

**Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk**
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

<http://www.ifj.edu.pl/publ/hab/>

Kraków, Wrzesień 2017

**Wpływ kontrolowanej modyfikacji struktury
i morfologii planarnych i liniowych nanostruktur
metalicznych na ich własności magnetyczne
na przykładzie wielowarstw Fe/Cr
i nanodrutów Co**

Małgorzata Kąc

Rozprawa habilitacyjna

Wydano nakładem Instytutu Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
Kraków 2017

Recenzent: prof. dr hab. Wojciech M. Kwiatek
ISBN 978-83-63542-92-4
Wydanie II poprawione

Dziękuję moim Kierownikom

*Prof. dr hab. Janowi Styczniewi i Prof. dr hab. Wojciechowi M. Kwiatkowi
za cenne uwagi i okazaną pomoc*

Dziękuję mojej Pani Kierownik

Dr hab. Marcie Wolny-Marszałek za wsparcie i merytoryczne przewodnictwo

Dziękuję Koleżankom i Kolegom za konstruktywną dyskusję i miłą atmosferę

Dziękuję mojemu Mężowi, Dzieciom i Rodzicom za cierpliwość i wyrozumiałość

Przedmowa

Tematyka monografii obejmuje badania cienkich warstw i układów wielowarstwowych Fe/Cr stanowiących planarne nanostruktury oraz nanodrutów Co zaliczanych do nanostruktur liniowych. Wymienione układy zostały przebadane pod kątem struktury, morfologii, a także własności magnetycznych i magnetotransportowych. Układy wielowarstwowe Fe/Cr uzyskiwano w warunkach ultrawysokiej próżni metodą naparowywania z wiązki molekularnej, natomiast nanodrutu Co otrzymywano metodą elektrodopozycji w membranach poliwęglanowych. Własności wielowarstw Fe/Cr modyfikowano poprzez wprowadzanie na etapie preparatyki niewielkich ilości materiałów wykazujących cechy surfaktantów oraz poprzez naświetlanie układów wiązką ciężkich jonów. W badaniach nanostruktur liniowych przeanalizowano zmianę własności magnetycznych nanodrutów Co w funkcji morfologii nanodrutów, a także parametrów procesu elektrodopozycji.

Przedstawione wyniki badań dotyczące naświetlania układów wielowarstwowych wiązkami złota i jodu realizowane były w ramach pobytu na stażu w Caen we Francji (postdoc, European network on ion track and technology – EUNITT, Contract No. HPRN-CT-2000-00047).

Badania własności układów modyfikowanych surfaktantami finansowane były z projektu pt.: „Modyfikacja struktury, własności magnetycznych i magnetotransportowych układów cienkowarstwowych Fe/Cr za pomocą surfaktantów In, Pb, Bi” (kierownik – M. Kąc, grant MNiSW Nr 507 080 32/2310).

Badania nanodrutów Co finansowane były z projektu pt.: „Badanie efektu gigantycznego magnetooporu w funkcji grubości przekładki w wielowarstwowych nanodrutach otrzymywanych metodą elektrodopozycji i analiza pochodzenia tego efektu” (kierownik – M. Kąc, grant NCN Nr 2012/05/B/ST8/01812).

Wyniki badań realizowanych w ramach powyższych projektów zostały zawarte w 7 publikacjach i opisane w formie rozszerzonej w niniejszej monografii. Listę publikacji bezpośrednio związanych z tematyką monografii przedstawiono poniżej:

1. **M. Kąc**, M. Toulemonde, J. Jaworski, J. Juraszek, R. Kruk, S. Protsenko, V. Tokman, M. Marszałek, *Ion modification of the magnetotransport properties of Fe/Cr multilayers*, **Mol. Phys. Rep.** 40(2004)89-94
2. **M. Kąc**, M. Toulemonde, J. Jaworski, J. Juraszek, R. Kruk, S. Protsenko, V. Tokman, M. Marszałek, *Swift heavy ion modification of the interface structure in Fe/Cr multilayers*, **Vacuum** 78(2005)661-665
3. **M. Kąc**, I. Dezsi, M. Toulemonde, R. Kruk, A. Polit, Y. Zabala, Cs. Fetzer, I. Szucs, M. Mitura-Nowak, V. Tokman, J. Żukrowski and M. Marszałek, *Structural and magnetic characterization of Fe/Cr/Fe Trilayers and Fe/Cr multilayers after Swift Au Ion irradiation*, **Phys. Status Solidi A** 205(2008)1855-1859
4. **M. Kąc**, J. Żukrowski, M. Toulemonde, R. Kruk, V. Tokman, A. Polit, Y. Zabala, A. Dobrowolska, Synashenko, M. Marszałek, *Swift iodine ion modification of the structural and magnetotransport properties of Fe/Cr systems*, **Nucl. Instrum. Meth. B** 267(2009)925-930
5. **M. Kąc**, A. Polit, A. Dobrowolska, Y. Zabala, M. Krupiński, M. Marszałek, *Surfactant influence on interface roughness and magnetoresistance value in Fe/Cr multilayers*, **Thin Solid Films** 542(2013)199-203
6. **M. Kąc**, J. Morgiel, A. Polit, Y. Zabala, M. Marszałek, *Atomic scale structure investigations of epitaxial Fe/Cr multilayer*, **Appl. Surf. Sci.** 305(2014)154-159
7. **M. Kąc**, A. Zarzycki, S. Kac, M. Kopec, M. Perzanowski, E. M. Dutkiewicz, K. Suchanek, A. Maximenko, M. Marszałek, *Effect of the template-assisted electrodeposition parameters on the structure and magnetic properties of Co nanowire arrays*, **Mat. Sci. Eng. B** 211(2016)75-84

Spis treści:

1. Wstęp
2. Model budowy powierzchni rozdziału w układach wielowarstwowych Fe/Cr
3. Własności magnetyczne układów niskowymiarowych ze szczególnym uwzględnieniem układów wielowarstwowych Fe/Cr
4. Wpływ morfologii i struktury na własności magnetyczne układów wielowarstwowych Fe/Cr modyfikowanych surfaktantami Bi, In i Pb
5. Wpływ morfologii i struktury na własności układów Fe/Cr naświetlanych wiązką jonów złota i jodu oraz teoretyczny model śladów jonowych
6. Własności strukturalne i magnetyczne nanodrutów Co
7. Podsumowanie

Streszczenie

W niniejszej monografii przedstawiono wyniki badań wpływu kontrolowanej modyfikacji morfologii i struktury wielowarstw Fe/Cr na ich własności magnetyczne i magnetotransportowe. Układy te stanowią planarne nanostruktury. Ponadto, przebadano także własności strukturalne i magnetyczne nanodrutów kobaltu, będących przykładem obiektów liniowych.

Celem badań planarnych układów wielowarstwowych było poznanie budowy międzywierzchni pomiędzy warstwami Fe i Cr, a następnie przeanalizowanie wpływu tego parametru na efekt gigantycznego magnetooporu. Próbkę nanoszono metodą naparowywania w warunkach ultrawysokiej próżni. Morfologia warstw i struktura międzywierzchni analizowane były z wykorzystaniem techniki wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej na przekroju próbki (HRTEM) także w trybie skaningowym (STEM), dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych (LEED), spektroskopii energodispersyjnej (EDS), spektroskopii elektronów Auger (AES), a także reflektometrii promieniowania X (XRR) oraz spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji (CEMS). Wyniki badań wykazały niewielkie rozmycie w obszarze międzywierzchni sięgające do 2 – 3 warstw atomowych oraz ciągłość warstw we wszystkich próbkach. Analiza własności magnetycznych przeprowadzona w oparciu o pomiary magnetoopcyjnego efektu Kerra lub magnetometrem SQUID wykazała antyferromagnetyczne sprzężenie warstw Fe. W celu przeanalizowania wpływu szorstkości międzywierzchni na wartość magnetooporu układy wielowarstwowe poddane zostały kontrolowanej modyfikacji poprzez wprowadzenie surfaktantów Bi, Pb albo In lub przez naświetlanie wysokoenergetyczną wiązką ciężkich jonów złota lub jodu. Zastosowane metody modyfikacji, w zależności od rodzaju i intensywności powodowały wygładzenie międzywierzchni, na które korzystnie wpływała obecność warstwy buforowej, zastosowanie jako surfaktanta atomów Bi, a także w polikrystalicznych trójwarstwach, naświetlanie jonami Au lub I o niskich gęstościach wiązki. Ponadto, zaobserwowano także zmiany w uporządkowaniu magnetycznym objawiające się zmniejszeniem udziału sprzężenia antyferromagnetycznego w próbkach modyfikowanych In oraz w trójwarstwach i wielowarstwach naświetlanych ciężkimi jonami. Wzrost udziału sprzężenia antyferromagnetycznego obserwowano jedynie dla trójwarstw naświetlanych jonami o małych gęstościach wiązki, w których odnotowano wygładzenie międzywierzchni. Wykazano także korzystny wpływ warstwy buforowej powodującej stabilizację antyrównoległego ułożenia wektorów namagnesowania warstw żelaza. Powyższe zmiany wpływały na efekt gigantycznego magnetooporu, który zwiększał się ze wzrostem szorstkości warstw, związanym ze wzrostem pofalowania międzywierzchni i w mniejszym stopniu z interdyfuzją, przy zachowaniu antyrównoległego sprzężenia warstw Fe. Zmiany szorstkości spowodowane głównie interdyfuzją powodowały spadek efektu magnetooporowego spotęgowany zmniejszeniem udziału sprzężenia antyferromagnetycznego. Modyfikacja międzywierzchni wiązką wysokoenergetycznych jonów pokazała, że naświetlanie układów małymi gęstościami wiązki jonów daje największe szanse na wygładzenie międzywierzchni i pozwala zachować antyferromagnetyczne uporządkowanie układu.

Celem badań własności strukturalnych i magnetycznych nanodrutów kobaltu była optymalizacja morfologii nanodrutów, a także parametrów procesu elektrodepozycji zmierzająca do uzyskania nanobiektów wykazujących się anizotropią magnetyczną z kierunkiem łatwym wzdłuż osi nanodrutu oraz charakteryzujących się dużymi wartościami pola koercji i kwadratowości pętli histerezy. Nanodrutu kobaltu nanoszono metodą elektrodepozycji w membranach poliwęglanowych o średnicach porów w zakresie od 30 nm do 200 nm. Długości nanodrutów zmieniały się od 1.5 μm do 6 μm . Prześledzono wpływ parametrów elektrodepozycji takich jak temperatura i pH elektrolitu oraz wartość napięcia katodowego na własności nanodrutów. Zaobserwowano, że optymalne dla uzyskania uporządkowania magnetycznego w osi nanodrutu oraz największych wartości pola koercji są: małe średnice nanodrutów (30 nm \div 50 nm), małe długości nanodrutów (1.5 μm), niskie temperatury elektrolitu (20°C – 25°C), niskie wartości napięcia katodowego (-0.9 V \div - 1.0 V) oraz umiarkowane wartości pH (3.2) z tendencją do jego podwyższenia w celu ograniczenia wydzielania wodoru (3.8).

Powyższe obserwacje stanowią bazę dla prowadzonych obecnie badań złożonych nanodrutów zbudowanych z naprzemiennie osadzanych warstw Co i Cu oraz Fe i Cu, a także Fe i Cr.

Abstract

In this monography, we have demonstrated the results of an investigation of the influence of controlled modification of the morphology and structure on magnetic and magnetotransport properties of Fe/Cr multilayers representing planar nanostructures. Moreover, the structural and magnetic properties of cobalt nanowires being an example of linear objects were studied.

The aim of the multilayer studies was to learn about the interface structure between Fe and Cr layers and then analyse the impact of this parameter on the giant magnetoresistance effect. Samples were prepared by vapor deposition in ultrahigh vacuum conditions. The layer morphology and interface structure were analyzed using the techniques of high resolution transmission electron microscopy on a cross section of the sample (HRTEM) also operated in the scanning mode (STEM), low energy electron diffraction (LEED), energy dispersive spectroscopy (EDS), Auger electron spectroscopy (AES), X-ray reflectometry (XRR) and conversion electron Mossbauer spectroscopy (CEMS). The results confirmed the slight interface roughness in the area of up to 2 - 3 atomic layers and layer continuity in all samples. An analysis of the magnetic properties carried out based on measurements of magneto-optical Kerr effect or SQUID magnetometer, indicated the antiferromagnetic coupling of Fe layers. In order to analyse the impact of interface roughness on the giant magnetoresistance value, the multilayer systems have been subjected to the controlled modification by the introduction of Bi, Pb or In surfactants as well by gold or iodine swift heavy ion irradiation. The used modification methods, depending on the type and intensity, caused the interface smoothing, which is preferably influenced by the presence of the buffer layer, the introduction of bismuth atoms as surfactant, as well as Au and I ion irradiation of polycrystalline trilayers with low fluences. In addition, we have observed changes in the magnetic arrangement of Fe layers, manifested by a decrease of antiferromagnetic coupling fraction in multilayers modified by In surfactant and in the majority of irradiated samples. The increase of the antiferromagnetic coupling fraction was observed for trilayers irradiated with low fluences, for which interface smoothing was reported. It has been demonstrated that the positive effect of the buffer layer caused the stabilisation of the antiparallel arrangement of magnetization vector in iron layers. These changes affected the giant magnetoresistance effect, which increased with increasing interface roughness caused by interface corrugation and less by interdiffusion, with kept antiferromagnetic coupling of Fe layers. An increase of interface roughness resulted mainly from interdiffusion, and it was responsible for magnetoresistance effect decrease amplified by decrease of antiferromagnetic coupling fraction. Modification of interfaces with swift heavy ions showed that irradiation with small ion fluences gives the best chance of interface smoothing and keeping antiferromagnetic ordering of the systems.

The aim of investigation of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires was to optimise their morphology, as well as electrodeposition parameters leading to the achievement of nanoobjects showing a magnetic anisotropy with an easy axis of magnetization along the nanowire and characterised by the high values of coercivity and squareness of the hysteresis loop. Cobalt nanowires were electrodeposited in the polycarbonate membranes with a diameter in the range of 30 nm to 200 nm. The nanowire length varied from 1.5 μm to 6 μm . The impact of electrodeposition parameters, such as temperature and pH of the electrolyte and the cathodic voltage on the properties of the nanowires, was also investigated. It was observed that the optimal to achieve magnetic arrangement along nanowire axis and the greatest values of the coercive field, are: small diameters (30 nm \div 50 nm) and small length of the nanowires (1.5 μm), low electrolyte temperature (20 $^{\circ}\text{C}$ - 25 $^{\circ}\text{C}$), low cathodic voltage (-0.9 \div V - 1.0 V) and moderate pH value (3.2) with a tendency to increase in order to reduce hydrogen evolution (3.8).

These observations provide the basis for ongoing studies of composed nanowires made from alternating electrodeposited layers of Co and Cu, Fe and Cu as well as Fe and Cr layers.

1. Wstęp

Układy Fe/Cr cieszą się dużym zainteresowaniem, od kiedy po raz pierwszy w nich właśnie odkryto antyrównoległe ułożenie wektorów namagnesowania warstw Fe oddzielonych warstwami Cr zwane sprzężeniem antyferromagnetycznym [Grunberg1986, Baibich1988]. Aby takie sprzężenie zaobserwować konieczne jest odpowiednie dobranie grubości przekładki chromowej, gdyż sprzężenie warstw oscyluje pomiędzy równoległym i antyrównoległym ułożeniem wektorów namagnesowania w funkcji grubości warstwy Cr [Baibich1988]. W układach wykazujących sprzężenie antyferromagnetyczne obserwuje się efekt gigantycznego magnetooporu (GMR – giant magnetoresistance effect), który polega na gwałtownym spadku oporu po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego [Baibich1988], Binasch1989]. Zjawisko to ma olbrzymie znaczenie aplikacyjne szczególnie w technice magnetycznego odczytu informacji. Kluczowe są tutaj wielkość efektu, a także wartość pola, w którym dochodzi do przemagnesowania warstw Fe. Wielkości te zależą od rodzaju materiałów, struktury warstw, ich grubości, a także szorstkości międzywierzchni.

Efekt GMR tłumaczony jest w oparciu o różne prawdopodobieństwo rozpraszania elektronów ze spinem do góry i w dół i związane z tym silne rozpraszanie w antyrównoległej konfiguracji warstw Fe oraz słabe w układach sprzężonych ferromagnetycznie. Spinowo zależnymi centrami rozpraszania w układach Fe/Cr są głównie międzywierzchnie, których szorstkość może przyczynić się zarówno do wzrostu efektu GMR poprzez zwiększenie gęstości spinowo zależnych centrów rozpraszania lub też do jego redukcji w związku ze zmniejszeniem średniej drogi swobodnej elektronów. Potwierdzają to doniesienia literaturowe mówiące zarówno o wzroście [Fullerton1992] jak i o spadku [Paul2001] efektu GMR wraz ze wzrostem szorstkości międzywierzchni. Te sprzeczne wyniki były motywacją do podjęcia badań dotyczących wpływu struktury warstw Fe i Cr ze szczególnym uwzględnieniem międzywierzchni (Fe/Cr), (Cr/Fe) na wielkość efektu magnetooporowego. Spośród wielu metod modyfikacji międzywierzchni wybrano i przebadano działanie surfaktantów Bi, In i Pb oraz wpływ naświetlania warstw ciężkimi jonami złota i jodu o wysokich energiach, na strukturę oraz własności magnetyczne i magnetotransportowe układów wielowarstwowych Fe/Cr.

Badania wpływu zmian szorstkości na własności magnetyczne i magnetotransportowe wielowarstw poprzedzone zostały szczegółową analizą układu wielowarstwowego. Podstawową metodą zastosowaną do badania szorstkości powierzchni rozdziału była spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji (CEMS) uzupełniona o badania reflektometrii promieniowania X (XRR). Spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji jest techniką stosowaną do opisu międzywierzchni przez kilka grup między innymi: Landes [Landes1992], Klinkhammer [Klinkhammer1996], Kopcewicz [Kopcewicz1999], Ustinov [Ustinov2010], Shinjo [Shinjo199], Uzdin [Uzdin2002, Uzdin2007]. W niniejszej monografii, bazując na modelu stopowym zaproponowanym przez Dubiel i Żukrowski [Dubiel1981] oraz interpretacji prezentowanej przez Landes [Landes1990] i Rensing [Rensing1996], a także czerpiąc z własnych badań prowadzonych pod kierownictwem prof. Józefa Koreckiego [Kubik2001] zaproponowano model umożliwiający analizę składowych widm mössbauerowskich. Opracowany model pozwolił na określenie udziału w powierzchni rozdziału różnych defektów takich jak stopnie, adatomy, ale przede wszystkim umożliwił rozróżnienie dwóch źródeł szorstkości. Jest to szorstkość związana z ukształtowaniem powierzchni, a więc stan wyjściowy dla procesu depozycji – nazwana „pofalowaniem” oraz szorstkość wynikająca z wpływu osadzonej warstwy, czego efektem jest interdyfuzja atomów sąsiadujących warstw. Te dwa przyczynki, które składają się na wypadkową budowę powierzchni rozdziału są z różną czułością rejestrowane przez CEMS i XRR, co prowadzi do różnych wyników wymagających właściwej interpretacji. W analizowanych układach wielowarstwowych zaobserwowano, że wzrost szorstkości może prowadzić zarówno do redukcji efektu GMR jak i powodować jego wzrost. Te odmienne tendencje zostały skorelowane z szorstkością pochodzącą od pofalowania powierzchni i interdyfuzji. Poznanie szorstkości międzywierzchni z rozróżnieniem jej źródeł było niezbędne w zrozumieniu niezgodności pomiędzy wynikami CEMS i XRR, a także pozwoliło na wyjaśnienie dlaczego szorstkość międzywierzchni może w dwojaki sposób wpływać na efekt magnetooporowy.

Metoda modyfikacji międzywierzchni poprzez wprowadzenie surfaktanta jest spotykana w literaturze i była zastosowana w układach Fe/Cr między innymi przez Kamiko [Kamiko2002, Kamiko2005], Kim [Kim20011], a także w innych układach [Peterson2003, Marszałek2008]. Zaprezentowane w monografii wyniki badań zostały wzbogacone o pomiary mössbauerowskie, a obserwowane efekty przedstawiono w świetle wyróżnionych przez Massies and Grandjean [Massies1993] dwóch typów surfaktantów, które skracają lub wydłużają średnią powierzchniową drogę atomów. Wykorzystanie techniki mössbauerowskiej w połączeniu ze spektroskopią elektronów Auger, pozwoliło na wyjaśnienie odmiennego zachowania układów Fe/Cr pod wpływem różnych surfaktantów.

Naświetlanie układów Fe/Cr wiązką ciężkich jonów o wysokich energiach jest kolejną metodą modyfikacji międzywierzchni. Metoda ta stosowana była w wielu układach wielowarstwowych [Jain2011, Nijoroge2015, Verma2014, Gupta1998], jak również w układach Fe/Cr [Paul1999] naświetlanych także w zakresach niskich energii jonów [Kopcewicz2003, Kelly1994, Korenivski1995]. Wpływ naświetlania wiązką ciężkich jonów o wysokich energiach obserwowany był z wykorzystaniem CEMS w układach wielowarstwowych Fe/Cr [Paul2001]. Doniesienia literaturowe nie podają informacji na temat wpływu naświetlania układów Fe/Cr, w których poprzez zastosowanie sondy mössbauerowskiej, analizowano odpowiednio dolne lub górne międzywierzchnie, chociaż takie wyniki prezentowane były dla innych układów [Juraszek1998NIMB, Juraszek 1998SSC]. Przedstawione w monografii wyniki badań dotyczyły wielowarstw Fe/Cr, układów wielowarstwowych Fe/Cr z wyróżnionymi odpowiednio dolnymi lub górnymi międzywierzchniami, a także trójwarstw Fe/Cr/Fe. Zaobserwowano różne odpowiedzi układu na naświetlanie w zależności od początkowej szorstkości analizowanych obszarów. W monografii zaprezentowano także wyniki symulacji śladów jonowych z wykorzystaniem modelu thermal spike [Wang1994, Avasthi2013], które pozwoliły na oszacowanie obszaru, w którym przekroczona została temperatura topnienia Fe lub Cr.

Własności strukturalne i magnetyczne liniowych nanostruktur przedstawione zostały na przykładzie nanodrutów Co. Ze względu na anizotropię kształtu, a także w zależności od anizotropii magnetokrystalicznej i oddziaływań dipolowych układy o odpowiedniej strukturze i wielkości obiektów mogą wykazywać uporządkowanie magnetyczne w osi nanodrutu. Takie obiekty są bardzo pożądane ze względu na ich aplikacyjny charakter związany z zastosowaniem w spintronice, elektronice, technice magnetycznego zapisu informacji, w biotechnologii, w medycynie, a także jako czujniki pola magnetycznego, dźwięku i gazu oraz materiały do produkcji nanomagnesów i elastycznych magnesów trwałych [Sharmistha2009, Gandha2014, Magnin2008, Kou2011, Vila2009, Bran2012]. Nanodrutu Co mogą być otrzymywane metodą elektrodepozycji w porowatych membranach z tlenku glinu lub poliwęglanu. Elektrodepozycja jest prostą, a przede wszystkim bardzo tanią techniką w porównaniu do metod próżniowych uzupełnionych o litografię, pozwalającą stosunkowo łatwo uzyskać homogeniczne nanodrutu o dużym stosunku długości do średnicy, a także złożone nanoobiekty z kilkuset powtórzeniami układu wielowarstwowego. Wyniki badań przedstawiające własności strukturalne i magnetyczne nanodrutów kobaltu osadzanych w porowatych membranach z tlenku glinu są szeroko prezentowane w literaturze [Cortes2011, Cui2011, Ren2009]. Natomiast nanodrutu kobaltu osadzone w membranach poliwęglanowych, charakteryzujących się dużą niejednorodnością porów, cieszą się mniejszym zainteresowaniem [Gayen2013, Rivas2002, Kaur2013], chociaż są bardzo atrakcyjne ze względu na zastosowanie w elastycznej elektronice. Elektronika elastyczna stanowi zapowiedź nowej ery, „zwijanych w rulon” urządzeń elektronicznych lub bezbarwnych systemów naklejanych na szyby samochodów, ale cieszy się też zainteresowaniem w diagnostyce medycznej. W niniejszej monografii przedstawione zostały wyniki badań własności strukturalnych i magnetycznych nanodrutów kobaltu otrzymywanych metodą elektrodepozycji w membranach poliwęglanowych. Dobrano optymalne średnice porów membran oraz warunki procesu elektrodepozycji w celu uzyskania nanodrutów wykazujących anizotropię magnetyczną z osią łatwą wzdłuż osi nanodrutu oraz maksymalną wartością koercji i kwadratowości pętli histerezy.

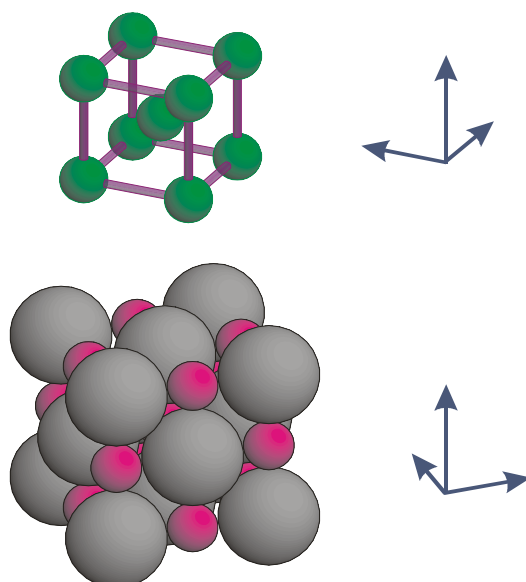
Przedstawione wyniki stanowią bazę dla obecnie prowadzonych badań dotyczących wielowarstwowych nanodrutów Co/Cu, Fe/Cu i Fe/Cr, w których analizowany jest efekt magnetooporowy w geometrii, w której prąd płynie prostopadle do warstwy. Produkcja i precyzyjna

kontrola parametrów takich nanostruktur stanowi wyzwanie dla inżynierii materiałowej i może przyczynić się do rewolucyjnych osiągnięć w nanotechnologii.

2. Model budowy powierzchni rozdziału w układach wielowarstwowych Fe/Cr

Przed przystąpieniem do opisu wpływu surfaktantów i naświetlania wiązką ciężkich jonów na własności strukturalne i magnetyczne układów wielowarstwowych przeanalizowana zostanie struktura i morfologia, a także własności magnetyczne wielowarstw Fe/Cr [Kac2014].

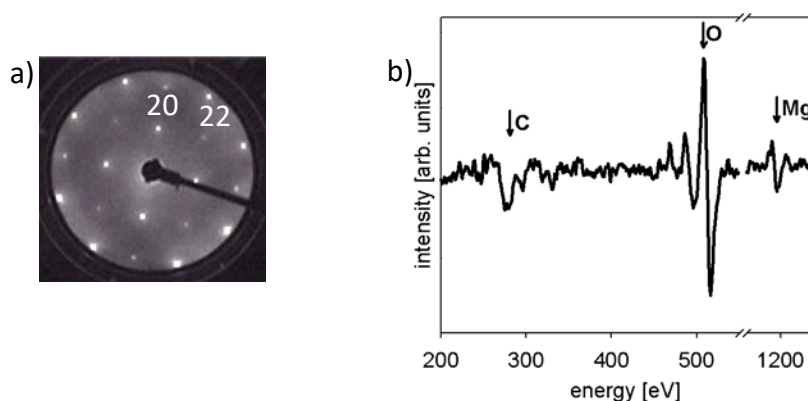
Cienkie warstwy Fe i Cr nanoszone były w warunkach ultrawysokiej próżni rzędu 10^{-8} Pa, metodą depozycji z wiązki molekularnej. Jako podłoża wykorzystano monokrystaliczne płytki Si(100) oraz odpowiednio łupane płytki MgO(100). Do przedstawienia szczegółowej analizy morfologii warstwy Fe, ze szczególnym uwzględnieniem budowy powierzchni rozdziału, zostały wykorzystane układy nanoszone na MgO. Jest to podłoże, które spełnia warunki wzrostu epitaksjalnego warstw (100) żelaza i chromu poprzez skrócenie komórki nanoszonego materiału o kąt 45° względem kierunku normalnego do powierzchni warstwy – [001]. Uzyskane w ten sposób niedopasowanie parametrów sieci rosnącej warstwy względem podłoża wynosi ok. 3.11%. Wzrost warstw Fe na powierzchni Cr oraz wzrost Cr na warstwie Fe przebiega w sposób pseudomorficzny dzięki bardzo bliskim parametrom sieciowym tych materiałów dla sieci regularnej przestrzennie centrowanej równym odpowiednio dla żelaza i chromu 0.2866 nm i 0.2879 nm. Na rysunku nr 1 przedstawiono wzajemną orientację warstw Fe lub Cr względem podłoża MgO(100).



Rys. 1. Wzajemna orientacja warstw Fe(100) lub Cr(100) na monokrystalicznej powierzchni MgO(100).

Aby uzyskać epitaksjalny wzrost warstw, konieczne jest odpowiednie przygotowanie powierzchni podłoża. W eksperymencie wykorzystano monokrystaliczne kostki MgO(100) o wymiarach 1 cm x 1 cm x 1 cm, które bezpośrednio przed włożeniem do komory próżniowej łupano w atmosferze azotu do postaci płytek o grubości 1 mm, w celu odświeżenia atomowo gładkiej i czystej chemicznie powierzchni. Na rysunku 2 przedstawiono, zarejestrowane na powierzchni podłoża bezpośrednio po włożeniu do komory, obraz dyfrakcyjny elektronów niskoenergetycznych (LEED) oraz widmo elektronów Auger (AES). Na obrazie LEED widoczne są plamki dyfrakcyjne, których rozmieszczenie potwierdza czterokrotną symetrię powierzchni podłoża wskazując na rozłupanie monokryształu wzdłuż płaszczyzny (100) MgO. Ponadto, brak rozmycia plamek i niska intensywność tła informuje o małej adsorpcji zanieczyszczeń w postaci defektów punktowych – adatomów, a także obecności dużych

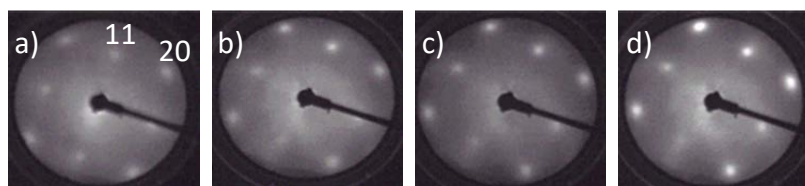
atomowo gładkich tarasów, niepowodujących poszerzenia plamek. Oprócz przedstawionego obrazu dyfrakcyjnego zarejestrowanego przy energii 180 eV zebrane zostały także inne obrazy dla plamek niższego i wyższego rzędu przy energiach w zakresie od 54 eV do 200 eV, co również wskazuje na wysokie uporządkowanie i czystość chemiczną MgO. Na rysunku 1b przedstawiono widmo AES, na którym można zaobserwować piki pochodzące od elektronów Auger charakterystycznych dla atomów węgla (przejście KLL – 272 eV), tlenu (przejście KLL – 503 eV) oraz magnezu (przejście KLL – 1174 eV). Zgrubną informację dotyczącą ilościowej zawartości węgla – głównego składnika zanieczyszczeń powierzchni, oceniano na podstawie stosunku intensywności linii węgla do magnezu i węgla do tlenu, które były odpowiednio równe 1 i 0.2. Wartości te przyjęto za graniczne do kwalifikowania podłoża do preparatyki. Powyższe obserwacje, stanowiące punkt wyjścia do oceny każdego podłoża, gwarantują wysoką jakość i powtarzalność uzyskanych w ten sposób podłoży, zarówno, jeśli chodzi o ich gładkość na poziomie atomowym, jak i czystość chemiczną.



Rys. 2. Obraz dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych zarejestrowany przy energii 180 – a) oraz widmo elektronów Auger uwidaczniające piki charakterystyczne dla atomów węgla (272 eV), tlenu (503 eV) i magnezu (1174 eV) zarejestrowane na rozłupanej powierzchni MgO(100) – b).

Na tak przygotowanym podłożu nanoszono warstwy Fe i Cr i korzystając z dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych kontrolowano ich epitaksjalny wzrost. Grubości warstw Fe i Cr były odpowiednio równe 2 nm i 1.2 nm. Warstwy nanoszone były w pokojowej temperaturze. Grubość warstwy Fe została przyjęta na tym poziomie dla ułatwienia i przyspieszenia pomiarów magnetycznych i mössbauerowskich, natomiast grubość warstwy Cr została dobrana po przeprowadzeniu wielu eksperymentów w celu uzyskania określonej konfiguracji magnetycznej warstw, omówionej w dalszej części pracy. Grubości warstw, a także prędkości nanoszenia (równe dla Fe 2.5 Å/min i 3 Å/min dla Cr) kontrolowane były *in situ* za pomocą wagi kwarcowej. Na rysunku 3 przedstawiono obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane na kolejnych etapach preparatyki układu wielowarstwowego (Fe/Cr)₆. Podobnie jak w przypadku podłoża, obrazy rejestrowane były w szerokim zakresie energii, natomiast przedstawiono obrazy zebrane przy ok. 180 eV. Wszystkie obrazy uwidaczniają plamki dyfrakcyjne ułożone z zachowaniem czterokrotnej symetrii, co można przypisać płaszczyznom (100) sieci bcc żelaza i chromu. Poszerzenie plamek i duża intensywność tła, szczególnie na obrazie zarejestrowanym na pierwszej warstwie Fe wskazuje, że wzrost Fe na MgO nie przebiega w sposób warstwowy, sugerując raczej wyspowy charakter wzrostu. Ten typ wzrostu jest związany z wzajemnymi relacjami pomiędzy wartościami swobodnej energii powierzchniowej dla Fe(100) i MgO(100), które są odpowiednio równe 4.0 J/m² i 1.2 J/m² [Kac2014, Park1995]. Prawie czterokrotnie większa wartość swobodnej energii powierzchniowej żelaza sprawia, że odsłonięcie powierzchni MgO jest bardziej korzystne energetycznie dla układu, co faworyzuje obserwowany wzrost wyspowy. Pomimo tego, układ zachowuje epitaksjalny charakter na poszczególnych wielowarstwach, a także na przykrywającej warstwie chromu potwierdzony obrazami dyfrakcyjnymi. Ponadto porównanie obrazów dyfrakcyjnych zarejestrowanych na podłożu MgO i na wielowarstwach pokazuje rotację o 45° plamki (20) na

powierzchni Fe(100) względem płamki (20) na MgO(100) i odpowiadające pozycje plamek (11) Fe i (20) MgO. Oznacza to, że płaszczyzny (100) Fe i MgO są skręcone względem siebie o 45° , tak że kierunki [110] żelaza i [100] MgO są równoległe.

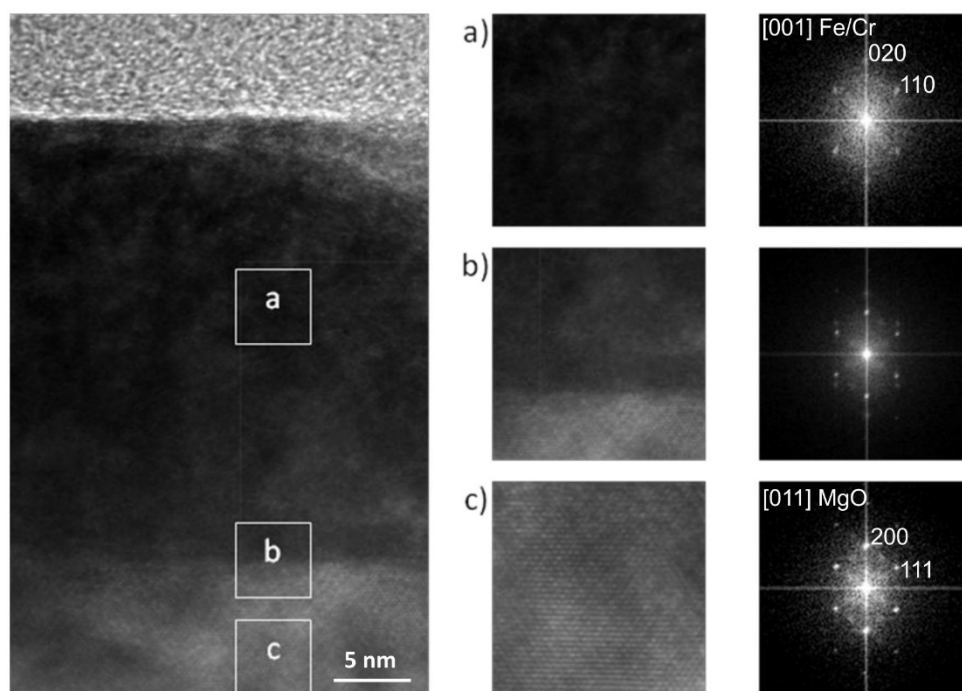


Rys. 3. Obrazy dyfrakcyjne elektronów niskoenergetycznych zarejestrowane przy ok. 180 eV na pierwszej warstwie Fe – a), na pierwszej dwuwarstwie Fe/Cr – b), następnie na wielowarstwach (Fe/Cr) \times 6 – c) oraz na przykrywającej warstwie Cr – d) [Kac2017].

Układ wielowarstwowy Fe/Cr został także kompleksowo przebadany z wykorzystaniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego (HRTEM). Badaniom poddano przekrój poprzeczny wielowarstw wykonany metodą bombardowania zogniskowaną wiązką jonów (FIB). Na rynku 4 przedstawiono obraz HRTEM zarejestrowany na przekroju poprzecznym układu wielowarstwowego MgO(100)/(Fe/Cr) \times 6/5nmCr z grubościami warstw Fe i Cr tak jak powyżej. Po lewej stronie zamieszczono transformaty Fouriera (FT) wykonane na układzie wielowarstwowym, na obszarze powierzchni rozdziału wielowarstwy/podłoże oraz na podłożu MgO. Brak kontrastu pomiędzy warstwami Fe i Cr jest związany z epitaksjalnym, pseudomorficznym wzrostem warstw i bardzo małym niedopasowaniem sieci. Transformata Fouriera wykonana na wielowarstwach uwidacznia obraz dyfrakcyjny o czterokrotnej symetrii odpowiadający płaszczyznom (010) sieci bcc, podczas gdy obraz dyfrakcyjny na podłożu MgO wskazuje płaszczyzny (110) sieci fcc. Powyższe powierzchnie uzyskane na przekroju poprzecznym warstw są zorientowane prostopadle w stosunku do powierzchni obserwowanych na obszarach dyfrakcyjnych LEED. Na obrazie dyfrakcyjnym zarejestrowanym na powierzchni rozdziału wielowarstwa/podłoże można zaobserwować nałożenie plamek pochodzących od wielowarstwy (ciemniejsze) i plamek pochodzących od podłoża (jaśniejsze). Plamki (110) wielowarstw są skręcone o około 10° względem plamek (111) pochodzących od podłoża, podczas gdy plamki (200) Fe/Cr są ułożone wzdłuż plamek (200) MgO. Powyższe obserwacje wskazują na:

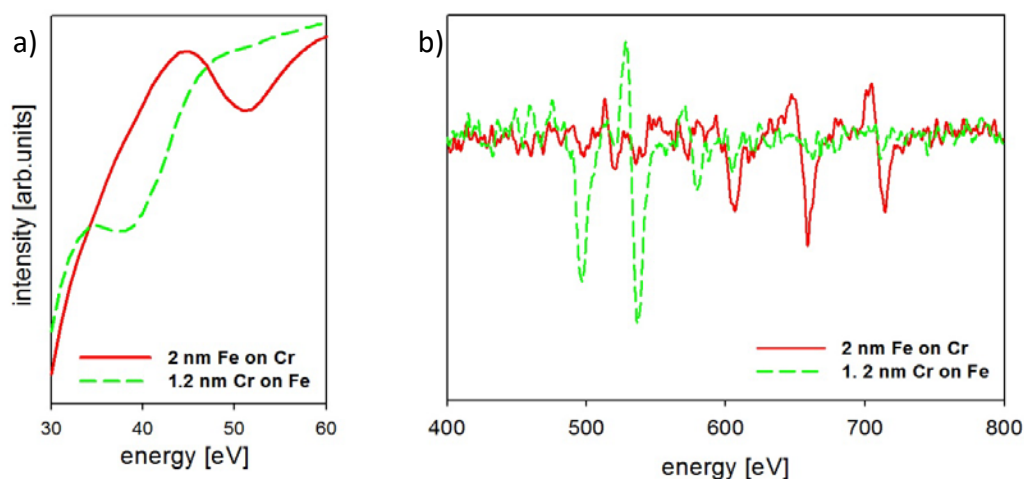
- równoległość płaszczyzn (100) wielowarstw i podłoża, czyli: (200)Fe || (200) MgO
- równoległość kierunków [001] wielowarstw i [011] podłoża, czyli: [001]Fe || [011]MgO

Zależności te potwierdzają zakładaną przy wzroście epitaksjalnym rotację sieci wielowarstw Fe/Cr w stosunku do podłoża MgO.



Rys. 4. Obraz z wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego obserwowany dla przekroju poprzecznego układu wielowarstwowego Fe/Cr z wybranymi powiększeniami obszarów i wykonanymi na nich transformacjami Fouriera, odpowiednio na wielowarstwach Fe/Cr – a), na powierzchni rozdziału podłoże/wielowarstwa – b) oraz na podłożu MgO – c) [Kac2014].

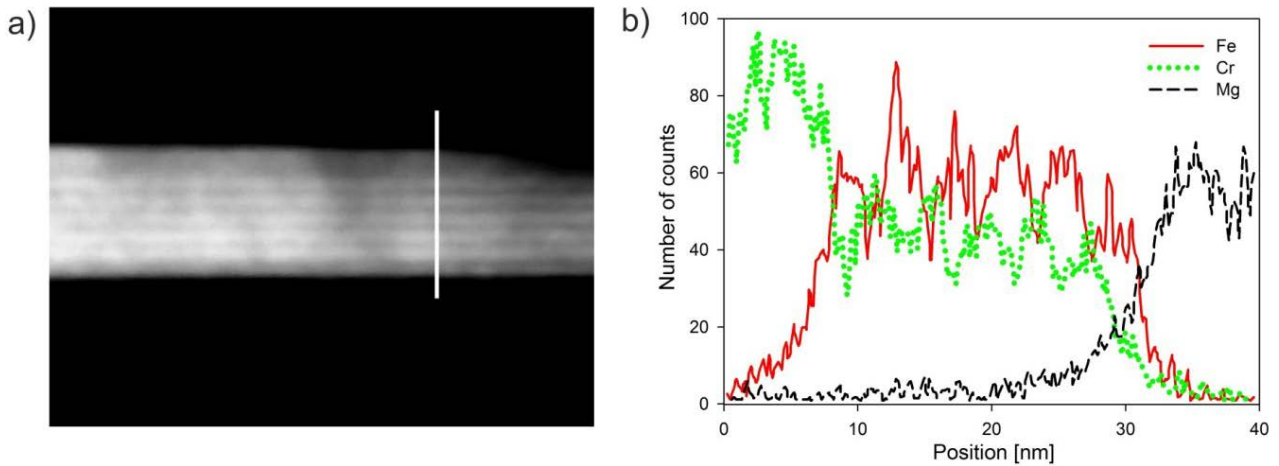
Oprócz uporządkowania krystalograficznego układu wielowarstwowego bardzo istotna jest jego morfologia, a jednym z jej elementów jest ciągłość warstw, która jest niezbędna dla uzyskania układów wielowarstwowych cechujących się, określonymi w dalszej części pracy, własnościami magnetycznymi. Parametr ten analizowany był *in situ* z wykorzystaniem spektroskopii elektronów Auger. Na rysunku 5a przedstawiono dwa niskoenergetyczne widma AES zmierzone w zakresie energii od 30 eV do 60 eV z widocznymi pikami charakterystycznymi dla Cr (39 eV) i Fe (50 eV) zarejestrowanymi dla przejść MVV. Typowymi dla obserwacji Fe i Cr są piki w zakresie energetycznym 491 eV – 705 eV odpowiadające przejściom LMM (rys. 5b), ale średnia droga swobodna elektronów [Ossicini1985] w tym wyższym zakresie energetycznym jest powyżej 1 nm, podczas gdy elektrony o energii około 50 eV mogą wydostać się najwyżej z głębokości około 5 Å. Wobec powyższego, przyjmując do analizy elektrony niskoenergetyczne zwiększamy czułość powierzchniową metody i mamy możliwość oceny ciągłości warstwy o grubości poniżej 1 nm (grubość warstwy Cr równa jest 1.2 nm). Na rysunku 5 przedstawiono widmo zmierzone na 2 nm Fe naniesionych na 20 nm Cr (linia ciągła, czerwona) oraz widmo zarejestrowane na 1.2 nm Cr nanaparowanych na dwunanometrowej warstwie Fe (linia przerywana, zielona). Na widmie zarejestrowanym na powierzchni Fe widoczny jest tylko pik przy energii 50 eV charakterystyczny dla Fe, podczas gdy na widmie zmierzonym na Cr widoczny jest tylko pik przy 49 eV pochodzący od Cr. Biorąc pod uwagę średnią drogę swobodną elektronów można stwierdzić, że szorstkość warstw jest mniejsza niż ich grubość, a więc 2nm warstwa Fe i 1.2 nm warstwa Cr są ciągłe. Piki charakterystyczne dla Fe i Cr zarejestrowane na tych samych warstwach w zakresie wysokich energii (rys. 5b) uwidaczniają na obu powierzchniach słabe sygnały pochodzące, zarówno od Fe jak i od Cr.



Rys. 5. Widma elektronów Auger zarejestrowane na 2 nm Fe naparowanych na 20 nm warstwie Cr (linia ciągła, czerwona) oraz widmo zmierzone na 1.2 nm warstwie Cr naniesionej na 2 nm warstwie Fe (linia przerywana zielona) – a). Na linii ciągłej widoczny jest tylko pik charakterystyczny dla Fe (50eV) i podobnie na linii przerywanej zarejestrowano jedynie pik wskazujący na obecność atomów Cr (39 eV). Widma zmierzone na tych samych warstwach w wyższym zakresie energetycznym – b) wskazują na obecność pików pochodzących Cr (491 eV, 531 eV, 572 eV) i Fe (600 eV, 654 eV, 705 eV) na obu powierzchniach.

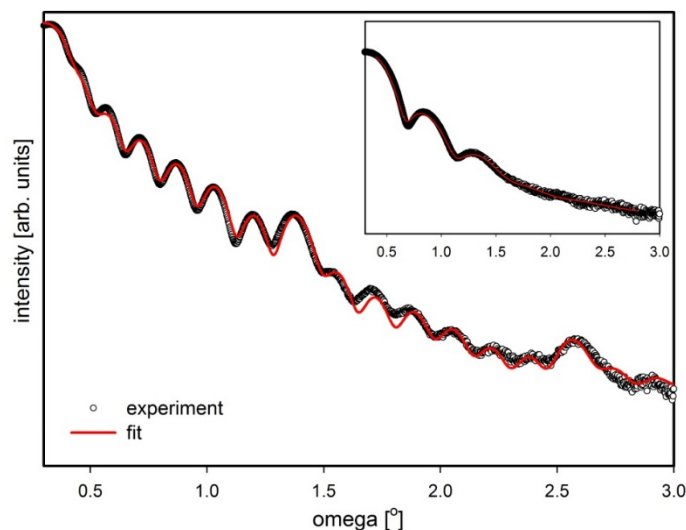
Powyższe obserwacje potwierdzają badania przeprowadzone z wykorzystaniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego pracującego w trybie skaningowym wyposażonego w wysokokątowy pierścieniowy detektor ciemnego pola (HAAD-STEM). Na rysunku 6a przedstawiono obraz przekroju poprzecznego układu wielowarstwowego (Fe/Cr) \times 6 z mikroskopu HAAD-STEM oraz wyniki pomiarów z wykorzystaniem spektroskopii energodispersyjnej (EDS). Pojawiające się naprzemiennie ułożone ciemne i jasne prążki obrazują odpowiednio warstwy Cr i Fe (rys. 6a). Stosunkowo słaba zmiana kontrastu pomiędzy sąsiednimi warstwami związana jest z małą różnicą w wartościach liczby atomowej (Z) dla żelaza i chromu. Obraz ten uwidacznia nie tylko warstwowe uporządkowanie układu, ale także pokazuje dobrze rozdzielone warstwy Fe i Cr z małą szorstkością międzywierzchni. Warstwową budowę układu potwierdzają również badania EDS (rys. 6b) wykonane wzdłuż zaznaczonej białej linii biegnącej poprzecznie przez warstwy Fe i Cr (rys. 6a). Na wykresie przedstawiono rozkład intensywności linii $K\alpha$ charakterystycznego promieniowania X dla Fe (linia czerwona, ciągła), dla Cr (linia kropkowana, zielona) oraz dla Mg (linia przerywana, czarna), rejestrowanych w funkcji pozycji na przekroju próbki. Naprzemiennie pojawiające się maksima na liniach identyfikujących obecność Fe i Cr wskazują na warstwowe uporządkowanie układu. Częściowe przykrywanie się krzywych wynika z pracy na granicy rozdzielczości spektrometru wynoszącej około 1nm, a także z dryfu próbki.

Zastosowane metody pozwalają stwierdzić, że rozważany układ wielowarstwowo zbudowany jest z naprzemiennie ułożonych, ciągłych warstw Fe i Cr rosnących w sposób epitaksjalny w postaci płaszczyzn (100) sieci bcc na podłożu MgO(100) z dość ostrą międzywierzchnią. Nie dostarczają jednak bardziej szczegółowych informacji na temat szorstkości międzywierzchni (powierzchni rozdziału), która będzie analizowana w trakcie modyfikacji układów wielowarstwowo za pomocą surfaktantów lub naświetlania wiązką ciężkich jonów. Kluczową metodą w ocenie, w skali atomowej, jakości powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami Fe i Cr będzie spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji (CEMS) uzupełniona pomiarami reflektometrii promieniowania X (XRR).



Rys. 6. Przekrój poprzeczny układu wielowarstwowego obserwowany z wykorzystaniem mikroskopu HAAD-STEM – a) oraz rozkład intensywności linii $K\alpha$ charakterystycznego promieniowania X dla Fe, Cr i Mg – b) wzdłuż białej krzywej [Kac2014].

Na rysunku 7 przedstawiono obraz XRR (dyfraktometr Philips X'Pert MRD Pro z lampą $\text{Cu } K\alpha$) zmierzony dla omawianego układu wielowarstwowego (Fe/Cr) $\times 6$ ze wstawką przedstawiającą pomiar wykonany na pojedynczej warstwie Fe o grubości 2nm (oba układy przykryte 5 nm warstwą Cr). Na rysunku można zaobserwować dobrze zdefiniowane piki Bragga pierwszego i drugiego rzędu potwierdzające periodyczność układu wielowarstwowego. Pojawienie się pików drugiego rzędu świadczy o wysokim uporządkowaniu i powtarzalności układu z minimalnymi odchyleniami w grubościach warstw [Szeghalmi2009]. Zmniejszenie amplitudy pików Bragga dla wyższych kątów jest związane z zaburzeniami interferencji od głębszych warstw przez warstwy wierzchnie, natomiast jego poszerzenie wynika z nakładania się zaburzeń pochodzących od szorstkości kolejnych międzywierzchni [Telling2009]. Pozycja pików Bragga dla kąta 1.38° odpowiada grubości dwuwarstwy równej 3.3 nm ($\pm 0.1\text{nm}$) przy nominalnej wartości 3.2 nm. Pomiędzy pikami Bragga pojawiają się prążki Kiessig'a, których period odpowiada całkowitej grubości układu wielowarstwowego.

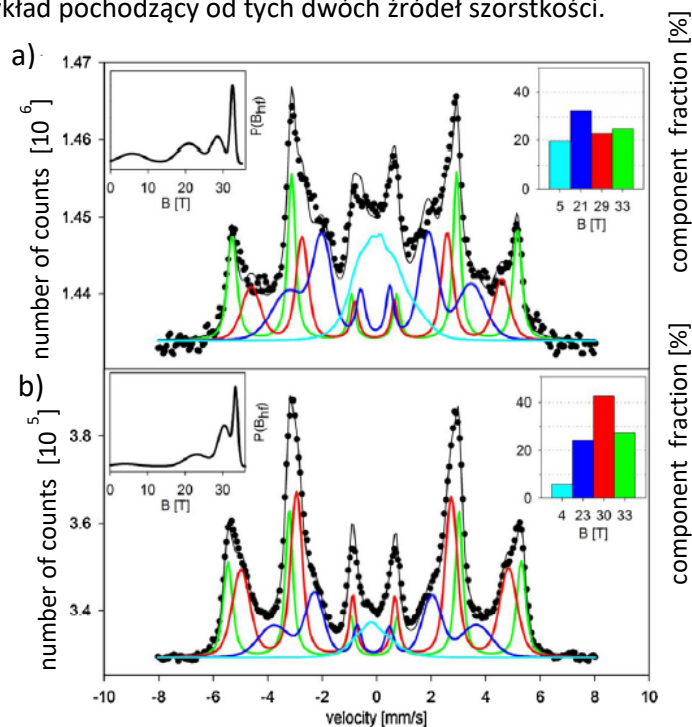


Rys. 7. Krzywe reflektometrii promieniowania X zmierzone dla układu wielowarstwowego (Fe/Cr) $\times 6$ i dla dwunanometrowej warstwy Fe (wstawka). Kropkowana, czarna krzywa przedstawia dane eksperymentalne, natomiast linia ciągła, czerwona została uzyskana z dopasowania [Kac2014].

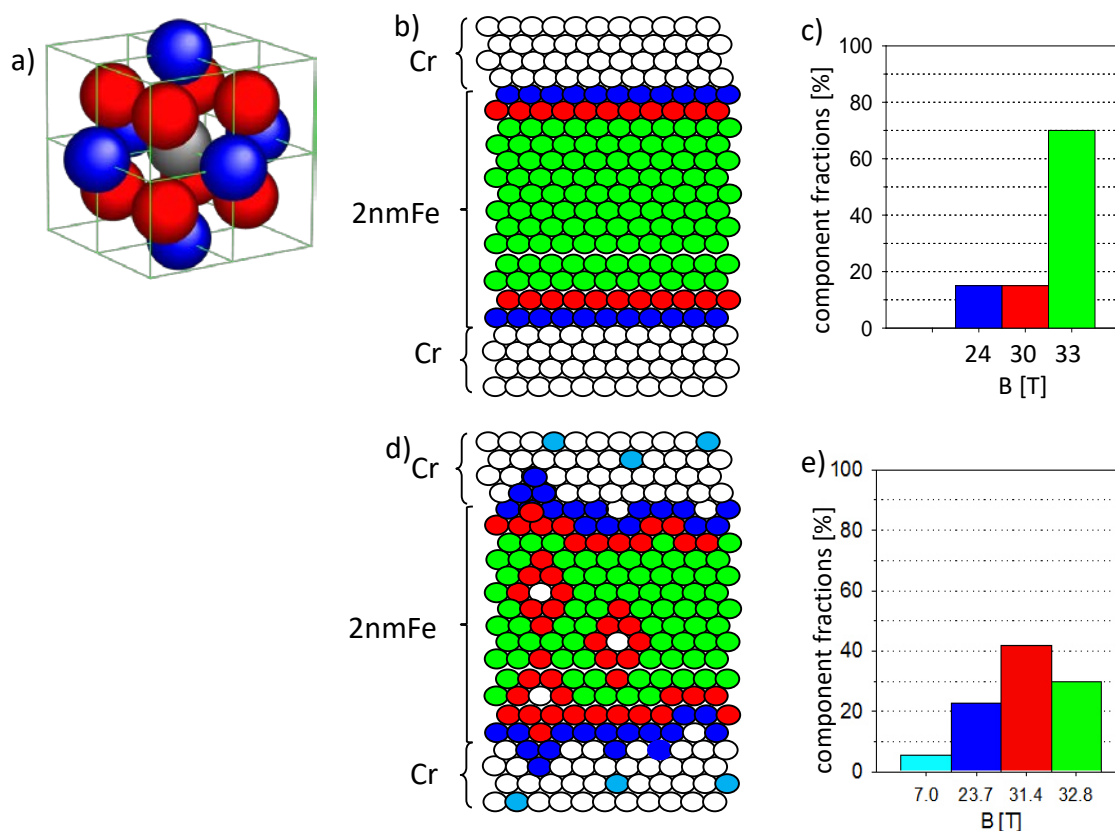
Szczegółowa analiza wyników pomiarów reflektometrii promieniowania X została przeprowadzona w oparciu o obliczenia współczynnika odbicia opisanego przez formalizm Parratt'a [Parratt1954]. Powyższa analiza dostarcza informacji na temat grubości warstw i szorstkości międzywierzchni. Przyjęta w analizie szorstkość międzywierzchni definiowana jest jako obszar, w którym atomy dwóch sąsiadujących warstw mieszają się ze sobą (bez uwzględniania pojedynczych atomów, które wniknęły do sąsiedniej warstwy). W procedurze dopasowywania pierwsza warstwa Fe była dopasowywana z większą szorstkością ($0.4 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$), niż kolejne warstwy Fe w związku z bezpośrednim sąsiedztwem rozłupanego podłoża MgO i termodynamicznie przewidzianym, a także potwierdzonym wynikami LEED wyspowym wzrostem Fe na MgO. Powyższa wartość szorstkości została przyjęta na podstawie dopasowania pomiarów XRR dla pojedynczej warstwy Fe pokazanej we wstawce rysunku 7. Ponadto na większą szorstkość głębszych warstw może wskazywać także poszerzenie pików Bragga drugiego rzędu. Szorstkość podłoża MgO otrzymana z dopasowania wynosi $0.5 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, natomiast szorstkości warstw Fe i Cr układu wielowarstwowego były na poziomie $0.3 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ co odpowiada dwóm warstwom atomowym płaszczyzn (100) Fe lub Cr. Szorstkość przykrywającej warstwy Cr była na tym samym poziomie, co szorstkość podłoża. Całkowita grubość warstwy, oszacowana na podstawie periodu oscylacji Kiessig'a, była równa $24.4 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, czyli nieznacznie więcej niż wartość nominalna równa 24.2 nm . Otrzymane z dopasowania grubości warstw i szorstkości międzywierzchni wskazują, że badane układy charakteryzuje wysokie uporządkowanie w morfologii i składzie chemicznym.

Te same próbki przebadano metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji. Na rysunku 8 zostały przedstawione widma CEMS zmierzone dla pojedynczej warstwy Fe o grubości 2 nm Fe i dla układu wielowarstwowego $(\text{Fe}/\text{Cr}) \times 6$, oba przykryte 5 nm warstwą Cr. Widma zostały dopasowane czterema składowymi charakteryzowanymi poprzez rozkłady magnetycznego pola nadsubtelnego (B_{hf}) pokazane we wstawkach rysunku 8 po lewej stronie. (Pozostałe wartości parametrów nadsubtelnego, a więc przesunięcie izomeryczne IS i rozszczepienie kwadrupolowe QS zostały pominięte w interpretacji, gdyż w zastosowanym programie dopasującym Mosmod9 [Rancourt 1991] IS przyjmuje wartości proporcjonalne do B_{hf} , a wartości QS, ze względu na kubiczną symetrię układu, są równe 0 – za wyjątkiem składowych niskopoloowych. Zgodność dopasowanych widm z punktami eksperymentalnymi była oceniana na podstawie testu χ^2 . Na ciągłych rozkładach magnetycznego pola nadsubtelnego wyraźnie można rozróżnić cztery maksima przy około 5T, 21T, 30T i 33T, będące średnimi wartościami rozkładów Gaussa dla poszczególnych składowych. Dla uproszczenia analizy, te ciągłe rozkłady zastąpiono dyskretnymi wartościami magnetycznych pól nadsubtelnego, którym przypisano pozycje odpowiadające średnim wartościom B_{hf} oraz udziały będące polem powierzchni pod krzywą Gaussa opisującą poszczególne składowe. Wartości pól nadsubtelnego wraz z ich udziałami zostały przedstawione w postaci wykresów słupkowych we wstawkach po prawej stronie rysunku 8. Interpretacja widm mössbauerowskich [Kac2014, Dekoster1995, Kac2005, Kac2009, Kubik2001] opiera się na modelu stopowym [Dubiel1981] i była w różnych wersjach stosowana dla układów warstwowych [Landes1990, Rensing1996]. W zaproponowanym modelu przyjmuje się, że wartość magnetycznego pola nadsubtelnego zależy od atomów znajdujących się w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej oraz, że obecność atomów Cr obniża wartość B_{hf} . Na rysunku 9a pokazano pierwszych (8 atomów – czerwone kule) i drugich (6 atomów – niebieskie kule) najbliższych sąsiadów atomu Fe w sieci bcc. Atomy Fe i Cr ułożone w sposób idealny w układzie wielowarstwowym mogą przyjmować trzy różne konfiguracje, w zależności od tego, czy znajdują się w obszarze międzywierzchni, czy też poza nim – w głębi warstwy. Jak pokazano na rysunku 9b, w środkowej części warstwy, atomy mają konfigurację litego Fe tzn., że w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej znajdują się tylko atomy żelaza, pozostałe dwie konfiguracje związane są z międzywierzchnią i występują w pierwszej (4 atomy Cr w pierwszej strefie koordynacyjnej i 1 atom Cr w drugiej strefie koordynacyjnej) w i drugiej warstwie żelaza (1 atom chromu w drugiej strefie koordynacyjnej), licząc od chromu dla obu powierzchni rozdziału (Cr/Fe i Fe/Cr). Dla dwunananometrowej warstwy Fe, równej 14 warstwom atomowym stanowiącym płaszczyznę (100) sieci bcc, można wyznaczyć udziały poszczególnych konfiguracji. Udział atomów o konfiguracji litego żelaza wynosi $10/14$, czyli około 70%, natomiast udziały atomów znajdujących się w drugich warstwach od Cr i bezpośrednim w kontakcie z

chromem mają równe udziały wynoszące 2/14, czyli około 15%. Podsumowując, dla układu wielowarstwowego o idealnej budowie i gładkości międzywierzchni otrzymujemy, wg przyjętego modelu, trzy konfiguracje o udziałach 15%, 15% i 70% co przedstawiono w postaci wykresu słupkowego na rysunku 9c. Konfiguracje te można przypisać trzem wartościom magnetycznego pola nadsubtelnego uzyskanym eksperymentalnie, zgodnie z przyjętą w modelu zasadą, że zwiększenie ilości atomów Cr w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej Fe obniża wartość pola nadsubtelnego. Opisana idealna sytuacja będzie stanowić punkt odniesienia dla interpretacji danych otrzymanych z pomiarów. Zmiany w budowie międzywierzchni, charakteryzowane będą poprzez zmianę szorstkości rozumianą podobnie jak w przypadku badań XRR jako obszar, w którym mamy do czynienia z wymieszaniem atomów dwóch sąsiadujących warstw. Opisująca szorstkość międzywierzchni może być związana z jej „pofalowaniem” lub wymieszaniem się atomów Fe i Cr. „Pofalowanie” jest spowodowane przez stopnie i adatomy, których obecność na powierzchni, na której będzie nanoszona kolejna warstwa, mówi o szorstkości tej powierzchni, jest związane z jej topografią, ukształtowaniem, a więc jest stanem obserwowanym zanim nastąpi naporowywanie kolejnej warstwy. Wymieszanie się atomów jest związane z interdyfuzją Fe i Cr i powstaje w trakcie nanoszenia warstwy. Na rysunku 9e przedstawiono przykładowe udziały składowych otrzymane z pomiarów. W idealnej warstwie udziały składowych związane z międzywierzchnią są sobie równe, zwiększenie udziału tych dwóch składowych świadczy o pofalowaniu powierzchni rozdziału, przy czym część wspólna tych dwóch składowych odpowiada za stopnie ($F_{30T}=F_{24T}$) natomiast, różnica pomiędzy wartościami tych składowych jest związana z adatomami Fe (jeśli udział składowej związanej z atomami znajdującymi się bezpośrednio na międzywierzchni jest większy niż ten związany z atomami w drugiej warstwie $F_{24T}>F_{30T}$). Pojawienie się składowej o niskiej wartości pola nadsubtelnego (składowa jasno niebieska), która nie występuje w modelu jest przypisane pojedynczym atomom Fe, które wdyfundowały do warstwy chromu (F_{5T}). Jeśli udział składowej związanej z atomami w drugiej warstwie międzywierzchni jest większy od tej znajdującej się bezpośrednio w kontakcie z Cr, to świadczy to o pojedynczych atomach Cr, które wdyfundowały do warstwy Fe ($F_{30T}>F_{24T}$). Powyższą interpretację obrazuje i uzasadnia rysunek 9d przedstawiający model rzeczywistej warstwy. Na podstawie przyjętego modelu interpretacji widma, można więc rozróżnić wkład pochodzący od tych dwóch źródeł szorstkości.



Rys. 8. Widma CEMS zmierzone dla jednej warstwy Fe o grubości 2 nm – a) i dla układu wielowarstwowego (Fe/Cr)_{x6} – b) dopasowane za pomocą czterech składowych. We wstawkach po lewej stronie przedstawiono gaussowskie rozkłady pól nadsubtelných B_{hf} , a we wstawkach po prawej stronie udziały składowych opisane średnimi wartościami magnetycznych pól nadsubtelných [Kac2014].



Rys. 9. Schematyczne obrazy ułożenia atomów w sieci regularnie przestrzenie centrowanej – a) oraz modele układów wielowarstwowych o idealnej budowie – b) i wielowarstwy rzeczywistej – d) wraz z modelowymi – c) i rzeczywistymi – e) udziałami składowych [Kac2014].

Widma przedstawione na rysunku 8 w idealnym przypadku powinny być bardzo podobne, gdyż w każdym z nich opisywana jest dwunanometrowa warstwa Fe sąsiadująca z warstwą Cr. Różnice pomiędzy nimi stanowi jedynie liczba powtórzeń, ale jak wynika z powyższych widm, czynnik ten ma istotne znaczenie. Jest to związane z faktem, że w układzie wielowarstwowym wkład pochodzący od pierwszej warstwy, będącej w bezpośrednim sąsiedztwie z podłożem MgO, jest osłabiony poprzez kolejne warstwy, które w swoim sąsiedztwie mają już tylko warstwy Cr. Łatwo zauważyć, że widmo mössbauerowskie zmierzone dla jednej warstwy żelaza wykazuje bardzo duży udział składowej niskopolowej. Składowa ta może być związana, albo z międzywierzchnią MgO/Fe albo z powierzchnią rozdziału Fe/Cr. Wiadomo, że w temperaturze 4.3K wartość magnetycznego pola nadsubtelnego dla Fe naniesionego na MgO nieznacznie wzrasta [Koyano1988, Shinjo1979, Droste1986], chociaż źródło tych zmian nie jest znane. Dekoster pokazuje natomiast, że wartość B_{hf} dla warstwy Fe na MgO, zmierzona w pokojowej temperaturze jest nieznacznie niższa, a ekstrapolowana do temperatury 0K nieco większa niż wartość dla litego materiału Fe. Wyniki te uzasadniają stwierdzenie, że tak istotna zmiana w wartości magnetycznego pola nadsubtelnego nie może być związana z sąsiedztwem MgO. Tak, więc, obserwowany duży udział składowej niskopolowej może być związany z szorstką międzywierzchnią Fe/Cr będącą efektem pionowej korelacji szorstkości z międzywierzchnią MgO/Fe. Powyższy wniosek jest zgodny z wynikami dopasowania uzyskanymi metodą XRR.

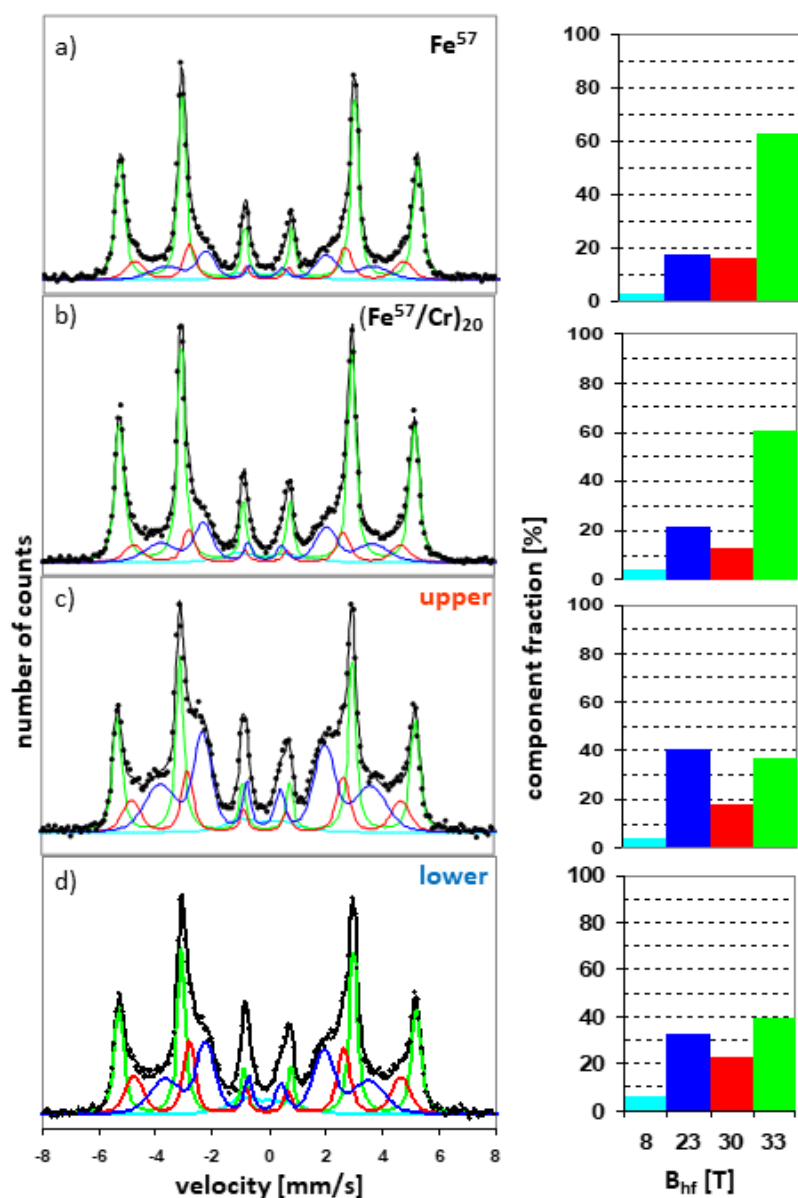
Pamiętając o przyjętych, prostych zasadach interpretacji widm mössbauerowskich można oszacować szorstkość międzywierzchni, wyróżniając rodzaj dominujących defektów i źródło

pochodzenia szorstkości. Szorstkość dwunanometrowej warstwy Fe (rys. 8a) jest znacznie wyższa niż układu wielowarstwowego, o czym informuje duży udział składowej niskopolowej (F_{5T} – jasno niebieski), wskazujący na obecność atomów Fe, które wdyfundowały do Cr, a także duży udział składowej bezpośrednio przy międzywierzchni ($F_{24T} > F_{30T}$) świadczący o dużej liczbie atomów Fe. Udziały składowych litego Fe (F_{33T}) są na tym samym poziomie w obu próbkach, co oznacza, że obszary warstwy Fe wolne od atomów Cr są porównywalne.

W układzie wielowarstwowym (rys. 8b) wyraźnie dominuje składowa 30T, której różnica w udziale w stosunku do składowej 24T jest interpretowana, jako atomy Cr, które wdyfundowały do warstwy Fe. Powyższy efekt jest potęgowany przez dużą liczbę atomów Fe znajdujących się w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej pojedynczego atomu Cr (14). Udział składowej litego żelaza na poziomie ok. 27% (udział tej składowej w idealnej warstwy wynosi 70%) oznacza, że atomy Fe w 4 warstwach atomowych mają konfigurację litego żelaza. Dla idealnej warstwy, w której nie ma rozmycia w obszarze międzywierzchni (rys. 9c) udziały składowych 30T i 24T są równe i wynoszą w sumie 30% (stanowi to po 2 warstwy atomowe na dolnej i górnej międzywierzchni – rys. 9b), podczas gdy dla rzeczywistych warstw (rys. 8b) są równe około 44% (suma części wspólnej składowych 24T i 30T). Na podstawie tej wartości można oszacować szorstkość warstwy wynikającą z „pofalowania” międzywierzchni na poziomie 3 warstw atomowych bez uwzględnienia asymetrii międzywierzchni [Kac2005, Kubik2002, Shinjo1999], która omawiana będzie poniżej. Udział atomów Fe, które wdyfundowały do Cr jest równy 6%, natomiast udział atomów, które w swojej pierwszej lub drugiej strefie koordynacyjnej mają pojedynczy atom Cr wynosi 19%, co oznacza, że w warstwie Fe około 1% stanowią pojedyncze atomy Cr, które przedyfundowały głęboko do warstwy Fe (19%/14 sąsiadów). Wyraźnie zaznaczona większa łatwość dyfuzji atomów Fe może być związana z niższą temperaturą topnienia tego materiału, dyskutowaną poniżej przy okazji analizy asymetrii międzywierzchni. Uzyskane wyniki są, w granicach błędów, zgodne z wynikami otrzymanymi z pomiarów XRR. Przyjęty model pozwolił na ocenę szorstkości międzywierzchni, wynikającą z jej pofalowania, a także na procentowe oszacowanie liczby atomów Fe i Cr, które wdyfundowały odpowiednio do warstw chromu lub żelaza.

W układach wielowarstwowym Fe/Cr przebadana została także, wspomniana powyżej, asymetria międzywierzchni. Różnice w budowie dolnej i górnej powierzchni rozdziału, wykazane już wcześniej w układach epitaksjalnych [Kubik2002], zostaną przedyskutowane w niniejszej pracy dla polikrystalicznych układów Fe/Cr [Kac2004, Kac2005]. W tym celu wykonano próbki z sondą mössbauerowską (izotop mössbauerowski ^{57}Fe) o grubości 0.5nm naniesioną na: warstwie Cr – analiza dolnej międzywierzchni Cr/Fe oraz na warstwie Fe – analiza górnej międzywierzchni Fe/Cr. Całkowita grubość warstwy Fe wynosiła 2 nm, przy czym pozostałą część warstwy wykonano z Fe naturalnego. Próbki polikrystaliczne nanoszone były na podłożu Si(100), (naturalnie pokryte jest kilkunanometrową warstwą tlenku krzemu), na którym naporowywano 10 nanometrową buforową warstwę Cr. Na rysunku 10 przedstawiono widma CEMS obrazujące morfologię dolnej Cr/Fe – d) i górnej Fe/Cr – c) międzywierzchni zmierzone dla układów wielowarstwowym (Fe/Cr)x20 oraz dla porównania ten sam układ zmierzony dla próbki wykonanej w całości z ^{57}Fe – b) i dla jednej dwunanometrowej warstwy Fe – a). Z uwagi na trudny do oszacowania wpływ granic ziaren na wartości magnetycznego pola nadsubtelnego w próbkach polikrystalicznych, analiza składowych widm CEMS musi przyjąć bardziej uogólnioną formę. Interpretacja składowej litego Fe i składowej niskopolowej nie ulegają zmianie natomiast składowe 30T i 23T będą opisywać atomy Fe, które mają atomy Cr odpowiednio w drugiej i w obu strefach koordynacyjnych. Zgodnie z powyższym w próbce wykonanej w całości z ^{57}Fe , można zauważyć wyraźnie dominującą składową litego Fe, niewielki udział składowej niskopolowej związanej z atomami Fe, które wdyfundowały do chromu oraz podobny udział atomów Fe mających atomy Cr w pierwszej, a także pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej. Zaskakująco wypada także porównanie pomiędzy wielowarstwami wykonanymi w całości z ^{57}Fe , a pojedynczą warstwą (rys. 10 b, 10 a). W przeciwieństwie do epitaksjalnych wielowarstw nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO (rys. 8), dla których różnica w uporządkowaniu pierwszej warstwy Fe w stosunku do wielowarstw była bardzo duża, pojedyncza warstwa naporowana na buforze Cr (rys. 10a) wykazuje podobne uporządkowanie międzywierzchni jak w układzie wielowarstwowym. Analiza porównawcza wyróżnionych obszarów dolnej (Fe na Cr – rys. 10d) i górnej (Cr na Fe – rys. 10b) międzywierzchni wskazuje na zbliżone udziały

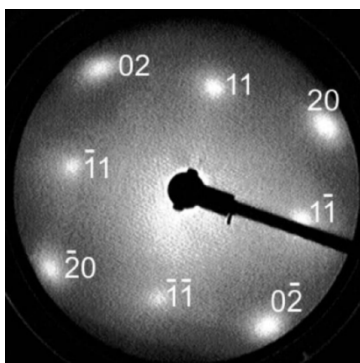
składowych litego Fe i składowych niskopolowych dla obu powierzchni rozdziału i dużo większy udział składowej związanej z atomami Fe, które mają sąsiadów chromowych w obu strefach koordynacyjnych (23T). Wskazuje to, że stopień rozmycia dolnej międzywierzchni jest mniejszy niż górnej, chociaż różnica ta nie jest aż tak duża jak w przypadku układów epitaksjalnych [Kubik 2001]. Słabo zarysowana różnica może też być związana z faktem analizowania w każdym z przypadków dwudziestu międzywierzchni, co może powodować uśrednienia i redukowanie obserwowanych efektów. Asymetria międzywierzchni może być wyjaśniona w oparciu o proste rozważania termodynamiczne [Uzdin2001]. Mieszanie się atomów w obszarze międzywierzchni jest uzależnione od energii wiązania atomów podłoża z atomami osadzonej warstwy, która jest silnie związana z temperaturą topnienia. Ponieważ temperatura topnienia Cr (1853°) jest wyższa od temperatury topnienia Fe (1535°), mieszanie w obszarze powierzchni rozdziału Cr/Fe jest mniejsze [Uzdin2001].



Rys. 10 Widma CEMS wraz z udziałami dopasowanych składowych, zmierzone w temperaturze pokojowej dla układów wielowarstwowych (Fe/Cr) \times 20 z sondą mössbauerowską naniesioną tylko na dolnych międzywierzchniach – d); tylko na górnych międzywierzchniach – c). Dla porównania przedstawiono także widmo wielowarstwy, w której warstwy były wykonane tylko z ^{57}Fe – b) oraz widmo pojedynczej warstwy ^{57}Fe o grubości 2nm – a).

Na podstawie badań mössbauerowskich, z analizy stosunku intensywności poszczególnych linii w widmach, wyciągnięto wnioski dotyczące ułożenia wektora namagnesowania warstw ferromagnetycznych. Stosunek intensywności linii równy 3:4:1:1:4:3 (rys. 8) wskazuje, że wektor namagnesowania tworzy kąt prosty z kierunkiem propagacji kwantów γ , co w przyjętej geometrii pomiarowej wskazuje na ułożenie wektora namagnesowania w płaszczyźnie warstwy.

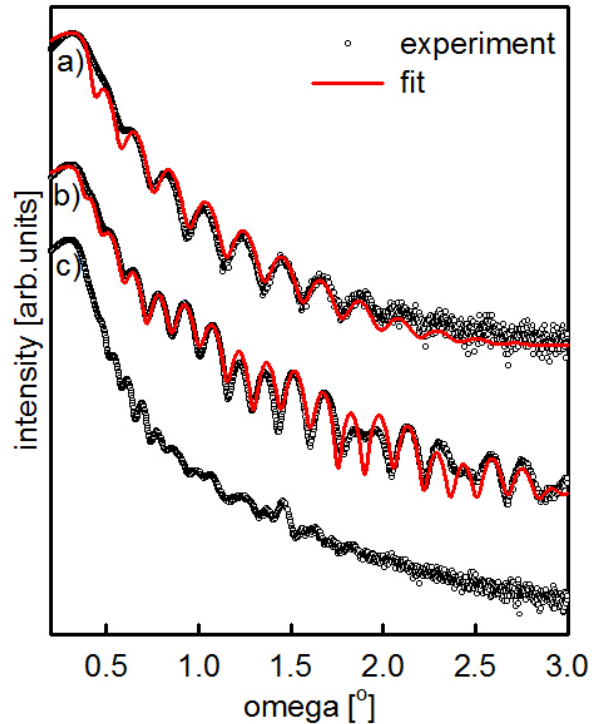
Przeanalizowany dotychczas epitaksjalny układ wielowarstwowy nanoszony był bezpośrednio na podłożu MgO, które chociaż charakteryzuje się niewielkim niedopasowaniem sieciowym, było odpowiedzialne za wyspowy wzrost pierwszej warstwy Fe spowodowany prawie czterokrotnie niższą wartością energii powierzchniowej MgO w stosunku do Fe. Tendencję do wyspowego wzrostu warstwy o wyższej energii powierzchniowej można osłabić wprowadzając do układu warstwę buforową Cr, którego energia powierzchniowa jest już tylko dwukrotnie wyższa od energii powierzchniowej MgO [Krembel1991]. Pozwoli to, przy odpowiednio grubej warstwie uzyskać atomowo gładkie powierzchnie dla wzrostu wielowarstw. O korzystnym wpływie warstwy buforowej świadczyć też mogą, wskazujące na bardzo dobre uporządkowanie wielowarstw, widma zmierzone dla próbek polikrystalicznych nanoszonych na warstwie buforowej (rys. 10). Na rysunku 11 przedstawiono obraz dyfrakcyjny zarejestrowany na warstwie buforowej Cr, który uwidacznia czterokrotną symetrię relatywnie szerokich plamek, z wysokim poziomem tła. Taki obraz potwierdza epitaksjalny wzrost Cr i wskazuje, że na powierzchni MgO(100) rosną warstwy (100) sieci bcc chromu [Kąc2013]. Szerokie plamki i duża intensywność tła informuje o obecności na powierzchni licznych defektów takich jak stopnie i adatomy.



Rys. 11. Obraz dyfrakcyjny LEED zarejestrowany przy energii 180 eV dla 20 nm warstwy Cr naparowanej na podłożu MgO(100) [Kąc2013].

Gładkość takiej warstwy oceniana była także *ex situ* z wykorzystaniem reflektometrii promieniowania X. Na rysunku 12 przedstawiono obrazy XRR zmierzone dla warstwy buforowej Cr (rys. 12a) oraz dla 2 nm warstwy Fe (rys. 12b) i wielowarstwy (Fe/Cr) \times 6 (rys. 12c) naniesionych na buforze chromowym i przykrytych warstwą Cr [Kąc2013]. Wyraźne oscylacje Kiessig'a będące wynikiem konstruktywnej interferencji pomiędzy promieniami X odbitymi od powierzchni warstwy z promieniami odbitymi od podłoża są widoczne w szerokim zakresie kątowym do 2° na buforze chromowym (rys.12a) i powyżej 3° dla warstwy Fe (rys. 12b).

Krzywą zarejestrowaną na buforze Cr (rys.12a) charakteryzuje jeden period oscylacji i gasnąca amplituda. Otrzymane z dopasowania, wartości gęstości Cr i grubości warstwy są w dobrej zgodności z wartością gęstości materiału litego i nominalną grubością warstwy (niezgodność poniżej 2%). Szorstkość powierzchni Cr została dopasowana na poziomie 0.3 nm \pm 0.1 nm, natomiast powierzchni MgO na poziomie 0.4 nm \pm 0.1 nm. Stosunkowo duża szorstkość powierzchni MgO może być przypisana stopniom, które powstały podczas łupania. Szorstkość warstwy buforowej może być związana z depozycją zanieczyszczeń i utlenieniem warstwy powierzchniowej chromu odsłoniętej na działanie atmosfery.










Rys. 12. Krzywe reflektometrii promieniowania X zmierzone dla 20 nm Cr – a), 20nmCr/ 2nmFe/5nmCr – b) i 20nmCr/(Fe/Cr) \times 6/5nmCr – c) [Kac2013].

W stosunku do krzywej zmierzonej dla chromu, w której widoczny był jeden period oscylacji, dla widma zmierzonego na warstwie Fe pojawia się zaburzenie oscylacji (rys. 12b), które w wyniku niekonstruktywnej interferencji wygasa lub przesuwa piki. Efekty takie nie były obserwowane dla 2 nm Fe nanarowanych bezpośrednio na podłożu MgO (rys. 7 wstawka), na którym pojawiają się oscylacje o dużym okresie, związane z małą całkowitą grubością układu (7 nm). Szorstkość powierzchni warstwy Fe naniesionej bezpośrednio na podłożu MgO była $0.4 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, podczas gdy szorstkość warstwy Fe naniesionej na warstwie buforowej była równa $0.3 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$. Takie parametry dopasowania nie pozwalają na wskazanie, w sposób jednoznaczny, gładzkiej międzywierzchni. Ta sama wartość szorstkości została dopasowana także na powierzchni podłoża, warstwy buforowej oraz warstwy przykrywającej.

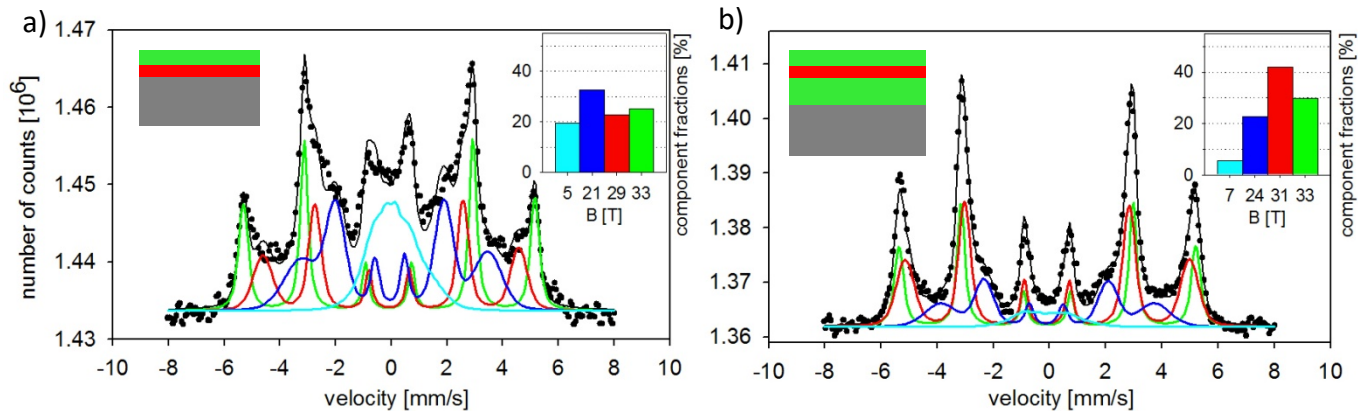
Trzecie widmo przedstawione na rys. 13c zmierzone dla wielowarstw nanarowanych na warstwie buforowej nie zostało dopasowane z powodu bardzo małej amplitudy oscylacji i związanej z tym dużej niejednoznaczności parametrów dopasowania. Pik Bragga widoczny przy kącie około 1.4° odpowiada nominalnej periodyczności sieci równej 3.2 nm. Z powodu porównywalnej całkowitej grubości układu wielowarstwowego z grubością warstwy buforowej ($19.2 \text{ nm}/20 \text{ nm}$), nakładające się w sposób niekoherentny oscylacje pochodzące od tych dwóch części układu powodują wygaszanie się pików, co skutkuje małą amplitudą oscylacji. Takie widma rejestrowano dla wszystkich układów wielowarstwowych nanoszonych na warstwie buforowej. Uniemożliwia to porównanie szorstkości międzywierzchni w układzie wielowarstwowym nanoszonym na warstwie buforowej z parametrami układu nanarowywanego bezpośrednio na podłożu MgO.

Pozytywny wpływ warstwy buforowej chromu można prześledzić porównując widma mössbauerowskie zmierzone dla 2 nm warstwy Fe nanarowanej bezpośrednio na podłożu MgO [Kąc2014] i na warstwie buforowej [Kąc2013] (rys. 13a – powtórzenie rysunku 8a, 13b). Szorstkość warstwy żelaza naniesionej bezpośrednio na podłożu MgO opisana została szczegółowo wcześniej. Informacje uzyskane po zastosowaniu zaproponowanego sposobu interpretacji zostały zebrane w tabeli 1.

Tabela 1. Interpretacja widm mössbauerowskich zmierzonych dla 2 nm Fe naniesionych bezpośrednio na podłożu MgO i na warstwie buforowej.

Relacje udziałów składowych	Interpretacja	MgO / Fe / Cr	Cr / Fe / Cr
		udziały [%]	
33 T 	atomy Fe o konfiguracji litego materiału	25	30
30 T = 23 T  	pofalowanie międzywierzchni, stopnie	23	23
30 T > 23 T  	atomy Cr, które wdyfundowały do Fe	-	19
30 T < 23 T  	adatomy Fe	10	-
5 T 	atomy Fe, które wdyfundowały do Cr	20	2
$\langle B_{hf} \rangle$ [T]		22.6	28.7






Z powyższej analizy wynika wyraźnie, że międzywierzchnie warstwy Fe rosnącej na warstwie buforowej są gładkie (większy udział składowej litego Fe i mniejsze pofalowanie powierzchni związane z adatomami, i mały udział atomów Fe, które wdyfundowały do Cr). Natomiast pojawiają się pojedyncze atomy Cr, które wdyfundowały do warstwy Fe, z udziałem na poziomie 1% po uwzględnieniu, że każdy pojedynczy atom Cr obniża pole nadsubtelne 14 atomów Fe (rys. 9a). Powyższy wniosek potwierdza także wartość średniego pola nadsubtelnego, która jest większa dla próbki rosnącej na buforze chromowym (tabela 1). Po uwzględnieniu, że każdy atom Cr w pierwszej lub drugiej strefie koordynacyjnej atomu Fe obniża wartość pola nadsubtelnego, można przyjąć, że mniejsza wartość $\langle B_{hf} \rangle$ oznacza, że większa ilość atomów Fe w warstwie naniesionej na podłożu MgO doświadcza bliskiego sąsiedztwa z atomami Cr, co wskazuje na większą szorstkość warstwy naniesionej bezpośrednio na MgO.



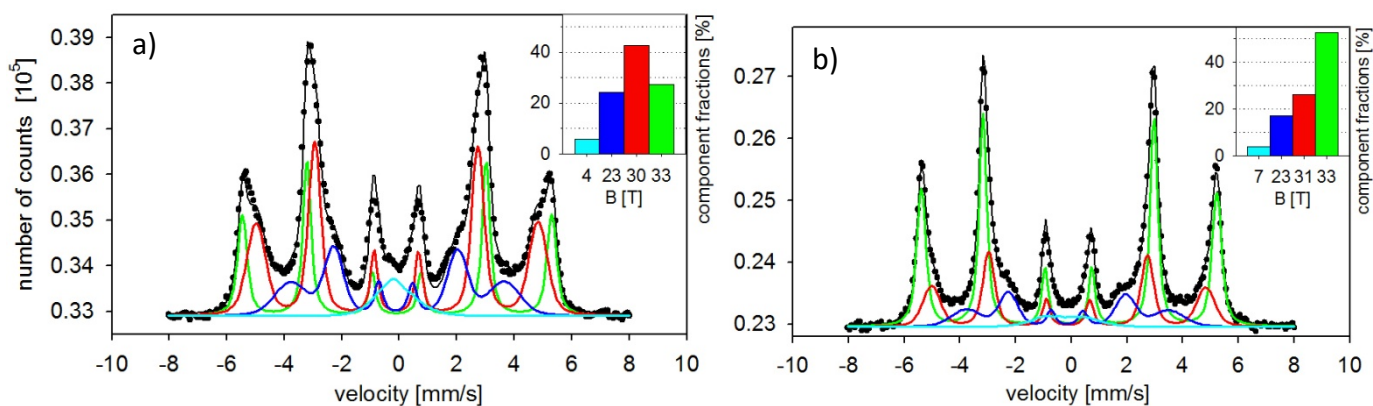
Rys. 13. Widma mössbauerowskie zmierzone dla dwóch nanometrów żelaza naniesionych bezpośrednio na podłożu MgO – a) i na warstwie buforowej – b) dopasowane czterema składowymi. oraz udziały poszczególnych składowych.

Dla pełnego obrazu sytuacji konieczne jest jeszcze przeanalizowanie widm mössbauerowskich zmierzonych dla układów wielowarstwowych naniesionych na podłożu MgO (rys. 14a – powtórzenie rysunku 8a) i na warstwie buforowej Cr (rys. 14b). Udziały poszczególnych składowych wraz z przyjętą interpretacją przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Interpretacja widm mössbauerowskich zmierzonych dla wielowarstw (Fe/Cr) \times 6 naniesionych bezpośrednio na podłożu MgO i na warstwie buforowej.

Relacje udziałów składowych	Interpretacja	MgO/(Fe/Cr) \times 6/Cr	Cr/(Fe/Cr) \times 6/Cr
		udziały [%]	
33 T 	atomy Fe o konfiguracji litego materiału	27	53
30 T = 23 T 	pofalowanie międzywierzchni, stopnie	24	17
30 T > 23 T 	atomy Cr, które wdyfundowały do Fe	19	9
30 T < 23 T 	adatomy Fe	-	-
5 T 	atomy Fe, które wdyfundowały do Cr	6	4
$\langle B_{hf} \rangle$ [T]		28.0	29.5

Podobnie jak dla pojedynczych warstw Fe, w układach wielowarstwowych również zaobserwowano znacznie gładzsze międzywierzchnie dla układów nanarowywanych na warstwie buforowej. Świadczy o tym prawie dwukrotnie większy udział składowej litego Fe, mniejsze pofalowanie powierzchni, a także mniejszy udział pojedynczych atomów Cr i Fe, które wdyfundowały odpowiednio do Fe i Cr. W obu rozważanych widmach nie obserwuje się pofalowania związanego z adatomami (lub jest ono przestonięte), które pojawiały się na 2 nm Fe nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO (tabela 1, rys. 13a). Obecność gładzszych międzywierzchni w wielowarstwach nanoszonych na warstwie buforowej potwierdza także średnia wartość magnetycznego pola nadształnego większa dla próbki rosnącej na warstwie buforowej (tabela 2).



Rys. 14. Widma mössbauerowskie zmierzone dla wielowarstw (Fe/Cr) \times 6 naniesionych bezpośrednio na podłożu MgO – a) i na warstwie buforowej – b) dopasowane czterema składowymi oraz udziały poszczególnych składowych.

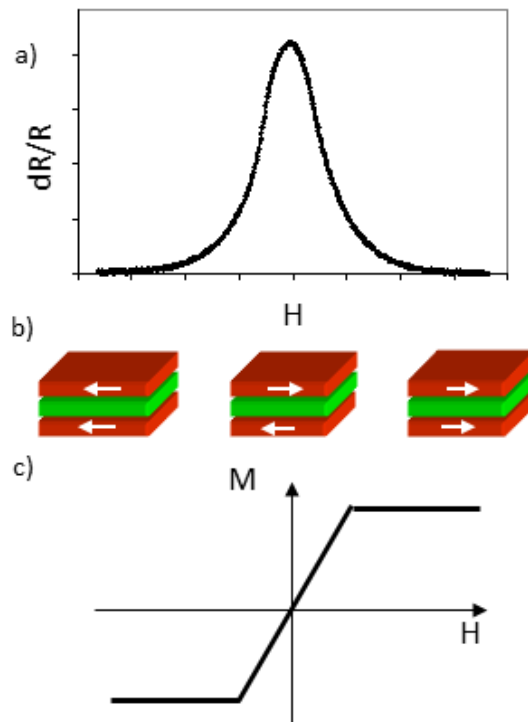
Charakteryzowane widma przeanalizowano także w zestawieniu pojedynczej warstwy Fe z wielowarstwami – oba układy naniesione są na warstwie buforowej (rys. 13b i 14b). Bez analizy numerycznej widma wyglądają bardzo podobnie, z taką sytuacją mieliśmy już do czynienia przy rozpatrywaniu układów polikrystalicznych (rys. 10). Wszystko to wskazuje, że układy rosnące na warstwie buforowej mają małe rozmycie międzywierzchni, już od pierwszej warstwy w przeciwieństwie do warstw rosnących bezpośrednio na MgO (rys. 8), chociaż nie wykazują tak dobrego uporządkowania epitaksjalnego. Szczegółowa analiza składowych wskazuje także, że kolejne warstwy rosnące na warstwie buforowej mają mniejsze rozmycie międzywierzchni, co mogłoby świadczyć o relaksacji naprężeń i wzroście bardziej zbliżonym do warstwowego.

Niestety takie wnioski nie znalazły odzwierciedlenia w analizie charakteru wzrostu i struktury warstw z wykorzystaniem dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych. Obraz LEED zarejestrowany na następnej warstwie Fe miał wysoki poziom tła z bardzo słabą intensywnością plamek. Słaby obraz LEED rejestrowany był także na kolejnych warstwach i jego jakość ulegała ciągłemu pogorszeniu. Oznacza to, że dla dużych grubości układu (powyżej 20 nm) w miarę narastania kolejnych warstw, zwiększa się liczba defektów i układ stopniowo traci epitaksjalny charakter, chociaż plamki o bardzo małej intensywności można było zaobserwować także na ostatniej dwuwarstwie. Przedstawione badania pokazują więc niekorzystny wpływ warstwy buforowej na epitaksjalne uporządkowanie układu, ale zdecydowanie pozytywny na jego morfologię.

Podsumowując, scharakteryzowano strukturę i morfologię układu wielowarstwowego Fe/Cr. Wykazano, że układ rośnie w sposób epitaksjalny na podłożu MgO(100) przez skrócenie sieci bcc żelaza i chromu o 45° względem sieci MgO. Zaobserwowano wyspowy typ wzrostu pierwszej warstwy Fe na podłożu MgO(001). Potwierdzono warstwową budowę układu i ciągłość warstw żelaza i chromu. Oszacowano szorstkość międzywierzchni na około 3 warstwy atomowe. Ponadto, wykazano procentowy udział atomów Fe i Cr, które przedyfundowały do sąsiednich warstw równy odpowiednio 6% i 1%. Wykazano także asymetrię w budowie powierzchni rozdziału Fe/Cr i Cr/Fe, która istnieje zarówno w układach epitaksjalnych jak i polikrystalicznych i stwierdzono, że bardziej szorstka jest górna międzywierzchnia Fe/Cr. Na podstawie badań mössbauerowskich wykazano, że wektory namagnesowania ułożone są w płaszczyźnie warstw. Przeanalizowano wpływ warstwy buforowej Cr na morfologię i własności strukturalne układu wielowarstwowego. Stwierdzono znacznie gładziej międzywierzchnie w układach rosnących na warstwie buforowej, ale przy grubościach układu powyżej 20 nm zaobserwowano zwiększenie liczby defektów i stopniową utratę epitaksjalnego uporządkowania wielowarstw. Przedstawiona obszerna analiza stanowić będzie bazę dla badań własności magnetycznych, a także dla oceny wpływu modyfikacji morfologii i struktury warstw na własności magnetyczne.

3. Własności magnetyczne układów niskowymiarowych ze szczególnym uwzględnieniem układów wielowarstwowych Fe/Cr

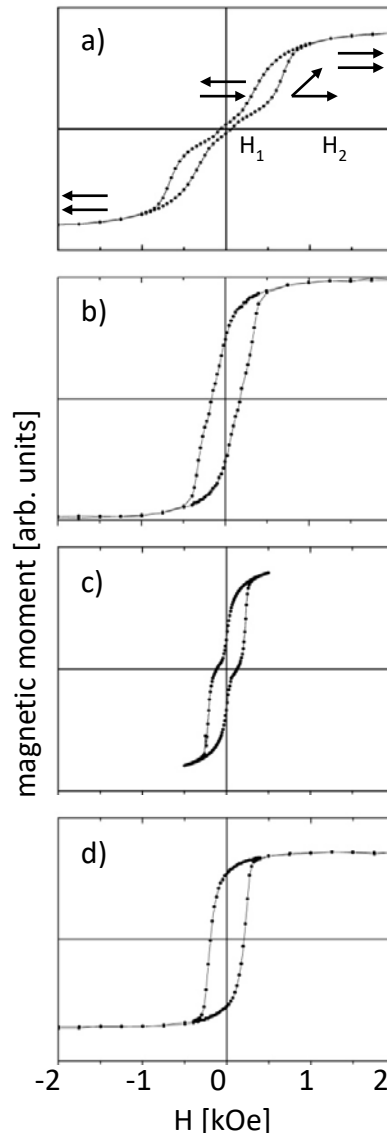
Szczególne własności magnetyczne układów wielowarstwowych takich jak Fe/Cr czy Co/Cu związane są między innymi, z obserwowanym antyrównoległym ułożeniem wektorów namagnesowania (sprężenie antyferromagnetyczne – AF) w warstwach żelaza lub kobaltu i wynikającym z tego uporządkowania, efektem gigantycznego magnetooporu. Na rysunku 15a przedstawiono schematycznie krzywą magnetooporu oraz odpowiadające poszczególnym obszarom zmian pola magnetycznego – uporządkowanie magnetyczne warstw (rys. 15b) i zmiany namagnesowania (rys. 15c).



Rys. 15. Schematyczne przedstawienie efektu GMR: krzywa magnetooporowa – a), magnetyczne uporządkowanie warstw w funkcji zewnętrznego pola – b), krzywa namagnesowania – c).

Sprężenie antyferromagnetyczne pomiędzy warstwami Fe wykazuje oscylacyjny charakter w funkcji grubości warstwy przekładki Cr. W układach Fe/Cr obserwowane są oscylacje długookresowe o okresie około 1.2 nm oraz krótkookresowe z periodem 0.3nm, [Grünberg1986, Parkin1990, Unguris1991, Purcell1991]. Obecność takich oscylacji mogłaby być wytłumaczona w oparciu o antyferromagnetyzm Cr związany bezpośrednio z rozchodzącą się falą gęstości spinowych. Jednak oscylacje sprężenia występują także wtedy, kiedy Cr jest w stanie paramagnetycznym oraz dla innych układów (Co/Cu, Ag/Fe, Au/Fe), w których sprężenie odbywa poprzez materiał niewykazujący uporządkowania magnetycznego. Ogólnie przyjmuje się, że sprężenie magnetyczne warstw zachodzi poprzez polaryzację elektronów przewodnictwa w warstwie przekładki, a jego oscylacje związane są z periodycznością sieci i długością fali elektronów na powierzchni Fermiego. Periode tych oscylacji jest też silnie uzależniony od szorstkości międzywierzchni, stąd wynika konieczność poznania położenia maksimum sprężenia AF dla konkretnych próbek. W ramach pracy doktorskiej wyznaczono położenie pierwszego maksimum sprężenia AF dla układów epitaksjalnych Fe/Cr [Kubik2002] z wartością odpowiadającą danym literaturowym. Poniżej przedstawiono wyniki badania zmian sprężenia

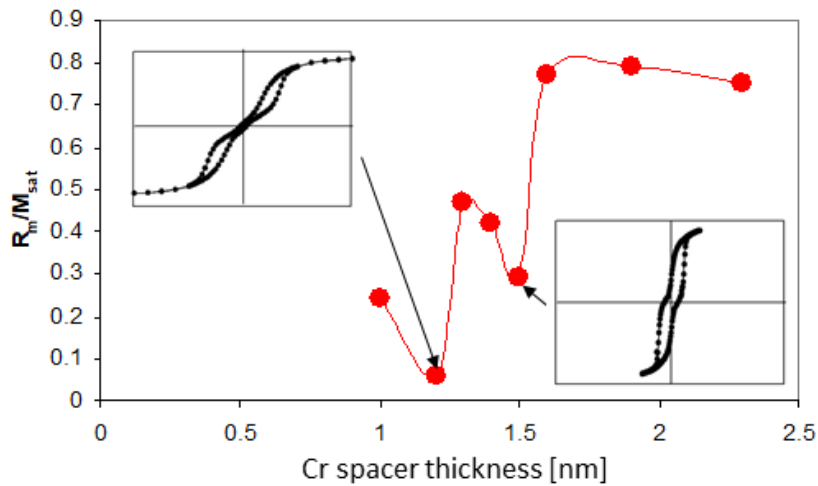
antyferromagnetycznego w układach polikrystalicznych Fe/Cr w funkcji grubości warstwy Cr [Kac2004, Kac2008]. Do obserwacji sprzężenia wykorzystano pomiary pętli histerezy – zerowa wartość remanencji w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy świadczy o antyrównoległym uporządkowaniu wektorów namagnesowania. Na rys. 16 przedstawiono pętle histerezy zmierzone dla układów zbudowanych z dwóch dwunanometrowych warstw Fe oddzielonych warstwą Cr o grubościach od 1.2 nm do 1.6 nm.



Rys. 16. Pętle histerezy mierzone z wykorzystaniem magnetometru SQUID dla układów trójwarstwowych (2nm Fe/N nm Cr / 2 nm Fe) dla N równego 1.2 nm – a), 1.4 nm – b), 1.5 nm – c) i 1.6 nm – d). Strzałki wskazują kierunki namagnesowania w sąsiednich warstwach. Układ o grubości przekładki Cr równej 1.2 nm jest sprzężony antyferromagnetycznie [Kac2004].

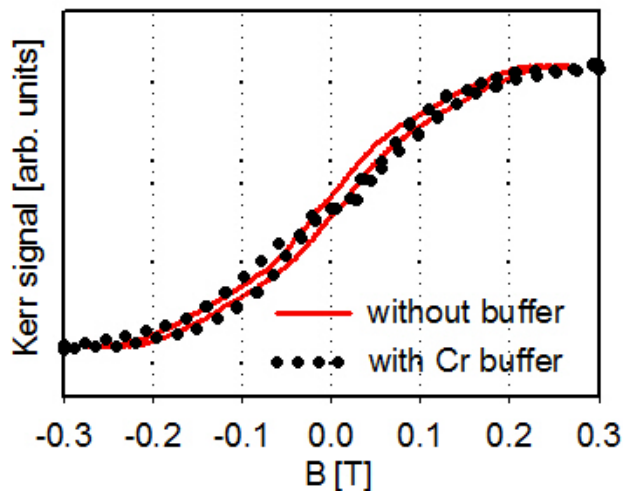
Sprzężenie antyrównoległe zaobserwowano dla grubości przekładki równej 1.2 nm – typowej dla układów o małej szorstkości międzywierzchni. Dla wartości natężenia pola magnetycznego $H > H_2$ momenty magnetyczne Fe układają się równoległe do wektora zewnętrznego pola magnetycznego i namagnesowanie ulega nasyceniu (rys. 16a). Dla wartości $H_1 < H < H_2$ momenty magnetyczne Fe są w stanie nieuporządkowanym, odchylonym od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego natomiast dla $H > H_1$ układ jest sprzężony antyferromagnetycznie. Dla grubości przekładki Cr równej 1.3 nm i 1.4

nm w układach dominuje sprzężenie ferromagnetyczne (na przykład rys. 16b), natomiast próbka o grubości przekładki równej 1.5 nm wykazuje duży udział sprzężenia antyferromagnetycznego (rys. 16c). Dla większych grubości (1.6 nm, 1.9 nm i 2.3 nm) jak wykazano na przykładzie próbki o grubości przekładki równej 1.6 nm (rys. 16d) układy są sprzężone ferromagnetycznie. Nieoczekiwany duży udział sprzężenia antyferromagnetycznego obserwowany dla przekładki o grubości 1.5 nm można interpretować jako obecność krótkookresowych oscylacji, świadczących o dużej gładkości międzywierzchni. Powyższe obserwacje zostały przedstawione graficznie na rys. 17 w postaci zależności wartości remanencji znormalizowanej do namagnesowania nasycenia od grubości warstwy chromu.



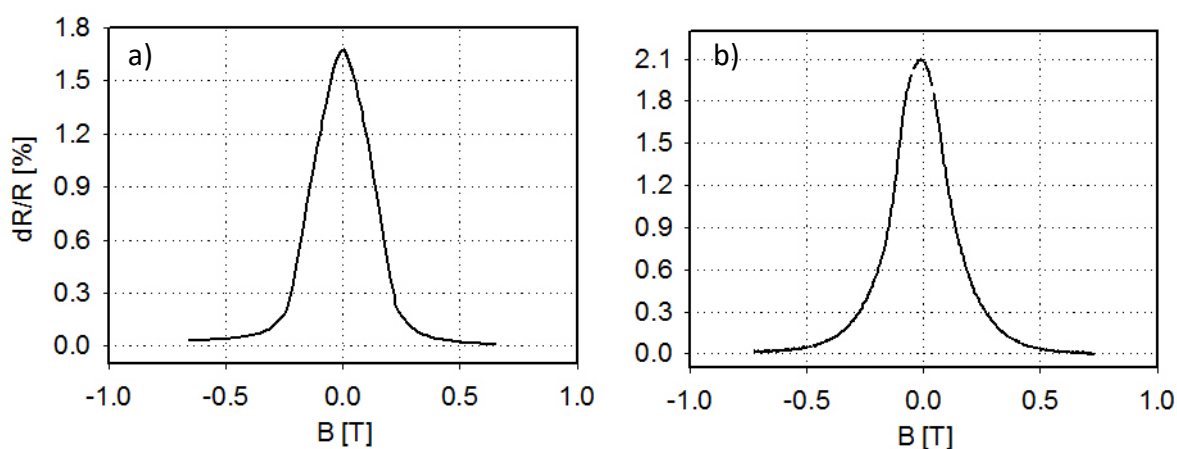
Rys. 17. Oscylacje sprzężenia antyferromagnetycznego w funkcji grubości przekładki chromowej w trójwarstwach 2nmFe/N nm Cr/ 2nmFe, dla N zmieniającego się od 1 do 2.3 nm. Punkty pomiarowe, otrzymane z pętli histeresy w pomiarach SQUID, połączono linią dla przejrzystości obrazu [Kac2008].

Przeanalizowano także wpływ warstwy buforowej na sprzężenie antyferromagnetyczne w układach epitaksjalnych. Na rysunku 18 przedstawiono nałożone na siebie krzywe namagnesowania uzyskane w pomiarach efektu Kerr'a. Niezależnie od obecności bufora układy są sprzężone antyferromagnetycznie, przebieg krzywej namagnesowania jest zbliżony, oba układy porządkują się magnetycznie przy około 0.25 T.



Rys. 18. Krzywe namagnesowania wielowarstw (Fe/Cr) \times 6 naniesionych bezpośrednio na podłoże MgO (krzywa ciągła, czerwona) oraz na warstwie buforowej Cr (krzywa kropkowana, czarna) uzyskane w pomiarach magnetoptycznego efektu Kerra.

Antyferromagnetyczne sprzężenie układu umożliwia zaobserwowanie efektu gigantycznego magnetooporu, który jak już wspomniano we wstępie, objawia się gwałtownym spadkiem oporu układu wielowarstwowego po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, co związane jest ze spinowo zależnym rozpraszaniem elektronów. Na rysunku 19 przedstawiono krzywe magnetooporowe zmierzone dla układu epitaksjalnego (Fe/Cr)_{x6} – rys. 19a i układu polikrystalicznego (Fe/Cr)_{x20} – rys. 19b. Oba przebiegi przyjmują charakterystyczny dla sprzężenia antyferromagnetycznego, paraboliczny kształt krzywych. Układy nasycają się przy około 500 mT, co wskazuje na zbliżone wartości siły sprzężenia antyferromagnetycznego w obu układach. Wartość efektu definiowana jest jako: $GMR = [(R_{H=0} - R_{H=H_s}) / R_{H=H_s}] \times 100$, gdzie $R_{H=0}$ jest oporem mierzonym w zerowym polu, natomiast $R_{H=H_s}$ odpowiada wartości oporu, przy której układ ulega nasyceniu. Tak zdefiniowany GMR jest równy około 1.7% dla warstw epitaksjalnych i około 2.2% dla próbki polikrystalicznej. Odnotowano te same wartości pola nasycającego i stosunkowo bliskie wartości magnetooporu, chociaż układy różnią się budową krystalograficzną, liczbą powtórzeń dwuwarstw, rodzajem podłoża, na którym nanoszone były warstwy, a także obecnością warstwy buforowej.



Rys. 19. Krzywe magnetooporowe zmierzone dla układu epitaksjalnego (Fe/Cr)_{x6} – a) i układu polikrystalicznego (Fe/Cr)_{x20} – b) w temperaturze pokojowej.

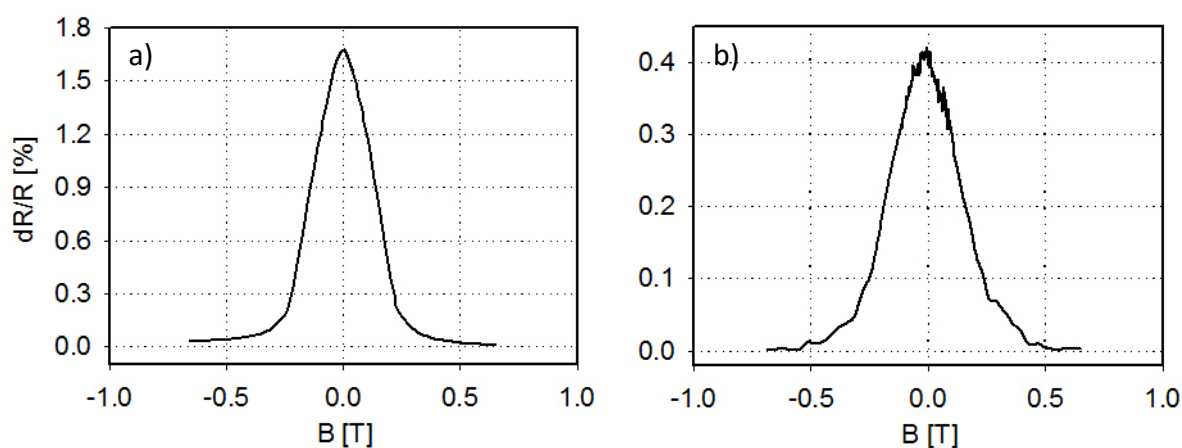
Duże wartości efektu GMR odnotowano w literaturze zarówno w układach epitaksjalnych 220% w 1.5K [Schad1994,] jak i polikrystalicznych – 80% w 4.2K [Schad1998]. Układy polikrystaliczne zawierają liczne granice ziaren z nagromadzonymi defektami sieciowymi, które mogą stanowić dodatkowe kanały dla elektronów ułatwiając ich przemieszczanie poprzez międzywierzchnie, co może powodować redukcje GMR [Schad1994, Schad1995]. Ponadto na międzywierzchniach przebiegają granice ziaren udekorowane licznymi stopniami, różnicujące obszar zarówno pod względem strukturalnym jak i składem chemicznym, których wpływ po uśrednieniu może powodować osłabienie rozpraszania elektronów na międzywierzchni [Tsymbal2001]. Obserwacje te wskazują, że warstwy polikrystaliczne mogą wykazywać niższe wartości magnetooporu.

Wpływ liczby powtórzeń dwuwarstw na wielkość efektu GMR jest znany, obserwuje się wzrost efektu magnetooporowego wraz ze wzrostem ilości powtórzeń [Cyrille2000, Angelakeris2001] do pewnej wartości (zależnej od układu ok. 50 - 130 powtórzeń), a następnie rejestruje się nasycenie. Wzrost wartości GMR wraz ze wzrostem liczby powtórzeń może być związany ze strukturalną poprawą jakości układu wielowarstwowego. Ze zmianą liczby powtórzeń wiąże się także zmiana całkowitej grubości układu wielowarstwowego (d). W zależności od wzajemnej relacji tego parametru z długością dłuższej średniej drogi swobodnej elektronów (λ), która wynosi kilkadziesiąt nanometrów, będzie obserwowany wzrost ($d < \lambda$) lub nasycenie efektu GMR ($d > \lambda$) w funkcji grubości warstwy [Plasskett1993]. Określenie dłuższej wiąże się z różnicą pomiędzy średnią drogą swobodną elektronów o spinie w górę i elektronów o spinie w dół, która może być nawet pięciokrotna [Dieny1994]. Ponadto, dla dużych wartości λ , przekraczających grubość układu wielowarstwowego, znaczącą rolę odgrywa

rozpraszanie na zewnętrznych warstwach i międzywierzchniach (bufor, warstwa przykrywająca), które poprzez bocznikowanie i spinowo niezależne rozpraszanie redukują wartość GMR. W zakresach grubości omawianych układów wielowarstwowych (rys. 19) wzrost liczby powtórzeń powoduje wzrost efektu GMR, natomiast negatywny wpływ warstw zewnętrznych będzie opisany w dalszej części pracy na podstawie układów epitaksjalnych.

Rodzaj zastosowanego podłoża również wpływa na wartość efektu GMR, szczególnie, jeśli jedno z nich jest półprzewodnikiem (Si), a drugie izolatorem (MgO). Przykład literaturowy wskazuje na niewiele większą wartość GMR dla układu naniesionego na podłożu Si(100) niż na podłożu izolatora (kapton) [Angelakeris2001].

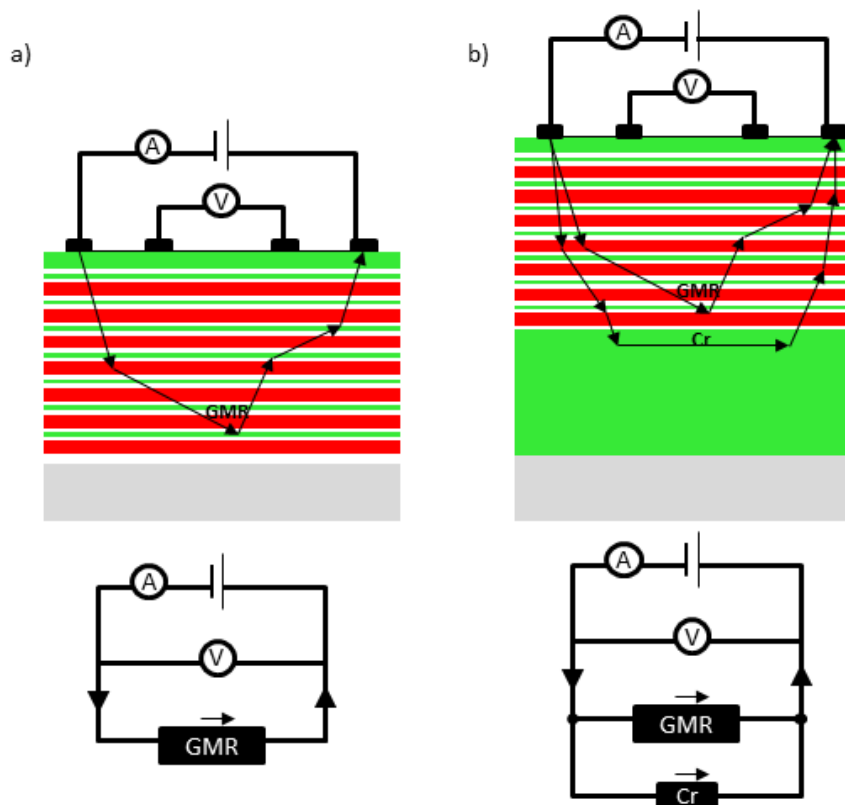
Bardzo istotne znaczenie dla własności magnetotransportowych ma także obecność warstwy buforowej. Jej wpływ przedstawiony w wielu pracach wskazuje nawet na kilkukrotny wzrost GMR [Bouziane2006], Harfaoui1999]. Pozytywny wpływ bufora na morfologię (rys. 13, 14) oraz destruktywny na epitaksjalne uporządkowanie układu wielowarstwowego został przedstawiony powyżej. Powyżej wykazano też brak wpływu warstwy buforowej na antyferromagnetyczne uporządkowanie niemodyfikowanych wielowarstw (rys. 18). Na rysunku 20 przedstawiono krzywe magnetooporowe zmierzone dla antyferromagnetycznie sprzężonych układów wielowarstwowych (Fe/Cr) \times 6 naniesionych bezpośrednio na podłożu MgO (rys. 20a) i na warstwę buforową chromu (rys. 20b). Wartość efektu uzyskana dla próbki rosnącej bez warstwy buforowej była ponad trzykrotnie większa.



Rys. 20. Krzywe magnetooporowe zmierzone w temperaturze pokojowej dla układu epitaksjalnego (Fe/Cr) \times 6 rosnącego bezpośrednio na podłożu MgO – a) i na warstwie buforowej Cr – b).

Taki wynik pozostaje w zupełnej sprzeczności do wyników przedstawionych w cytowanych powyżej pracach. Rozbieżność ta może wynikać ze wzajemnej relacji grubości warstwy buforowej do grubości układu wielowarstwowego. W przypadku analizowanych układów wielkości te są porównywalne (jak to już wspomiano wyjaśniając tłumienie oscylacji na obrazach XRR), natomiast w cytowanych pracach całkowita grubość wielowarstw jest ponad pięciokrotnie większa od grubości warstwy buforowej. W związku z dużym udziałem warstwy buforowej w całkowitej grubości układu dochodzi do bocznikowania prądu poprzez warstwę buforową, co wyjaśnia schematyczny obraz rozpraszania elektronów w układach wielowarstwowych nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO i na warstwie buforowej przedstawiony na rysunku 21. Za taką interpretacją przemawiają także odnotowane maksymalne wartości oporu, które dla układów bez warstwy buforowej są nawet pięciokrotnie większe. Wpływ warstwy buforowej (a także warstwy przykrywającej) związany z bocznikowaniem prądu jest tym większy im mniejsza jest liczba powtórzeń układu wielowarstwowego i wynikająca z tego grubość wielowarstw [Tsymbol2001]. Przy analizie schematycznych obrazów rozpraszania elektronów warto pamiętać, że na rysunku nie można było zachować właściwej skali, jeśli chodzi o stosunek wymiaru poprzecznego – 1cm, do grubości warstwy – 50 nm, który wynosi sześć rzędów

wielkości ($10^{-2} \gg 10^{-8}$). Oznacza to, że droga, jaką pokonują elektrony w kierunku prostopadłym do warstwy jest dużo mniejsza niż składowa w płaszczyźnie warstwy. Ta cecha planarnych układów wielowarstwowych będzie miała istotne znaczenie w porównaniu wielowarstw z układami jednowymiarowymi – nanodrutami.



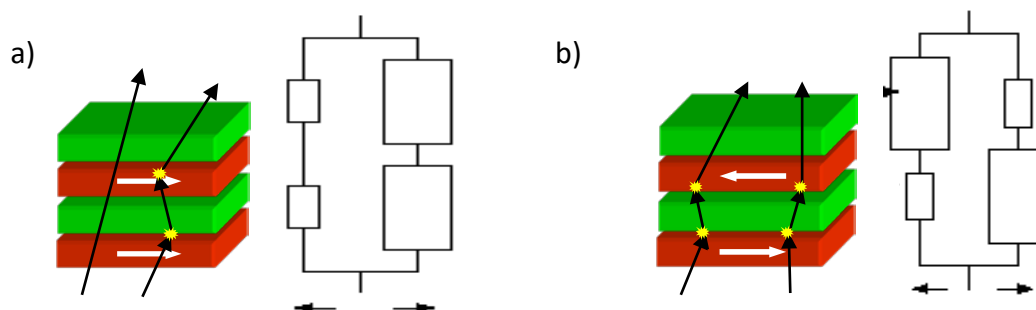
Rys. 21. Schematyczny obraz rozpraszania elektronów w układach wielowarstwowych ($\text{Fe}/\text{Cr}x6$ naparowanych bezpośrednio na podłożu MgO – a), oraz na warstwie buforowej Cr – b). Obserwowany efekt bocznikowania prądu został przedstawiony także na układach zastępczych. Na rysunku nie zachowano skali z powodu różnic pomiędzy wymiarami poprzecznymi (1 cm), a grubością układu (50 nm) na poziomie 6 rzędów wielkości ($10^{-2} \text{ m} \gg 10^{-8} \text{ m}$).

Opisane powyżej efekty pozwalają wyjaśnić, dlaczego wielowarstwy Fe/Cr w układzie polikrystalicznym wykazują tylko nieznacznie większy magnetoopór pomimo znacznie większej liczby powtórzeń. Fakt, że układ jest polikrystaliczny może powodować redukcję efektu GMR, wartość efektu obniżana jest także poprzez obecność warstwy buforowej, co jest kompensowane zwiększoną liczbą powtórzeń.

Jak już wspomniano wcześniej wartość efektu GMR jest bardzo silnie uzależniona od warunków wzrostu i bezpośrednio z tym związanej morfologii układu i struktury międzywierzchni. Szorstkość międzywierzchni może przyczynić się do wzrostu magnetooporu spowodowanego wzrostem spinowo zależnego rozpraszania elektronów w obszarze międzywierzchni, co wykazano w literaturze [Fullerton1992] dla układów polikrystalicznych. Wzrost efektu GMR wraz ze wzrostem szorstkości zaobserwowano także w układach epitaksjalnych [Schad1999]. Jednocześnie ta sama grupa [Schad1998] zaprezentowała wyniki, w których zaobserwowano spadek magnetooporu w układach polikrystalicznych wraz ze wzrostem szorstkości międzywierzchni. Badania te pokazują, jak ważne jest poznanie struktury międzywierzchni i umiejętność jej kontrolowanej modyfikacji w celu przeanalizowania wpływu szorstkości na własności magnetotransportowe układów.

Efekt GMR analizowany w oparciu o model Mott'a uwzględnia dwa aspekty przewodnictwa. Po pierwsze, w metalu można wyróżnić dwa niezależne (równoległe) kanały przewodnictwa związane z elektronami o spinie do góry i elektronami o spinie w dół, przy czym podczas procesów rozpraszania spin elektronów zostaje zachowany. Po drugie, prędkość rozpraszania elektronów w materiałach ferromagnetycznych jest różna dla elektronów o spinie w górę i w dół w związku z różną gęstością stanów elektronowych na poziomie Fermiego. Prawdopodobieństwo rozpraszania tych dwóch stanów elektronowych jest proporcjonalne do ich gęstości. Przyjmując, równoległe lub antyrównoległe ułożenie wektorów namagnesowania w warstwach magnetycznych układu wielowarstwowego oraz zakładając, że elektrony o spinie przeciwnie skierowanym do kierunku namagnesowania warstwy są silnie rozpraszane natomiast elektrony o spinie zgodnym z kierunkiem wektora namagnesowania warstwy ferromagnetyka są słabo rozpraszane można graficznie zilustrować pochodzenie efektu GMR (rys. 22). W konfiguracji równoległej elektrony o spinie do góry są słabo rozpraszane, elektrony o spinie w dół silnie co można przedstawić także za pomocą układów zastępczych, w których jeden z kanałów przewodnictwa napotyka duże opory, drugi małe. Przewodnictwo takiego układu odbywa się głównie poprzez niskooporowy kanał i wypadkowa wartość oporu dla tego układu jest niska. W przypadku układu z antyrównoległym ułożeniem warstw magnetycznych (rys. 22b), obydwa kanały przewodnictwa są silnie rozpraszane na co drugiej warstwie i wypadkowy opór układu jest duży, co pokazuje układ zastępczy.

Dla uproszczenia powyższego opisu posługiwano się terminem rozpraszania na warstwach ferromagnetycznych, jednak spinowo zależne centra rozpraszania w układach Fe/Cr i Co/Cu stanowią głównie międzywierzchnie [Dieny1994], a więc obszary, w których wymieszane są atomy sąsiednich warstw. Oprócz międzywierzchni w układach wielowarstwowym mogą występować też liczne defekty takie jak granice ziaren, nagromadzenia defektów punktowych czy dyslokacje stanowiące zwykle - jak już wcześniej wspomniano, ze względu na uśredniony wpływ tych czynników, spinowo niezależne centra rozpraszania [Tsymbal2001].



Rys. 22. Graficzna ilustracja rozpraszania elektronów w układzie wielowarstwowym z wektorami namagnesowania warstw ferromagnetycznych ułożonymi równoległe – a) i antyrównoległe – b) wraz z zastępczymi układami elektrycznymi.

Spinowo zależne przewodnictwo elektronowe w układach wielowarstwowym odpowiedzialne za efekt GMR jest ściśle związane ze strukturą pasmową metali wchodzących w skład układu. Dobre dopasowanie struktury pasmowej dwóch materiałów, które obserwuje się np. dla pasm Cu i spinów większościowych Co jest odpowiedzialne za słabe rozpraszanie w stosunku do niedopasowanych struktur pasmowych Cu i stanów mniejszościowych Co. Podobne zbieżności obserwuje się w układach Fe/Cr, w których także o spinowo zależnym rozpraszaniu decyduje dobre/słabe dopasowanie pasm elektronowych Cr z mniejszościowymi/większościowymi stanami Fe. Ogólnie rzecz ujmując dużą spinową zależność rozpraszania uzyskuje się, gdy dla jednej orientacji spinowej uzyskuje się bardzo dobre dopasowanie struktury pasmowej materiałów sąsiednich warstw natomiast bardzo słabe dla drugiej orientacji spinu [Tsymbal2001].

Oprócz dopasowania na poziomie elektronowym ważne jest też dopasowanie sieci krystalicznych. Niedopasowanie sieciowe sąsiednich warstw jest odpowiedzialne za tworzenie dyslokacji i innych defektów sieciowych w obszarze międzywierzchni, a jak już wspomniano, rozpraszanie na takich defektach jest spinowo niezależne i prowadzi do redukcji efektu GMR. Zarówno układy Co/Cu jak i Fe/Cr wykazują bardzo wysokie dopasowanie sieci krystalizując odpowiednio w sieciach fcc i bcc.

Wcześniej wspomniano także, że kluczowa dla obserwacji efektu GMR jest grubość warstwy niemagnetycznej. Wielkość efektu zmienia się w sposób oscylacyjny w funkcji grubości przekładki, co jest bezpośrednio związane ze zmianami ułożenia wektorów namagnesowania warstw ferromagnetycznych pomiędzy uporządkowaniem równoległym i antyrównoległym. Takie oscylacje obserwuje się w zakresie do kilku nanometrów. Aby uniezależnić się od oscylacji sprzężenia antyferromagnetycznego obserwacje zmian wpływu grubości warstwy niemagnetycznej na wielkość efektu GMR można przeprowadzić na zaworach spinowych [Dieny1991]. Obserwuje się wówczas monotoniczny spadek wartości magnetooporu do 0 dla grubości warstw około 100nm. Na takie zachowanie mają wpływ dwa czynniki. Po pierwsze, wraz ze wzrostem grubości przekładki wzrasta prawdopodobieństwo spinowo niezależnego rozproszenia elektronów przewodnictwa, co zmniejsza liczbę elektronów docierających do międzywierzchni i redukuje efekt GMR. Po drugie, zwiększająca się grubość warstwy niemagnetycznej powoduje wzrost bocznikowania prądu, co także obniża magnetoopór. Jednakże z drugiej strony, zbyt mała grubość warstwy niemagnetycznej, z powodu niedoskonałości układu, może generować mostki magnetyczne i prowadzić do ferromagnetycznego ułożenia wektorów namagnesowania w warstwach Fe. Grubość warstwy Cr (1.2 nm) przyjęta w badanych układach odpowiada maksimum sprzężenia antyferromagnetycznego zarówno w układach epitaksjalnych jak i polikrystalicznych.

Nie mniej istotnym parametrem wymagającym optymalizacji jest grubość warstwy ferromagnetycznej. Największe wartości GMR obserwuje się dla warstw ferromagnetycznych w zakresie grubości od kilku monowarstw do kilku nanometrów [Hari2002]. Optymalna grubość warstwy magnetycznej, dla której obserwuje się maksymalne wartości magnetooporu zależy głównie od rodzaju układu wielowarstwowego, lokalizacji centrów spinowo zależnego rozpraszania, liczby powtórzeń układu wielowarstwowego, a także od grubości przekładki niemagnetycznej, a nawet od grubości warstwy buforowej i przykrywającej. Podobnie jak w przypadku warstwy niemagnetycznej, spadek wartości GMR dla grubych warstw ferromagnetyka można tłumaczyć bocznikowaniem prądu poprzez tę warstwę. Natomiast spadek magnetooporu dla małych grubości warstwy magnetycznej jest związany z rozpraszaniem na zewnętrznych elementach układu (podłoże, bufor, warstwa przykrywająca). W układach, w których dominuje rozpraszanie w warstwie, grubość warstwy magnetycznej musi być większa niż średnia droga swobodna elektronów w warstwie ferromagnetyka. W przypadku dominacji spinowo zależnego rozpraszania na międzywierzchniach, grubość warstwy ferromagnetyka musi być wystarczająca dla uzyskania antyferromagnetycznie sprzężonej struktury układu wielowarstwowego, i wtedy największe wartości efektu uzyskuje się dla układów o cienkich warstwach magnetycznych. Ogólnie można powiedzieć, że optymalna grubość warstwy ferromagnetycznej jest większa dla układu, w którym dominuje spinowo zależne rozpraszanie w warstwie magnetycznej. Jak już wspomniano na optymalną grubość ferromagnetyka wpływa także liczba powtórzeń dwuwarstw, im większa tym mniejsza jest optymalna grubość warstwy magnetycznej [Tymbal2001]. Dla układów o liczbie powtórzeń większych od 10 jest to około 1-3 nm, natomiast dla mniejszych liczb powtórzeń, optymalne grubości warstw magnetycznych mogą osiągać nawet kilka nm. Ponadto, dla układów o małej liczbie powtórzeń wzrasta wpływ zewnętrznych elementów układu, poprzez które może dochodzić do bocznikowania prądu i redukcji efektu GMR. Dla zminimalizowania tego efektu korzystne staje się zwiększenie grubości warstwy ferromagnetycznej.

Grubość warstwy ferromagnetycznej w badanych układach wielowarstwowym Fe/Cr zarówno w próbkach polikrystalicznych jak i epitaksjalnych jest równa 2 nm. Pamiętając, że w układach Fe/Cr dominuje rozpraszanie na międzywierzchniach przyjęta grubość warstwy jest stosunkowo duża, ale daje pewność ciągłości warstwy, gwarantując zachowanie dobrze uporządkowanego układu antyferromagnetycznie sprzężonych warstw. Ponadto, dla zastosowanej liczby powtórzeń dwuwarstw

20 i 8 przyjęta grubość warstwy wydaje się być optymalna. Za tą grubością przemawia także łatwość wykonania pomiarów magnetycznych i mössbauerowskich. Kolejnym argumentem jest też ułatwienie bezpośredniej obserwacji układu wielowarstwowego na wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym.

W układach niewykazujących uporządkowania warstwowego, z którymi możemy mieć do czynienia w warstwowym nanodrutach, materiał magnetyczny umieszczony jest w niemagnetycznej osnowie. W przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego wektory namagnesowania ferromagnetycznego granulatu są dowolnie zorientowane, co skutkuje silnym rozpraszaniem dla obydwóch kanałów przewodnictwa – opór układu jest duży. Po przyłożeniu wysycającego pola magnetycznego, ułożenie wektorów namagnesowania powoduje wyróżnienie jednego z kanałów przewodnictwa o niskim oporze i opór wypadkowy układu maleje podobnie jak w przypadku równoległego ułożenia warstw magnetycznych.

Jak już wielokrotnie wspomniano bardzo ważnym parametrem układu wielowarstwowego jest szorstkość międzywierzchni. Wzrost szorstkości powierzchni rozdziału rozumiana, jako zwiększenie gęstości spinowo zależnych centrów rozpraszania, dla układów, w których dominuje rozpraszanie na międzywierzchni, może powodować wzrost efektu GMR. Jednak bardzo szorstkie powierzchnie rozdziału powodują, że średnia droga swobodna elektronów staje się zbyt mała w porównaniu do periodu układu wielowarstwowego i w konsekwencji rozpraszanie na kolejnych międzywierzchniach traci ciągłość i swój spinowo zależny charakter. Rozważenia wymaga także przypadek skrajnie gładkich międzywierzchni, które mogą powodować odbicia elektronów przewodnictwa, a te zablokowane w warstwie obniżają liczbę elektronów biorących udział w procesie spinowo zależnego rozpraszania.

Od jakości układu wielowarstwowego, w sensie uporządkowania strukturalnego, zależy także uporządkowanie magnetyczne antyrównoległe sprzężonych warstw magnetycznych. Zaburzenia w warstwowości układu mogą powodować powstawanie mostków magnetycznych, które będą lokalnie sprzęgać układ ferromagnetycznie, przyczyniając się do redukcji wielkości efektu GMR.

Powyższe rozważania stanowią motywację dla podjętej tematyki i pokazują jak ważne jest poznanie budowy międzywierzchni i jej kontrolowane modyfikowanie. Rozbieżność wyników, co do wpływu szorstkości powierzchni rozdziału na wielkość efektu GMR może być wyjaśniona w oparciu o jej szczegółową analizę. Jest ona związana z rozróżnieniem szorstkości pochodzącej od pofalowania międzywierzchni wynikającego z dużej gęstości stopni i adatomów od interdyfuzji związanej z przemieszczaniem się pojedynczych atomów do sąsiednich warstw.

4. Własności układów wielowarstwowych Fe/Cr modyfikowanych surfaktantami Bi, In i Pb

Jak już wspomniano na początku pracy, jednym ze sposobów modyfikacji układów wielowarstwowych jest wprowadzenie na etapie preparatyki niewielkiej ilości (poniżej monowarstwy) obcego materiału. Wprowadzone atomy w analizowanym epitaksjalnym układzie wielowarstwowym Fe/Cr będą stanowiły zanieczyszczenie, a więc rodzaj defektu punktowego. Takie defekty występujące w układzie epitaksjalnym i zlokalizowane na międzywierzchni mogą stanowić dodatkowe spinowo zależne centra rozpraszania [Parkin1993], chociaż z drugiej strony przyjmuje się, że defekty punktowe stanowią spinowo niezależne centra rozpraszania [Tsymbal2001]. Obserwowana w takich układach redukcja efektu GMR tłumaczona jest poprzez osłabienie sprzężenia antyferromagnetycznego przy wprowadzeniu monowarstwy obcego materiału w obszarze międzywierzchni. Ponadto, wpływ domieszki na efekt GMR jest zależny od podobieństwa asymetrii spinowo zależnego rozpraszania, rozumianej, jako stosunek oporu, jaki napotykają elektrony o spinie do góry do oporu elektronów o spinie w dół [Baumgart1991]. W przypadku, gdy asymetria rozpraszania spinowego w materiale domieszki jest podobna do asymetrii układu wielowarstwowego wpływ defektu na efekt GMR jest mały, ale negatywny, natomiast w przypadku dużej różnicy obserwuje się gwałtowny spadek magnetooporu. Przy czym intensywność tych zmian wzrasta ze wzrostem ilości wprowadzonej domieszki. Ponadto, w zależności od materiału domieszki wprowadzonej w obszarze międzywierzchni może powstać niemagnetyczna warstwa, która stanowi silne spinowo niezależne centrum rozpraszania redukujące GMR. Chociaż wpływ domieszki na efekt GMR jest uzależniony od wielu czynników można zaobserwować, że wprowadzenie materiałów ferromagnetycznych powoduje wzrost GMR [Parkin1993], natomiast wprowadzenie domieszki niemagnetycznej obniża wartość magnetooporu [Johnson1991].

Omawiane powyżej przypadki dotyczą wprowadzenia obcych atomów w postaci cienkiej warstwy atomowej zlokalizowanej na międzywierzchni. Domieszki wprowadzone do analizowanego układu Fe/Cr – In, Bi i Pb (znajdują się odpowiednio w III, IV i V grupie głównej układu okresowego) stanowią kilkanaście procent zapełnienia monowarstwy. Materiały te są surfaktantami, to znaczy, że charakteryzują się niskim napięciem powierzchniowym, dużą energią dyfuzji powierzchniowej i dużym promieniem atomowym. Duże atomy surfaktanta nie mogą wbudowywać się w strukturę układu i mają tendencję do segregacji do powierzchni warstwy, przez co dzięki niskiej energii powierzchniowej, obniżają całkowitą energię układu. Fakt segregacji do powierzchni powoduje, że atomy surfaktanta nie zaburzają układu wielowarstwowego poprzez swoją obecność, a ich działanie polega na aktywowaniu atomów układu, do którego zostały wprowadzone, do poszukiwania optymalnych, charakteryzujących się najniższą energią, pozycji. In, Bi i Pb wykazują własności diamagnetyczne, a więc ich obecność w układzie mogłaby wpływać na obniżenie efektu GMR, dzięki segregacji ich negatywny wpływ związany z własnościami magnetycznymi jest silnie zredukowany. Peterson [Peterson2003] w swoich badaniach pokazał dwa różne mechanizmy, które mogą posłużyć w wyjaśnieniu działania surfaktantów: osłabienie interdyfuzji i wzrost nukleacji.

Oslabienie interdyfuzji, związane z obniżeniem ruchliwości atomów w kierunku wzrostu warstwy, można łatwo zrozumieć rozważając energie powierzchniowe Fe i Cr oraz surfaktantów. W tabeli 3 zebrano wartości energii powierzchniowych materiałów wchodzących w skład układu wielowarstwowego [Park1995, White1972, Krembel1991, Kumikov1983]. Wynikający z różnicy energii powierzchniowych Fe i MgO wyspowy sposób wzrostu opisano już wcześniej. Podobne relacje można zaobserwować pomiędzy wartościami energii powierzchniowych Fe i Cr i wynikającą z tego tendencją do wzrostu warstwowego, kiedy Cr rośnie na Fe i wyspowego dla wzrostu Fe na Cr. Układ dąży do odsłonięcia powierzchni o niższej energii, faworyzując w ten sposób określony typ wzrostu. Takie odsłanianie powierzchni związane jest między innymi z ruchem atomów w obszarze międzywierzchni w kierunku wzrostu. Efekt ten można zminimalizować wprowadzając w obszarze powierzchni rozdziela surfaktant charakteryzujący się kilkukrotnie niższą wartością energii powierzchniowej. Układ obniży w ten sposób swoją energię bez migracji atomów w kierunku normalnym do powierzchni.

Tabela 3. Wartości energii powierzchniowej materiałów wchodzących w skład układu Fe/Cr [Park1995, White1972, Krembel1991, Kumikov1983].

Materiał	MgO	Fe	Cr	Bi	In	Pb
Energia powierzchniowa [mJ/m ²]	1200	4000	2400	501	560	560

Innym mechanizmem, z którym możemy mieć do czynienia jest, jak podaje Peterson, wzrost nukleacji. Nowe atomy w obszarze międzywierzchni stanowią dodatkowe centra nukleacji, które sprzyjają warstwowemu wypełnianiu powierzchni, redukując szorstkość.

Peterson wskazuje także na inny pozytywny wpływ surfaktantów. Poprawa jakości wielowarstw poprzez wygładzanie w obszarze międzywierzchni wpływa na własności magnetyczne układu redukując tworzenie się mostków magnetycznych, zwiększa udział sprzężenia antyferromagnetycznego, przyczyniając się tym samym do wzrostu efektu GMR.

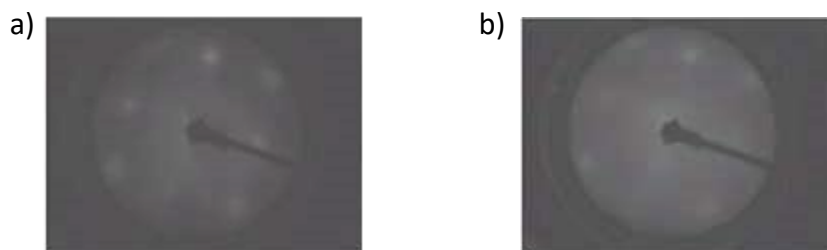
Jeszcze inne podejście do roli surfaktantów w układzie wielowarstwowym zaprezentowali Massies i Grandjean [Massies1993]. Opierając się na pojęciu średniej powierzchniowej drogi swobodnej (SDL) wyróżnili oni dwa rodzaje surfaktantów. Jeden z nich typowy dla pierwiastków z III i IV grupy układu okresowego (np. In, Pb) wydłuża średnią SDL atomów i jest skuteczny w układach homoepitaksjalnych. Drugi rodzaj wpływa na poprawę wzrostu w układach heteroepitaksjalnych poprzez skrócenie średniej powierzchniowej drogi swobodnej i jest związany z atomami V i VI grupy układu okresowego (np. Bi).

Większość prac pokazujących wpływ surfaktantów na uporządkowanie strukturalne i chemiczne układów wielowarstwowych wskazuje na wygładzanie międzywierzchni i związaną z tym poprawę jakości układu wielowarstwowego [Kamiko2002, Kamiko2005, Larson2003]. Są też prace, w których dyfuzji surfaktantów do powierzchni, przypisuje się odpowiedzialność za brak uporządkowania układu [An2006] i zwiększoną szorstkość międzywierzchni lub samej powierzchni wielowarstw [Peterson2003]. Niezależnie od tego czy wpływ surfaktantów na uporządkowanie układu jest pozytywny czy negatywny z pewnością, poprzez segregację do powierzchni, modyfikują one międzywierzchnie, pozostawiając jednocześnie układ wolny od zanieczyszczeń obcymi atomami. Ta cecha surfaktantów sprawiła, że stanowią one dobry sposób kontrolowanego ingerowania w strukturę wielowarstw, umożliwiając prześledzenie wpływu zmian uporządkowania na własności magnetyczne.

Do określenia wpływu struktury i morfologii wielowarstw na własności magnetyczne wykorzystane zostały surfaktanty należące do dwóch rodzajów modyfikatorów wyróżnionych przez Massies i Grandjean, są to Bi, Pb i In. Jak to już wspomniano Bi leżący w V grupie układu okresowego skraca średnią drogę swobodną atomów, natomiast In i Pb leżące odpowiednio w III i IV grupie układu okresowego wydłużają średnią drogę. Skuteczność działania tych surfaktantów, zdaniem autorów, uzależniona jest od tego czy rozważany układ jest homoepitaksjalny czy też heteroepitaksjalny. Modyfikowany układ Fe/Cr jest układem heteroepitaksjalnym, ale ze względu na duże podobieństwo parametrów sieciowych, a także promieni atomowych Fe i Cr, może posiadać pewne cechy układu homoepitaksjalnego. Surfaktanty wprowadzane były na dwóch międzywierzchniach, przed pierwszą i przed drugą dwuwarstwą. Jednorazowo naporowywane atomy domieszki stanowią około 15% wypełnienia jednej warstwy atomowej, co w jednostkach grubości odpowiada 0.06 nm. Prześledzono wpływ surfaktantów w układach rosnących bezpośrednio na podłożu MgO, jak i na 20 nm buforowej warstwie Cr.

Jak wykazano wcześniej (rys. 3) układy wielowarstwowe rosnące bezpośrednio na podłożu MgO zachowują epitaksjalny charakter wzrostu. Wprowadzenie do układów surfaktantów wpływa niekorzystnie na uporządkowanie strukturalne układu. Na rysunku 23 przedstawiono obrazy dyfrakcyjne LEED zarejestrowane dla wielowarstw i przykrywającej warstwy chromu dla próbki modyfikowanej Bi. Jakość obrazu uległa znacznemu pogorszeniu w stosunku do obrazów prezentowanych na rysunku 3 dla próbek niemodyfikowanych. Przede wszystkim w istotnym stopniu zwiększył się poziom tła, przez co plamki są mniej intensywne. Świadczy to o wzroście liczby defektów

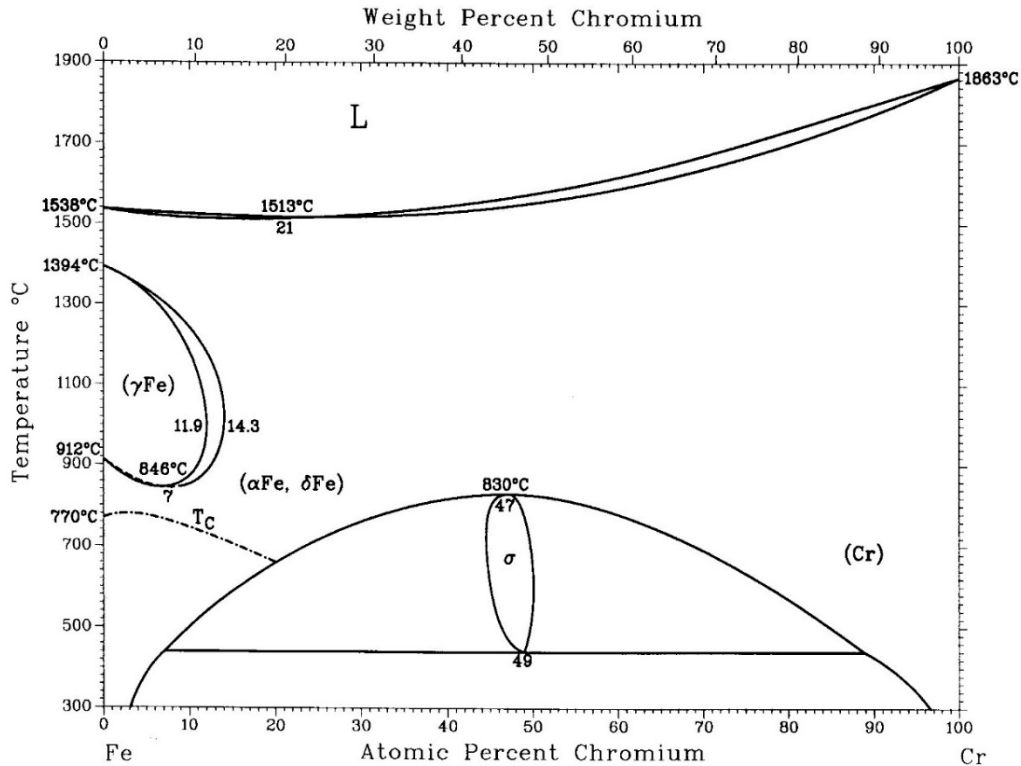
punktowych na analizowanych powierzchniach. Nie zaobserwowano natomiast istotnego poszerzenia plamek, co wskazuje na zbliżone rozmiary atomowo gładkich powierzchni i podobnej liczbie stopni. Znacznie bardziej destruktywny wpływ na epitaksjalne uporządkowanie układu odnotowano dla próbek modyfikowanych In i Pb, w których obraz dyfrakcyjny ulegał wygaszeniu, niemniej jednak przy zmianie energii można było zaobserwować ślady plamek dyfrakcyjnych.



Rys. 23. Obrazy dyfrakcyjne LEED zarejestrowane przy energii 180 eV na wielowarstwach – a) i na warstwie przykrywającej Cr – b) próbki modyfikowanej Bi.

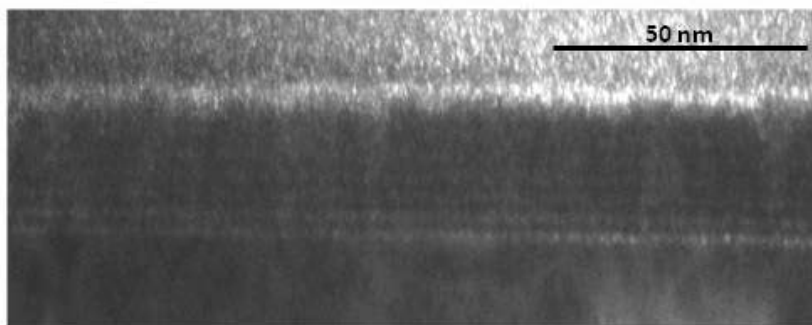
Znaczne wygaszenie epitaksjalnego uporządkowania w układach Fe/Cr poprzez surfaktanty In i Pb, (które wydłużają średnią drogę swobodną atomów i porządkują układy homoepitaksjalne) w zestawieniu z niewielkim negatywnym wpływem na epitaksjalny wzrost, układów modyfikowanych Bi (które skracają średnią drogę swobodną atomów i są korzystne w układach heteroepitaksjalnych) świadczy wyraźnie o odmiennym wpływie tych dwóch wyróżnionych grup surfaktantów, wskazując jednocześnie, że zachowanie układu Fe/Cr jest bliższe układom heteroepitaksjalnym. Tak, więc pomimo pseudomorficznego wzrostu tych materiałów, przebiegającego przy skrajnie zredukowanych naprężeniach i z silną wzajemną adhezją wynikającą z wiązań kowalencyjnych elektronów podpowłok d-d, a także ciągłości struktury związanej ze wspomnianą wcześniej zgodnością gęstości stanów elektronowych odpowiednio dla spinów do góry i na dół [Johnson2007] nie zaobserwowano poprawy uporządkowania strukturalnego pod wpływem surfaktantów działających korzystnie na układy homoepitaksjalne.

W powyższych rozważaniach warto wspomnieć jeszcze o nierozważanym dotąd aspekcie wzajemnej rozpuszczalności Fe i Cr wynikającej z układu równowagi fazowej (rys. 24, [Massalski1990]). Z wykresu równowagi fazowej można odczytać wyraźnie ograniczony do około 3% zakres mieszania się Fe i Cr. Chociaż podczas wzrostu mamy do czynienia z nierównowagowymi warunkami, w których pary osadzanego materiału są przesycone nad powierzchnią podłoża, niemniej jednak taki wykres równowagi fazowej wskazuje bardziej na tendencję do segregacji niż wzajemnego mieszania się atomów Fe i Cr. Nie w pełni zgodna z powyższym diagramem fazowym tendencja do segregacji atomów Fe i Cr została wykazana w pracy teoretycznej [Klaver2006, Soulaïrol2010] w wyższych zakresach koncentracji (powyżej 10%). W pracy tej wskazano także na hamujące proces segregacji, magnetyczne frustracje związane z antyferromagnetyzmem Cr. Jednakże antyferromagnetyczne uporządkowanie w cienkich warstwach Cr zanika dla grubości poniżej 6 nm (długość fali gęstości spinowej) i przekładka staje się paramagnetyczna [Meersschaut1995, Zabel1998, Zabel1999, Fullerton1996], co w przypadku omawianych układów, wskazywałoby na brak czynnika blokującego proces segregacji. Tendencję do wzajemnej segregacji atomów Fe i Cr potwierdzają także obliczenia energii swobodnej [Polak2000] przeprowadzone dla atomów Cr osadzanych na powierzchni Fe(100), które przy pokryciach większych niż dwie warstwy atomowe wskazują na tworzenie się rozmytej międzywierzchni w zakresie 1-2 warstw atomowych z pojawiającą się w kolejnych warstwach wyraźną segregacją atomów chromu. W przypadku tendencji atomów do wzajemnej segregacji, wydłużenie średniej drogi swobodnej atomów mogłoby sprzyjać porządkowaniu się układu, co pozostaje w sprzeczności z prezentowanymi wynikami opisującymi wpływ In i Pb.



Rys. 24. Wykres równowagi fazowej układu Fe-Cr [Massalski1990].

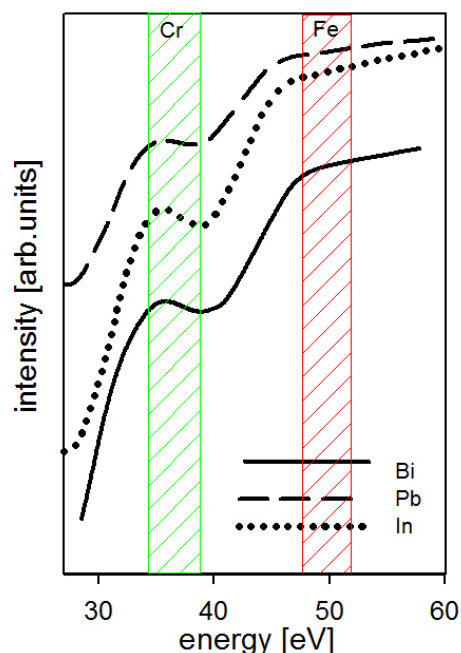
Negatywny wpływ na epitaksjalne uporządkowanie układu nie przesądza jeszcze o morfologii wielowarstw, jak można się było przekonać przy analizie negatywnego wpływu warstwy buforowej na epitaksjalne uporządkowanie układu, a jednocześnie korzystnego wpływu na jego morfologię. W sposób bezpośredni, morfologię układu możemy obserwować na zdjęciach STEM wykonanych na przekroju poprzecznym wielowarstw (Fe/Cr) \times 6 modyfikowanych Bi (rys.25). Pomimo słabego kontrastu obrazu, związanego z podobieństwem liczby Z atomów Fe i Cr, można dostrzec warstwowe uporządkowanie układu z wyraźnie zarysowanymi powierzchniami rozdziału i ciągłymi warstwami.



Rys. 25. Obraz przekroju poprzecznego układu wielowarstwowego (Fe/Cr) \times 6 modyfikowanego Bi obserwowany z wykorzystaniem transmisyjnego, wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego w trybie skaningowym HAAD-STEM.

Ciągłość warstw Cr w próbkach (Fe/Cr) \times 6 modyfikowanych surfaktantami Bi, In i Pb analizowana była na podstawie widm Auger zmierzonych na ostatniej warstwie Cr układu wielowarstwowego (rys. 26). Brak pików charakterystycznych dla Fe potwierdza ciągłość warstwy Cr o grubości 1.2 nm. Ciągłość warstwy Fe analizowana była wybiórczo, aby skrócić czas depozycji układu

na kontaminację związaną z adsorpcją gazów resztkowych. Przeprowadzone badania potwierdzają ciągłość warstwy magnetycznej. Powyższa analiza wskazuje, że surfaktanty nie powodują utraty warstwowej struktury układu, niezależnie od przynależności do grup wyróżnionych przez Massies i Grandjean. Zarówno warstwy Cr jak i Fe są ciągłe, co jest szczególnie ważne w przypadku niemagnetycznej przekładki gdyż zapobiega tworzeniu się mostków pomiędzy warstwami Fe, które skutkuje ferromagnetycznym sprzężeniem układu.

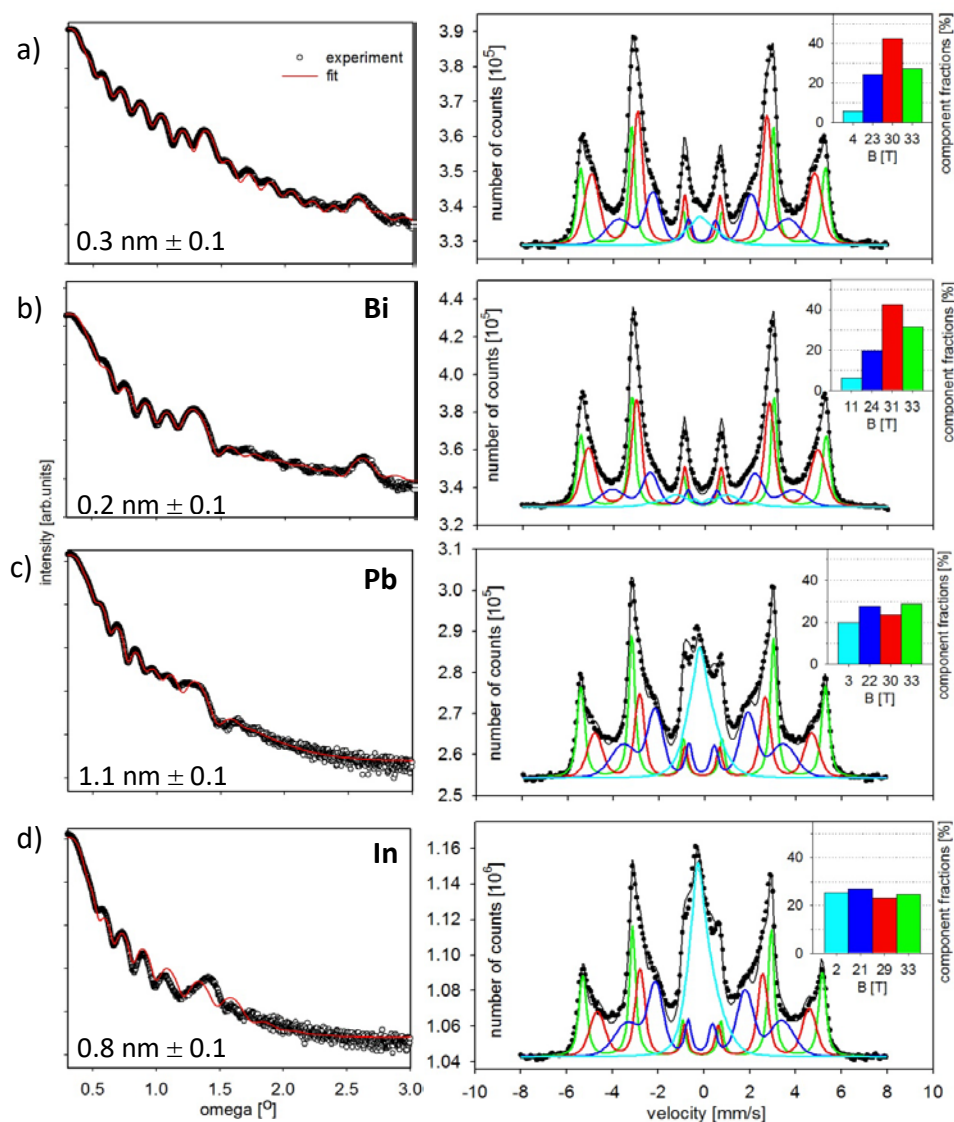


Rys. 26. Widma elektronów Auger zarejestrowane na wielowarstwach $(\text{Fe/Cr})_{\times 6}$ modyfikowanych Bi (linia ciągła), Pb (linia przerywana) i In (linia kropkowana). Na rysunku zaznaczono pozycje pików charakterystycznych dla Cr (39 eV) i Fe (50 eV).

Morfologię układów wielowarstwowych nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO modyfikowanych surfaktantami oceniano także na podstawie pomiarów reflektometrii promieniowania X i analizy widm mössbauerowskich. Na rysunku 27 przedstawiono obrazy XRR zmierzone dla wielowarstw niezawierających surfaktanta (rys. 27a, powtórzenie rys. 7) oraz modyfikowanych Bi (rys. 27b), Pb (rys. 27c) i In (rys. 27d) wraz z wynikami dopasowania średniej szorstkości dla warstw Fe i Cr, a także odpowiadające im widma mössbauerowskie. Wszystkie krzywe XRR mają ten sam kąt krytyczny, wskazujący na zbliżoną gęstość analizowanych wielowarstw, która jak wynika z dopasowania, w granicy błędu jest zgodna z gęstościami litego materiału. Na każdej krzywej XRR pojawiają się wyraźne piki Bragga przy kącie około $1.38^\circ - 1.4^\circ$ potwierdzające periodyczność układu z okresem 3.3 nm – 3.2 nm. Pojawienie się tych pików świadczy o warstwowym uporządkowaniu wszystkich próbek. W próbce niedomieszkowanej i w próbce modyfikowanej Bi pojawiają się także piki Bragga drugiego rzędu, których obecność, jak to już pisano wcześniej, dowodzi minimalnych odchyień w grubości dwuwarstw, co oznacza wysoką powtarzalność układu. O wysokim uporządkowaniu tych dwóch próbek świadczą też, rejestrowane w szerokim zakresie kątowym, oscylacje Kiessig'a. Już bez analizy numerycznej można dostrzec, że intensywność pików Bragga w próbce z Bi jest większa niż w próbce niemodyfikowanej, co wskazuje na lepsze uporządkowanie układu i znajduje odzwierciedlenie w nieznacznie mniejszej wartości szorstkości. Potwierdzeniem zaobserwowanego porządkowania się układu z Bi jest analiza porównawcza widm mössbauerowskich, przedstawiona w tabeli 4. Większy udział składowej litego Fe i mniejsze pofalowanie powierzchni, w porównaniu do parametrów próbki bez surfaktanta, wskazują na gładzsze międzywierzchnie w próbce

modyfikowanej Bi. Nieco większy udział atomów Cr, które wniknęły do warstwy Fe jest bardziej eksponowany w związku z gładką powierzchnią rozdziału. O wygładzeniu międzywierzchni świadczy także większa wartość średniego pola nadształtowego zarejestrowana dla próbki modyfikowanej Bi (tabela 4). Można, więc wyciągnąć wniosek, że zastosowanie surfaktanta Bi wpłynęło na wygładzenie międzywierzchni i poprawę uporządkowania wielowarstw.






Jak już wspomniano powyżej wszystkie próbki modyfikowane surfaktantami zachowują warstwowe uporządkowanie, potwierdzone obecnością pików Bragga. Niemniej fakt, że w próbkach modyfikowanych Pb i In zarejestrowano tylko piki Bragga pierwszego rzędu świadczy o znacznie mniejszym stopniu uporządkowania układu niż w próbkach analizowanych powyżej. Potwierdza to także wygaszanie oscylacji Kiessig'a dla wyższych kątów. Amplituda pików Bragga, a także prążków Kiessig'a jest wyraźnie wyższa w układzie modyfikowanym In. Znajduje to wyraz w dopasowanych wartościach szorstkości, znacznie większych dla próbki modyfikowanej Pb (rys.27c, 27d). Dopasowana średnia wartość szorstkości w tej próbce jest bardzo bliska grubości warstwy Cr, niemniej jednak, jak wspomniano powyżej, układ wyraźnie wykazuje periodyczność potwierdzoną pikami Bragga, oznaczającą warstwowe uporządkowanie.



Rys. 27. Krzywe reflektometrii promieniowania X oraz widma mössbauerowskie zmierzone na wielowarstwach $(\text{Fe/Cr})_{\times 6}$ bez surfaktanta – a) oraz modyfikowane Bi – b), Pb – c) i In – d). Na rysunkach XRR podano dopasowane średnie wartości szorstkości warstw Fe i Cr.

Zaobserwowany wzrost uporządkowania w próbce modyfikowanej In w stosunku do próbki domieszkowanej Pb nie znajduje wprost odzwierciedlenia w badaniach mössbauerowskich. Odczytane bez analizy numerycznej widmo CEMS zmierzone dla próbki modyfikowanej Pb wydaje się wskazywać na dużo większe uporządkowanie międzywierzchni. Taką obserwację potwierdza wyższa wartość średniego magnetycznego pola nadsubtelnego uzyskana z dopasowania (tabela 4). Szczegółowa analiza porównawcza tych dwóch widm wskazuje na nieco większą szorstkość międzywierzchni w próbce modyfikowanej Pb, związanej z pofalowaniem powierzchni rozdziału. Jest to cecha, która znacznie wyraźniej została wyeksponowana w pomiarach XRR i zaważyła na dopasowanej mniejszej wartości szorstkości międzywierzchni dla próbki modyfikowanej In. Wyniki analizy szorstkości międzywierzchni związanej z pofalowaniem powierzchni rozdziału uzyskane z pomiarów CEMS są zgodne z wynikami XRR. Jednak widma CEMS zmierzone dla próbki modyfikowanej Pb wskazują na znacząco większy udział składowej litego Fe i mniejszy udział składowej niskopolowej związanej z atomami Fe, które wniknęły do Cr. Oznacza to, że wielowarstwy domieszkowane ołowiem mają większe obszary Fe wolne od atomów Cr, a co z tym związane – węższe międzywierzchnie uwzględniając interdyfuzję, a więc gładkie powierzchnie rozdziału. Zaobserwowane rozbieżności pomiędzy pomiarami XRR i badaniami CEMS można wyjaśnić bardzo dużą czułością pomiarów mössbauerowskich w rejestracji efektów wywoływanych przez pojedyncze atomy Fe lub Cr, które wniknęły do warstw sąsiada i jednocześnie słabą czułością pomiarów XRR na takie defekty punktowe w przypadku materiałów o zbliżonej gęstości i bardzo podobnym parametrze sieciowym pierwiastków krystalizujących w tej samej strukturze.

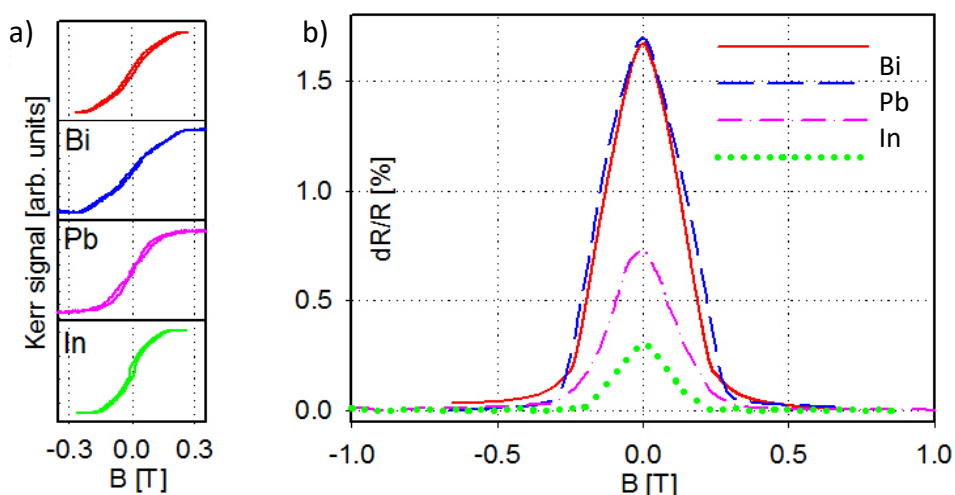
Tabela 4. Interpretacja widm mössbauerowskich zmierzonych dla wielowarstw (Fe/Cr) \times 6 naniesionych bezpośrednio na podłożu MgO i modyfikowanych surfaktantami Bi, In i Pb.

Relacje udziałów składowych	Interpretacja	bez surf.	Bi	Pb	In
		udziały [%]			
33 T 	atomy Fe o konfiguracji litego materiału	27	31	29	25
30 T = 23 T 	pofalowanie międzywierzchni, stopnie	24	20	24	23
30 T > 23 T 	atomy Cr, które wdyfundowały do Fe	19	23	-	-
30 T < 23 T 	adatomy Fe	-	-	4	4
5 T 	atomy Fe, które wdyfundowały do Cr	6	6	20	25
$\langle B_{hf} \rangle$ [T]		28.0	29.4	23.2	20.8

Podsumowując przedstawioną powyżej analizę struktury i morfologii układów wielowarstwowych nanoszonych bezpośrednio na podłożach MgO, modyfikowanych surfaktantami Bi Pb i In można stwierdzić, że zaobserwowano dwojake działanie surfaktantów zgodne z podziałem zaproponowanym przez Massies i Grandjean. Bi jako surfaktant, którego działanie jest korzystne w układach heteroepitaksjalnych okazał się modyfikatorem, który co prawda pogarszał epitaksjalne uporządkowanie układu, poprzez zwiększenie ilości defektów punktowych na obserwowanych powierzchniach, ale nie powodował znaczących zmian w wielkości atomowo gładkich tarasów, a co za tym idzie gęstości stopni. Wspomniany surfaktant wpływał natomiast korzystnie na morfologię układu powodując wzrost warstwowego uporządkowania i wygładzanie międzywierzchni. W przeciwieństwie do tego surfaktanty In i Pb okazały się mieć destruktywny wpływ zarówno na epitaksjalne uporządkowanie układów wielowarstwowych jak i na gładkość międzywierzchni. Ponadto należy podkreślić, że obserwowany wzrost szorstkości układów związany był głównie z interdyfuzją, przy zachowaniu podobnego pofalowania powierzchni. Niemniej jednak układy modyfikowane surfaktantami zachowały ciągłość warstw i nominalną periodyczność. Oczekiwany korzystny wpływ tych surfaktantów, przewidziany przez Massies i Grandjean dla układów homoepitaksjalnych, w

związku z wydłużaniem średniej drogi swobodnej atomów, nie został zaobserwowany, chociaż był spodziewany także na podstawie odczytanej z wykresu równowagi fazowej, tendencji atomów Fe i Cr do wzajemnej segregacji.

Modyfikacja struktury i morfologii układów wielowarstwowych (Fe/Cr)_{x6} jest punktem wyjścia do analizy ich własności magnetycznych i magnetotransportowych. Na rysunku 28 przedstawiono krzywe namagnesowania i odpowiadające im krzywe magnetooporu zmierzone dla wielowarstw modyfikowanych Bi, Pb i In. Wszystkie próbki, za wyjątkiem wielowarstwy modyfikowanej In, wykazują zerową remanencję świadczącą o antyferromagnetycznym sprzężeniu układu. Udział sprzężenia antyferromagnetycznego w próbce modyfikowanej In jest na poziomie 82%. Oznacza to, że In, w przeciwieństwie do Bi i Pb, dla których nie odnotowano żadnego wpływu na magnetyczne ułożenie warstw Fe, spowodował częściową utratę antyrównoległego uporządkowania wielowarstw. Na rysunku 28b przedstawiono krzywe magnetooporowe zmierzone dla wielowarstw modyfikowanych surfaktantami. Próbka niezawierająca surfaktantów oraz próbka modyfikowana Bi charakteryzowane są przez podobne krzywe ze zbliżonymi wartościami magnetooporu. W próbce modyfikowanej Pb magnetoopór jest ponad dwukrotnie mniejszy, chociaż próbka jest całkowicie sprzężona antyferromagnetycznie. Dalszy, także ponad dwukrotny spadek tej wartości w stosunku do MR próbki modyfikowanej Pb, zaobserwowano dla próbki domieszkowanej In.



Rys. 28. Krzywe namagnesowania – a) wraz z odpowiadającymi im krzywymi magnetooporowymi – b) zmierzone dla układów wielowarstwowych (Fe/Cr)_{x6} nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO, modyfikowane surfaktantami Bi, Pb i In.

Spadek magnetooporu niezwiązany z utratą sprzężenia antyferromagnetycznego można wyjaśnić opierając się na opisanych powyżej zmianach w morfologii układów wielowarstwowych modyfikowanych surfaktantami. Tutaj także można zaobserwować dwojaki charakter surfaktantów zgodny z podziałem zaproponowanym przez Massies i Grandjean, jak i zbieżny ze zmianami zaobserwowanymi w strukturze i morfologii wielowarstw. Wprowadzenie do układu wielowarstwowego Bi pogarszało epitaksjalne uporządkowanie układu, ale powodowało wyraźnie poprawę jego periodyczności i wygładzenie międzywierzchni, układ wykazywał antyferromagnetyczne sprzężenie i nieznacznie większą wartość magnetooporu. Obecność Pb i In niszczyła epitaksjalne uporządkowanie układu i zwiększała szorstkość międzywierzchni nie powodując utraty warstwowej struktury układu, co wpływało na spadek wielkości magnetooporu, tym większy im bardziej szorstkie były powierzchnie rozdziela. Duża szorstkość międzywierzchni w próbce modyfikowanej In, związana głównie z pojedynczymi atomami Fe, które wniknęły do warstwy Cr, mogła powodować lokalne zmiany grubości niemagnetycznej przekładki, skutkując miejscowymi zmianami sprzężenia, co dodatkowo miało także wpływ na osłabienie wartości magnetooporu.

Z powyższej analizy można wyciągnąć wniosek, że w układach wielowarstwowych nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO, zwiększenie szorstkości międzywierzchni związane głównie z

interdyfuzją przy zachowaniu podobnego pofalowania powierzchni rozdziału, powoduje spadek wartości magnetooporu, obserwowany nawet dla układów, które nie utraciły antyferromagnetycznego sprzężenia. Dla dużych szorstkości powierzchni rozdziału wartość efektu MR była dodatkowo osłabiana częściową utratą sprzężenia antyferromagnetycznego. Nieznaczny wzrost magnetooporu dla próbki modyfikowanej Bi, dla której zaobserwowano wygładzenie międzywierzchni, stanowi dodatkowe potwierdzenie dla tego wniosku.






Wpływ surfaktantów analizowano także w układach wielowarstwowych (Fe/Cr)_{x6} nanoszonych na warstwę buforową. Jak to już napisano przy okazji porównywania struktury i morfologii wielowarstw rosnących bezpośrednio na podłożu MgO z wielowarstwami naparowywanymi na warstwie buforowej, ze względu na znaczną grubość, epitaksjalny charakter układu Cr(Fe/Cr)_{x6} ulegał wyraźnie osłabieniu, chociaż obrazy dyfrakcyjne można było także zobaczyć na wielowarstwach. Wprowadzenie do układów surfaktantów powodowało jeszcze silniejsze wygaszanie plamek, co świadczyłoby o dalszym wzroście liczby defektów. Należy jednak podkreślić, że układ nie tracił zupełnie swojego epitaksjalnego charakteru, gdyż można było zaobserwować ślady obecności plamek na wielowarstwach, zmieniając wartość energii.

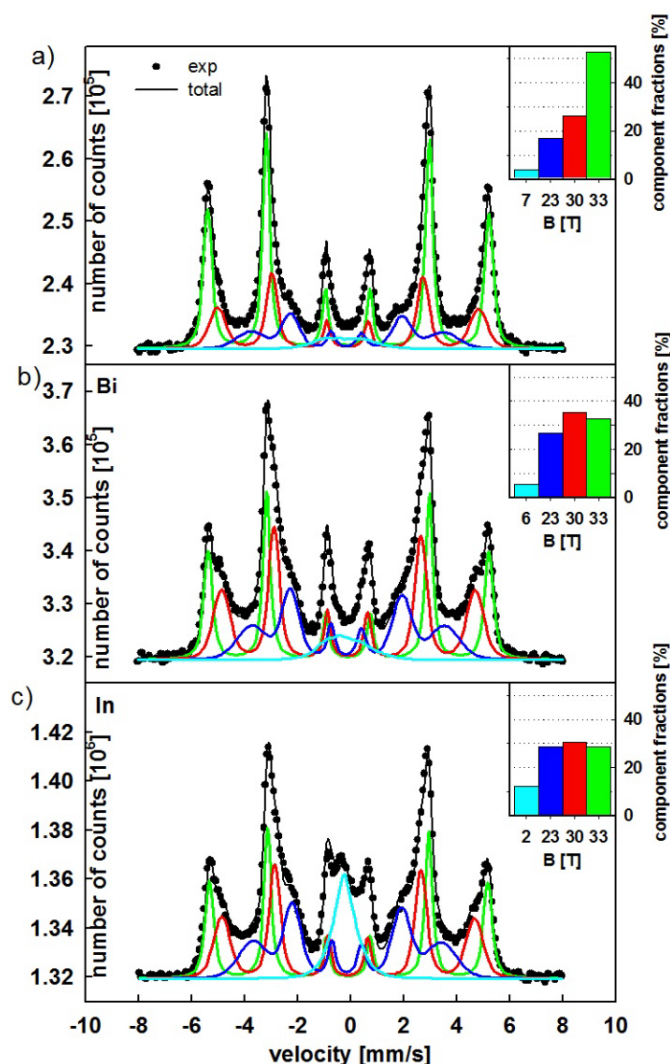
Ciągłość warstw Fe/Cr nanoszonych na buforze chromowym została potwierdzona, podobnie jak dla wielowarstw rosnących bezpośrednio na podłożu MgO (rys. 26), na podstawie analizy widm Auger zmierzonych w zakresach niskich energii (20 eV – 60 eV). Jakościowo przebieg widm jest taki sam, dlatego nie zostały one przedstawione.

Morfologia układów wielowarstwowych nanoszonych na warstwie buforowej analizowana była tylko na podstawie widm mössbauerowskich, gdyż jak już pokazano na rysunku 12c, w pomiarach XRR zaobserwowano wygaszanie oscylacji dla wszystkich wielowarstw nanoszonych na warstwę buforową spowodowane niekoherentną superpozycją promieniowania odbitego od warstwy buforowej i od wielowarstw. Pomimo słabej amplitudy prążków Kiessig'a, wszystkie próbki posiadały pik Bragga wskazujący na nominalną periodyczność układu wielowarstwowego.

Na rysunku 29 przedstawiono widma mössbauerowskie wielowarstw (Fe/Cr)_{x6}, rosnących na warstwie buforowej Cr, modyfikowanych Bi i In [Kąc2013]. Wprowadzenie surfaktantów powoduje wyraźny wzrost szorstkości międzywierzchni objawiający się obniżaniem udziału składowej litego Fe, wzrostem udziału składowej związanej z pofalowaniem powierzchni rozdziału, a także wzrostem składowej związanej z atomami Fe, które wniknęły do Cr (tabela 5). Bezpośrednim potwierdzeniem rosnącej szorstkości międzywierzchni jest też zmniejszająca się, po wprowadzeniu surfaktantów, średnia wartość magnetycznego pola nadsubtelnego. W pewnej sprzeczności z powyższym wnioskiem pozostaje zachowanie składowej związanej z atomami Cr, które wniknęły do Fe, gdyż ich udział dla próbki modyfikowanej In gwałtownie spada. Można to jednak przypisać znacznemu poszerzeniu obszaru międzywierzchni, które mogło spowodować „wchłonięcie” tych atomów. Tak, więc poprzez zastosowanie różnych surfaktantów uzyskano wielowarstwy różniące się tylko szorstkością powierzchni rozdziału, co jest bardzo przydatne dla zobrazowania wpływu szorstkości na własności magnetotransportowe układu.

Tabela 5. Interpretacja widm mössbauerowskich zmierzonych dla wielowarstw (Fe/Cr)_{x6} naniesionych bezpośrednio na warstwie buforowej Cr i modyfikowanych surfaktantami Bi i In.

Relacje udziałów składowych	Interpretacja	bez surf.	Bi	In
		udziały [%]		
33 T 	atomy Fe o konfiguracji litego materiału	53	33	29
30 T = 23 T 	pofalowanie międzywierzchni, stopnie	17	27	29
30 T > 23 T 	atomy Cr, które wdyfundowały do Fe	7	8	1
30 T < 23 T 	adatomy Fe	-	-	-
5 T 	atomy Fe, które wdyfundowały do Cr	4	6	12
$\langle B_{hf} \rangle$ [T]		29.5	27.5	24.9



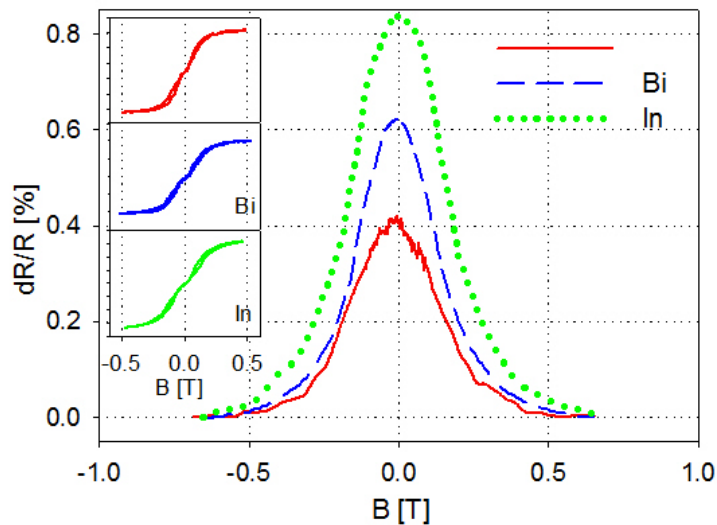
Rys. 29. Widma mössbauerowskie zmierzone na wielowarstwach $(Fe/Cr)_x6$ nanoszonych na warstwie buforowej Cr bez surfaktanta – a) oraz modyfikowane Bi – b), In – c) [Kac2013].

Charakteryzujące się różnym stopniem rozmycia powierzchni rozdziału, układy wielowarstwowe przebadano magnetycznie. Na rysunku 30 przedstawiono krzywe namagnesowania i odpowiadające im krzywe magnetooporu dla próbki nie domieszkowanej i dla próbek modyfikowanych Bi i In, nanoszonych na warstwie buforowej Cr. Wszystkie krzywe namagnesowania wykazują zerową remanencję świadczącą o zachowaniu antyferromagnetycznego sprzężenia wielowarstw. Antyrównoległe ułożenie wektorów namagnesowania w warstwach Fe obserwuje się także w próbce domieszkowanej In, dla której w układach nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO odnotowano kilkunastoprocentowy udział sprzężenia ferromagnetycznego. Wartość magnetooporu zmierzona dla próbki bez surfaktantów jest równa 0.4%. Wprowadzenie do wielowarstw In i Bi skutkuje dużymi zmianami efektu GMR. W próbce modyfikowanej Bi efekt wzrósł o około 1/3, podczas gdy po zastosowaniu In odnotowano ponad dwukrotny wzrost efektu w stosunku do wartości GMR dla próbki bez surfaktantów.

Podsumowując, układy wielowarstwowe $(Fe/Cr)_x6$ nanoszone na warstwie buforowej Cr modyfikowane surfaktantami w znacznym stopniu traciły epitaksjalny charakter. Pomimo zwiększonej szorstkości międzywierzchni zachowały periodyczność poświadczoną obecnością piku Bragga, a także ciągłość warstw, potwierdzoną widmami AES. Odnotowany wzrost szorstkości związany jest ze zwiększonym pofalowaniem międzywierzchni jak i w mniejszym stopniu z interdyfuzją. Wzrost

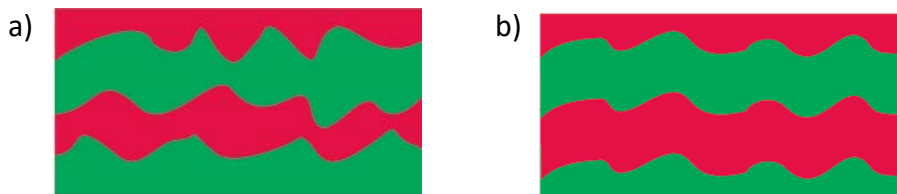
szorstkości układów modyfikowanych surfaktantami nie wpłynęła na antyrównoległe ułożenie warstw Fe, które wykazały 100% udział sprzężenia antyferromagnetycznego. Zestawienie wyników dotyczących morfologii wielowarstw z wynikami pomiarów magnetotransportowych wskazuje na wyraźną korelację tych dwóch wielkości. Zaobserwowano, że wzrost szorstkości międzywierzchni w zakresie zachowania ciągłości warstw i antyferromagnetycznego sprzężenia układu, jest ściśle związany ze wzrostem wartości efektu GMR.

Wzrost szorstkości międzywierzchni zwykle wiąże się z utratą sprzężenia antyferromagnetycznego, tak jak to miało miejsce na przykład podczas wygrzewania układów wielowarstwowych [Kubik2002], w których zaobserwowano wzrost szorstkości potwierdzony zmniejszaniem się udziału składowej litego Fe. Utrata sprzężenia antyferromagnetycznego spowodowana wzrostem szorstkości międzywierzchni będzie też opisywana w dalszej części pracy dla wielowarstw modyfikowanych jonami.



Rys. 30. Krzywe magnetooporowe wraz z odpowiadającymi im krzywymi namagnesowania (wstawka) zmierzone dla układów wielowarstwowych $(Fe/Cr)_x6$ nanoszonych na warstwie buforowej Cr, modyfikowane surfaktantami Bi i In [Kac2013].

W opisywanych układach modyfikowanych surfaktantami, zmiany szorstkości nie są duże, wielowarstwy są ciągłe, a udział składowej litego Fe pozostaje ciągle na znaczącym poziomie w przeciwieństwie do próbek wygrzewanych [Kubik2002]. Brak wpływu szorstkości na antyferromagnetyczne sprzężenie układu można wyjaśnić obecnością pionowej korelacji szorstkości, zilustrowanej na rysunku 31. W takim przypadku grubość warstw nie ulega zmianie (rys. 31b) i układ może zachować antyrównoległe ułożenie wektorów namagnesowania. Opisana korelacja szorstkości dotyczy rozmycia międzywierzchni wynikającego z pofalowania powierzchni rozdziału, natomiast nie uwzględnia zaobserwowanej w powyższych układach interdyfuzji, która wobec powyższego jest na tyle ograniczona, że nie generuje mostków magnetycznych, nie powodując tym samym redukcji antyferromagnetycznego sprzężenia warstw.



Rys. 31. Schematyczne przedstawienie szorstkości międzywierzchni nieskorelowanej, przy której dochodzi do zmiany grubości warstw – a) oraz pionowo skorelowanej, dla której grubość warstw nie ulega zmianie – b).

W analizie antyferromagnetycznego sprzężenia wielowarstw przedyskutowany zostanie jeszcze jeden aspekt związany z obecnością warstwy buforowej. W przeprowadzonych wstępnych badaniach dotyczących optymalizacji ilości powtórzeń surfaktanta zaobserwowano, że układy nanoszone bezpośrednio na podłoże MgO znacznie częściej, w stosunku do wielowarstw nanoszonych na buforze chromowym, traciły antyferromagnetyczne sprzężenie warstw żelaza. Może to wskazywać na stabilizujące działanie warstwy buforowej, która wpływa na zachowanie antyrównoległego ułożenia wektorów namagnesowania warstw Fe. Za taką interpretacją przemawia także magnetyczny charakter chromu, który w zależności od stopnia czystości, stanu fizycznego (proszek, stop, monokryształ), grubości warstwy (powyżej 6 nm) może występować w postaci warstwowego antyferromagnetyka, w którym rozchodzą się współmierne lub niewspółmierne, podłużne lub poprzeczne fale gęstości spinowej [Zabel1999, Soulaïrol2010, Klaver2006]. Wobec powyższego, oprócz wspomnianej pionowej korelacji międzywierzchni, nie bez znaczenia dla obserwowanej niezmienności sprzężenia antyferromagnetycznego może mieć, stabilizujący magnetyczne uporządkowanie warstw, wpływ bufora chromowego. Biorąc pod uwagę, że modyfikacja międzywierzchni nie zmienia antyferromagnetycznego sprzężenia układu, obserwowany wzrost efektu GMR można przypisać jedynie wzrostowi szorstkości powierzchni rozdziału, który spowodował wzrost gęstości spinowo zależnych centrów rozpraszania.

Podsumowując wpływ surfaktantów na własności magnetyczne i strukturalne układów wielowarstwowych Fe/Cr można po raz kolejny rozróżnić odmienne zachowanie modyfikatorów należących do dwóch grup wyróżnionych przez Massies and Grandjean [Massies1993], a także ich różne działanie w wielowarstwach nanoszonych bezpośrednio na podłoże MgO(100) i na warstwie buforowej Cr. W obu układach zaobserwowano negatywny wpływ surfaktantów na epitaksjalne uporządkowanie wielowarstw. Każda z omawianych wielowarstw zachowała jednak ciągłość warstw i nominalną periodyczność potwierdzoną obecnością piku Bragga. W analizowanych próbkach jedynie Bi zastosowany w układach wielowarstwowych nanoszonych bezpośrednio na MgO okazał się korzystnie wpływać na morfologię wielowarstw poprzez poprawę periodyczności układu (wzrost amplitudy piku Bragga), a także wygładzenie międzywierzchni. Pozostałe surfaktanty zarówno w układach nanoszonych bezpośrednio na MgO jak i na warstwie buforowej Cr powodowały osłabienie periodyczności układów i wzrost szorstkości międzywierzchni. Ponadto destruktywny wpływ wspomnianych surfaktantów był znacznie silniejszy w układach nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO(1000) niż na warstwie buforowej. Bezpośrednim skutkiem tego faktu mogła być częściowa utrata sprzężenia antyferromagnetycznego w próbce modyfikowanej In, dla której zaobserwowano największe rozmycie powierzchni rozdziału. Pozostałe próbki, zarówno nanoszone bezpośrednio na podłożu MgO jak i na warstwie buforowej zachowały antyferromagnetyczne sprzężenie warstw żelaza, które jak wynika z przeprowadzonej analizy, było dodatkowo stabilizowane poprzez warstwę buforową. Wygładzenie międzywierzchni zaobserwowane w próbce modyfikowanej Bi w układach nanoszonych bezpośrednio na MgO powodowało nieznaczny wzrost efektu GMR w stosunku do próbki niemodyfikowanej, natomiast w pozostałych próbkach zaobserwowano spadek wartości magnetooporu tym większy im większa była szorstkość międzywierzchni. Zgoła odmienne wyniki uzyskano dla próbek nanoszonych na warstwie buforowej, dla których wzrost szorstkości międzywierzchni powodował wzrost wartości magnetooporu. Powyższe obserwacje zostały przedstawione w sposób jakościowy w formie tabeli (tabela 6). W tabeli zamieszczono także informacje dotyczące dominującej w układzie szorstkości międzywierzchni związanej z pofalowaniem lub interdyfuzją.

Tabela 6. Zestawienie wpływu surfaktantów Bi, Pb i In na parametry układu wielowarstwowego dla próbek nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO jak i na warstwie buforowej Cr. W tabeli wykorzystano następujące symbole: + - pozytywny, - - negatywny, ↑ - wzrost, ↓ - spadek. Na zielono zaznaczono cechy pożądane, na czerwono niekorzystne.

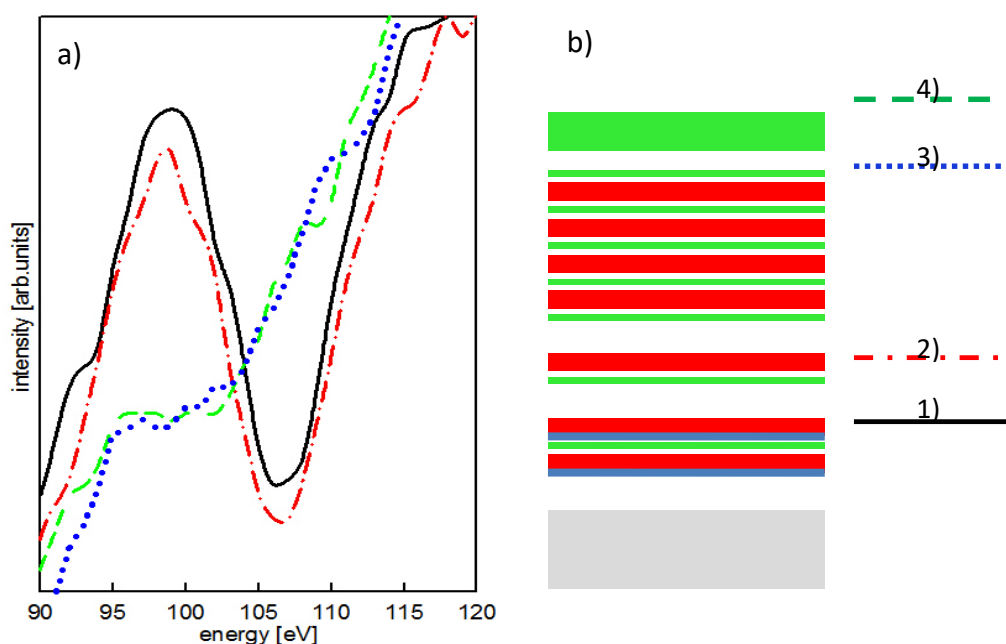
próbka	bezpośrednio na podłożu MgO			na buforze Cr	
	Bi	Pb	In	Bi	In
parametr					
epitaksja (LEED)	brak	-	-	-	-
ciągłość (AES)	+	+	+	+	+
periodyczność (XRR)	+	+	+	+	+
morfologia (CEMS/XRR)	+	-	-	-	-
interdyfuzja	brak	↑	↑	↑	↑
pofalowanie	↓	brak	brak	↑	↑
sprzężenie AFM (KERR)	+	+	-	+	+
GMR (met.czteropunkt.)	+	-	-	+	+

Odmienne zachowanie próbek nanoszonych bezpośrednio na podłożu MgO i na warstwie buforowej Cr jest zrozumiałe biorąc pod uwagę wpływ warstwowego antyferromagnetyka stabilizującego uporządkowanie magnetyczne wielowarstw. Zróżnicowany jest także wpływ poszczególnych surfaktantów. Wyjątkowym surfaktantem wydaje się być Bi, który jako jedyny powodował wygładzenie międzywierzchni, najmniej destruktywnie wpływał na epitaksjalne uporządkowanie wielowarstw, a także nieznacznie zwiększał wartość GMR. Jak wspomniano powyżej charakterystycznymi cechami surfaktantów są niska wartość energii powierzchniowej i duża średnica atomowa. W tabeli 7 przedstawiono powyższe parametry dla Bi, In i Pb. Spośród wszystkich zastosowanych surfaktantów Bi ma najniższą wartość energii powierzchniowej i najmniejszy promień atomowy. Mogłoby to wskazywać na najbardziej delikatne działanie tego surfaktanta poprzez generowanie stosunkowo najmniejszych naprężeń sieci i małej „siły” odpowiedzialnej za segregację surfaktanta do powierzchni. Wszystko to może skutkować niewielkimi i stosunkowo wolnymi ruchami atomów w okolicach międzywierzchni powodując jej nieznaczne modyfikacje. Pozytywny efekt działania Bi w układach Fe/Cr został zaobserwowany przez Kamiko [Kamiko2005], który korzystając z badań XRR wykazał wygładzenie międzywierzchni pod wpływem Bi z jednoczesnym wzrostem efektu GMR. Pozostałe surfaktanty charakteryzują wyższe wartości energii powierzchniowej i większe promienie atomowe, co podczas segregacji modyfikatorów do powierzchni, może powodować znacznie intensywniejsze ruchy atomów w obszarze międzywierzchni, skutkując większą szorstkością.

Tabela 7. Wartości energii powierzchniowej i promieni atomowych, oraz pozycje niskoenergetycznych pików elektronów Auger wraz z odpowiadającymi im średnimi drogami swobodnymi elektronów dla surfaktantów Bi In i Pb [White1972, Kumikov1983, Ossicini1985].

Materiał	Bi	In	Pb
energia powierzchniowa [mJ/m ²]	501	560	560
promień atomowy [pm]	155	167	176
energia elektronów Auger [eV]	96/101	405/412	90/94
średnia droga swobodna [Å]	5	11	5

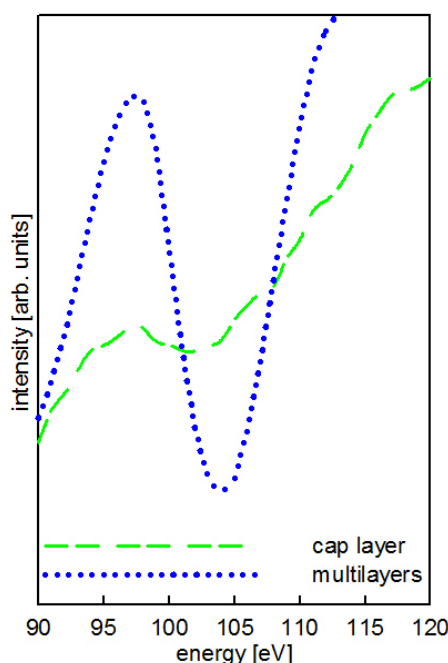
Wspomniane cechy surfaktantów są, jak już napisano, bezpośrednim powodem migracji modyfikatorów w kierunku powierzchni. Zjawisko to zostało zaobserwowane dla atomów Bi i Pb z wykorzystaniem spektroskopii elektronów Auger. Piki charakterystyczne dla tych pierwiastków rejestrowane są dla przejść OOO przy energiach bliskich 100 eV (tabela 7). Średnia droga swobodna elektronów o tych energiach wyliczona na podstawie empirycznego wzoru zaproponowanego przez Stefano Ossicini [Ossicini1985, Seah1979] wynosi około 5Å, co odpowiada dwóm warstwom atomowym Fe lub Cr. Na rysunku 32a przedstawiono widma elektronów Auger zarejestrowane w zakresie energii od 90 eV do 120 eV na różnych etapach preparatyki zobrazowanych schematycznie – b). Surfaktant wprowadzany był dwukrotnie, przed pierwszą i drugą dwuwarstwą.



Rys. 32. Widma elektronów Auger zarejestrowane w zakresie energetycznym 90 eV – 120 eV po dwóch powtórzeniach Bi, po naniesieniu kolejnej dwuwarstwy już bez surfaktanta oraz na wielowarstwach i na warstwie przykrywającej – a) oraz schematycznie przedstawiony moment rejestracji widm AES – b).

Wyraźny pik zarejestrowany po dwukrotnym powtórzeniu surfaktanta, wskazuje na obecność atomów Bi na powierzchni lub na obszarze rozciągającym się na do głębokości 5Å (zgodnie z wartością średniej drogi swobodnej elektronów). Jak już wcześniej wspomniano koncentracja wprowadzonego surfaktanta odpowiada 15% zapełnienia monowarstwy, wobec tego przy dwukrotnym powtórzeniu całkowita ilość atomów może stanowić maksymalnie 30% zapełnienia monowarstwy pod warunkiem,

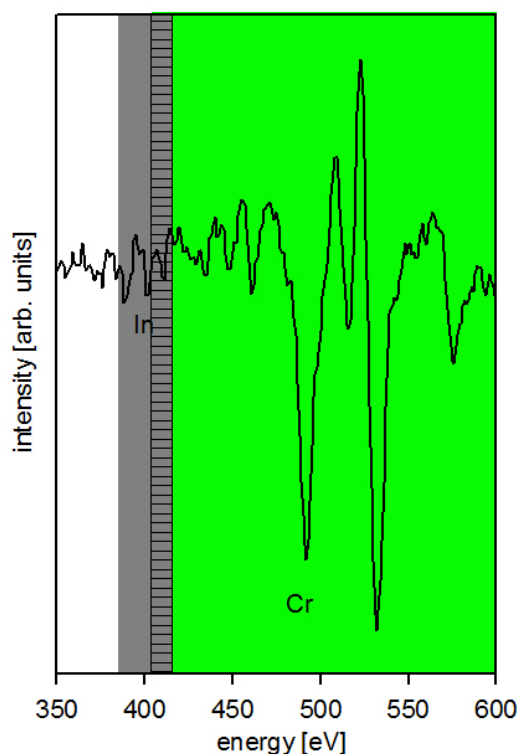
że wszystkie atomy dotarły do powierzchni. Warto podkreślić tutaj wysoką czułość zastosowanej techniki pozwalającej zarejestrować w obszarze przypowierzchniowym obecność atomów, których udział w warstwie jest poniżej 1% [Mróz1992]. Po naniesieniu kolejnej dwuwarstwy, pik pochodzący od Bi jest ciągle widoczny z tą samą intensywnością, chociaż odległość ostatniej „warstwy” Bi do powierzchni, na której rejestrowana była krzywa opisana na rysunku 32 cyfrą 2) wynosi 3.2 nm, a od pierwszej „warstwy” surfaktanta 6.4 nm. Jest to dystans wielokrotnie przekraczający wartość średniej drogi swobodnej rejestrowanych elektronów, co potwierdza obecność atomów Bi w warstwie przypowierzchniowej (na poziomie 2). Ponadto taka sama intensywność pików świadczy, że prawie wszystkie atomy surfaktanta przesegregowały do powierzchni pozostawiając te pierwsze warstwy wolne od zanieczyszczeń. Kolejne widma zapisano na wielowarstwach i na 5 nm warstwie pokrywającej (poziomy 3 i 4, rys. 32). W obu przypadkach widoczne są tylko przegięcia, ale ich pojawienie się potwierdza obecność atomów Bi zarówno na wielowarstwach jak i na warstwie przykrywającej, chociaż ich liczba zmniejszyła się w sposób znaczący. Odległość od ostatniej „warstwy” Bi wynosi teraz około 13 nm. Przy tak niewielkiej koncentracji surfaktanta, przyblokowanie każdego atomu modyfikatora na różnych defektach sieci może mieć istotny wpływ na osłabienie rejestrowanej intensywności pików. Przedstawiony wynik potwierdza segregację atomów Bi do powierzchni pokazując, jednocześnie, że w miarę narastania kolejnych warstw liczba atomów docierających do powierzchni zmniejsza się. Brak wyraźnej różnicy pomiędzy przegięciami zarejestrowanymi na wielowarstwach i na warstwie przykrywającej może być związany z małą ilością atomów surfaktanta, które wprowadzono do próbek. Dla porównania, na rysunku 33 przedstawiono widma Auger zmierzone na wielowarstwach i na warstwie przykrywającej dla próbki (Bi/Fe/Cr) \times 6, w której oprócz tego, że ilość modyfikatora była trzykrotnie większa był on rozmieszczony na całym obszarze wielowarstw. Na wielowarstwach zarejestrowano bardzo wyraźny pik, podczas gdy na warstwie przykrywającej widoczne jest tylko przegięcie. Wskazuje to wyraźnie, że 5 nm warstwa chromu w znacznym stopniu zatrzymuje segregujące do powierzchni atomy surfaktanta. Jest to tym bardziej zaskakujące, że grubość warstwy chromowej jest ponad dwukrotnie mniejsza niż dystans, jaki pokonują atomy Bi segregujące poprzez wielowarstwę (13 nm). Wskazywałoby to, na dużo większą łatwość surfaktantów w przemierzaniu naprzemiennie ułożonych warstw Fe i Cr rozdzielonych obszarem międzywarstwowym, niż jednorodnej,



Rys. 33. Widma elektronów Auger zarejestrowane w zakresie energetycznym 90 eV – 120 eV dla wielowarstwy i warstwy przykrywającej. Surfaktant wprowadzany był sześciokrotnie (przed każdą dwuwarstwą).

ciągłej i niezdefektowanej powierzchni rozdziału przykrywającej warstwy Cr. Oznacza to, że droga migracji surfaktantów przebiega głównie wzdłuż defektów, takich jak szorstkie międzywierzchnie, zwiększając w ten sposób mobilność innych atomów w obszarze powierzchni rozdziału. Warto tutaj też wspomnieć o pogarszającej się jakości obrazów LEED w próbkach modyfikowanych surfaktantami. Zaobserwowany wzrost intensywności tła przypisany obecności defektów punktowych, może być bezpośrednio związany z atomami surfaktanta segregującymi do powierzchni.

Podobna analiza przeprowadzona dla atomów Pb wskazywała także na wyraźną obecność atomów Pb na powierzchni wielowarstw i na bardzo ograniczoną segregację poprzez warstwę przykrywającą. Oznacza to, że atomy Bi i Pb, zarówno ze względu na niewielkie ilości materiału wprowadzonego do próbek, jak i w związku z wykazaną segregacją do powierzchni nie powodują znaczącego zanieczyszczenia układu wielowarstwowego, wywołując jednocześnie pożądaną modyfikację międzywierzchni. Obecność atomów In na powierzchni jest znacznie trudniejsza do udowodnienia ze względu na stosunkowo dużą średnią drogę swobodną elektronów Auger, charakterystycznych dla tego surfaktanta (tabela 7), a także w związku z bliskością pików pochodzących od chromu. Na rysunku 34 przedstawiono widmo zarejestrowane na wielowarstwach przy sześciokrotnym powtórzeniu surfaktanta In przed każdą dwuwarstwą. Intensywność pików jest bardzo mała, niemniej jednak są widoczne, podczas gdy przy dwukrotnym powtórzeniu surfaktanta piki są nie do odróżnienia na tle szumów i, występujących w tym zakresie, mało intensywnych pików pochodzących od Cr.



Rys. 34. Widma elektronów Auger zarejestrowane w zakresie energetycznym od 350 eV do 600 eV na wielowarstwach modyfikowanych In wprowadzanym sześciokrotnie przed każdą dwuwarstwą. Na rysunku zaznaczono, na zielono obszar występowania pików pochodzących od Cr, a na popielato obszar występowania pików charakterystycznych dla In. Obszar zakreskowany wskazuje zakres występowania zarówno pików pochodzących od Cr jak i pików pochodzących od In.

Różny stopień nasilenia działania poszczególnych surfaktantów został już częściowo wyjaśniony w oparciu o, przytoczone w tabeli 7, wartości promieni atomowych i energii

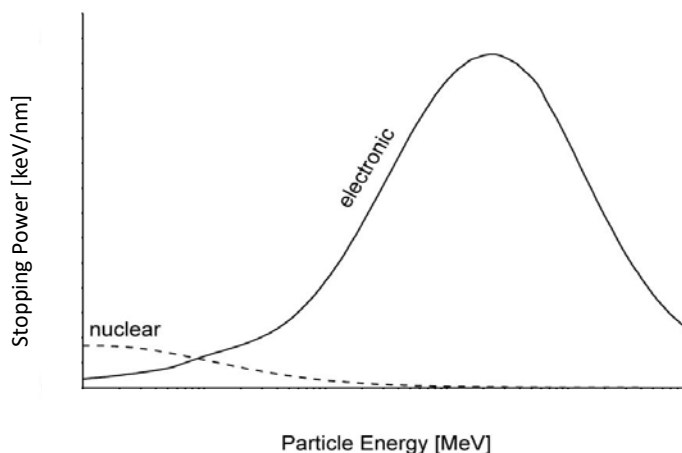
powierzchniowych. Przeprowadzona powyżej analiza procesu segregacji nie wykazała istotnych różnic w działaniu surfaktantów, głównie ze względu na problemy w ocenie segregacji In. Innym, wspomnianym już kryterium podziału surfaktantów jest ich przynależność do dwóch grup wyróżnionych przez Massies and Grandjean [Massies1993]. In i ołów należące do pierwszej grupy zwiększając średnią drogę swobodną wygładzają front wzrostu w układach homoepitaksjalnych. Surfaktanty te obniżają barierę energetyczną dla zmiany pozycji osadzanych atomów i przemieszczają się w kierunku powierzchni w miarę narastania warstwy zajmując ciągle pozycje na powierzchni. Natomiast Bi skracając średnią drogę swobodną atomów, zapobiega narastaniu trójwymiarowych wysp poprzez wzrost bariery energetycznej dla przeskoku osadzanych atomów. Zgodnie z opisanym mechanizmem In i Pb mogłyby okazać się korzystnymi modyfikatorami w przypadku układów, które wykazywałyby tendencję do segregacji, zwiększając ich ruchliwość poprzez ograniczenie bariery potencjału i wydłużenie średniej drogi swobodnej. Ze względu na ograniczoną wzajemną rozpuszczalność atomów Fe i Cr układ ten wykazuje tendencję do segregacji. Brak korzystnego wpływu na wygładzanie powierzchni rozdziału dla surfaktantów In i Pb można tłumaczyć faktem dobrze uporządkowanej struktury wyjściowej, w której ułatwienie migracji atomów mogło skutkować tylko wzrostem nieporządku w obszarze międzywierzchni. Z drugiej strony ograniczenie ruchliwości atomów spowodowane obecnością surfaktantów Bi blokowało atomy Fe i Cr, które pozostając w swoich pozycjach, powodowały wygładzanie międzywierzchni bądź nieznaczny tylko wzrost szorstkości. Mało wyraziste działanie surfaktantów można przypisać obserwowanej w układach wielowarstwowych asymetrii międzywierzchni. Gładka dolna powierzchnia rozdziału Cr/Fe wymagałaby potraktowania jej surfaktantem ograniczającym średnią drogę swobodną, natomiast bardziej szorstka górna powierzchnia rozdziału Fe/Cr powinna być modyfikowana surfaktantami wydłużającymi średnią drogę swobodną. W konsekwencji, żaden z zastosowanych surfaktantów nie stanowi optymalnego rozwiązania dla układów wykazujących asymetrię powierzchni rozdziału [Kąc2013].

Powyższe badania pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, że niewielki wzrost szorstkości powodował wzrost wartości GMR, natomiast przy znacznym wzroście szorstkości obserwowano spadek magnetooporu. Ponadto zaobserwowano, że wzrost szorstkości związany głównie z pofalowaniem międzywierzchni powodował wzrost wartości GMR, natomiast szorstkość związana z interdyfuzją powodowała obniżenie wartości magnetooporu. Podobny wniosek zaprezentował Rensing [Rensing1996, Uzdin2007], który pokazuje, że interdyfuzja bezpośrednio w obszarze międzywierzchni powodowała obniżenie wartości GMR, natomiast duże wartości GMR zostały osiągnięte w próbkach, w których pojedyncze atomy były wprowadzone w głąb warstwy Fe w odległości kilku warstw atomowych od powierzchni rozdziału.

5. Własności układów Fe/Cr naświetlanych wiązką jonów złota i jodu oraz teoretyczny model śladów jonowych

Innym sposobem modyfikacji układów wielowarstwowych jest naświetlanie ich wiązką ciężkich jonów o wysokich energiach w zakresie kilkuset megaelektronowoltów. Naładowane cząsteczki przechodząc przez materię oddziałują z nią na drodze elastycznych zderzeń z matrycą atomów oraz poprzez oddziaływania nieelastyczne z chmurą elektronową tarczy [Dunlop1992]. W wyniku opisanych oddziaływań energia jonów jest przekazywana do naświetlanej materii. Strata energii wiązki jonów na jednostkę długości (dE/dx) nazywana jest liniowym przekazem energii (ang. stopping power). Oddziaływania wiązki jonów z materią skutkują powstawaniem zmodyfikowanego obszaru wzdłuż drogi, jaką przebywa jon. Obszar ten nazywany jest śladem jonowym. W zależności od gęstości wiązki jonów, rodzaju jonów, początkowej energii, oraz rodzaju tarczy, można uzyskać obszar całkowicie pokryty śladami jonowymi, a więc zmodyfikowany na całej powierzchni i w całej objętości.

Proces elastyczny związany z bezpośrednim oddziaływaniem jonów z atomami i jonami naświetlanego materiału dominuje w przypadku naświetlania jonami o niskich energiach rzędu kiloelektronowoltów. W wyniku takiego oddziaływania atomy matrycy ulegają przemieszczeniu powodując kaskadowe zmiany położeń wśród swoich sąsiadów. Skutkuje to pojawieniem się zdefektowanego obszaru o określonej średnicy przebiegającego wzdłuż trajektorii jonu. Jony wiązki oddziałując z kolejnymi jonami sieci są odchylane od swojego pierwotnego toru, w rezultacie tego przemieszczają się wzdłuż zygzakowej krzywej. Energia oddawana na drodze takiego oddziaływania jest charakteryzowana poprzez $(dE/dx)_n$ (ang. nuclear stopping power). Wartość strat energii na jednostkę przebytej drogi $(dE/dx)_n$ wzrasta ze wzrostem masy jonów. Strata energii w wyniku oddziaływań elastycznych ma miejsce w całym zakresie energii, ale tylko dla niskich energii jest dominująca (rys. 35). Sytuacja zmienia się w przypadku działania bardzo lekkich jonów, dla których, w całym zakresie energii, energia wytracana jest głównie na drodze zderzeń nieelastycznych.



Rys. 35. Schematyczny wykres przedstawiający wartości strat energii jonów w wyniku oddziaływań elastycznych $(dE/dx)_n$ i nieelastycznych $(dE/dx)_e$ w funkcji energii jonów wiązki.

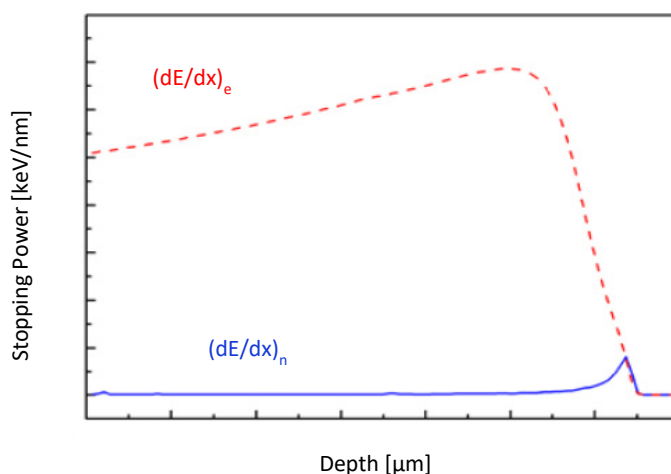
Oddziaływania nieelastyczne dominują także w wykorzystanych w eksperymencie ciężkich jonach złota i jodu o energiach odpowiednio 163 MeV i 200 MeV. W wyniku tych oddziaływań energia jonów jest przekazywana za pośrednictwem gazu elektronowego do sieci atomów poprzez oddziaływania elektron-fonon. Efektem takiego transferu energii jest wzbudzenie i jonizacja atomów matrycy, bez ich bezpośredniego przemieszczania. Uwolnione cząstki wywołują kaskadę kolejnych zderzeń prowadzących do dalszej ekscytacji/ionizacji. Zdeponowana w ten sposób energia odpowiedzialna jest za wzrost częstotliwości vibracji atomów, wywołując gwałtowny wzrost ilości

ciepła prowadzący do lokalnego topienia się materiału wzdłuż trajektorii jonów. Przy czym w przeciwieństwie do trajektorii obserwowanej w zderzeniach elastycznych tor jonów pozostaje nieodchylony. Ze względu na szybkie wychładzanie w kontakcie z otaczającym materiałem, w określonym promieniu rzędu kilku nanometrów pozostaje zamrożony zdefektowany cylindryczny obszar. Obszar ten charakteryzuje się często amorficzną budową o obniżonej gęstości. W materiałach amorficznych natomiast można obserwować plastyczne deformacje polegające na puchnięciu w kierunku prostopadłym do kierunku wiązki jonów [Avasthi2013, Wang1994, Toulemonde2000].

Powstawanie śladu jonowego może być tłumaczone w oparciu o różne modele między innymi thermal spike model. Model ten bazuje na termodynamicznych parametrach (takich jak przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe) oddziałujących ze sobą dwóch układów naświetlanego materiału, które stanowią chmura elektronowa wraz z siecią atomową. Poprzez rozwiązanie układu dwóch różniczkowych równań cząstkowych opisujących transport ciepła we wspomnianych powyżej sieciach atomowej i elektronowej materiału tarczy (wyrażonych we współrzędnych cylindrycznych względem osi będącej trajektorią jonu), można wyznaczyć promień śladu jonowego, a także temperaturę w określonym czasie i w określonej odległości od trajektorii jonów [Wang1994, Avasthi2013].

Procesowi naświetlania ciężkimi jonami Au^{15+} i I^{13+} poddane zostały układy wielowarstwowe $(Fe/Cr)_{x20}$ oraz trójwarstwy $Fe/Cr/Fe$. Eksperymenty naświetlania zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej w IRS w Strasbourgu (postdoc w Caen, Francja). Poniższe wyniki badań zostały zaprezentowane w czterech publikacjach [Kac2004, Kac2005, Kac2008, Kac2009].

Wielowarstwy nanoszone były na podłożu $Si(100)$ na 10 nm buforowej warstwie Cr . Naświetlane wielowarstwy miały budowę polikrystaliczną. Grubości warstw Fe i Cr w wielowarstwach były takie same jak w rozważanych powyżej układach epitaksjalnych, czyli odpowiednio 2 nm i 1.2 nm. Całkowita grubość układu wraz z 2 nm warstwą przykrywającą była mniejsza niż 80 nm. Zasięg jonów zgodnie z wartościami przedstawionymi w tabeli 8 na podstawie obliczeń wykonanych z wykorzystaniem programu TRIM-95 wynosił ponad 7 μm dla jonów Au o energii 163 MeV i około 10 μm dla jonów I o energii 200eV. Powyższe wartości wskazują, że w procesie naświetlania jony wytracały całkowicie swoją energię w podłożu, a więc nie dochodziło do ich implantacji w wielowarstwach. Zgodnie z przedstawionym schematycznie na rysunku 36 wykresem strat energii w funkcji głębokości wnikania do materii, straty energii ponoszone przez wiązkę wzdłuż trajektorii jonów, w miarę wzrostu głębokości, stopniowo narastają i wykazują maksimum wartości w obszarze granicy zasięgu (rys. 36). Z uwagi na fakt, że całkowita grubość układu jest o dwa rzędy wielkości mniejsza od zasięgu jonów można przyjąć, z pewnym przybliżeniem, jednorodny rozkład energii w całej grubości próbki, z pikem Bragga zlokalizowanym głęboko w podłożu. W tabeli 8 przedstawiono wartości energii deponowanej przez jony Au i I na jednostkę przebytej drogi w wielowarstwach Fe/Cr .



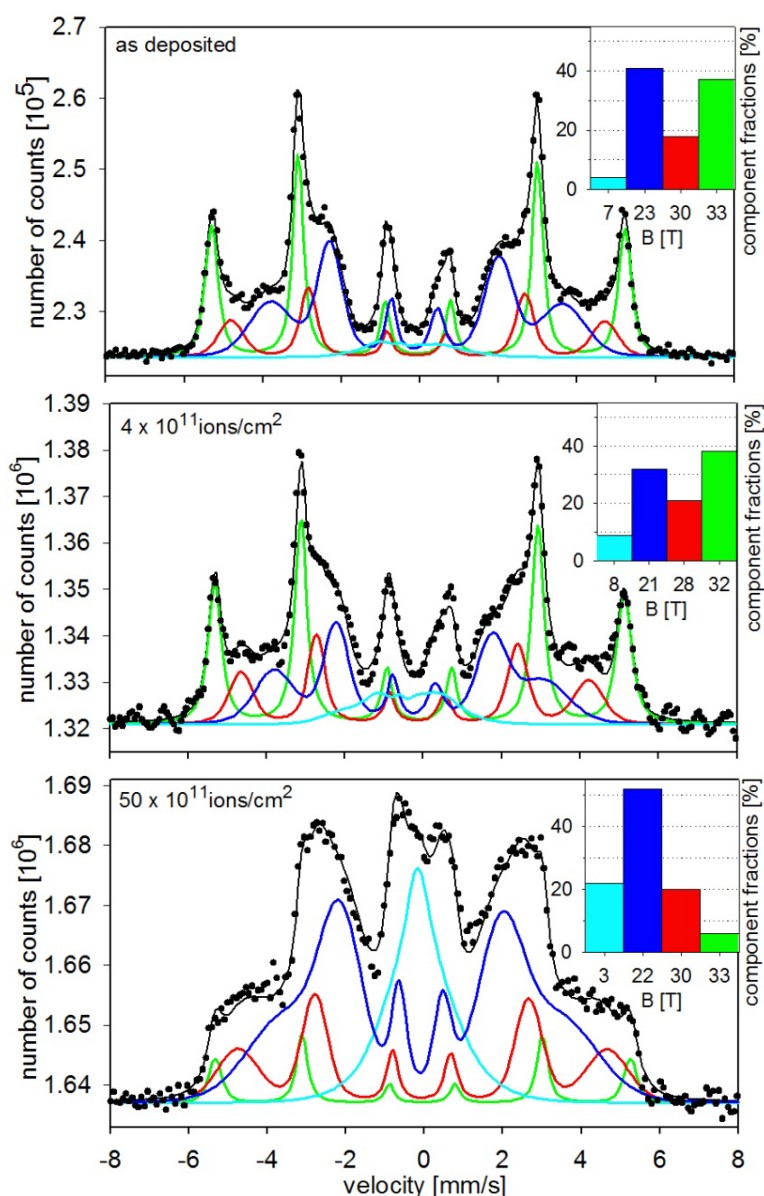
Rys. 36. Schematyczny wykres strat energii wiązki jonów w funkcji głębokości wnikania do materii.

Tabela 8. Zasięg jonów oraz energia zdeponowana w warstwach Fe i Cr przez jony złota o energii 163 MeV i jodu o energii 200 MeV wyliczona w programie TRIM-95.

	163 MeV Au ¹⁵⁺		200 MeV I ¹³⁺	
	Fe	Cr	Fe	Cr
zasięg [μm]	7.24	7.57	9.58	9.88
(dE/dx) _n [keV/nm]	0.49	0.44	0.14	0.13
(dE/dx) _e [keV/nm]	39.73	38.24	35.86	34.07

Z tabeli wynika, że ilość energii zdeponowana w 1 nm Fe jest nieznacznie większa od wartości zdeponowanej w 1 nm w warstwie Cr w związku z większą gęstością Fe. Wobec tego przyjęty jednorodny rozkład strat energii na przekroju układu ulega nieznacznej modulacji zgodnej z periodem wielowarstw [Juraszek2000]. Ze względu na dużą różnicę w wartościach liczby masowej Au i I równych odpowiednio 197u i 127u, energia wprowadzona poprzez jony złota o niższej energii wiązki jest większa niż w przypadku jonów jodu.

Układy wielowarstwowe (Fe/Cr)_{x20} z sondą mössbauerowską umieszczoną tylko na „dolnej” i tylko na „górną” międzywierzchni naświetlano jonami Au¹⁵⁺ o energii 163 MeV z gęstością wiązki jonów zmieniającą się od 1×10^{11} ions/cm² do 5×10^{12} ions/cm² [Kac2004, Kac2005, Kac2008]. Na rysunku 37 przedstawiono widma mössbauerowskie wraz udziałami składowych zmierzone dla wybranych próbek. Wyniki naświetlania wszystkich wielowarstw zebrano w tabeli 9, w której przedstawiono wartości udziałów poszczególnych składowych. Przy analizie udziału składowej litego Fe warto zwrócić uwagę, że mössbauerowsko badany jest tylko obszar międzywierzchni. Tak, więc oprócz rejestrowanego udziału składowej 33T, pozostaje jeszcze niezbadany obszar w środku warstwy. Z przeprowadzonej analizy wynika, że dla dolnych międzywierzchni obserwuje się spadek udziału składowej litego Fe wraz ze wzrostem pozostałych składowych. Odmienne zachowanie wykazuje jedynie składowa 30T (atomy Cr tylko w drugiej strefie koordynacyjnej), której udział początkowo spada ze wzrostem gęstości wiązki jonów, następnie stabilizuje się lub wzrasta ($2 \times 10^{11} - 4 \times 10^{11}$) i dla największej gęstości naświetlania ponownie wzrasta, ale pozostaje mniejszy niż wartość wyjściowa. Zmiany w obszarze górnej międzywierzchni dla wyższych gęstości wiązki jonów ($8 \times 10^{11} - 50 \times 10^{11}$ ions/cm²) przebiegają podobnie jak w dolnej międzywierzchni. Odstępstwo obserwuje się dla składowej 24T (atomy Cr w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej), dla której największy wzrost udziału zarejestrowano przy naświetlaniu jonami o gęstości wiązki 15×10^{11} ions/cm². Dla niższych gęstości wiązki jonów zmiany przebiegają w sposób dużo mniej uporządkowany z tendencją do wzrostu udziału składowej litego Fe dla gęstości 4×10^{11} ions/cm². Ponadto zaobserwowano, że udziały składowych po naświetlaniu wiązką o gęstości 5×10^{12} ions/cm² uzyskały niemal identyczne wartości.



Rys. 37. Widma CEMS wraz z udziałami poszczególnych składowych, zmierzone dla wielowarstw (Fe/Cr)x20, w których za pomocą sondy mössbauerowskiej pokazano górne, bardziej rozmyte międzywierzchnie próbek naświetlanych jonami Au¹⁵⁺ o energii 163 MeV i gęstościach podanych na rysunkach. Dla porównania pokazano także widmo nienaświetlane, prezentowane wcześniej na rys. 10.

Podsumowując, polikrystaliczne wielowarstwy Fe/Cr wykazują niewielką asymetrię międzywierzchni (rys. 10), przy czym „dolna” powierzchnia rozdziału – Cr/Fe jest mniej rozmyta niż „górna” – Fe/Cr. Fakt występowania składowej litego Fe w obszarze międzywierzchni nawet przy naświetlaniu jonami o najwyższej gęstości wiązki świadczy o istnieniu ciągłej warstwy Fe potwierdzając warstwowy charakter układu. Analiza udziału składowych pokazuje, że zmiany na obu międzywierzchniach nie przebiegają w sposób symetryczny i szczególnie w zakresie małych gęstości wiązki jonów na górnych międzywierzchniach, które wykazywały większą szorstkość, obserwuje się zachowania wskazujące na tendencję do wygładzania powierzchni rozdziału. Zmiany te nie znajdują odzwierciedlenia w dolnych, gładkich międzywierzchniach, dla których zaobserwowano poszerzenie powierzchni rozdziału wraz ze wzrostem gęstości wiązki jonów. Naświetlanie wiązkami jonów o większych gęstościach skutkuje zmianami przebiegającymi na obu międzywierzchniach w podobny

sposób. Po naświetlaniu próbek jonami o największej gęstości wiązki uzyskano bardzo podobny stan rozmycia międzywierzchni, niezależnie od struktury wyjściowej.

Tabela 9. Wpływ naświetlania polikrystalicznych układów wielowarstwowych, w których metodą spektroskopii mössbauerowskiej obrazowana była dolna lub górna międzywierzchnia. Próbki naświetlane były jonami Au¹⁵⁺ o energii 163 MeV i różnych gęstościach wiązki. W tabeli przedstawiono wartości udziałów poszczególnych składowych z wyróżnionymi komórkami pokazującymi skutki naświetlania najwyższą gęstością wiązki jonów w celu zobrazowania zbieżności dopasowanych wartości.

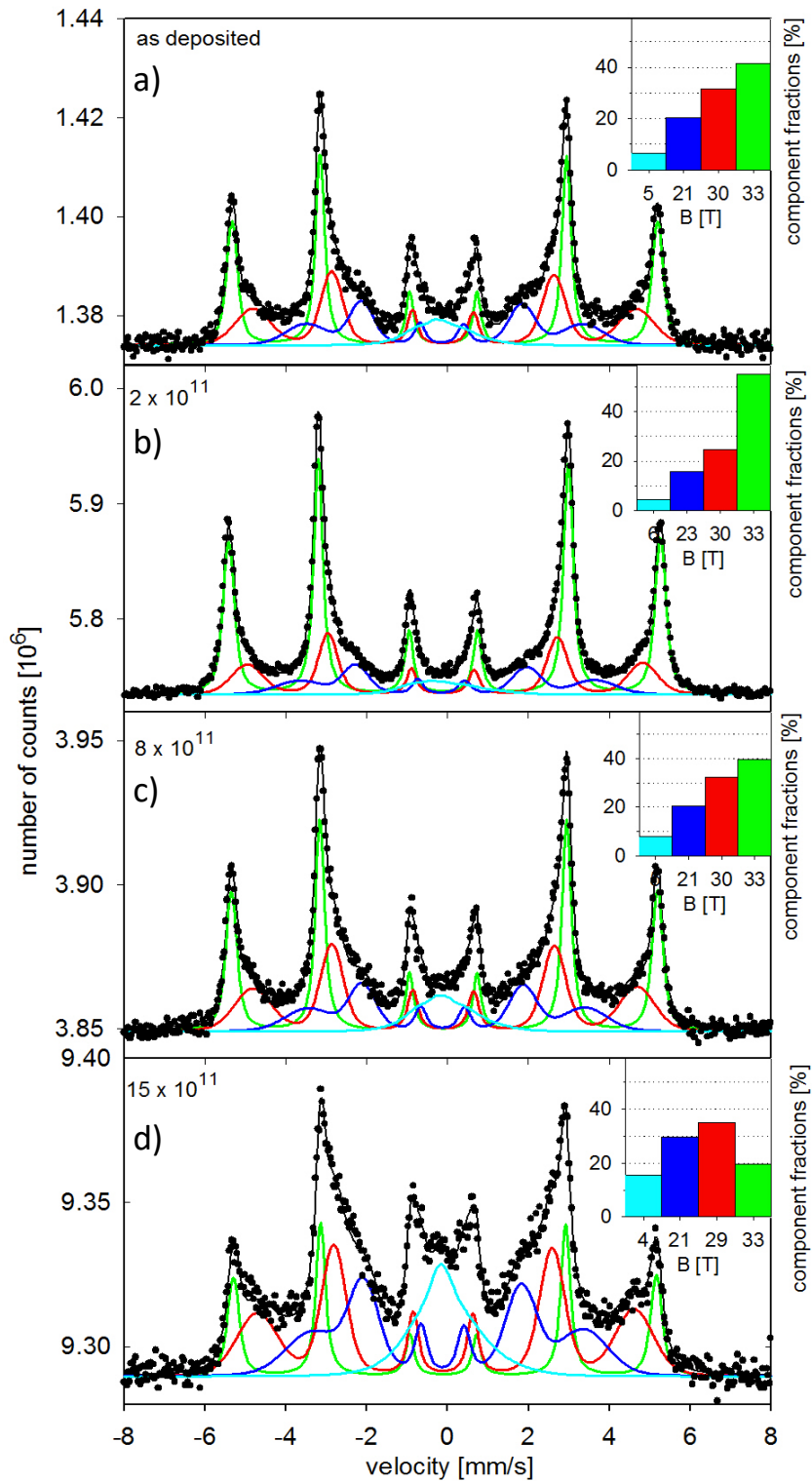
gęstość wiązki jonów [10 ¹¹ ions/cm ²]	udziały składowych [%] w wielowarstwach (Fe/Cr)x20							
	dolna międzywierzchnia				górna międzywierzchnia			
	33T	30T	24T	7T	33T	30T	24T	7T
nienaświetlane	39	23	33	6	37	18	41	4
1	34	24	34	8	34	19	41	6
2	30	26	35	9	35	20	38	7
4	28	26	36	11	38	21	32	9
8	24	17	42	17	23	15	49	13
15	16	17	50	17	11	16	55	18
50	7	20	52	21	6	20	52	22

Podobne naświetlania przeprowadzono dla trójwarstw Fe/Cr/Fe nanoszonych na buforowej warstwie Cr, z tą różnicą, że w przypadku trójwarstw całe warstwy wykonane były z ⁵⁷Fe. Na rysunku 38 przedstawiono wybrane widma mössbauerowskie wraz z odpowiadającymi im udziałami poszczególnych składowych. Wyniki dopasowania wszystkich próbek zostały zebrane w tabeli 10.

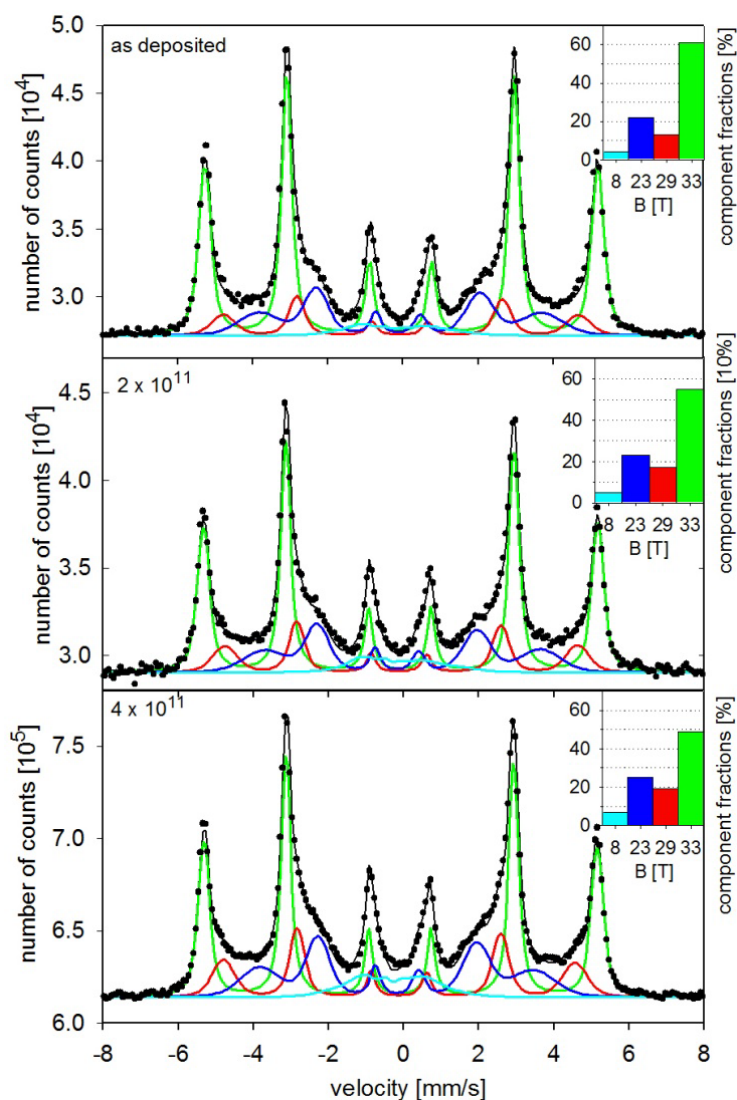
Zmiany wywołane naświetlaniem trójwarstw wykazują pewne podobieństwa do zmian obserwowanych na górnej międzywierzchni. W zakresie niskich wartości gęstości wiązki jonów (rys. 38b; 1 x 10¹¹ ions/cm² – 2 x 10¹¹ ions/cm²) widoczny jest wyraźny wzrost składowej litego Fe z jednoczesnym stopniowym spadkiem udziału pozostałych składowych. Dla wyższych gęstości wiązki jonów (rys. 38c; 4 x 10¹¹ ions/cm² – 8 x 10¹¹ ions/cm²) udziały poszczególnych składowych osiągają wartości zbliżone do udziałów składowych próbki nienaświetlanej, jednocześnie pomimo dwukrotnej różnicy w gęstości, obie naświetlane próbki różnią się niewiele. Dla najwyższej, zastosowanej w eksperymencie gęstości wiązki jonów (rys. 38d; 15 x 10¹¹ ions/cm²) rejestruje się dwukrotny spadek udziału składowej litego Fe i wzrost udziału pozostałych składowych. Obserwowane dla niskich gęstości wiązki jonów zmiany udziału składowych jednoznacznie wskazują na wygładzanie międzywierzchni, dla większych gęstości wiązki jonów zmiany są nieznaczne, chociaż sugerują niewielki wzrost szorstkości, a dla największej gęstości zarejestrowano znaczny wzrost szorstkości międzywierzchni. Tak, więc w wyniku naświetlania trójwarstw w zależności od gęstości wiązki jonów układ porządkował się, wykazywał małą czułość na naświetlanie lub też dla największych gęstości ulegał rozmyciu w obszarze międzywierzchni. Podobnych zachowań, chociaż zaznaczonych w sposób śladowy, można dopatrzeć się w zmianach obserwowanych dla wielowarstw w górnej międzywierzchni, dla których w zakresie niskich gęstości wiązki jonów obserwowano tendencję do wygładzania międzywierzchni, a dla wyższych wzrost szorstkości.

Obserwowane w trójwarstwach wyraźne wygładzanie międzywierzchni nie zostało dostrzeżone w wielowarstwach z sondą mössbauerowską (poza wspomnianymi powyżej śladowymi zmianami w górnej międzywierzchni). Dla potwierdzenia wniosku, że wpływ naświetlania wielowarstw i trójwarstw przebiega w odmienny sposób, przebadano wielowarstwy wykonane w całości z izotopu mössbauerowskiego, naświetlane jonami o niskiej gęstości wiązki. Na rysunku 39 przedstawiono

widma CEMS wraz z udziałami składowych zmierzone dla takich próbek. Wyniki dopasowania przedstawiono w tabeli 10.



Rys. 38. Widma CEMS wraz z udziałami poszczególnych składowych, zmierzone dla trójwarstw Fe/Cr/Fe naświetlanych jonami Au^{15+} o energii 163 MeV i gęstościach wiązki podanych na rysunkach. Warstwy Fe w całości zostały wykonane z izotopu mössbauerowskiego [Kac2008].



Rys. 39. Widma CEMS wraz z udziałami poszczególnych składowych, zmierzone dla wielowarstw $(\text{Fe/Cr})\times 20$ naświetlanych jonami Au^{15+} o energii 163 MeV i gęstościach wiązki podanych na rysunkach. Warstwy Fe w całości zostały wykonane z izotopu mössbauerowskiego.

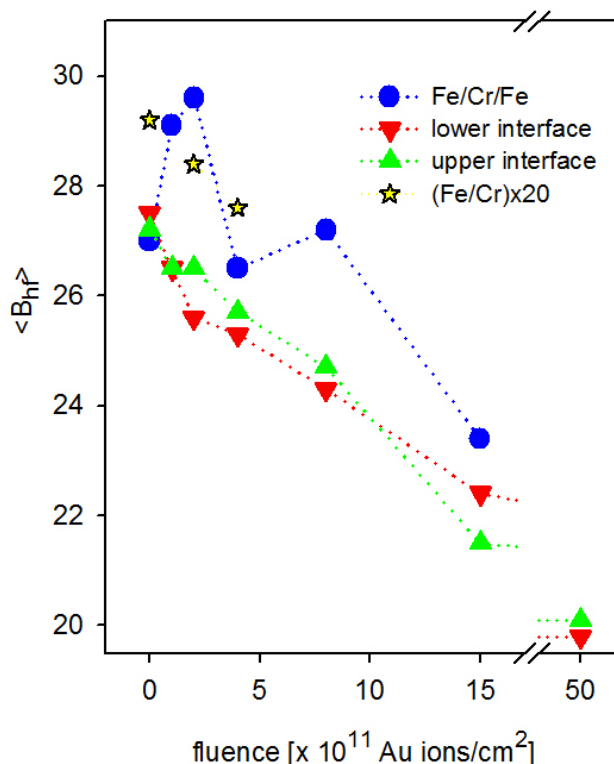
Tabela 10. Wpływ naświetlania polikrystalicznych trójwarstw i wielowarstw wykonanych w całości z izotopu mössbauerowskiego. Próbkę naświetlane były jonami Au^{15+} o energii 163 MeV i różnych gęstościach wiązki. W tabeli przedstawiono wartości udziałów poszczególnych składowych z wyróżnionymi komórkami pokazującymi wartości udziałów uzyskane po naświetlaniu jonami o najmniejszych gęstościach wiązki, wskazujące na wygładzenie międzywierzchni.

gęstość wiązki jonów [10^{11} ions/cm 2]	udziały składowych w trójwarstwach Fe/Cr/Fe				udziały składowych w wielowarstwach (Fe/Cr) $\times 20$			
	33T	30T	24T	7T	33T	30T	24T	7T
nienaświetlane	42	32	21	6	61	13	22	4
1	54	24	18	5				
2	55	25	16	4	55	17	23	5
4	39	32	20	9	49	19	25	7
8	40	32	20	8				
15	20	35	30	16				

Przede wszystkim warto zwrócić uwagę na wyraźnie lepsze uporządkowanie układu wielowarstwowego w stosunku do trójwarstw przed naświetlaniem, co potwierdza dużo większy udział składowej litego Fe. Jest to tym bardziej zaskakujące, że pojedyncza warstwa żelaza wykazywała szorstkość międzywierzchni na poziomie zbliżonym do szorstkości powierzchni rozdziału układu wielowarstwowego (rys. 10). Porządkowanie się układu po przekroczeniu pewnej grubości może być związane z relaksacją naprężeń pochodzących od podłoża.

Próbka naświetlana była jonami o dwóch różnych gęstościach wiązki. Jedna z tych gęstości powodowała wygładzanie międzywierzchni w trójwarstwach potwierdzone wzrostem udziału składowej litego Fe i spadkiem udziałów pozostałych składowych, dla drugiej obserwowano niewielki wzrost szorstkości objawiający się przede wszystkim spadkiem udziału składowej litego Fe i wzrostem udziału składowej niskopolowej. W układach wielowarstwowym obydwie gęstości wiązki jonów powodowały jedynie spadek udziału składowej 33T i wzrost udziału pozostałych składowych. Wskazuje to jednoznacznie na wzrost szorstkości międzywierzchni, przy czym, im większa gęstość wiązki jonów tym, większe zmiany obserwowano. W związku z tym, że próbki zostały poddane naświetlaniu jonami o dwóch gęstościach wiązki, trudno jest wyciągać ogólne wnioski, niemniej jednak zachowanie wielowarstw poddanych naświetlaniu jest zbliżone do zachowania dolnej międzywierzchni, dla której również obserwowano wzrost szorstkości wraz ze wzrostem gęstości wiązki jonów. Na podkreślenie zasługuje też fakt, że zarówno dolna międzywierzchnia jak i układ wielowarstwowy wykazywały stosunkowo dobre uporządkowanie przed naświetlaniem i w nich zaobserwowano jedynie wzrost szorstkości międzywierzchni po naświetlaniu, natomiast górna międzywierzchnia i trójwarstwy wykazywały początkowo znacznie słabsze uporządkowanie, które dla małych wartości gęstości naświetlania skutkowało wygładzeniem międzywierzchni, szczególnie wyraźnie obserwowane w trójwarstwach.

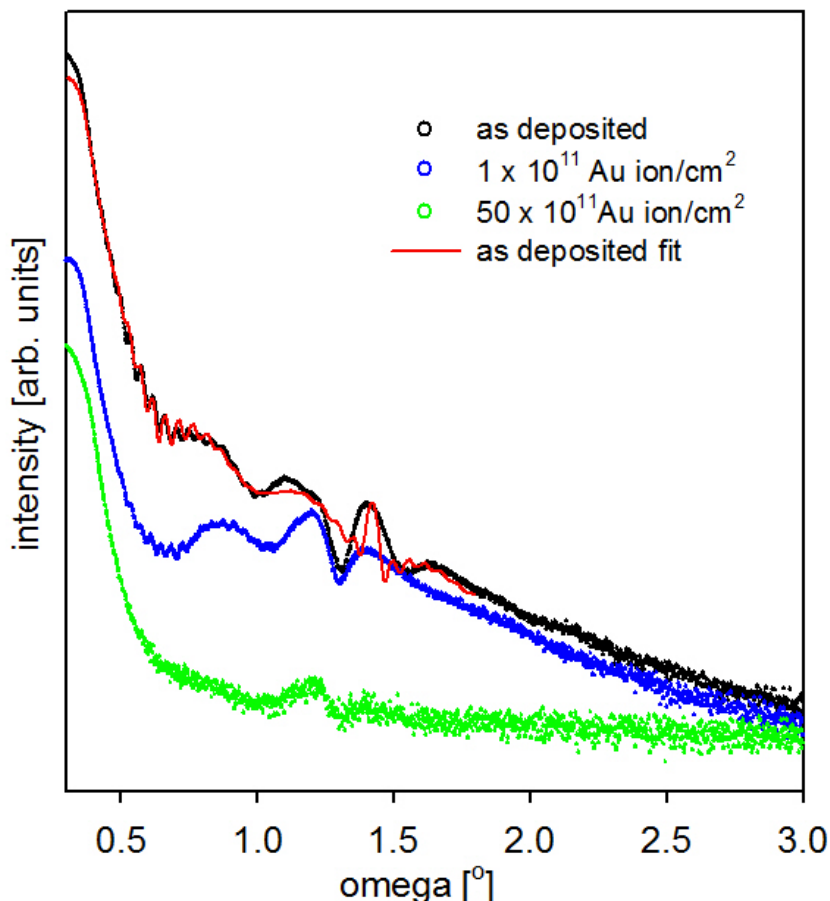
Powyższe wnioski dobrze ilustruje rysunek 40 przedstawiający średnie wartości magnetycznego pola nadsubtelnego w funkcji gęstości wiązki jonów. Wartości $\langle B_{hf} \rangle$ dla trójwarstw wykazały zmienny, niemonotoniczny przebieg, z maksimum dla małych gęstości i dużym spadkiem dla największej gęstości wiązki jonów. Oznacza to dużą czułość na naświetlanie w tych zakresach gęstości oraz potwierdza wygładzanie międzywierzchni naświetlanych wiązkami o małych gęstościach. W wielowarstwach odnotowano nierosnący wykres zależności $\langle B_{hf} \rangle$ od gęstości wiązki jonów dla górnej międzywierzchni z wyraźnym plateau dla małych gęstości wiązki jonów i spadkiem dla większych wartości. Natomiast zmiany średniego pola nadsubtelnego dla dolnych międzywierzchni i dla wielowarstw, w których analizowane był całe warstwy charakteryzują się spadkiem w całym zakresie gęstości. Obserwowane przebiegi świadczą generalnie o wzroście szorstkości wielowarstw pod wpływem naświetlania wskazując jednocześnie, że naświetlanie małymi gęstościami wiązki jonów daje największe szanse na wygładzenie międzywierzchni.



Rys. 40. Średnia wartość magnetycznego pola nadsubtelnego wielowarstw i trójwarstw naświetlanych jonami Au przedstawiona w funkcji gęstości wiązki jonów.

Pomiary XRR wykonane dla układów wielowarstwowych (rys. 41) wykazały bardzo słabe oscylacje Kiessig'a z pikiem Bragga przy $\Omega = 1.4^\circ$, odpowiadającym nominalnej grubości dwuwarstwy (3.2 nm). Naświetlanie wielowarstw powodowało osłabienie amplitudy oscylacji Kiessig'a oraz pik Bragga z jednoczesnym pojawieniem się pik przy kącie około 1.2° . Dla wyższych wartości gęstości wiązki jonów, oscylacje Kiessig'a i pik Bragga odpowiadający nominalnej grubości warstwy zanikają, natomiast pozostaje pik przy kącie 1.2° .

Pojawienie się pik odpowiadającego układowi o większym okresie (3.7 nm) może być związane z naświetlonymi obszarami próbki, w których na skutek pęcznienia naświetlanego materiału [Bryk1995, Okita2007, Izerrouken2007] mogło dojść do wzrostu grubości dwuwarstwy. Szorstkości uzyskane z dopasowania osiągnęły wartości powyżej 1 nm, co sugerowałoby utratę warstwowego uporządkowania układu biorąc pod uwagę grubość warstwy Cr równą 1.2 nm. Warstwowość układu jest jednak zachowana gdyż obserwuje się pik Bragga. Wniosek o utracie warstwowości układu pozostaje też w zupełnej sprzeczności z wynikami pomiarów CEMS. Ponadto układy o tak dużej szorstkości, a więc także zmianach w grubości warstw Fe i Cr nie mogłyby wykazywać obserwowanych własności magnetycznych, przedstawionych poniżej. Wszystko to wskazuje, że mała amplituda pików, która oprócz tego, że jest związana rosnącą pod wpływem naświetlania szorstkością międzywierzchni, jest przede wszystkim skutkiem wygaszania oscylacji w wyniku niekoherentnej superpozycji wiązki odbitej od warstwy buforowej i wielowarstw. Z taką sytuacją mieliśmy już do czynienia przy analizie wielowarstw epitaksjalnych nanoszonych na warstwie buforowej (rys. 12). Wygaszanie oscylacji związane jest też z dużą całkowitą grubością układu i wynikającym z tego nakładaniem się defektów, które prowadzi do stopniowej utraty koherencji wiązki odbitej.

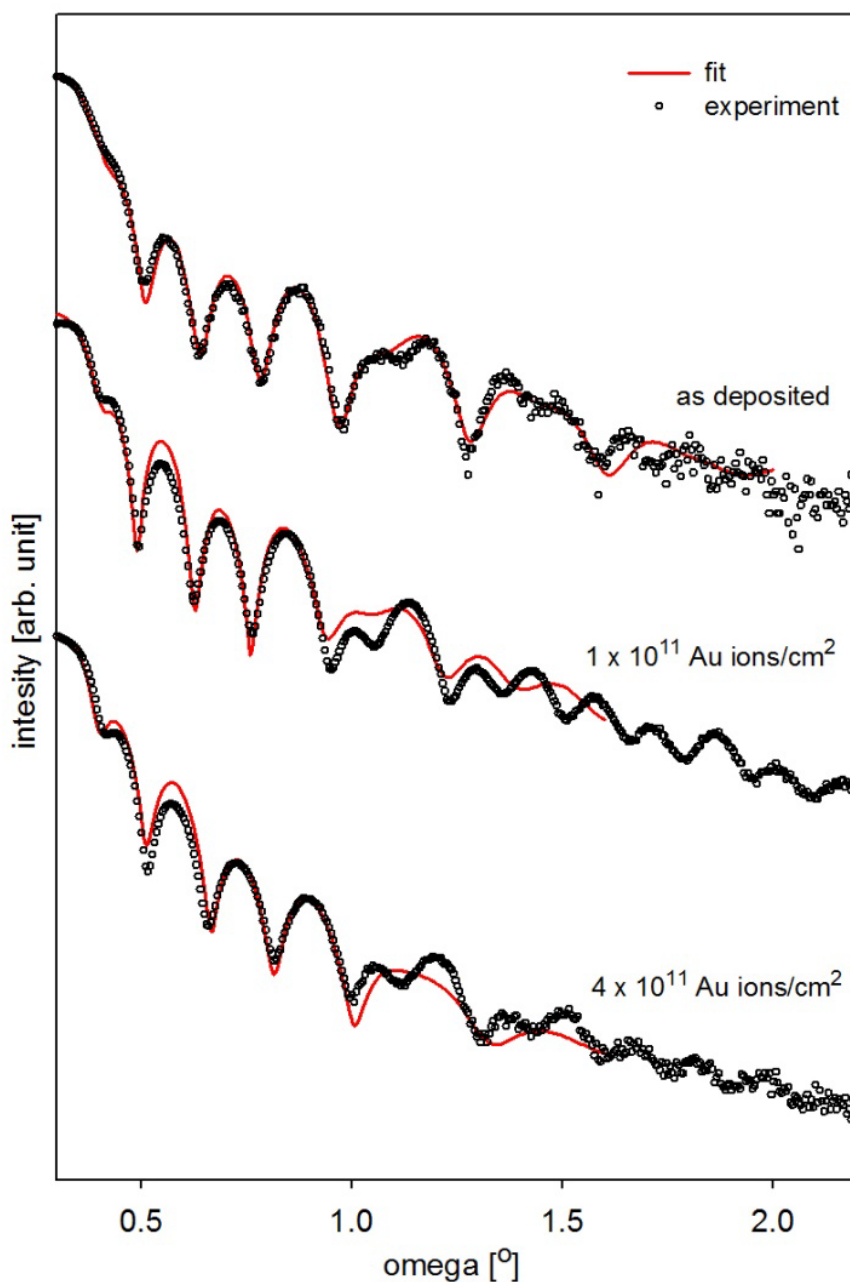


Rys. 41. Pomiary XRR układów wielowarstwowych (Fe/Cr) $\times 20$ naświetlanych jonami Au^{15+} o energii 163 MeV.

Pomiary XRR wykonane dla trójwarstw przedstawione na rysunku 42 pokazują wyraźne oscylacje intensywności zarówno dla próbki nienaświetlanej jak i dla próbek naświetlanych. Już bez analizy numerycznej można zaobserwować, że próbka naświetlana jonami o najmniejszej gęstości wiązki wykazuje oscylacje w znacznie szerszym zakresie kątowym, co jednoznacznie wskazuje na lepsze uporządkowanie układu. Dopasowane wartości szorstkości dla próbki przed naświetlaniem równe były około 0.5 nm i około 1 nm odpowiednio dla międzywierzchni Cr/Fe i Fe/Cr. Próbki naświetlane jonami o gęstościach wiązki 1×10^{11} ions/cm² i 4×10^{11} ions/cm² miały takie same wartości szorstkości międzywierzchni Cr/Fe (0.5 nm) i wyższe wartości szorstkości dopasowane dla międzywierzchni Fe/Cr (0.7 nm i 0.9 nm). Wszystkie uzyskane wartości są wyraźnie zawyżone, w związku ze wspomnianym wcześniej wygaszaniem oscylacji związanym z wpływem warstwy buforowej. Niemniej jednak analiza porównawcza pozwala na zaobserwowanie efektu wygładzania dla warstw naświetlanych jonami o małej gęstości wiązki [Kac2008].

Wyraźne oscylacje krzywych XRR zmierzonych dla trójwarstw mogłyby wskazywać na gładze międzywierzchnie, jednak jest to najprawdopodobniej wynikiem silnego wygaszania oscylacji w

wielowarstwach. Tak, więc wniosek wyciągnięty na podstawie pomiarów CEMS wskazujący na większą gładkość międzywierzchni w wielowarstwach zostaje podtrzymany.



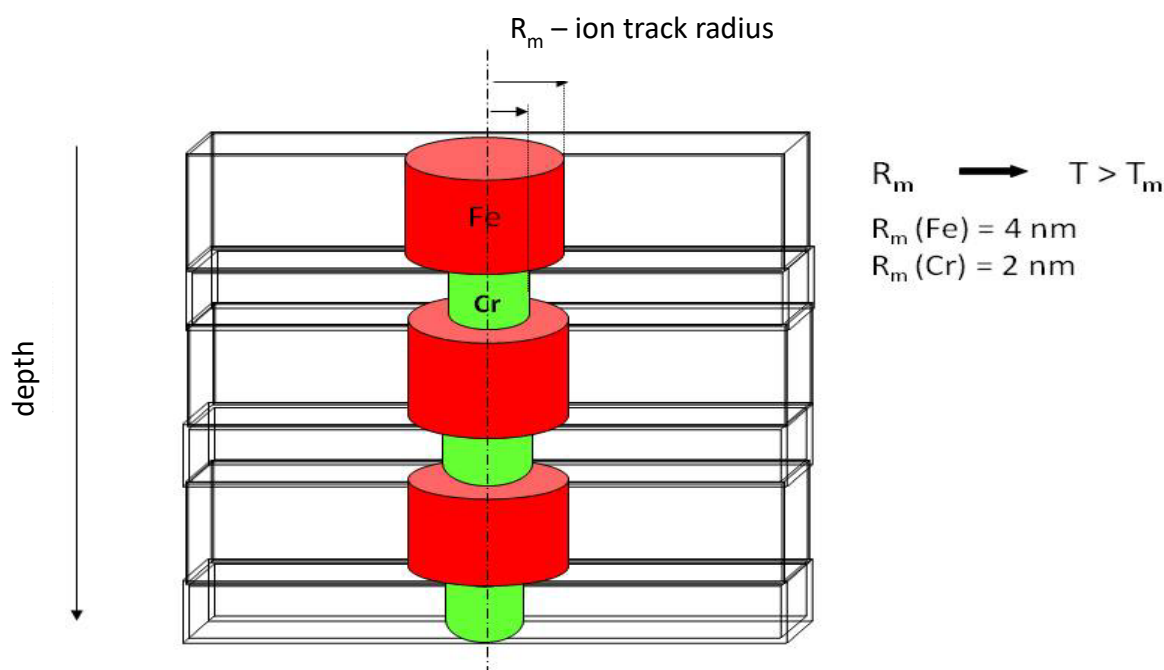
Rys. 42. Pomiar XRR układów trójwarstwowych Fe/Cr/Fe naświetlanych jonami Au^{15+} o energii 163 MeV wraz z dopasowaniami (linia ciągła, czerwona) [Kac2008].

Pomimo dużych błędów, jakimi obarczone są wyniki dopasowania pomiarów XRR, zaobserwowano asymetrię szorstkości międzywierzchni w trójwarstwach. Jednocześnie efekt naświetlania był znacznie bardziej widoczny na górnych, czyli bardziej szorstkich międzywierzchniach, które uległy wygładzeniu. Obserwacje te są zbieżne z wynikami uzyskanymi z pomiarów CEMS.

Na asymetrię czułości międzywierzchni na naświetlanie, oprócz różnic szorstkości górnych i dolnych międzywierzchni, wpływa także różnica energii deponowanych odpowiednio w warstwach Fe i Cr, jak pokazuje tabela 8. Te niewielkie zmiany wartości $(dE/dx)_e$, a także różnice w wartościach innych parametrów takich jak gęstość, temperatura topnienia, przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe

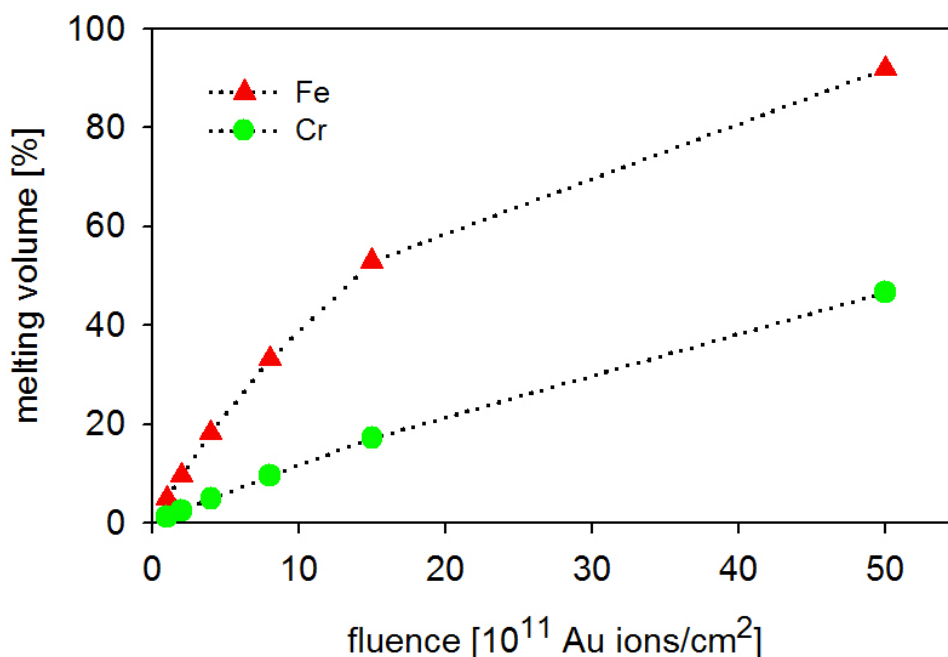
wpływają na średnicę śladu jonowego, wyznaczając zakres próbki będący pod bezpośrednim wpływem oddziaływań wiązki jonów.

O tym jak duży obszar próbki, a przez to także i międzywierzchni doznał oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki jonów można przekonać się wyznaczając średnicę śladu jonowego, w oparciu o model thermal spike [Avasthi2013]. Ślad jonowy, zdefiniowany jako cylindryczny obszar, w którym przekroczona została temperatura topnienia, został oszacowany na 8 nm średnicy w warstwie Fe i 4 nm w warstwie Cr (rys. 43).



Rys. 43. Prezentacja śladu jonowego powstałego w układzie wielowarstwowym Fe/Cr po naświetlaniu jonami Au^{15+} o energii 163 MeV, obliczonego na podstawie modelu thermal spike.

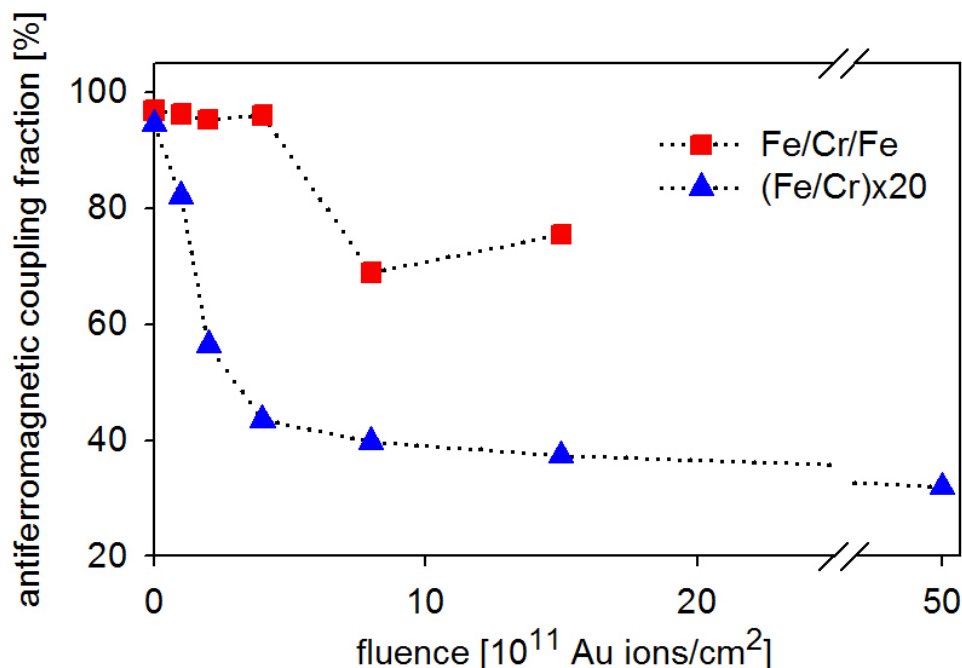
Średnica śladu jonowego w połączeniu z gęstością wiązki jonów pozwoliła wyznaczyć stopień pokrycia próbki przez ślady jonowe, odpowiadający objętości przetopionego obszaru w warstwie Fe i w warstwie Cr dla zastosowanych w eksperymencie gęstości wiązki jonów (rys. 44). Z przedstawionego wykresu wynika, że dla największych gęstości wiązki jonów warstwa Fe ulega prawie całkowicie przetopieniu, natomiast obszar zmian w chromie jest o połowę mniejszy. Dla najmniejszych gęstości wiązki jonów, dla których w trójwarstwach obserwowano wygładzanie międzywierzchni obszar stopiony obejmuje niecałe 5% w Fe i poniżej 2% w Cr. Dwukrotnie większy obszar stopiony w Fe może tłumaczyć różnice obserwowane w zmianach na górnej i dolnej międzywierzchni [Kac2005]. Całkowite pokrycie próbki śladami jonowymi dla największych gęstości wiązki jonów nie niszczy warstwowego uporządkowania układu, co potwierdzają zarówno pomiary CEMS jak i XRR, odpowiednio poprzez obecność składowej litego Fe i pików Bragga.



Rys. 44. Przetopiony obszar próbki w warstwie Fe i Cr przedstawiony w funkcji gęstości wiązki jonów, oszacowany na podstawie obliczeń średnicy śladu jonowego wykonanych z wykorzystaniem modelu *thermal spike* [Kac2005].

Naświetlanie układów trójwarstwowych i wielowarstwowych wysokoenergetyczną wiązką jonów powodowało dostarczenie do układu w bardzo krótkim czasie bardzo dużej energii. Dla małych gęstości wiązki jonów, w przypadku układów charakteryzujących się większą szorstkością początkową obserwowano wygładzanie międzywierzchni. Takie zachowanie układu można tłumaczyć wspomnianą wcześniej tendencją układu Fe/Cr do segregacji. Zmiany w czułości na naświetlanie zaobserwowane dla trójwarstw i wielowarstw można powiązać z różną ilością energii dostarczonej do obu układów. W związku z większą grubością, ilość energii zdeponowanej w wielowarstwach jest wielokrotnie większa niż w trójwarstwach, co może stanowić wyjaśnienie tak dużych różnic w stopniu modyfikacji międzywierzchni w obu rozpatrywanych układach.

Zarówno wielowarstwy, jak i trójwarstwy wykazywały antyferromagnetyczne sprzężenie warstw Fe, które pod wpływem naświetlania zmieniało się różnie dla obu układów. Ilustruje to wykres (rys. 45) przedstawiający udział sprzężenia antyferromagnetycznego ($1 - R_m/M_s$, gdzie R_m – remanencja, M_s – namagnesowanie nasycenia) w próbkach naświetlanych jonami o różnych gęstościach wiązki. Pod wpływem naświetlania sprzężenie antyferromagnetyczne w układach wielowarstwowych stopniowo zanika począwszy już od najmniejszych wartości gęstości wiązki jonów, a dla większych wartości nasycy się na poziomie około 30%. Obecność tego sprzężenia, pomimo braku pików Bragga odpowiadającego grubości Cr właściwej dla pierwszego maksimum antyferromagnetycznego, można wyjaśnić w oparciu o pojawiający się nowy pik Bragga o większym okresie, który można przypisać drugiemu maksimum antyferromagnetycznemu obserwowanemu dla grubości warstwy Cr równej 1.5 nm (rys. 17). W układach trójwarstwowych naświetlanie jonami o małych gęstościach wiązki nie powoduje zmian – układ pozostaje prawie całkowicie sprzężony antyferromagnetycznie. Dla wyższych gęstości obserwuje się nasycenie na poziomie, około 70%, co wskazuje, że zdecydowanie większa część próbki jest nadal sprzężona antyferromagnetycznie. Zaobserwowane zmiany pokazują wyraźnie znacznie słabszy wpływ naświetlania jonami w układach trójwarstwowych, niż w wielowarstwach [Kac2008].

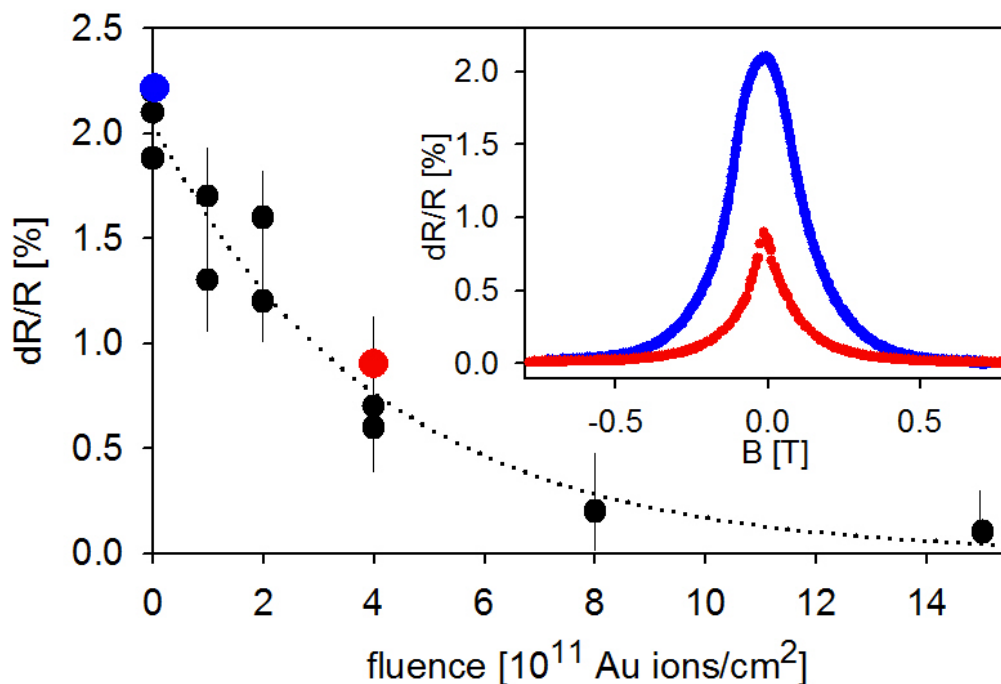


Rys. 45. Udział sprzężenia antyferromagnetycznego ($1-R_m/M_{sat}$) wyznaczonego dla wielowarstw $(Fe/Cr)x20$ i trójwarstw $Fe/Cr/Fe$ naświetlanych jonami Au^{15+} o energii 163 MeV w funkcji gęstości wiązki jonów. Punkty otrzymano z pętli histerezy uzyskanych w pomiarach SQUID [Kac2008].

Sprężone antyferromagnetycznie układy wielowarstwowe wykazywały efekt gigantycznego magnetooporu zmierzony w temperaturze pokojowej na poziomie 2.2% (rys. 46, wstawka). Naświetlanie wielowarstw stowarzyszone ze spadkiem udziału sprzężenia antyferromagnetycznego skutkowało osłabieniem efektu GMR z wyraźnym zanikiem charakterystycznego dla sprzężonych układów wypłaszczenia (rys. 46, wstawka) w okolicach zerowego pola. Stopniowy spadek magnetooporu w funkcji gęstości wiązki jonów został przedstawiony na rysunku 46 [Kac2004].

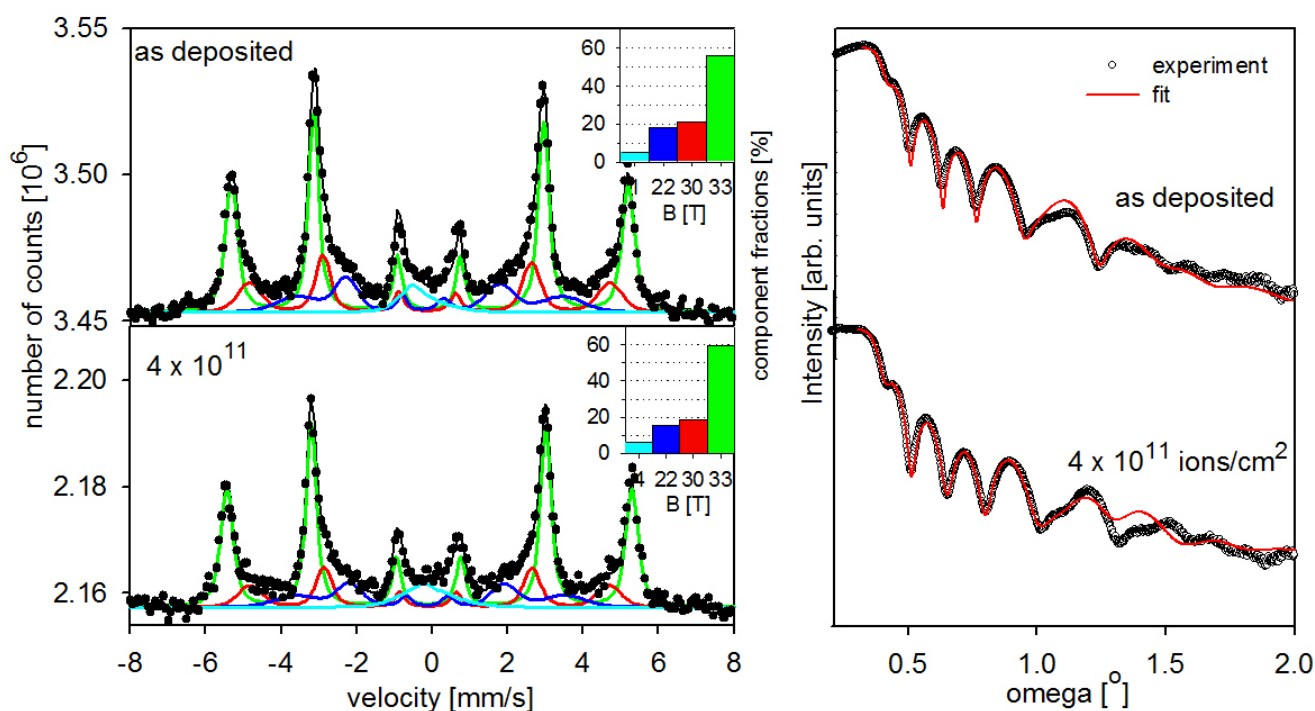
Podobne badania przeprowadzono dla układów naświetlanych wiązką jonów jodu. Wyniki badań przedstawiono w publikacji [Kac2009]. Trójwarstwy $Fe/Cr/Fe$ oraz układy wielowarstwowe $(Fe/Cr)x20$ naświetlano jonami jodu o energii 200 MeV i gęstości wiązki w zakresie od 1×10^{11} – 8×10^{11} ions/cm². Na rysunku 47 przedstawiono widma mössbauerowskie wraz udziałami poszczególnych składowych oraz wyniki pomiarów XRR dla trójwarstw $Fe/Cr/Fe$ przed naświetlaniem i naświetlanych wiązką o gęstości wiązki 4×10^{11} ions/cm². Większy udział składowej 33T i mniejszy udział pozostałych składowych wyraźnie wskazuje na wygładzanie międzywierzchni, potwierdzają to także średnie wartości pola nadsztylnego, większe dla próbki naświetlanej. Zbieżne wnioski wyciągnięto z dopasowania krzywych XRR, dla których szorstkości powierzchni rozdzielców dla próbki nienaświetlanej były równe 0.7-0.8 nm, natomiast dla próbki naświetlanej wyniosły 0.4-0.5 nm. Ponadto dla próbki naświetlanej zaobserwowano kilkuprocentowy spadek grubości warstw widoczny na krzywej XRR, jako przesunięcie maksimum w kierunku wyższych wartości kąta związane z poszerzeniem pików. Ten niewielki spadek grubości warstw również może wskazywać na zmniejszenie rozmycia międzywierzchni. Trójwarstwy naświetlane innymi gęstościami wiązki jonów wykazywały, zarówno w pomiarach CEMS jak i XRR, nieznaczne zmiany w szorstkości w stosunku do próbki nienaświetlanej, potwierdzając niewielki wzrost rozmycia międzywierzchni. Wyjątek stanowią pomiary CEMS wykonane w próbce naświetlanej jonami o gęstości wiązki 1×10^{11} ions/cm², w których zaobserwowano znaczny wzrost szorstkości związany z atomami Fe, które wniknęły do Cr. Zmian tych nie uchwycono w pomiarach XRR, ze względu na brak czułości metody na szorstkość międzywierzchni związaną z

pojedynczymi atomami, które przedyfundowały do sąsiedniej warstwy. Powyższe badania wskazują na większą czułość metody CEMS w analizie szorstkości międzywierzchni.

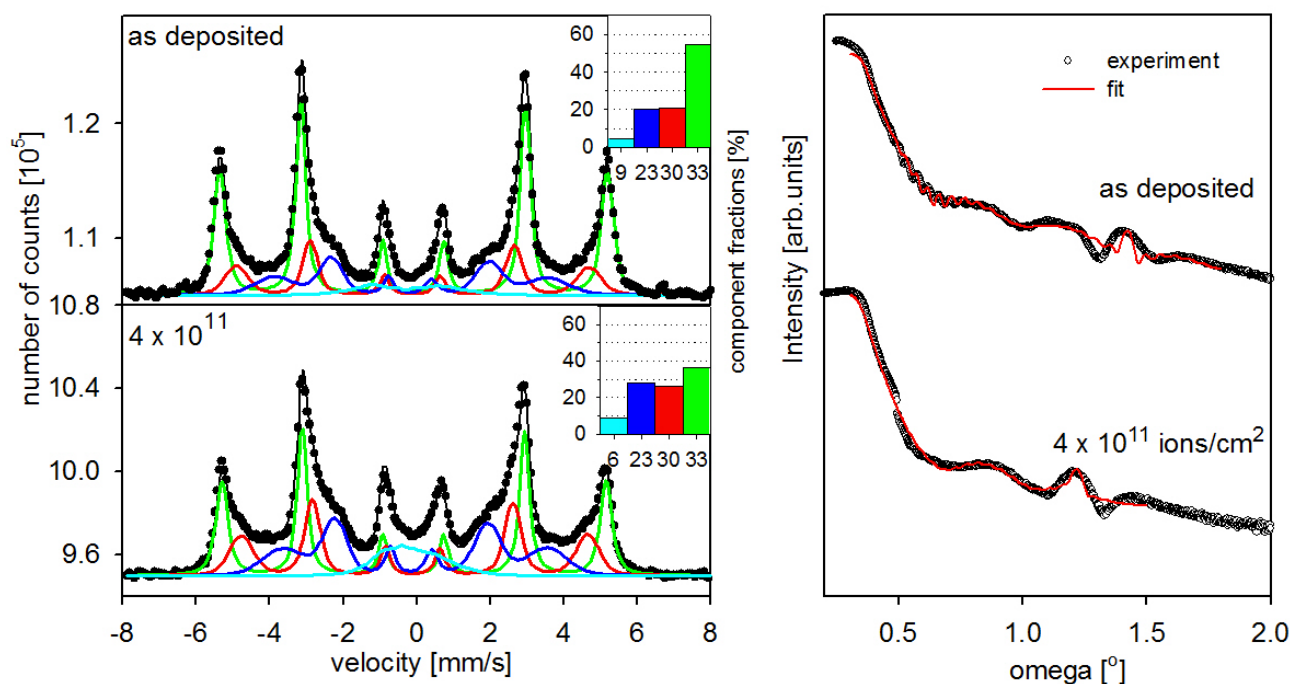


Rys. 46. Efekt gigantycznego magnetooporu zmierzony dla wielowarstw (Fe/Cr)x20 naświetlanych wiązką jonów Au¹⁵⁺ o energii 163 MeV. We wstawce zamieszczono krzywe magnetooporowe dla próbki nienaświetlanej (niebieska krzywa) i naświetlanej wiązką o gęstości 4×10^{11} ions/cm² (czerwona krzywa) [Kac2004].

Wyniki pomiarów CEMS i XRR dla wielowarstw (Fe/Cr)x20 naświetlanych jonami jodu przedstawiono na rysunku 48. Podobnie jak dla trójwarstw zaprezentowano jedynie próbki naświetlane jonami o gęstości wiązki 4×10^{11} ions/cm². Układ wielowarstwowy wykazuje nieco lepsze uporządkowanie niż trójwarstwy, trudne do zaobserwowania na podstawie bardzo zbliżonych udziałów poszczególnych składowych w trójwarstwach i wielowarstwach, ale wyraźnie potwierdzone większą wartością średniego pola nadsubtelnego. Do takich wniosków nie prowadzą wartości szorstkości uzyskane z dopasowania, które ze względu na wpływ warstwy buforowej mogą być obarczone znacznym błędem. Naświetlanie wielowarstw powoduje spadek udziału składowej litego żelaza i wzrost udziału pozostałych składowych, co wraz ze spadkiem średniej wartości pola nadsubtelnego potwierdza wzrost szorstkości międzywierzchni. Takie same zmiany można zaobserwować na krzywych XRR, w których dla próbki naświetlanej zanikają oscylacje Kiessig'a i podobnie jak to miało miejsce w przypadku wielowarstw naświetlanych jonami Au, zanika pik Bragga związany z nominalną periodycznością układu, pojawia się natomiast pik wskazujący na zwiększoną grubość dwuwarstw. Wszystkie te obserwacje świadczą o wzroście szorstkości układu pod wpływem naświetlania. Dopasowane szorstkości, obarczone znacznym błędem z powodu dużej liczby dopasowywanych parametrów, a także wspomnianego już wcześniej wpływu warstwy buforowej wyniosły odpowiednio 0.9 nm dla próbki nienaświetlanej i 1.2 nm dla próbki po naświetlaniu. Dla próbek naświetlanych w zakresie małych gęstości wiązki jonów ($1 \times 10^{11} - 2 \times 10^{11}$ ions/cm²) obserwowano niewielki wzrost szorstkości międzywierzchni, natomiast znaczny wzrost szorstkości, zbliżony do parametrów dopasowanych dla próbki przedstawionej na rys. 48, otrzymano dla większych gęstości wiązki jonów.



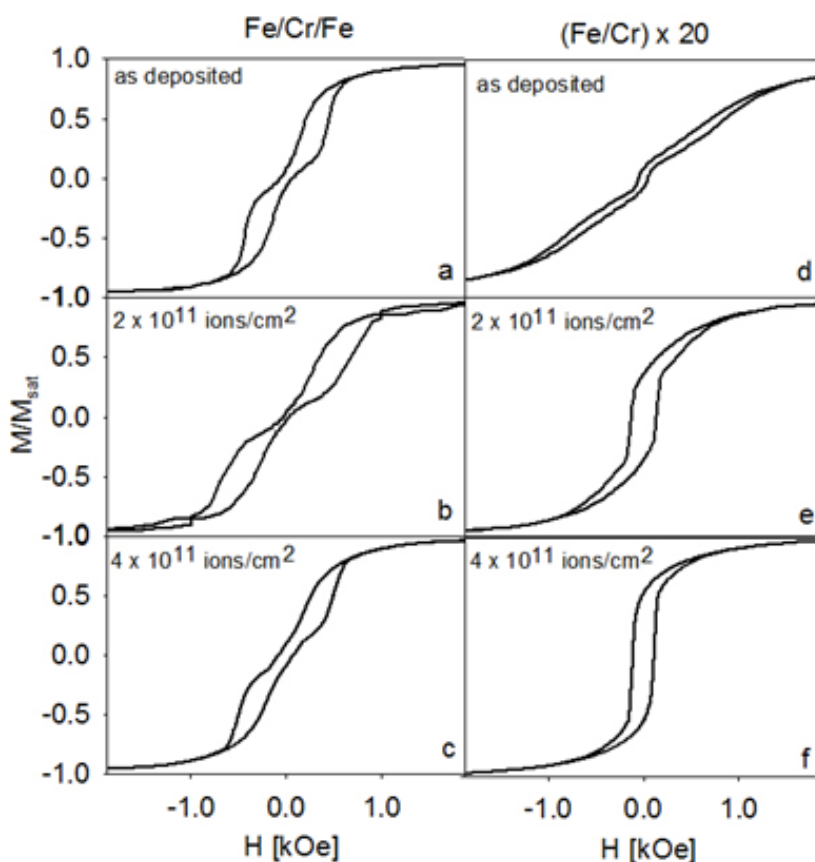
Rys. 47. Widma mössbauerowskie wraz udziałami poszczególnych składowych oraz wyniki pomiarów XRR dla trójwarstw Fe/Cr/Fe przed naświetlaniem i naświetlanych wiązką jonów jodu o energii 200 MeV o gęstości 4×10^{11} ions/cm²[Kac2009].



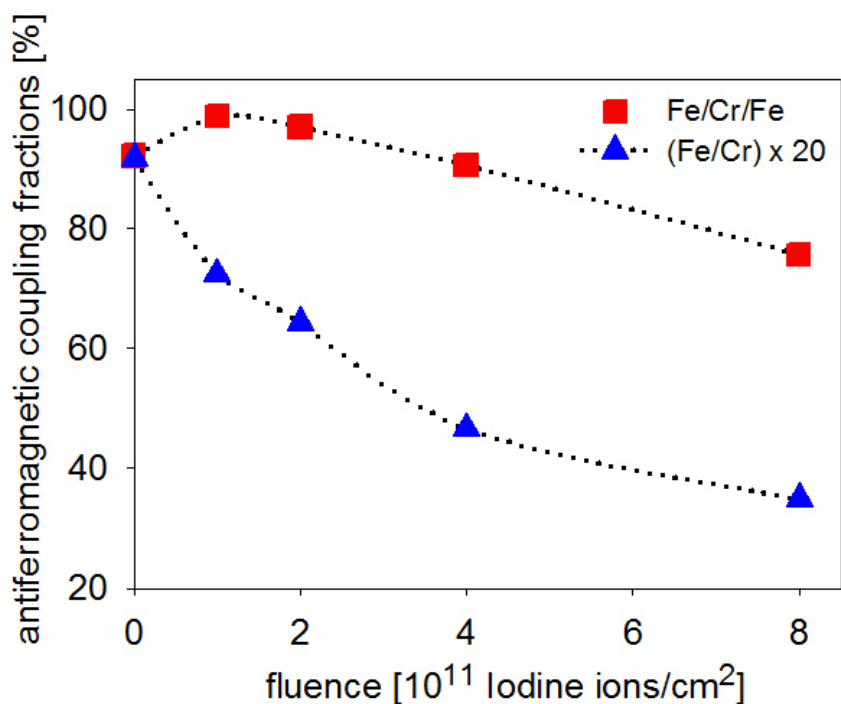
Rys. 48. Widma mössbauerowskie wraz udziałami poszczególnych składowych oraz wyniki pomiarów XRR dla wielowarstw (Fe/Cr)_{x20} przed naświetlaniem i naświetlanych wiązką jonów jodu o energii 200 MeV i gęstości 4×10^{11} ions/cm²[Kac2009].

Przedstawione wyniki badań wskazują na wygładzenie międzywierzchni w trójwarstwach pod wpływem naświetlania jonami jodu o gęstości wiązki 4×10^{11} ions/cm² oraz wzrost szorstkości układów wielowarstwowych dla wszystkich zastosowanych gęstości wiązki jonów. Uzyskane wyniki badań, jakościowo są zgodne z wynikami uzyskanymi dla układów naświetlanych jonami Au, chociaż intensywność zmian jest wyraźnie większa w układach naświetlanych złotem, co związane jest z większą ilością energii deponowanej podczas naświetlania jonami o wyższej liczbie masowej.

Sprężenie magnetyczne warstw Fe w układach trójwarstwowych i wielowarstwowych badane było poprzez analizę pętli histerezy. Na rysunku 49 przedstawiono pętle histerezy zmierzone dla wybranych trójwarstw i wielowarstw. W trójwarstwach dla małych gęstości wiązki jonów (1×10^{11} i 2×10^{11} ions/cm²) obserwujemy spadek remanencji do zera, co świadczy o całkowitym antyferromagnetycznym sprzężeniu układów. Układy te po naświetlaniu wykazywały, w pomiarach CEMS, wzrost szorstkości międzywierzchni związany z dyfuzją pojedynczych atomów Fe do warstwy Cr. Próbkę naświetlaną jonami o gęstości wiązki 4×10^{11} ions/cm² jest sprzężona antyferromagnetycznie na poziomie zbliżonym do próbki nienaświetlanej. Dla większych wartości gęstości wiązki jonów udział sprzężenia antyferromagnetycznego spada, jak pokazano na rysunku 50. Zmiany pętli histerezy w naświetlanych układach wielowarstwowych wskazują jedynie na wzrost remanencji i kwadratowości pętli (rys. 49). Jednocześnie na rysunku 50 można zaobserwować monotoniczny spadek udziału sprzężenia antyferromagnetycznego, podczas gdy w trójwarstwach zmiany przebiegają niemonotonicznie. Ponadto, naświetlanie jonami o największej gęstości wiązki doprowadziło w trójwarstwach do utraty sprzężenia antyferromagnetycznego o około 20%, natomiast dla tej samej gęstości wiązki jonów w wielowarstwach obserwowano zaledwie około 30% udział sprzężenia antyferromagnetycznego.



Rys. 49. Pętle histerezy zmierzone dla trójwarstw Fe/Cr/Fe i wielowarstw (Fe/Cr)x20 przed naświetlaniem – a), d) i po naświetlaniu jonami jodu o energii 200 MeV i gęstościach wiązki 2×10^{11} ions/cm² – b), e) oraz 4×10^{11} ions/cm² – c), f) uzyskane w pomiarach SQUID [Kac2009].



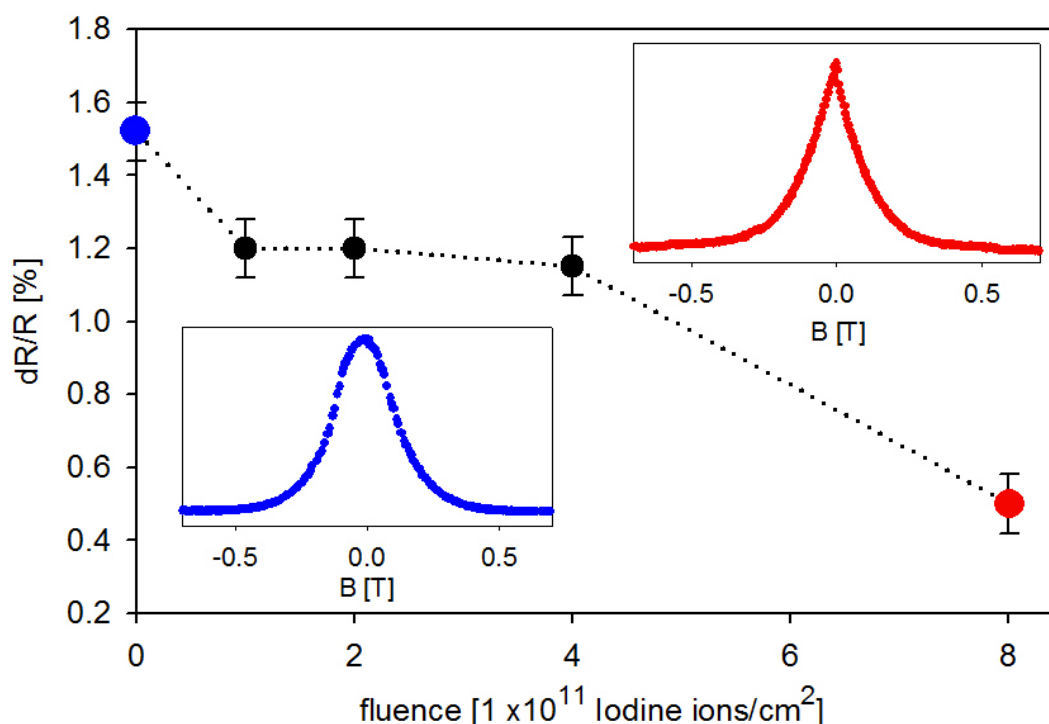
Rys. 50. Udział sprzężenia antyferromagnetycznego w trójwarstwach Fe/Cr/Fe i w wielowarstwach (Fe/Cr)x20 w funkcji gęstości wiązki jonów jodu o energii 200 MeV wyznaczony na podstawie pętli histerezy uzyskanych w pomiarach SQUID [Kac2009].

Powyższe wyniki wskazują wyraźnie, że zmiany w sprzężeniu magnetycznym w trójwarstwach są znacznie mniejsze niż obserwowane przy tych samych gęstościach wiązki jonów dla wielowarstw. Potwierdza to zaobserwowaną także dla układów naświetlanych złotem mniejszą czułość trójwarstw na naświetlanie wiązką ciężkich jonów.

Na rysunku 51 przedstawiono zmiany efektu gigantycznego magnetooporu w funkcji gęstości wiązki jonów dla układów wielowarstwowych. Już dla najmniejszej zastosowanej w eksperymencie gęstości wiązki jonów obserwuje się wyraźny spadek efektu GMR. Wzrost gęstości wiązki jonów, który powodował wzrost szorstkości międzywierzchni i stopniową utratę sprzężenia antyferromagnetycznego, nie powoduje dalszych zmian efektu, dopiero dla największej zastosowanej w eksperymencie gęstości wiązki jonów zaobserwowano znaczący spadek efektu magnetooporowego. Ponadto, zmienia się także kształt krzywych GMR (wstawki rys. 51), po naświetlaniu krzywe tracą paraboliczny kształt, stają się spiczaste, wskazując na utratę sprzężenia antyferromagnetycznego.

Zmiany efektu GMR w funkcji gęstości wiązki jonów nie odzwierciedlają monotonicznej zmiany udziału sprzężenia antyferromagnetycznego, co może być związane z warstwą buforową, poprzez którą następuje bocznikowanie prądu lub wynikać z innych skomplikowanych zależności pomiędzy strukturą układu, a własnościami magnetotransportowymi.

Obliczenia wykonane z wykorzystaniem modelu thermal spike wskazują, że średnica śladu jonowego wytworzonego przez 200 MeV wiązkę jonów jest równa 5 nm w warstwie Fe, natomiast w warstwie Cr temperatura topnienia nie została osiągnięta. Przyjmując największą zastosowaną w eksperymencie gęstość wiązki jonów można oszacować objętość obszaru Fe, który uległ przetopieniu na około 15%. Jednocześnie najwyższa temperatura osiągnięta podczas naświetlania w warstwie Cr jest równa około 1797°C.



Rys. 51. Wartość efektu gigantycznego magnetooporu dla wielowarstw (Fe/Cr)x20 naświetlanych wiązką jonów jodu o energii 200 MeV przedstawiona w funkcji gęstości wiązki jonów. We wstawkach zamieszczono krzywe magnetooporowe zmierzone dla próbki przed naświetlaniem i po naświetlaniu jonami o gęstości wiązki 8×10^{11} ions/cm² [Kac2009].

Powyższe obliczenia wskazują, że oddziaływania wiązki jonów jodu o energii 200 MeV na układ Fe/Cr jest znacznie słabsze niż oddziaływane wiązki Au o energii 163 MeV. Obszar będący pod wpływem bezpośredniego oddziaływania wiązki jonów jest prawie dwukrotnie mniejszy w trakcie naświetlania warstwy Fe jonami jodu, natomiast w warstwie Cr ślad jonowy rozumiany, jako obszar, w którym przekroczona została temperatura topnienia nie pojawia się. Ilość dostarczonej energii poniżej progu pozwalającego na stworzenie śladu jonowego jest bezpośrednim powodem mniejszych zmian obserwowanych w układach naświetlanych jonami jodu.

Układy wielowarstwowe naświetlane ciężkimi jonami o wysokich energiach wykazują zazwyczaj wzrost szorstkości międzywierzchni, zwiększający się monotonicznie ze wzrostem gęstości wiązki jonów [Jain2011, Njoroge2015, Verma2014]. Znane są także wyniki pokazujące nieliniowe zależności zmian szorstkości powierzchni rozdziału w funkcji gęstości wiązki jonów, wskazujące na obecność plateau przy wyższych gęstościach wiązki [Schattat2005]. Warunkiem powstania śladu jonowego jest dostarczenie do układu energii wystarczającej do osiągnięcia temperatury topnienia danego materiału [Bolse2002], chociaż zmiany związane z mieszanym się w obszarze międzywierzchni obserwowane były także w układach, dla których dla obu materiałów nie został przekroczony próg na tworzenie śladu jonowego [Gupta2000, Gupta1998]. Zwykle odnotowuje się także znacznie większą czułość na naświetlanie układów wielowarstwowych niż ich litych odpowiedników, co związane jest z transferem energii z sąsiedniej warstwy [Kumar2006, Wang2003, Leguay1997]. Obserwowano także puchnięcie Cr pod wpływem naświetlania wiązką ciężkich jonów do około 9% [Bryk1995] i wzrost grubości warstw związany z powstawaniem struktury nanokrystalicznej [Bagchi2010]. Naświetlanie wielowarstw powoduje też zmiany w pętłach histerezy i wartościach efektu magnetooporowych prowadząc do obniżenia efektu [Lin2000]. W literaturze pojawiają się także prace wskazujące na wygładzanie międzywierzchni pod wpływem naświetlania jonami o stosunkowo małych gęstościach

wiązki i przy małych ilościach dostarczonej energii $(dE/dx)_e^{Fe} = 16.9 \text{ keV/nm}$ [Teillet1997, Gupta1998, Richomme1997]. Powyższe zmiany potwierdzone były (w pomiarach mössbauerowskich) wzrostem średniej wartości pola nadsubtelnego oraz wzrostem udziału składowej litego Fe. W układach wielowarstwowych wykazujących asymetrię w szorstkości międzywierzchni obserwowano różną czułość na naświetlanie dolnych i górnych powierzchni rozdziałów [Rajput2007, Rajput2008] i dla małych gęstości wiązki jonów zaobserwowano efekt wygładzania, ale tylko na międzywierzchniach, które wykazywały większe rozmycie przed naświetlaniem [Juraszek1998NIMB, Juraszek1998SSC].

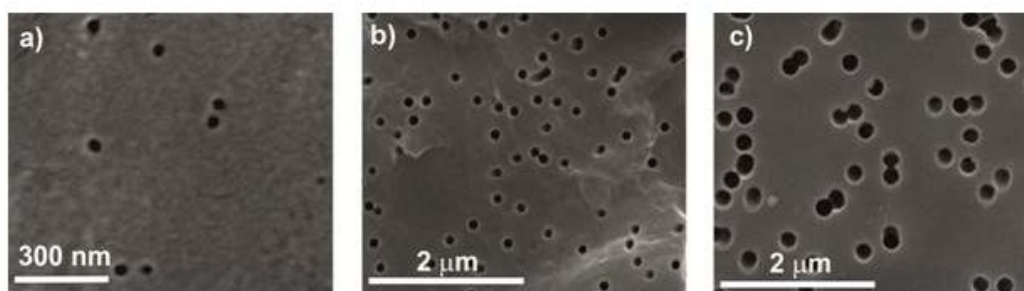
W świetle powyższych doniesień, zaprezentowane w pracy wyniki badań przedstawiają relacje zbieżne z omawianymi w literaturze zależnościami, wskazując jednocześnie na dużą swoistość naświetlanych układów wielowarstwowych. Dyssypacja energii w materiałach metalicznych dokonująca się poprzez nieelastyczne oddziaływania chmury elektronowej z materiałem tarczy w reakcjach elektron-fonon nie jest jeszcze w pełni zrozumiana i tematyka ta wymaga dalszych badań [Sharmistha2009].

6. Własności strukturalne i magnetyczne nanodrutów Co

Omawiane dotychczas układy stanowiły planarne struktury wielowarstwowe. Poniżej przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące układów liniowych, których przykładem są nanodrutu Co. Obiekty te uzyskano metodą elektrodopozycji w membranach poliwęglanowych. Odpowiednie własności strukturalne i magnetyczne nanodrutów, pożądane ze względu na znaczenie aplikacyjne, zależą od parametrów membrany takich jak jej grubość (L), średnica (ϕ) i kształt porów, regularność ich rozmieszczenia, odległości między nimi; zależą również od parametrów procesu elektrodopozycji, a więc składu, temperatury (T) i pH elektrolitu oraz wartości przyłożonego napięcia katodowego (U); a także od odpowiedniego przygotowania elektrod i membran bezpośrednio przed procesem.

Wpływ powyższych parametrów jest szeroko badany w literaturze, której przegląd zostanie zaprezentowany w dyskusji wyników. Z uwagi na fakt, że doniesienia literaturowe pozostają bardzo często w sprzeczności, wskazując na rozbieżne zależności poszczególnych parametrów, konieczne było przeprowadzenie badań określających wpływ powyższych parametrów na własności nanodrutów otrzymywanych w naszych warunkach. Wyniki badań zostały zebrane w publikacji [Kac2016].

Nanodrutu kobaltu były osadzane w membranach, w których średnica porów zmieniała się w zakresie od 30 nm do 200 nm, a grubość membran wynosiła 6 μm lub 10 μm . Na rysunku 52 przedstawiono przykładowe zdjęcia powierzchni membran z mikroskopu skaningowego. Obrazy te wskazują na niejednorodny rozkład porów z odległościami zmieniającymi się od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. Średnia odległość pomiędzy porami (d) dla membran o najmniejszych średnicach porów mieści się w zakresie 400 nm - 500 nm. Średnice porów membran i kształt porów nie wykazują istotnych odchyżeń od nominalnych rozmiarów. Szczegółowe parametry membran zostały zebrane w tabeli 11.

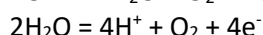
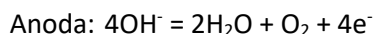
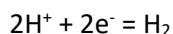
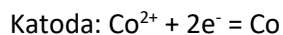


Rys. 52. Membrany poliwęglanowe o średnicy porów równej 30 nm – a), 100nm – b) i 200 nm – c) [Kac2016].

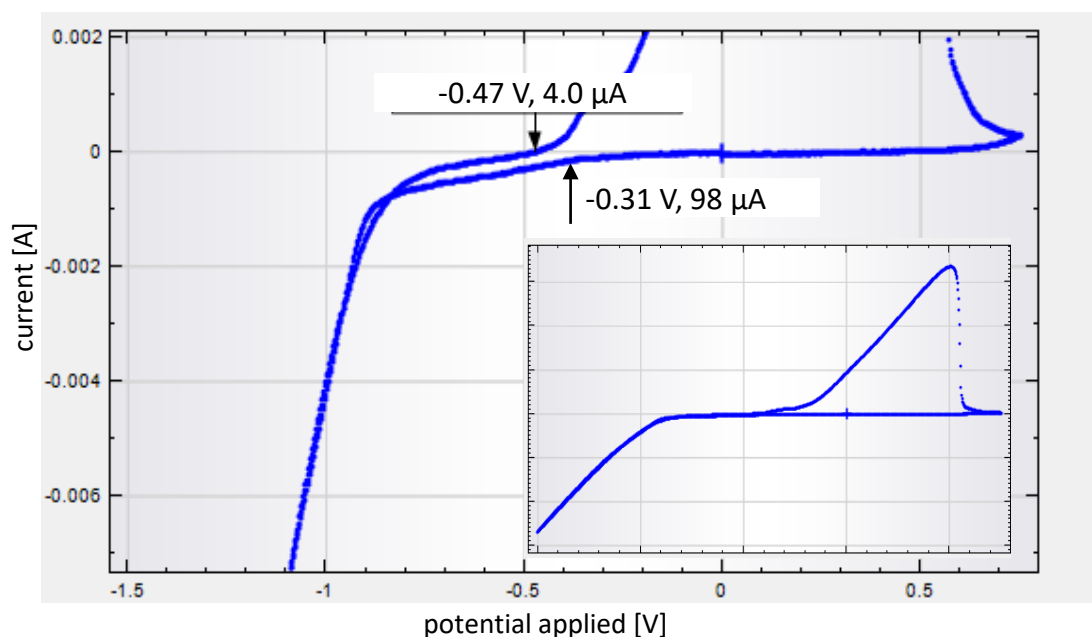
Tabela 11. Parametry membran poliwęglanowych wykorzystanych w badaniach [Kac20016].

Parametry membrany poliwęglanowej			
średnica porów [nm]	gęstość porów [pores/cm ²]	porowatość [%]	grubość membrany [μm]
30	6×10^8	0.14	6
50	6×10^8	1.2	6
80	4×10^8	2.0	6
100	4×10^8	3.1	6
200	3×10^8	9.4	10

Przed przystąpieniem do procesu elektrodopozycji membrany pokrywane były z jednej strony warstwą Au, która stanowiła katodę w trójelektrodowym układzie z platynową elektrodą pomocniczą (anodą) i elektrodą referencyjną Ag/AgCl z podwójnym płaszczem. Reakcje redukcji i utleniania przebiegające odpowiednio na katodzie i anodzie można opisać następująco:

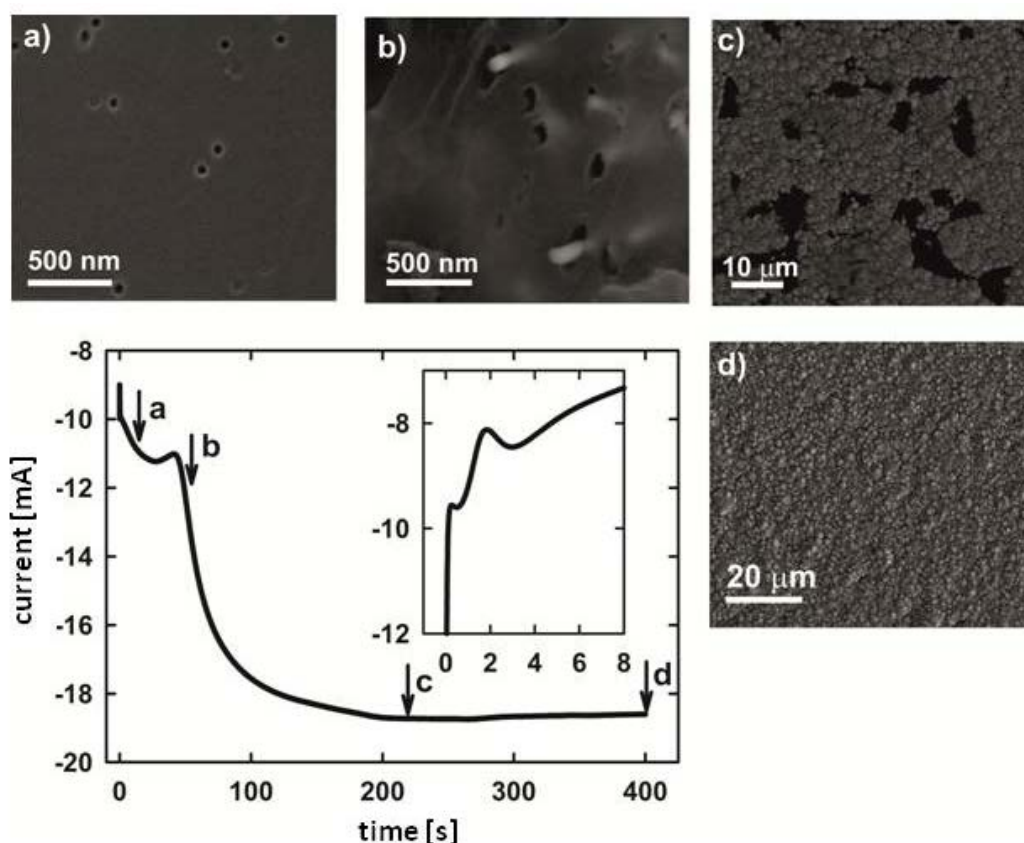


Skład elektrolitu przy depozycji Co nie ulegał zmianie i był następujący: 176 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.6M) i 40 g/l H_3BO_3 (0.64M). Proces elektrodpozycji sterowany był za pomocą potencjostatu (AUTOLAB PGSTAT302N). Na rysunku 53 przedstawiona została krzywa cyklicznej woltamperometrii dla membrany poliwęglanowej ($\phi = 50$ nm). Zmiana prądu w zakresie potencjałów ujemnych przebiega w kierunku katodowym i anodowym po tej samej krzywej. Brak przegięć na krzywej wskazuje, że transport masy odbywa się poprzez prąd migracyjny, zwiększający się pod wpływem przyłożonego napięcia. Przy tak wysokich stężeniach (0.6 M CoSO_4) nie obserwuje się kontroli dyfuzyjnej. Na krzywej cyklicznej woltamperometrii nie zarejestrowano piku pochodzącego od wydzielania wodoru, który współtowarzyszy procesowi redukcji Co. Może to być związane z faktem, że przy wysokich stężeniach kobaltu osadzanie przebiega przy nieznacznej redukcji wodoru [Grujic2004]. Zmniejszeniu wydzielania wodoru sprzyja też osadzanie przy stosunkowo wysokich wartościach pH = 3.8 [Grujic2004] i przy niskich wartościach napięcia katodowego [Fan2012]. Przetestowano również wpływ mieszania/przepłukiwania elektrolitu argonem, ale nie odnotowano żadnych zmian w przebiegu cyklicznej woltamperometrii pochodzących od prądu konwekcji. Znaczące wartości prądu katodowego rejestruje się powyżej -0.5 V, chociaż minimalny prąd katodowy rzędu μA zaczyna płynąć już od ok. -0.3 V. Przy okazji analizy przebiegu cyklicznej woltamperometrii Co warto też zwrócić uwagę na prąd anodowy, który pojawia się począwszy od napięcia -0.4 V. Powyżej tej wartości napięcia (w kierunku anodowym) następuje rozpuszczanie (utlenienie) warstwy Co, co ma kluczowe znaczenie w procesie osadzania nanodrutów warstwowych Co/Cu.



Rys. 53. Cykliczna woltamperometria Co przeprowadzona na membranie poliwęglanowej ($\phi = 50$ nm) w elektrolicie 0.6 M CoSO_4 . Wstawka pokazuje ten sam przebieg w pełnej skali.

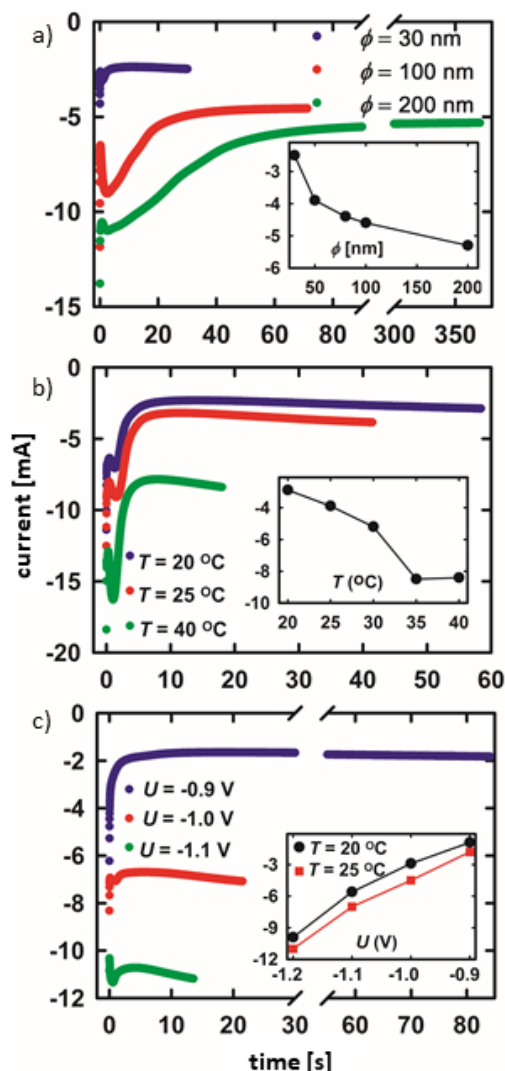
Proces osadzania nanodrutów Co został zilustrowany krzywymi prądowymi. Na rysunku 54 przedstawiono wykres zależności prądu od czasu, zarejestrowany podczas procesu depozycji kobaltu trwającej aż do uzyskania ciągłej warstwy na powierzchni membrany o średnicy porów równej 50 nm. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego pokazują obrazy powierzchni obserwowane na poszczególnych etapach procesu. Na rysunku 55 przedstawiono przebiegi prądowe w funkcji parametrów membrany (ϕ) i procesu elektrodepozycji (T , U). W przebiegu prądu katodowego można wyróżnić cztery obszary scharakteryzowane przez Whitney et al. [Whitney1993, Valizadeh2002]. Na początku procesu obserwuje się nagły spadek wartości bezwzględnej prądu związany z niedoborem jonów wynikającym z ograniczeń szybkości transportu masy. W obszarze tym następuje nukleacja nanodrutów na dnie porów, bezpośrednio na naparowanej warstwie Au. W przedstawionej skali czasowej (rys. 54) spadek ten jest niewidoczny, natomiast jest wyeksponowany dla próbek o większych średnicach (rys. 55a), w związku z dużym obszarem, na którym muszą wytworzyć się zarodki. Obserwowane w pierwszym obszarze maksimum pojawiające się dla wszystkich próbek za wyjątkiem tej osadzonej przy najniższym napięciu, może być związane z tworzeniem się warstwy podwójnej na granicy katoda/elektrolit [Maas2011]. Takie maksima pojawiają się tylko przy depozycji czystego Co, wprowadzenie niewielkich ilości Cu modyfikuje przebieg i maksima nie są rejestrowane. Argumentem za takim wyjaśnieniem obserwowanego maksimum jest też jego brak podczas osadzania Cu z bardzo rozcieńczonego roztworu, co może być związane z „rozluźnieniem” warstwy podwójnej spowodowanej bardzo niską koncentracją jonów Cu. W kolejnym etapie następuje osadzanie nanodrutów w porach. W obszarze tym obserwuje się stopniowy wzrost wartości prądu wraz ze zwiększaniem się stopnia wypełnienia porów. Ten etap z bardzo wyraźnie zaznaczonym narastającym prądem można



Rys. 54. Prąd katodowy w funkcji czasu, zarejestrowany przy depozycji nanodrutów kobaltu ($\phi = 50$ nm, $T = 25$ °C, $U = 1.2$ V, $pH = 3.8$) wraz z obrazami SEM. We wstawce przedstawiono fragment krzywej prądowej w pierwszym obszarze dla próbki, w której warstwa Au nie powodowała zamknięcia porów ($\phi = 100$ nm, $d_{Au} = 300$ nm) [Kac2016].

zaobserwować na rysunku 54. Przebiegi rejestrowane dla różnych parametrów procesu wykazują nieznaczne wzrosty prądu katodowego, co spowodowane jest małą długością nanodrutów (1.5 μm), a więc małym stopniem wypełnienia membran o grubości 6 μm . Wysokie wartości temperatury (rys. 55 b) i napięcia katodowego (rys. 55 c) sprzyjały narastaniu prądu, podczas gdy dla niskich wartości przebiegi ustabilizowały się. Obraz SEM (rys. 54a) zarejestrowany na powierzchni próbki, której proces depozycji został zatrzymany w tym obszarze pokazuje tylko porowatą membranę. Kolejny, trzeci etap związany z depozycją Co na powierzchni membrany po wypełnieniu nanodrutów, poprzedzony jest maksimum. Po jego przekroczeniu na powierzchni membrany pojawiają się pierwsze nanodrutu, jak pokazuje obraz SEM (rys. 54b). Obszar ten charakteryzuje się gwałtownym wzrostem prądu. Na tym etapie kobaltowe „kapelusze” wychodzące z nanodrutów rozrastają się. Cztery, ostatni obszar wzrostu charakteryzujący się stabilizacją prądu przy wysokiej wartości ujemnej, odpowiada tworzeniu płaskiej warstwy na powierzchni membrany powstałej w wyniku połączenia kobaltowych „kapeluszy”, co zostało pokazane na zdjęciach SEM (rys. 54 c, d).

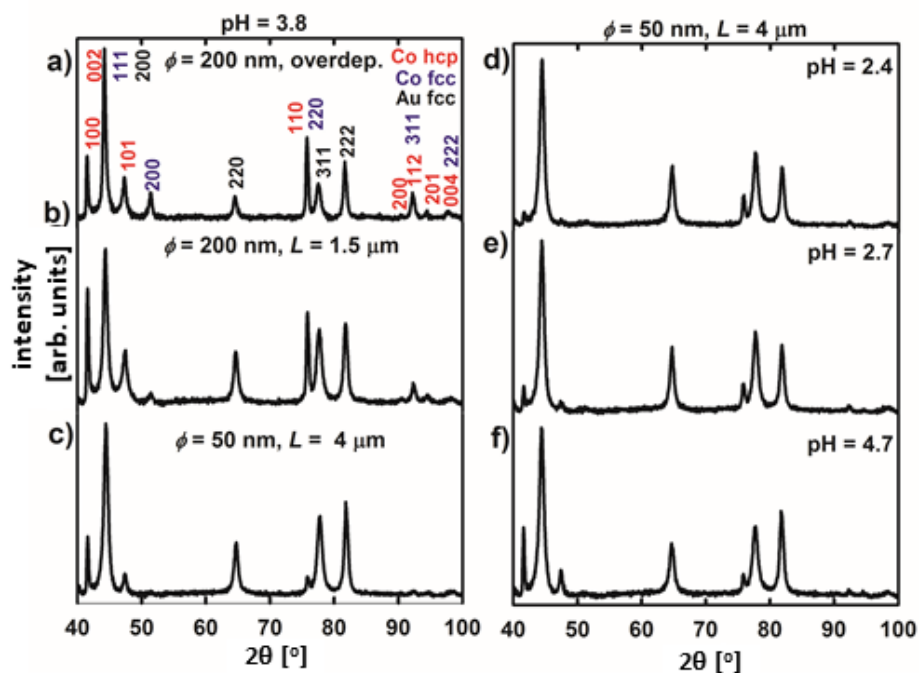
Na rysunku 55 we wstawkach przedstawiono także wartości prądu, przy których zatrzymany został proces depozycji. Wykresy pokazują, że zarówno wzrost średnicy membran jak i temperatury i napięcia, powodują wzrost prądu katodowego, co związane jest ze zwiększeniem ruchliwości jonów.



Rys. 55. Wpływ parametrów procesu na przebiegi prądowe rejestrowane podczas depozycji nanodrutów Co przy różnych wartościach temperatury elektrolitu i napięcia katodowego, osadzanych w membranach poliwęglanowych o różnych średnicach. We wstawkach, dla poszczególnych parametrów, przedstawiono wartości prądu, przy których proces został zatrzymany [Kac2016].

Na wykresie przebiegu prądowego można zaobserwować także przeciekanie kobaltu przez warstwę Au, co pokazuje wykres zależności prądu od czasu umieszczony we wstawce rysunku 55. Widoczne dodatkowe maksimum pojawiało się zawsze, kiedy kobalt osadził się na drugiej stronie membrany na warstwie Au. Oznacza to, że warstwa Au, która oprócz zapewnienia kontaktu elektrycznego, jest też nanoszona w celu zamknięcia porów z jednej strony membrany, okazała się mieć niewystarczającą grubość i kobalt osadził się po drugiej stronie warstwy Au poza membranę. Przeprowadzone próby pokazały, że dla membran o średnicy porów do 80 nm warstwa Au o grubości 300 nm była wystarczająca dla zamknięcia porów, podczas gdy dla membran o większych średnicach porów konieczne było naporowanie warstwy dwa razy grubszej.

Własności strukturalne nanodrutów kobaltu badano za pomocą dyfrakcji promieniowania X (XRD). Na rysunku 56a-c przedstawiono dyfraktogramy dla próbek o różnych średnicach i długościach nanodrutów. Dyfraktogram zmierzony dla nanodrutów o średnicy 200 nm nanoszonych aż do uzyskania „kapeluszy” na powierzchni membrany (rys. 56a), na którym pojawiają się wszystkie maksima obserwowane na innych obrazach, został wykorzystany do zindeksowania pików. Analiza obrazów rentgenowskich nie jest jednoznaczna z uwagi na nakładanie się bardzo intensywnych pików pochodzących od warstwy Au z pikami charakterystycznymi dla Co, oraz z powodu nakładania się pików pochodzących od fazy hcp i fcc kobaltu. Szczególnym przypadkiem jest najbardziej intensywny pik przy kącie $2\theta = 44.5^\circ$, który może być przypisany płaszczyznom (200) Au oraz krystalitom Co (002) struktury hcp i (111) struktury fcc. Podobnie piki przy kątach 75.4° i 92.1° można przypisać zarówno fazie fcc jak i hcp kobaltu. Wobec powyższego za charakterystyczne dla fazy hcp można przyjąć piki przy $2\theta = 41.5^\circ$ i $2\theta = 47.4^\circ$ odpowiadające odbiciom od płaszczyzn (100) i (101), natomiast jednoznacznie fazie fcc można przypisać pik $2\theta = 51.5^\circ$ wskazujący na odbicie od płaszczyzn (200). W związku z bardzo małą ilością analizowanego materiału intensywność pików pochodzących od kobaltu jest największa w próbce, w której depozycja prowadzona była także na powierzchni membrany, i maleje z jednoczesnym wzrostem intensywności pików Au, dla najmniejszych długości i grubości nanodrutów. Jest to związane również ze zmniejszającą się wraz ze średnicą, porowatością membran (tabela 11). Dyfraktogramy wskazują, że nanodrutu krystalizują głównie w fazie hcp, udział fazy fcc jest nieznaczny dla nanodrutów o średnicy 200 nm, natomiast dla próbek o mniejszych średnicach jest niemierzalny.

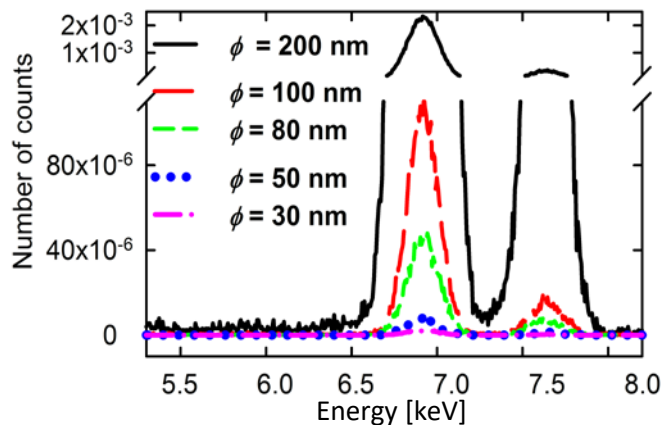


Rys. 56. Dyfraktogramy nanodrutów o różnych średnicach i różnym stopniu wypełnienia porów- a), b) i c) oraz o różnych wartościach pH elektrolitu – d), e) i f) [Kac2016].

Na rysunku 56d-f przedstawiono dyfraktogramy nanodrutów o długości 4 μm naniesionych w membranach o średnicy 50 nm w elektrolitach o różnym pH. Wartość pH zmieniano w zakresie od 2.4 do 4.7 poprzez dozowanie rozcieńzonego H_2SO_4 lub dodanie NaOH. Poza pikami charakterystycznymi dla Au można zaobserwować wzrost intensywności pików (100) i (101) struktury hcp oraz spadek intensywności pików przy $2\theta = 75.8^\circ$ przypisanego fazom fcc i hcp. Oznacza to, że wraz ze wzrostem pH zwiększa się udział fazy hcp. Jednocześnie obserwowany spadek intensywności pików przy $2\theta = 75.8^\circ$ można interpretować, jako zmniejszenie udziału fazy fcc, biorąc pod uwagę znany z literatury wpływ pH na stabilizację fazy hcp [Cortes2011, Li2004, Zafar2015]. Mało spektakularne zmiany udziału fazy fcc mogą wynikać z niskiej prędkości osadzania, która jak pokazują badania Scarani et al. [Scarani1999] wpływa na wzrost udziału fazy hcp.

Powyższe wyniki wskazują na polikrystaliczną budowę nanodrutów kobaltu z dominującym udziałem struktury heksagonalnej i niewielką ilością fazy fcc, uzależnioną od średnicy porów i pH elektrolitu. Poza wyraźnym wpływem tych dwóch parametrów na obecność fazy hcp, nie stwierdzono znaczących zmian w strukturze nanodrutów pod wpływem zmian ich długości czy przyłożonego napięcia katodowego.

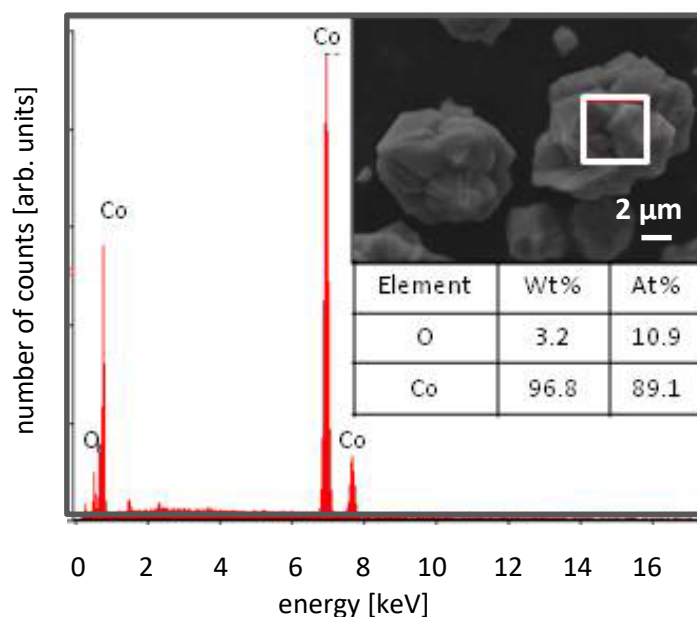
Ze względu na małą ilość materiału, najkrótsze nanodruły o średnicy mniejszej niż 80 nm były niemierzalne techniką XRD. Ich obecność potwierdziły badania fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej wzbudzonej wiązką protonów (PIXE). Na rysunku 57 przedstawiono widma PIXE zmierzone dla nanodrutów kobaltu o długości 1.5 μm i średnicach w zakresie od 30 nm do 200 nm. Piki przy energiach 6.9 keV i 7.7 keV odpowiadają liniom K_α i K_β kobaltu [Campbell2010]. Ze wzrostem średnicy nanodrutów, wzrasta porowatość membran, a więc także objętość materiału, co odzwierciedla obserwowany na rysunku wzrost intensywności pików. Badania PIXE poza pikami pochodzącymi od Au i Co nie wykazały obecności innych pierwiastków.



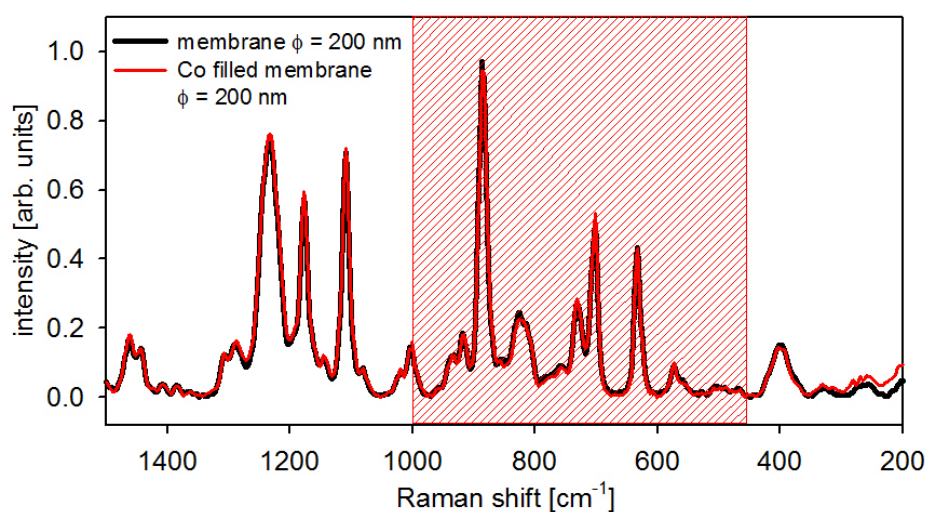
Rys. 57. Widma PIXE nanodrutów Co o długości 1.5 μm i średnicach w zakresie od 30 nm do 200 nm. Piki przy energiach 6.9 keV i 7.7 keV odpowiadają liniom K_α i K_β kobaltu [Kac2016].

Chemiczna czystość nanodrutów analizowana była głównie pod kątem obecności tlenków i wodorotlenków ze względu na ich antyferromagnetyczny lub paramagnetyczny [Moro2013, Richardson1958] charakter. Obecności tlenków nie stwierdzono w badaniach XRD. Zawartość tlenu analizowano też poprzez badania spektroskopii energodispersyjnej (EDS). Widmo EDS wraz z obrazem SEM zarejestrowanym na powierzchni membrany „z kapeluszami” zostało przedstawione na rysunku 58. Widmo zebrane na powierzchni „kapelusza” wskazuje około 10% udział tlenu, co sugeruje jedynie powierzchniowe utlenienie kobaltu. Obecności tlenków ani wodorotlenków kobaltu nie potwierdzają także badania spektroskopii ramanowskiej. Na rysunku 59 przedstawiono widma Ramana zmierzone dla membrany o średnicy $\phi = 200$ nm z pustymi porami i wypełnionej Co wraz z zaznaczonym obszarem występowania pasm charakterystycznych dla grup tlenkowych i wodorotlenkowych kobaltu.

Identyczny obraz pików dla obu próbek i brak jakichkolwiek dodatkowych maksimum wskazuje, że mierzony sygnał w obu przypadkach pochodzi tylko od poliwęglanu.

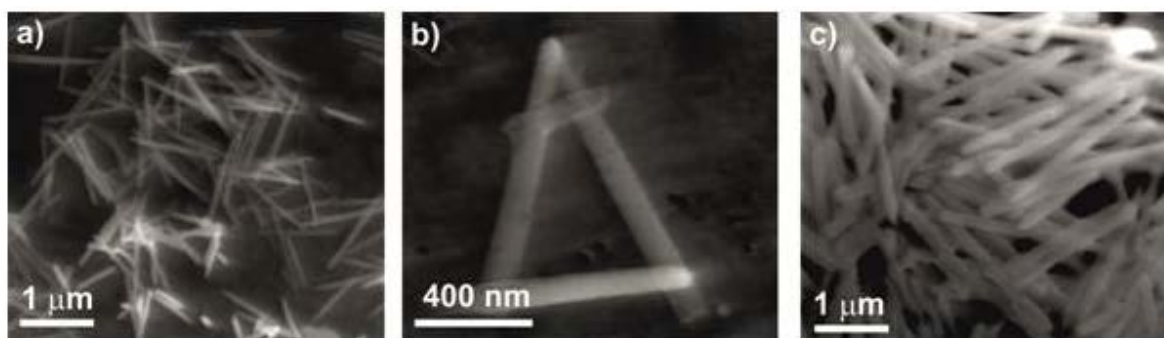


Rys. 58. Widma EDS zarejestrowane na „kapeluszu” kobaltowym ($\phi = 200$ nm, $pH = 3.8$, $U = -1.0$ V, $T = 25$ °C).



Rys. 59. Widma Ramana zmierzone dla membrany o średnicy $\phi = 200$ nm z pustymi porami (krzywa czarna) i wypełnionej Co (krzywa czerwona). Zakresowany obszar pokazuje zakres występowania pasm charakterystycznych dla grup tlenkowych i wodorotlenkowych kobaltu.

Zaprezentowane dotychczas wyniki badań wykonane były dla matrycy nanodrutów umieszczonej w membranie poliwęglanowej. Aby przeprowadzić bezpośrednią obserwację nanodrutów metodami skaningowej mikroskopii elektronowej membrana została rozpuszczona w dichlorometanie. Na rysunku 60 przedstawiono obrazy SEM nanodrutów o średnicach 30 nm, 50 nm i 100 nm. Zdjęcia uwidaczniają liniowe nanoobiekty o gładkich, w obserwowanej skali, powierzchniach i ciągłej budowie, niezależnie od średnicy nanodrutów.

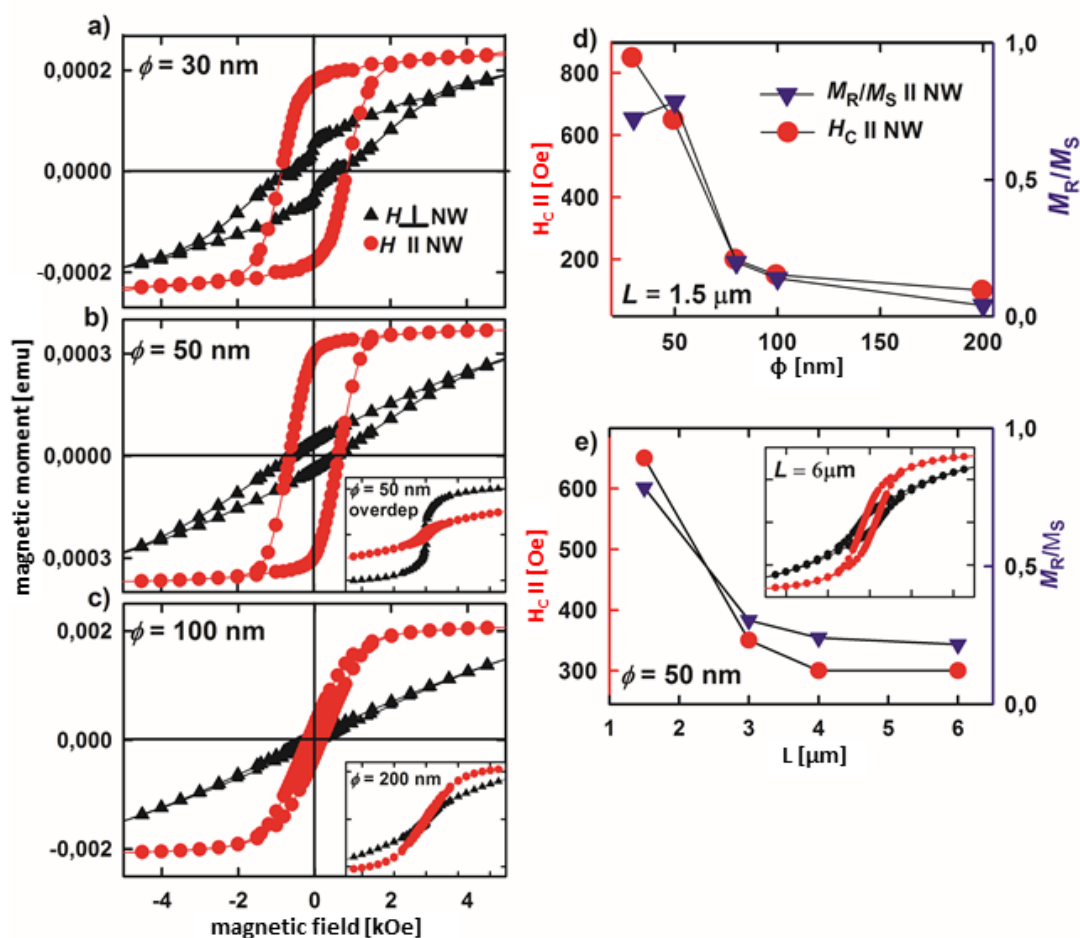


Rys. 60. Obrazy SEM nanodrutów kobaltu o średnicach 30 nm – a), 50 nm – b) i 100 nm – c) wykonane po rozpuszczeniu membrany poliwęglanowej w dichlorometanie.

Własności magnetyczne nanodrutów kobaltu analizowano w oparciu o pomiary pętli histerezy wykonane równolegle i prostopadle do osi nanodrutów z wykorzystaniem magnetometru SQUID. Badane próbki miały postać matrycy nanodrutów osadzonej w membranie. Pętle histerezy zmierzone w dwóch geometriach dla próbek o średnicach w zakresie od 30 nm do 200 nm (rys. 61) wykazują uporządkowanie magnetyczne z osią łatwą w osi nanodrutu. Ze wzrostem średnicy nanodrutów pętle histerezy mierzone w osi nanodrutu zmieniają swój kształt z prostokątnego z polem koercji równym 850 Oe do zamkniętych przebiegów, wykazujących niewielką histerezę z polem koercji rzędu 100 Oe. Jak pokazuje rysunek 61d, w miarę zmniejszania się średnicy nanodrutów wzrasta pole koercji i kwadratowość pętli, przy czym największą kwadratowość wyliczono dla nanodrutów o średnicy 50 nm. Pętle histerezy mierzone prostopadle do osi nanodrutu, ze wzrostem średnicy stają się coraz węższe. Dla nanodrutów o największej średnicy (wstawka rys. 61c) obserwuje się stopniowe zanikanie anizotropii magnetycznej. Gęstość energii anizotropii magnetokrystalicznej (E_{eff}) wyliczona z różnicy powierzchni pod krzywymi magnetooporowymi zmierzonymi w dwóch geometriach nie zależała od średnicy nanodrutów.

W badaniach magnetycznych przeanalizowano także wpływ, łączących się ze sobą „kapeluszy” wyrastających ponad pory (etap c na rys. 54), na własności magnetyczne nanodrutów. Jak można się było spodziewać, takie obiekty wykazują uporządkowanie prostopadłe do osi nanodrutu, co pokazuje wstawka rys. 61b. Oznacza to, że dla zachowania pożądanej anizotropii magnetycznej konieczne jest, aby osadzany materiał pozostał w porach membrany.

Na rysunku 61 d, e przedstawiono także wartości pola koercji i remanencji znormalizowanej do namagnesowania nasycenia (M_R/M_S) dla pętli histerezy zmierzonych w polu przyłożonym wzdłuż osi nanodrutów, w funkcji średnicy i długości nanoobjektów. Największe wartości pola koercji i kwadratowości otrzymano dla najkrótszych nanodrutów (1.5 μm) o średnicach poniżej 80 nm. Nanodrutu o większych średnicach wykazują skokową zmianę H_c i M_R/M_S w kierunku małych wartości, ze stabilizacją przy dalszym wzroście średnicy lub długości nanodrutów. Nanodrutu o średnicy $\phi = 50$ nm i długościach większych niż 1.5 μm wykazują także anizotropię magnetyczną z kierunkiem łatwym wzdłuż osi nanodrutu, ale z wyraźną tendencją do przejścia w stan izotropowy, dla największych długości, jak pokazuje wstawka rysunku 61e. Obliczone wartości gęstości energii anizotropii wyraźnie zmniejszają się ze wzrostem długości nanodrutów.

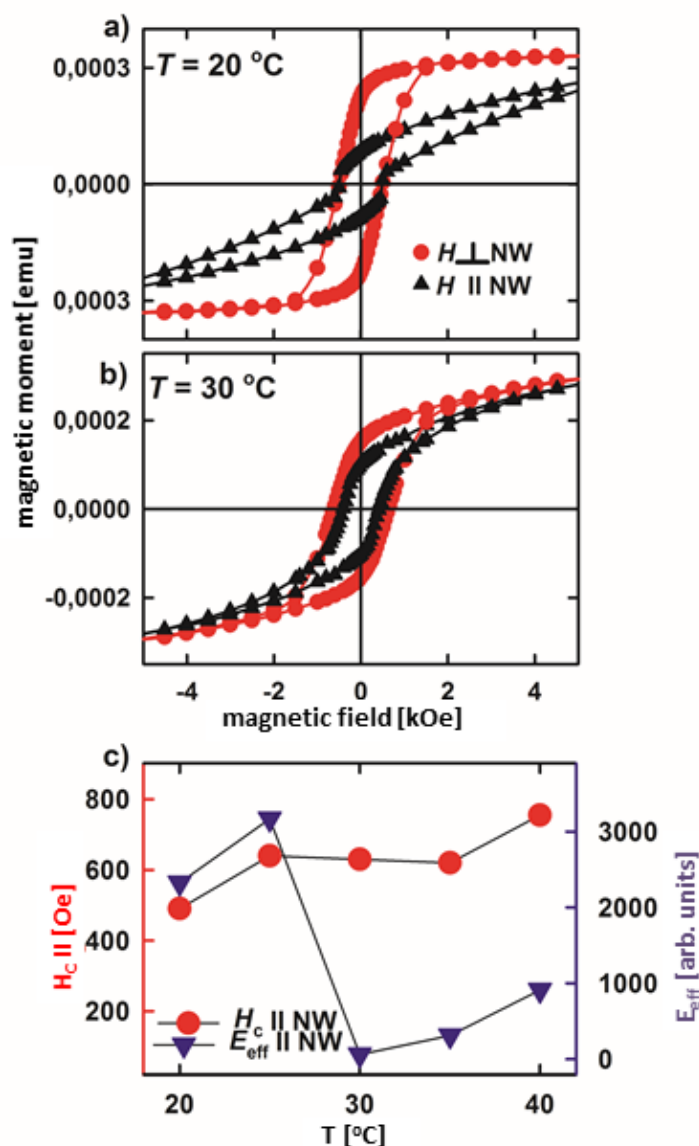


Rys. 61. Pętle histerezy zmierzone z wykorzystaniem magnetometru SQUID w temperaturze 300K z polem magnetycznym przyłożonym prostopadłe (krzywe czarne) i równoległe do osi nanodrutu (krzywe czerwone) dla nanodrutów o średnicy równej 30 nm – a), 50 nm – b) i 100 nm – c) o długości 1.5 μm ($T = 25^\circ\text{C}$, $U = -1.0$ V, $\text{pH} = 3.8$). We wstawce rysunku 62b pokazano pętle histerezy zmierzone dla próbki nanoszona aż do uzyskania łączących się ze sobą „kapeluszy” na powierzchni (etap c rys. 55). We wstawce rysunku 62c pokazano zanikającą anizotropię magnetyczną dla nanodrutów o średnicy równej 200 nm. Ponadto przedstawiono wartości pola koercji i kwadratowości pętli (M_R/M_S) zmierzone w osi nanodrutów w funkcji średnicy – d) i długości – e) nanodrutów kobaltu ($\text{pH} = 3.8$, $U = -1.0$ V, $T = 25^\circ\text{C}$). We wstawce rysunku 62e pokazano pętle histerezy zmierzone dla nanodrutów o długości 6 μm [Kac2016].

Na rysunku 62 przedstawiono wpływ temperatury elektrolitu na własności magnetyczne nanodrutów kobaltu. Nanodrutu o średnicy 50 nm i długości 1.5 μm osadzone z elektrolitu utrzymywanego w temperaturze 20 $^\circ\text{C}$ - 25 $^\circ\text{C}$ wykazują anizotropię magnetyczną z kierunkiem łatwym wzdłuż osi nanodrutu ze zbliżonymi wartościami E_{eff} . Depozycja w temperaturach powyżej 25 $^\circ\text{C}$ skutkuje izotropowym stanem magnetycznym próbki. Jednocześnie wzrost temperatury spowodował wzrost pola koercji dla pętli histerezy mierzonych w osi nanodrutu (rys. 62c).

Przebadano także wpływ napięcia katodowego i pH elektrolitu na własności magnetyczne nanodrutów kobaltu ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3.8$). Na rysunku 63 a-c przedstawiono pętle histerezy zmierzone w osi i prostopadłe do osi nanodrutów nanoszonych przy różnych wartościach napięcia katodowego. Nanodrutu osadzone przy napięciach w zakresie od -0.9 V do -1.2 V wykazują anizotropię magnetyczną w kierunku osi nanodrutu. Pole koercji odczytane z pętli histerezy zmierzonych w osi nanodrutu miało największe wartości (550 Oe i 650 Oe) dla nanodrutów osadzonych przy najniższych potencjałach (-0.9 V i -1.0 V). Pomiary pętli histerezy nanodrutów kobaltu osadzonych w funkcji napięcia katodowego, ale

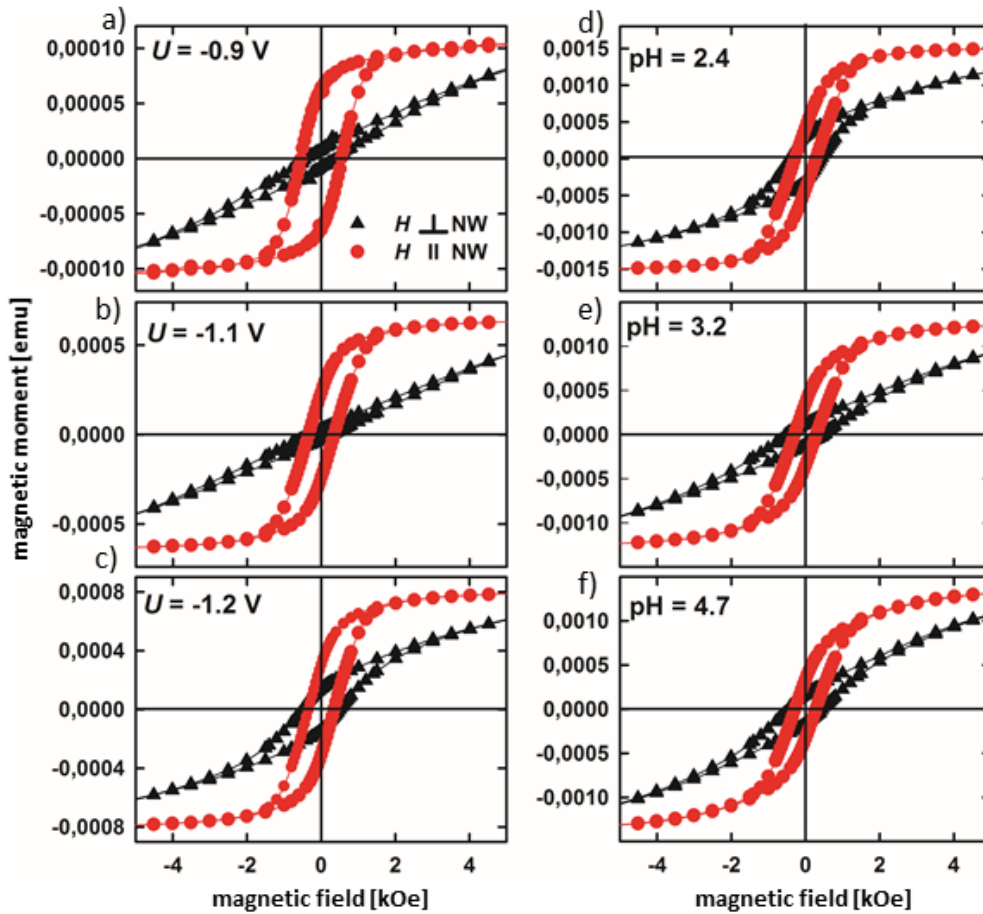
w temperaturze 20°C, również wskazują na uporządkowanie magnetyczne w osi nanodrutu, ale z wartością pola koercji, niezależną od przyłożonego napięcia, równą 350 Oe. Krzywe namagnesowania mierzone prostopadle do osi nanodrutu dla obu temperatur osadzenia charakteryzują się prawie zerową koercją, bez wyraźnej histerezy z wyjątkiem próbek osadzanych w najwyższych napięciach, w których dla obu temperatur pojawiły się wyraźne pętle histerezy. Dla najwyższych napięć katodowych odnotowano osłabienie anizotropii magnetycznej z osią łatwą wzdłuż osi nanodrutu potwierdzone obliczeniami gęstości energii anizotropii magnetycznej E_{eff} .



Rys. 62. Pętle histerezy nanodrutów kobaltu ($\varphi = 50 \text{ nm}$, $L = 1.5 \mu\text{m}$, $\text{pH} = 3.8$, $U = -1.0 \text{ V}$) zmierzone z wykorzystaniem magnetometru SQUID w temperaturze 300K z polem magnetycznym przyłożonym prostopadle (czarna krzywa) i równoległe (czerwona krzywa) do osi nanodrutów nanoszone w temperaturze 20°C – a), 30°C – b) oraz wartości pola koercji i gęstości energii anizotropii magnetycznej w funkcji temperatury elektrolitu – c) [Kac2016].

Na rysunku 63 d-f przedstawiono wpływ pH na własności magnetyczne nanodrutów kobaltu. Wartości pH elektrolitu zmieniające się w zakresie od 2.4 do 4.7 miały nieistotny wpływ na własności magnetyczne nanodrutów. Próbkki wykazują anizotropię magnetyczną w kierunku osi nanodrutu i pętle histerezy zmierzone w osi nanodrutu mają taką samą wartość pola koercji równą 300 Oe. Istotne zmiany zaobserwowano w kształtach pętli mierzonych w polu z kierunkiem namagnesowania wzdłuż

osi prostopadłej do nanodrutów. Próbkę osadzoną w najbardziej kwaśnych roztworach ($\text{pH} = 2.4$ i 2.7) charakteryzowały się większą kwadratowością pętli niż nanodrut osadzony przy wyższych pH . Obliczone wartości gęstości energii anizotropii magnetycznej wykazały największe wartości dla $\text{pH} = 3.2$.



Rys. 63. Pętle histerezy nanodrutów kobaltu ($\varphi = 50 \text{ nm}$, $L = 1.5 \mu\text{m}$, $\text{pH} = 3.8$, $T = 25^\circ\text{C}$) zmierzone z wykorzystaniem magnetometru SQUID w temperaturze 300K z polem magnetycznym przyłożonym prostopadle (czarna krzywa) i równolegle (czerwona krzywa) do osi nanodrutów nanoszone przy napięciach katodowych równych -0.9 V – a), -1.1 V – b) i -1.2 V – c) oraz pętle histerezy nanodrutów kobaltu ($\varphi = 50 \text{ nm}$, $L = 4 \mu\text{m}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $U = -1.0 \text{ V}$), nanoszone w elektrolitach o pH równych 2.4 – d), 3.2 – e) i 4.7 – f) [Kac2016].

Zachowanie magnetyczne nanodrutów jest uzależnione od wzajemnych relacji pomiędzy anizotropią kształtu, anizotropią magnetokrystaliczną, anizotropią magnetoelastyczną i oddziaływaniami dipolowymi.

Anizotropia kształtu faworyzuje uporządkowanie magnetyczne wzdłuż osi nanodrutu, dominuje w układach wykazujących wysokie wartości L/φ i rośnie z kwadratem wartości namagnesowania nasycenia.

Przedstawione powyżej wyniki wskazują, że udział anizotropii kształtu zmienia się wraz ze średnicą i długością nanodrutów, o czym świadczy duża anizotropia magnetyczna z kierunkiem łatwym wzdłuż osi nanodrutu w nanodrutach o małych średnicach i jej osłabienie wraz ze wzrostem długości nanodrutów.

Anizotropia magnetokrystaliczna porządkuje układ wzdłuż osi łatwych. Dla struktury hcp kobaltu przebiega ona zgodnie z kierunkiem $[002]$ (kierunki $[100]$ i $[110]$ są kierunkami trudnymi), podczas gdy w strukturze fcc układ posiada trzy osie łatwe wzdłuż kierunków $\{111\}$ (z kierunkami

trudnymi {100}). Ponadto gęstość energii magnetokrystalicznej jest większa dla struktury hcp kobaltu ($K_1 = 4.5 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$) niż fcc ($K_1 = 6.3 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$) [Paulus2001]. W strukturze hcp anizotropia magnetokrystaliczna i anizotropia kształtu przyjmują wartości zbliżone, podczas gdy w strukturze fcc anizotropia magnetokrystaliczna jest o jeden rząd wielkości mniejsza niż anizotropia kształtu [Sanchez-Barriga2007, Li2004, Dobosz2014]. Badania Li et al. [Li2004] pokazały, że efektywna anizotropia magnetyczna z osią łatwą wzdłuż nanodrutu oraz koercja i kwadratowość pętli są większe dla struktury fcc, niż hcp. W nanodrutach o strukturze hcp krystality porządkują się zwykle z osią c prostopadłą do osi nanodrutu, co by oznaczało, że pojawienie się tej struktury faworyzuje uporządkowanie magnetyczne prostopadle do osi nanodrutu, natomiast w strukturze fcc dominuje uporządkowanie wzdłuż osi nanodrutu [Nasirpour2007, Kroll2002, Yalcin2015, Paulus2001, Strijkers1999]. Inne badania pokazują natomiast porządkowanie się krystalitów hcp z osią c wzdłuż osi nanodrutu [Zafar2015, Han2009]. Na obecności fazy hcp, oprócz pH mają wpływ także niska koncentracja jonów Co w elektrolicie lub niskie napięcie. Oba te czynniki powodują zmniejszenie prędkości osadzania [Scarani1999]. Ponadto Kroll et al. zaobserwowali, że im mniejsza średnica porów tym mniejszy wpływ anizotropii magnetokrystalicznej oraz że udział fazy fcc wzrasta wraz ze zmniejszaniem się średnicy nanodrutów [Kroll2002].

Obecność anizotropii magnetycznej z osią łatwą wzdłuż nanodrutu wraz z dominującym w badanych układach udziałem fazy hcp z potwierdzoną obecnością krystalitów z kierunkami trudnymi [100] i [110] rozmieszczonymi wzdłuż osi nanodrutu wskazują na współistnienie anizotropii kształtu i magnetokrystalicznej. Jednocześnie cytowane wyniki [Kroll2002] dotyczące wpływu średnicy na udział anizotropii magnetokrystalicznej, a także osłabienie anizotropii wraz ze wzrostem długości oraz spadek koercji i kwadratowości pętli ze zwiększaniem średnicy nanodrutów wskazują na wzrost udziału anizotropii magnetokrystalicznej dla nanodrutów o dużych średnicach.

Anizotropia magnetoelastyczna może być pominięta w temperaturach bliskich temperaturze otoczenia [Cortes2011].

Oddziaływania dipolowe dominujące w układach o dużej gęstości porów (membrany z tlenku glinu) sprzyjają namagnesowaniu w kierunku prostopadłym do osi nanodrutu [Zhan2005]. Przy dostatecznie małej odległości między nanodrutami rzędu 100 nm, linie sił pola magnetycznego dążą do zamknięcia się wymuszając antyrównoległe ułożenie wektorów namagnesowania w nanodrutach [Sorop2003, Sorop2004, Nielsch2001] ze składową prostopadłą na końcach drutów, co daje przyczynek do namagnesowania w kierunku prostopadłym do osi nanodrutu. Oddziaływania dipolowe są proporcjonalne do namagnesowania nasycenia [Strijkers1999] i zwiększają swój udział wraz ze wzrostem długości nanodrutu i porowatością membran ($H_{\text{dipolar}} \approx PM_s$ lub $H_{\text{dipolar}} \approx 4.2 (M_s V/d^3)$, gdzie V jest objętością nanodrutów, a d – odległością między nimi). Rivas et al. i Bantu et al. zaobserwowali, że jeśli wartość (V/d^3) jest mniejsza od 0.21 nanodrutu są magnetycznie uporządkowane wzdłuż osi, a dla wartości powyżej 0.21 obserwuje się uporządkowanie prostopadłe do osi nanodrutu [Rivas2002, Bantu2001]. Badania oddziaływań dipolowych prowadzone przez Zhan et al. wskazują na krytyczną wartość parametru $\phi/d = 0.68$. Poniżej tej wartości oddziaływania dipolowe powodują porządkowanie namagnesowania w osi nanodrutu [Zhan2005]. Niemniej istotnym parametrem jest porowatość, dla której powyżej 33% oddziaływania dipolowe stają się dominujące i powodują izotropowy rozkład namagnesowania [Encinas2001]. W przypadku krótkich nanodrutów oddziaływania te są dodatkowo osłabiane także z powodu niejednorodności procesu depozycji, która powoduje, że wiele porów może być niewypełniona, co zwiększa odległość między nanodrutami przyczyniając się do zmniejszenia wpływu oddziaływań dipolowych [Strijkers1999]. Jednocześnie oddziaływania dipolowe są silnie zredukowane ze wzrostem nieporządku geometrycznego matrycy nanodrutów [Maurer2011]. Oddziaływania dipolowe są źródłem pola odmagnesowującego, które zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości pomiędzy końcami druta (choć oddziaływania dipolowe wzrastają ze wzrostem długości nanodrutu). Dla nieskończonej długości obiektów liniowych pole odmagnesowujące, które jest proporcjonalne do namagnesowania nasycenia przyjmuje współczynnik 0, jeśli wektor zewnętrznego pola magnetycznego jest równoległy do osi nanodrutu, lub 2π dla konfiguracji prostopadłej [Bantu2001]. Dla odizolowanych nanodrutów ($P = 0\%$) natężenie pola odmagnesowującego równe $H_{\text{dem}} = M_s/2$ jest zlokalizowane na końcach nanodrutu i jest bliskie 0 w jego środku [Zighem2011].

Porowatość badanych nanodrutów (Tabela 11) na poziomie poniżej 10%, sugeruje minimalny udział oddziaływań dipolowych. Ponadto nanodrutu osadzone w membranach poliwęglanowych, w przeciwieństwie do osadzonych w tlenku aluminium, charakteryzuje wysoki stopień nieuporządkowania, związany z niejednorodną odległością między nanodrutami i nierównoległością porów, co także powoduje osłabienie oddziaływań dipolowych. Parametr V/d^3 wyliczony dla nanodrutów o średnicy 50 nm i długości 1.5 μm ze średnią odległością między porami równą $d = 400$ nm wynosi 0.046, a dla długości równej 4 μm i 6 μm wynosi odpowiednio 0.122 i 0.184. Zakładając kryterium przyjęte przez Rivas, można stwierdzić, że przyczynek pochodzący od oddziaływań dipolowych nie będzie wpływał na uporządkowanie magnetyczne badanych nanodrutów. Podobnie, krytyczny parametr podawany przez Zhan et al. $\phi/d = 0.68$ również faworyzuje ułożenie namagnesowania w osi nanodrutu, z zastrzeżeniem uwzględnienia anizotropii magnetokrystalicznej, która w przypadku nanodrutów Co osiąga duże wartości [Zhan2005].

Analizowane nanodrutu kobaltu wykazują budowę polikrystaliczną z dominującym udziałem struktury hcp i niewielką domieszką fazy fcc pojawiającą się w nanodrutach o dużych średnicach lub nanoszonych przy niskim pH. Duże wartości pola koercji i wzrost kwadratowości pętli w nanodrutach o najmniejszych średnicach może być związany ze znaczącym udziałem anizotropii kształtu oraz monodomenowym uporządkowaniem magnetycznym, wymagającym dostarczenia dużej ilości energii do przemagnesowania, której miarą jest pole koercji. Wzrost średnicy jak i długości nanodrutów w sposób znaczący powoduje obniżenie pola koercji i zmniejszenie kwadratowości pętli histerezy mierzonej w osi nanodrutu, z jednoczesnym osłabieniem anizotropii magnetycznej (dla długich nanodrutów) o osi łatwej wzdłuż osi nanodrutu. Może to być związane ze zwiększającym się udziałem anizotropii magnetokrystalicznej pochodzącej od krystalitów hcp z osią c zorientowaną prostopadle do nanodrutu (o czym świadczyłyby obecność pików od płaszczyzn (100) i (110) na dyfraktogramie) z jednoczesnym osłabianiem wpływu anizotropii kształtu dla nanodrutów o największych średnicach. Dodatkowo dla najdłuższych nanodrutów może pojawiać się przyczynek od oddziaływań dipolowych, osłabiający anizotropię z kierunkiem łatwym w osi nanodrutu. Natomiast gładkie powierzchnie nanodrutów (widziane na obrazach SEM) przyczyniają się do uporządkowania magnetycznego w osi nanodrutu i do wzrostu pola koercji [Minguez2014, Aravamudhan2007]. Wszystkie te czynniki dają wypadkową w postaci uporządkowania magnetycznego nanodrutów wzdłuż ich osi. Dane literaturowe pokazują zwykle, że małe średnice nanodrutów są korzystne dla obserwowania dużych wartości pożądanych własności magnetycznych [Gayen2013, Zuxin2009, Cho2006, Fert1999], chociaż Rivas et al. obserwował bardziej kwadratowe pętli dla nanodrutów o większych średnicach [Rivas2002], a Ren et al. wykazał, że pole koercji nanodrutów o średnicy 50 nm jest większe niż w nanodrutach o średnicy 20 nm [Ren2009]. Odnotowany w literaturze wpływ długości nanodrutów na własności magnetyczne również nie jest jednoznaczny. Zdecydowana większość publikowanych wyników wskazuje, że w dłuższych nanodrutach, z powodu wzrostu przyczynku od oddziaływań dipolowych, obserwuje się zanikanie anizotropii magnetycznej z kierunkiem łatwym wzdłuż osi nanodrutu i obniżanie pola koercji [Lavin2010, Rivas2002, Strijkers1999]. Są jednak także prace, w których zaobserwowano, że dłuższe nanodrutu sprzyjają anizotropii magnetycznej wzdłuż osi nanodrutu [Dobosz2014, Kaur2013].

Powyższe podsumowanie obejmowało wpływ parametrów geometrycznych membrany na własności strukturalne i magnetyczne nanodrutów kobaltu. Pozostałe parametry takie jak temperatura i pH elektrolitu oraz napięcie katodowe charakteryzują proces elektrodepozycji. Istotne zmiany strukturalne zaobserwowano jedynie przy zmianie pH, którego wzrost powodował, znaną z literatury [Nemoti2009, Li2004, Cortes2011], stabilizację fazy hcp. Zmiany pH miały nieznaczący wpływ na własności magnetyczne badanych nanodrutów kobaltu, co może być związane z dominacją anizotropii kształtu nad anizotropią magnetokrystaliczną w badanych nanodrutach o małej średnicy (50 nm) i dużej długości (4 μm). Odnotowane w literaturze, ale niepotwierdzone w opisywanych badaniach, obniżenie pH, wpływające na obecność fazy fcc, powodowało wzrost pola koercji, a także anizotropii magnetycznej z osią łatwą wzdłuż nanodrutu [Li2004, Cortes2011]. Z drugiej strony, obserwowano także wzrost pola koercji oraz kwadratowości pętli i pożądanej anizotropii magnetycznej, wraz ze wzrostem pH [Ivanov2014, Zafar2015, Han2009], czemu towarzyszyło uporządkowanie krystalitów hcp

z osią c wzdłuż nanodrutu. Znaczące zmiany własności magnetycznych nanodrutów kobaltu polegające na izotropowym uporządkowaniu magnetycznym nanodrutów osadzanych w temperaturach powyżej temperatury pokojowej można tłumaczyć porządkowaniem się osi c krystalitów hcp Co prostopadle do osi nanodrutu. Dane literaturowe pokazują, że obniżenie temperatury powodowało, obserwowany także w badanych nanodrutach, wzrost pola koercji oraz porządkowanie się osi c heksagonalnych krystalitów wzdłuż osi nanodrutu [Han2009]. Zmiana napięcia katodowego nie powodowała znaczących zmian strukturalnych, podobnie jak obserwował to Fan et al. [Fan2012], natomiast optymalne własności magnetyczne osiągnięto przy osadzaniu w nanodrutów przy niskich napięciach. Podobne wnioski dotyczące wpływu napięcia katodowego na własności magnetyczne sformułował Cortes et al. [Cortes2011], chociaż przeciwne relacje również zostały odnotowane [Cui2011, Fan2012]. Wzrost napięcia katodowego powoduje znaczne przyspieszenie procesu osadzania. Może to wpływać na gorsze upakowanie nanodrutów (nieobserwowane na SEM z powodu niewystarczającej rozdzielczości) i utratę gładkości powierzchni, co zgodnie z badaniami Miguez et al. [Minguez2014] wpływa na obniżenie koercji i utratę anizotropii wzdłuż osi nanodrutu.

Podsumowując wpływ parametrów membrany i procesów elektrodpozycji na własności magnetyczne nanodrutów można stwierdzić, że optymalne z punktu widzenia uporządkowania magnetycznego wzdłuż osi nanodrutu oraz największych wartości pola koercji są:

- małe średnice nanodrutów (30 nm ÷ 50 nm)
- małe długości nanodrutów (1.5 μm)
- niskie temperatury elektrolitu (20°C – 25°C)
- niskie wartości napięcia katodowego (-0.9 V ÷ - 1.0 V)
- umiarkowane wartości pH (3.2) z tendencją do podwyższenia w celu ograniczenia wydzielania wodoru (3.8)

Podsumowane wyniki, zaprezentowane na tle stosunkowo niespójnych danych literaturowych zostały zebrane w tabeli 12. Z tabeli wynika, że nanodrut osadzane w membranach z tlenku aluminium stanowią dominującą większość i są charakteryzowane przez większe wartości koercji i kwadratowości w porównaniu do nanodrutów otrzymywanych w membranach poliwęglanowych. Różnica ta związana jest głównie ze wspomnianym już wcześniej dużym stopniem nieuporządkowania membran poliwęglanowych. Największa wartość koercji uzyskana dla nanodrutów osadzanych w membranach poliwęglanowych była równa 1000 Oe ($\phi = 10$ nm, $L = 6$ μm) [Gayen2013], a wartość kwadratowości pętli wynosiła 0.76. Pomimo słabego uporządkowania membran poliwęglanowych uzyskane dla badanych nanodrutów wartości kwadratowości pętli ($M_R/M_S = 0.78$) były porównywalne, a w wielu przypadkach dużo wyższe od wartości uzyskiwanych dla nanodrutów osadzanych w membranach z tlenku glinu. Nanodrut przygotowane w membranach o parametrach najbardziej zbliżonych do układów opisanych w monografii ($\phi = 40$ nm, $L = 1$ μm) miały koercję równą 350 Oe, znacznie mniejszą w porównaniu do wartości uzyskanych dla badanych nanodrutów o średnicach równych 30 nm i 50 nm ($L = 1.5$ μm), wynoszących odpowiednio 850 Oe lub 650 Oe. Niespójne wyniki przedstawione w tabeli wskazują, że wpływ poszczególnych parametrów membrany oraz procesu elektrodpozycji na własności magnetyczne jest uzależniony od wielu czynników, co powoduje, że obserwuje się sprzeczne relacje. Przykładem tego jest chociażby wpływ takich parametrów jak, średnica [Ren2009, Kaur2013, Dobosz2014, Gayen2013] i długość nanodrutów [Dobosz2014, Lavin2010], czy też wartość przyłożonego napięcia katodowego [Cortes2011, Lavin2010, Cui2011] lub pH elektrolitu [Cortes2011, Ren2009] na wartości koercji oraz kwadratowości pętli. Te sprzeczne relacje wskazują na złożoność procesu elektrodpozycji i potrzebę nowych kompleksowych badań, szczególnie ważną w świetle aplikacyjnego znaczenia omawianych układów, które przy odpowiednio wysokich wartościach koercji i kwadratowości pętli, w połączeniu z pełną giętkością układu stanowią atrakcyjny materiał dla zastosowań w elastycznej elektronice.

Tabela. 12. Różnorodność parametrów wpływających na własności magnetyczne nanodrutów Co [Kac2016].

parametry membrany				parametry elektrodepozycji				własności magnetyczne			Ref.	
φ [nm]	L [μm]	d [nm] P [%] D [pores/cm ²]	membrana	C_{CoSO_4} [mol/l]	pH	T [°C]	U vs. Ag/AgCl [V] lub I [mA/cm ²]	H_c RT [Oe]	M_R/M_S RT	oś łatwa: \perp izotrop. to NW		
50	4	100 $D = 10^{10}$	Al ₂ O ₃	0.4		RT	-0.9	770	0.44		[Cortes 20011]	
								650	0.15			
							-1.1	690	0.28			
								575	0.21			
70	6	110	Al ₂ O ₃	0.5	3		-1.2	510	0.17	izotrop.	[Dobosz 2014]	
	7							520	0.28	slabo		
	9.4							515	0.20			
	16							600	0.83			
25		70					968	0.3				
70	10	110					520	0.28	slabo			
200		300					61	0.01				
10	6	500 $D = 10^6 \div 10^8$	poliwęglan	~0.2			$I = 3$	1000	0.76		[Gayen 2013]	
100								250	0.09			
30			Al ₂ O ₃	1.0			$I = 2.5$	1850			[Cho 2006]	
50		450										
200		210										
50		250							izotrop.			
50	4	100	Al ₂ O ₃	0.4	2	RT	-0.9	~750	~0.45		[Lavin 2010]	
	10							~550	~0.15	izotrop.		
	4						-1.1	~680	~0.30			
	9							~700	~0.15			
	4				4	-0.9	~670	~0.18				
	6						~630	~0.16				
	4					-1.1	~650	~0.28				
	9						~620	~0.17				
200	6		poliwęglan				~125	0.11	\perp			
200	7	480	poliwęglan	0.14		RT		~150		izotrop.	[Rivas 2002]	
400								~150				
200	1	480	poliwęglan	0.14				~250				
400								~250				
20			Al ₂ O ₃	0.89				1090	0.63		[Ren 2009]	
								6.4	1180			0.72
								6.7	1360			0.65
50			Al ₂ O ₃	0.89				1650				
								6.4	1840			
120			Al ₂ O ₃	0.89				357		izotrop.		
			Al ₂ O ₃	0.89				408				
40	2.5	10	poliwęglan	0.25	4.5		-1.0 vs.?	700			[Kaur 2013]	
	1.0							350				
	0.1							~150				SPM
100	2.5							620				
	1.0							800				
	0.5							~150				
55	11		Al ₂ O ₃				2 vs.?	765	0.20		[Cui 2011]	
							2.5 vs.?	1388	0.61			
							3 vs.?	1358	0.58			
								~900				
								~1250				
								~900				
50			Al ₂ O ₃	0.9	4.5	20	AC	1570	0.69		[Han 2009]	
								40	1057	0.52		
								60	852	0.48		slabo
70	~1400		Al ₂ O ₃	0.4	2.7	15	AC	~1700	~0.8		[Li 2004]	
								5.0	~900			~0.5
40	8	100	Al ₂ O ₃	0.4				871	0.25		[Zafar 2015]	
								3.5	558	0.14		izotrop.
								4.5	524	0.10		
								5.5	842	0.26		
								6.4	1254	0.41		
40	7	105	Al ₂ O ₃	0.9	3.5	30	-1	721	0.16		[Ivanov 2014]	
								5.0	960			0.37
								6.0	1960			0.87
30	1.5	500	poliwęglan	0.6	3.8	25	-1	850	0.72		Kac et al.	
50								650	0.78			

7. Podsumowanie

W ramach niniejszej monografii przedstawione zostały wyniki badań dotyczące morfologii, struktury i własności magnetycznych planarnych i liniowych nanostruktur.

- Scharakteryzowano budowę epitaksjalnego układu wielowarstwowego Fe/Cr oraz zaproponowano model opisujący rozmycie międzywierzchni z uwzględnieniem przyczynków pochodzących od „pofalowania” powierzchni i wzajemnej dyfuzji atomów Fe i Cr.
- Zaobserwowano antyferromagnetyczne uporządkowanie wielowarstw (z namagnesowaniem w płaszczyźnie warstwy) wykazujących efekt gigantycznego magnetooporu. Wyznaczono maksima antyferromagnetyczne w polikrystalicznych układach Fe/Cr oraz wykazano obecność oscylacji krótkookresowych świadczących o wysokim morfologicznym uporządkowaniu układu.
- Przeanalizowano wpływ obecności warstwy buforowej na rozmycie międzywierzchni oraz własności magnetyczne i magnetooporowe planarnych struktur wielowarstwowch wskazując na jej korzystny wpływ na morfologię oraz destruktywny na wzrost epitaksjalny i własności magnetotransportowe związane z bocznikowaniem prądu. Zaobserwowano zmniejszanie szorstkości międzywierzchni wraz ze wzrostem ilości powtórzeń dwuwarstw.
- Wykazano obecność niewielkiej asymetrii w budowie dolnej i górnej międzywierzchni w polikrystalicznych wielowarstwach Fe/Cr.
- Przeanalizowano wpływ surfaktantów na budowę międzywierzchni i własności magnetyczne wielowarstw. Wykazano segregację surfaktantów do powierzchni.
- Poprzez wprowadzanie surfaktantów w układach bez warstwy buforowej zaobserwowano modyfikacje międzywierzchni związane głównie z interdyfuzją Fe i Cr skutkujące, w zależności od typu zastosowanego surfaktanta, wzrostem szorstkości lub wygładzeniem międzywierzchni, stowarzyszone ze stopniowym spadkiem magnetooporu dla surfaktantów wykazujących destruktywny wpływ na morfologię, spotęgowany częściową utratą sprzężenia antyferromagnetycznego dla najsilniejszych modyfikatorów międzywierzchni. Układ zachował warstwowe uporządkowanie.
- Wprowadzenie surfaktantów do układów nanoszonych na warstwę buforową powodowało wzrost szorstkości związany ze zwiększonym pofalowaniem międzywierzchni i w mniejszym stopniu z interdyfuzją, przy czym wielowarstwy zachowały antyferromagnetyczne sprzężenie wyjaśnione w oparciu stabilizujące działanie warstwy buforowej oraz o pionową korelację szorstkości.
- Zaobserwowano, że wzrost szorstkości związany głównie z pofalowaniem międzywierzchni powodował wzrost wartości GMR, natomiast szorstkość związana z interdyfuzją powodowała obniżenie wartości magnetooporu.
- Przeanalizowano wpływ naświetlania układów Fe/Cr ciężkimi jonami o wysokich energiach. Wykazano asymetrię oddziaływania wiązki jonów z dolnymi i górnymi międzywierzchniami, szczególnie w zakresie małych gęstości wiązki jonów, dla których, w bardziej rozmytych górnych powierzchniach rozdziału, zaobserwowano tendencję do zmniejszania szorstkości.
- Zaobserwowano różną czułość wielowarstw i układów trójwarstwowych na naświetlanie wiązką ciężkich jonów, wskazującą na znacznie słabszy efekt oddziaływania wiązki jonów z trójwarstwami, co jest ściśle związane i ilością zdeponowanej energii.
- Zaobserwowano, że układy o stosunkowo gładkich powierzchniach rozdziału, poddane naświetlaniu wiązką jonów o małych gęstościach, wykazywały jedynie wzrost rozmycia

międzywierzchni, natomiast układy o słabszym uporządkowaniu (górne międzywierzchnie układów wielowarstwowych, trójwarstwy), wykazywały wygładzanie międzywierzchni. Efekt zaobserwowany zarówno dla jonów złota, jak i jodu sugeruje, że naświetlanie małymi gęstościami wiązki jonów daje największe szanse na wygładzenie międzywierzchni.

- W zakresie zastosowanych gęstości wiązki jonów, układy zachowały warstwowy charakter, ze zmieniającą się periodycznością dla większych gęstości wiązki jonów.
- Na podstawie przyjętego modelu wyznaczono średnice śladów jonowych w warstwie Fe i Cr, a także oszacowano stopień pokrycia próbki śladami jonowymi w funkcji gęstości wiązki jonów.
- Badane układy wykazywały antyferromagnetyczne sprzężenie, które w trójwarstwach naświetlanych jonami o małych gęstościach wiązki zachowywało lub osiągało maksymalny udział, ze stopniowym spadkiem dla największych gęstości, natomiast w wielowarstwach stopniowo zanikało począwszy już od najmniejszych wartości gęstości wiązki jonów. Pojawienie się nowego pików Bragga przypisano sprzężeniu antyferromagnetycznemu z grubością przekładki odpowiadającą drugiemu maksimum. Zaobserwowane zmiany pokazują wyraźnie słabszy wpływ naświetlania na własności magnetyczne układów trójwarstwowych.
- Naświetlanie wielowarstw, stowarzyszone ze wzrostem szorstkości międzywierzchni i spadkiem udziału sprzężenia antyferromagnetycznego, skutkowało osłabieniem efektu GMR.
- Uzyskano nanodrut kobaltu o średnicach zmieniających się w zakresie od 30 nm do 200 nm z anizotropią magnetyczną z kierunkiem łatwym wzdłuż osi nanodrutu oraz wyznaczono optymalne parametry preparatyki dla otrzymania nanodrutów o pożądanych własnościach magnetycznych.
- Zaobserwowano wpływ morfologii nanodrutów na ich własności magnetyczne wskazujący na wzrost pola koercji i kwadratowości pętli wraz ze zmniejszaniem średnicy i długości nanodrutów.
- Zaobserwowano zależności własności magnetycznych nanodrutów kobaltu od parametrów elektrodepozycji, wykazujące korzystny wpływ niskiej temperatury i niskiego napięcia katodowego na anizotropię magnetyczną.

Zaprezentowane wyniki stanowią bazę dla prowadzonych obecnie badań dotyczących własności złożonych nanostruktur liniowych, pozwalających na badanie zjawisk magnetooporowych w geometrii, w której prąd płynie prostopadle do warstwy.

Referencje:

- [An2006] Y. K. An, H. D. Zhang, Z. H. Mai, B. Dai, J. W. Cai, Z. H. Wu, H.T. Zhou, T. Liu, *Physica B* 382 (2006) 193
- [Angelakeris2001] M. Angelakeris, P. Pouloupoulos, O. Valassiades, N.K. Flevaris, D. Niarchos, A. Nassiopoulou, *Sensor and Actuators A* 91 (2001) 180
- [Aravamudhan2007] S. Aravamudhan, K. Luongo. P. Poddar, H. Srikanth, S. Bhansali, *Appl. Phys. A* 87 (2007) 773
- [Avasthi2013] Devesh Kumar Avasthi, Girijesh Kumar Mehta, "Swift Heavy Ions for Materials Engineering and Nanostructuring", Springer Series in Materials, 2013
- [Bagchi2010] Sharmistha Bagchi, Snehal Jani, Shahid Anwar, N. Lakshmi, N. P. Lalla, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3851
- [Baibich1986] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472
- [Bantu2001] A. Kazadi Mukenga Bantu and J. Rivas, *J. Appl. Phys.* 89 (6) (2001) 3393
- [Baumgart1991] Peter Baumgart, Bruce A. Gurney, Dennis FL Wilhoit, Thao Nguyen, Bernard Dieny, and Virgil S. Speriosu, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 4792
- [Binasch1989] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828
- [Bolse2002] W. Bolse, B. Schattat, *Nucl. Instrum. Meth. B* 190 (2002) 173
- [Bouziane2006] K. Bouziane, A.D. Al Rawas, M. Maaza, M. Mamor, *J. Alloy. Compd.* 414 (2006) 42
- [Bran2012] J. Bran, *Mater. Today* 15 (2012) 351
- [Bryk1995] V. V. Bryk, V. N. Voyevodin, I. M. Neklyudov, A. N. Rakitskij, *J. Nucl. Mater.* 225 (1995) 146
- [Campbell2010] J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, J. A. Maxwell, *Nucl. Instrum. Meth. B* 268 (2010) 3356
- [Cho2006] Ji Ung Cho, Jun-Hua Wu, Ji Hyun Min, Seung Pil Ko, Joon Young Soh, Qun Xian Liu, Young Keun Kim, *J. Magn. Magn. Mat.* 303 (2006) e281
- [Cortes2011] A. Cortés, R. Lavín, J. C. Denardin, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele, P. Valdivia, and H. Gómez, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 3899
- [Cui2011] C. X. Cui, B. L. Wang, W. Yang, J. B. Sun, *J. Cryst. Growth* 324 (2011) 168
- [Cyrille2000] M. C. Cyrille, S. Kim, M. E. Gomez, J. Santamaria, K. M. Krishnan, and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 3361
- [Dekoster1995] J. Dekoster, S. De Groote, T. Kobayashi, G. Langouche, *J. Magn. Magn. Mater.* 148 (1995) 93
- [Dieny1991] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 4774
- [Dieny1994] B. Dieny, *J. Magn. Mag. Mat.* 136 (1994) 335
- [Dobosz2014] I. Dobosz, W. Gumowska, M. Czapkiewicz, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 2963
- [Droste1986] R. Droste, G. Stern, J. C. Walker, *J. Magn. Magn. Mater.* 54–57 (1986) 763
- [Dubiel1981] S. M. Dubiel, J. Żukrowski, *J. Magn. Magn. Mater.* 23 (1981) 214
- [Dunlop1992] A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, "Materials under Irradiation", *Solid State Phenomena*, tom 30 i 31, Trans Tech Publications Ltd, Szwajcaria 1992, str. 8, 180
- [Encinas2001] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, and L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 104415
- [Fan2012] FAN Xiu-Xiu, HU Hai-Ning, ZHOU Shi-Ming, YANG Mao, DU Jun, SHI Zhong, *Chin. Phys. Lett.* 29 (2012) 077802
- [Fert1999] A. Fert, L. Piraux, *J. Magn. Magn. Mat.* 200 (1999) 338
- [Fullerton1992] E. F. Fullerton, D. M. Kelly, J. Guimpel, I. K. Schuller, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 859

- [Fullerton1993] E. E. Fullerton, M. J. Conover, J. E. Mattson, C. H. Sowers, and S. D. Bader, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1699
- [Fullerton1996] E. E. Fullerton, S. Adenwalla, G. P. Felcher, K. T. Riggs, C. H. Sowers, S. D. Bader, J.L. Robertson, *Physica B*, 221 (1996) 370
- [Gandha2014] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, J. P. Liu, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5345
- [Gayen2013] Sirshendu Gayen, Milan K. Sanyal, Biswarup Satpati, Atikur Rahman, *Appl. Phys. A* DOI 10.1007/s00339-013-7689-0
- [Grujicic2004] Darko Grujicic, Batric Pesic, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4719
- [Grünberg1986] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2442
- [Gupta1998] A. Gupta, S. Pandita, D. K. Avasthi, G.S. Lodha, R.V. Nandedkar, *Nucl. Instrum. Meth. B* 146 (1998) 265
- [Gupta2000] A. Gupta, *Vacuum*, 58 (2000) 16
- [Han2009] Xianghua Han, Qingfang Liu, Jianbo Wang, Shiliang Li, Yong Ren, Ronglin Liu and Fashen Li, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009) 095005
- [Harfaoui1999] M. El Harfaoui, H. Le Gall, J. Ben Youssef, S. Pogossian, A. Thiaville, P. Gogol, A. Qachaou, J.M. Desvignes, *J. Magn. Magn. Mat.* 198 (1999) 107
- [Hari2002] Hari Singh Nalwa, "Book of thin films materials: Deposition and processing of thin films", Academic Press 2002, str.532
- [Ivanov2014] Yu P Ivanov, D G Trabada, A Chuvilin, J Kosel, O Chubykalo-Fesenko, and M Vázquez, *Nanotechnology* 25 (2014) 475702
- [Izerrouken2007] M. Izerrouken, A. Meftah, M. Nekka, *Nucl. Instrum. Meth. B* 258 (2007) 395
- [Jain2011] I. P. Jain, G. Agarwal, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 77
- [Johnson1991] B. L. Johnson and R. E. Camley, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 9997
- [Johnson2007] D. F. Johnson, D. E. Jiang, E. A. Carter, *Surf. Sci.* 601 (2007) 699
- [Juraszek1998NIMB] J. Juraszek, A. Fnidiki, J. Teillet, F. Richomme, M. Toulemonde, W. Keune, *Nucl. Instrum. Meth. B* 146 (1998) 244
- [Juraszek1998SSC] J. Juraszek, A. Fnidiki, J. Teillet, F. Richomme, M. Toulemonde, *Solid State Commun.* 106 (2) (1998) 83
- [Kac2004] M. Kac, M. Toulemonde, J. Jaworski, J. Juraszek, R. Kruk, S. Protsenko, V. Tokman, and M. Marszałek, *Mol. Phys. Rep.* 40 (2004) 89
- [Kac2005] M. Kac, M. Toulemonde, J. Jaworski, J. Juraszek, R. Kruk, S. Protsenko, V. Tokman, M. Marszałek, *Vacuum* 78 (2005) 661
- [Kac2008] M. Kac, I. Dézsi, M. Toulemonde, R. Kruk, A. Polit, Y. Zabala, Cs. Fetzer, I. Szűcs, M. Mitura-Nowak, V. Tokman, J. Żukrowski, and M. Marszałek, *Phys. Stat. Sol. A* 205 (8) (2008) 1855
- [Kac2009] M. Kac, J. Żukrowski, M. Toulemonde, R. Kruk, V. Tokman, A. Polit, Y. Zabala, A. Dobrowolska, M. Synashenko, Marszałek, *Nucl. Instrum. Meth. B* 267 (2009) 925
- [Kac2013] M. Kac, A. Polit, A. Dobrowolska, Y. Zabala, M. Krupiński, M. Marszałek, *Thin Solid Films* 542 (2013) 199
- [Kac2014] M. Kac, J. Morgiel, A. Polit, Y. Zabala, M. Marszałek, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 154
- [Kac2016] M. Kac, A. Zarzycki, S. Kac, M. Kopeć, M. Perzanowski, E. M. Dutkiewicz, K. Suchanek, A. Maximenko, M. Marszałek, *Mat. Sci. Eng. B* 211(2016)75-84
- [Kamiko2002] M. Kamiko, K.-Y. Kim, S.-M. Oh, B. Li, J. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mat.* 240 (2002) 508
- [Kamiko2005] M. Kamiko, H. Mizuno, H. Chihaya, J. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, *Solid State Commun.* 134 (2005) 803
- [Kaur2013] Daljit Kaur, Sujeet Chaudhary, and D. K. Pandya, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 043909
- [Kelly1994] D. M. Kelly, I. Schuller, V. Korenivski, K. V. Rao, K. K. Larsen, J. Bøttiger, E. M. Gyorgy, and R. B. van Dover, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 3481
- [Kim2011] Kyu-Young Kim, M. Kamiko, Sang-Mun Oh, Ryoichi Yamamoto, *MRS Online Proceeding*, 2011, DOI: 10.1557/PROC-648-P3.35

- [Klaver2006] T. P. C. Klaver, R. Drautz, and M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 094435
- [Klinkhammer1996] F. Klinkhammer, Ch. Sauer, E. Yu Tsybal, S. Handschuh, Q. Leng and W. Zinn J. Magn. Magn. Mater. 161 (1996) 49
- [Kopcewicz1999] M. Kopcewicz, T. Lucinski, F. Stobiecki and G. Reiss, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 5039
- [Kopcewicz2003] M. Kopcewicz, F. Stobiecki, J. Jagielski, B. Szymanski, M. Schmidt, J. Dubowik, J. Kalinowska, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5514
- [Korenivski1995] V. Korenivski, K. V. Rao, D. M. Kelly, I. K. Schuelell, K. K. Larsen, and J. Bøttiger, *J. Magn. Magn. Mater.* 140 (1995) 549
- [Kou2011] X. M. Kou, X. Fan, R. K. Dumas, Q. Lu, Y.P. Zhang, H. Zhu, X. K. Zhang, K. Liu, and J. Q. Xiao, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1393
- [Koyano1988] T. Koyano, Y. Kuroiwa, E. Kita, N. Saegusa, K. Ohshima, A. Tasaki, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5763
- [Krembel1991] C. Krembel, M. C. Hanf, J. C. Peruchetti, D. Bolmont, and G. Gewinner, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 8407
- [Krol2002] M. Kroll, W. J. Blau, D. Grandjean, R. E. Benfield, F. Luis, P. M. Paulus, L. J. de Jongh *J. Magn. Magn. Mat.* 249 (2002) 241
- [Kubik2001] M. Kubik, T. Ślęzak, M. Przybylski, W. Karaś, J. Korecki, *Vacuum* 63 (2001) 337
- [Kubik2002] M. Kubik, B. Handke, W. Karaś, N. Spiridis, T. Ślęzak, J. Korecki, *Phys. Stat. Sol. A* 189 (2002) 705
- [Kumar2006] S. Kumar, R. S. Chauhan, S. A. Khan, W. Bolse. D. K. Avasthi, *Nucl. Instrum. Meth. B* 244 (2006) 194
- [Kumikov1983] V. K. Kumikov and K. B. Khokonov, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 1346
- [Landes1992] J. Landes, Ch. Sauer, S. Dörrer and W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mater.* 113 (1992) 137
- [Landes1990] J. Landes, Ch. Sauer, R. A. Brand, W. Zinn, S. Mantil, *Zs. Kajcsos, J. Magn. Magn. Mater.* 86 (1990) 71
- [Larson2003] D. J. Larson, A. K. Petford-Long, A. Cerezo, S. P. Bozeman, A. Morrone, Y. Q. Ma, A. Georgalakis, P. H. Clifton, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 144420
- [Lavin2010] R. Lavin, J. C. Denardin, A. Cortes, H. Gomez, M. Cornejo, and G. Gonzalez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 521 (2010) 293
- [Leguay1997] R. Leguay, A. Dunlop, F. Dunstetter, N. Lorenzelli, A. Braslau, F. Bridou, J. Corno, B. Pardo, J. Chevallier, C. Colliex, A. Menelle, J.L. Rouviere, L. Thome, *Nucl. Instrum. Meth. B* 122 (1997) 481
- [Li2004] Li F, Wang T, Ren L, Sun J, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 8053
- [Lin2000] J. G. Lin, M. R. Wu, D. H. Ngu, C. Y. Hunang, Sining Mao, *J. Magn. Magn. Mater.* 209 (2000) 128
- [Maas2011] M. G. Maas, E. J. B. Rodijk, A. W. Maijenburg, D. H. A. Blank, and J. E. Elshof, *J. Mater. Res.* 26 (17) (2011) 2261
- [Magnin2008] D. Magnin, V. Callegari, S. Matefi-Tempfli, M. Matefi-Tempfli, K. Glinel, A. M. Jonas, and S. Demoustier-Champagne, *Biomacromolecules* 9 (2008) 2517
- [Marszalek2008] M. Marszałek, M. Kąc1 M. Krupiński, A. Polit, Y. Zabala, *Materials Science-Poland*, 26 (2008) 735
- [Massalski1990] T. B. Massalski *Binary Alloy Phase Diagram tom 2 ASM International Materials Park, Ohio 1990*
- [Massies1993] J. Massies, N. Grandjean, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 8502
- [Maurer2011] T. Maurer, F. Zighem, W. Fang, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, K. Ait Atmane, J.-Y. Piquemal, and G. Viau *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 123924
- [Meersschaut1995] J. Meersschaut, J. Dekoster, R. Schad, P. Belien, and M. Rots, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 1638
- [Minguez2014] I Minguez-Bacho, S Rodriguez-López, M Vázquez, M Hernández-Vélez and K Nielsch, *Nanotechnology* 25 (2014) 145301
- [Moro2013] Fabrizio Moro, Selina Vi Yu Tang, Floriana Tuna, Edward Lester, *J. Magn. Magn. Mat.* 348 (2013) 1

- [Mróz1992] Stefan Mróz, "Spektroskopia Elektronów Auger", Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1992, str. 67
- [Nasirpouri2007] Farzad Nasirpouri, Transworld Research Network, 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023, Kerala, India
- [Nemtoi2009] G. Nemtoi, H. Chiriac, O. Dragos, M.-O. Apostu, D. Lutic, *Acta Chemica IASI* 17 (2009) 151
- [Nielsch2001] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer, and H. Kronmüller, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (9) (2001) 1360
- [Njoroge2015] E. G. Njoroge, C. C. Theron, J. B. Malherbe, N. G. van der Berg, T. T. Hlatshwayo, V. A. Skuratov, *Nucl. Instrum. Meth. B* 354 (2015) 249
- [Okita2007] T. Okita, T. Sato, N. Sekimura, T. Iwai, F.A. Garner, *J. Nucl. Mater.* 367–370 (2007) 930
- [Ossicini1985] S. Ossicini, R. Memeo, F. Ciccacci, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 387
- [Parkin1990] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 2304
- [Parkin1991] S. S. P. Parkin, "Magnetotransport in Transition Metal Multilayered Structures", 45 (1991) 113
- [Parkin1993] S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1641
- [Park1995] Y. Park, E. E. Fullerton, S. D. Bader, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2140
- [Parratt1954] L.G. Parratt, *Phys. Rev.* 95 (1954) 359
- [Paul1999] A. Paul, A. Gupta, S. M. Chaudhari, D. M. Phase, S. Ghosh, D. K. Avasthi, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 156 (1999) 158
- [Paul2001] A. Paul, A. Gupta, S. M. Chaudhari, D. M. Phase, *Vacuum* 60 (2001) 401
- [Paulus2001] P. M. Paulus, F. Luis, M. Kroll, G. Schmid, L. J. de Jongh, *J. Magn. Magn. Mat.* 224 (2001) 180
- [Peterson2003] B. L. Peterson, R. L. White, B. M. Clemens, *Physica B* 336 (2003) 157
- [Plaskett1993] T. S. Plaskett and T. R. McGuire, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 6378
- [Polak2000] M. Polak, C. S. Fadley, and L. Rubinovich, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 205404
- [Purcell1991] S. T. Purcell, W. Folkerts, M. T. Johnson, N. W. E. McGee, K. Jager, J. ann de Stegge, W. B. Zeper, W. Hoving, and P. Grünberg, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 903
- [Rancourt1991] D. G. Rancourt, J. Y. Ping, *Nucl. Instrum. Meth. B* 58 (1991) 85
- [Rajput2007] P. Rajput, A. Gupta, V. R. Reddy¹, V. Sathe and D. K. Avasthi, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 036221
- [Rajput2008] P. Rajput, A. Gupta, D. K. Avasthi, *Nucl. Instrum. Meth. B* 266 (2008) 1680
- [Ren2009] Y. Ren, Q. F. Liu, S. L. Li, J. B. Wang, X. H. Han, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 226
- [Rensing1996] N. M. Rensing, B. M. Clemens, and D. L. Williamson, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7757
- [Richardson1958] J. T. Richardson, L. W. Vernon, *J. Phys. Chem.* 62 (10) (1958) 1153
- [Richomme1997] F. Richomme, J. Teillet, A. Fnidiki, M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Meth. B* 122 (1997) 507
- [Rivas2002] J. Rivas, A. Kazadi Mukenga Bantu, G. Zaragoza, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, *J. Magn. Magn. Mat.* 249 (2002) 220
- [Sanchez-Barriga2007] J. Sanchez-Barriga, M. Lucas, G. Rivero, P. Marin, A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mat.* 312 (2007) 99
- [Scarani1999] V. Scarani, B. Doudin, J. P. Ansermet, *J. Magn. Magn. Mater.* 205 (1999) 241
- [Schad1994] R. Schad, C. D. Potter, P. Beliën, G. Verbanck, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3500
- [Schad1995] R. Schad, C. D. Potter, P. Beliën, G. Verbanck, J. Dekoster, G. Langouche, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *J. Magn. Magn. Mat.* 148 (1995) 331
- [Schad1998] R. Schad, P. Beliën, G. Verbanck, C. D. Potter, H. E. Fischer, S. Lefebvre, and B. Bessiere, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 13692
- [Schad1999] R. Schad, P. Beliën, G. Verbanck, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, H. E. Fischer, S. Lefebvre, and B. Bessiere, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1242

- [Schattat2005] B. Schattat, W. Bolse, A. Elsanousi, T. Renz, Nucl. Instrum. Meth. B 230 (2005) 240
- [Seah1979] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2
- [Sharmistha2009] Sharmistha Bagchi, F. Singh, D. K. Avasthi and N. P. Lalla, J. Phys. D Appl. Phys. 42 (2009) 145414
- [Shinjo1979] T. Shinjo, S. Hine, T. Takada, J. Phys. 40 (1979), C2-86
- [Shinjo1999] T. Shinjo, W. Keune, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 598
- [Sorop2003] T. G. Sorop, C. Untiedt, F. Luis, M. Kroll, M. Ras, and L. J. de Jongh, Phys. Rev. B 67 (2003) 014402
- [Sorop2004] T. G. Sorop, K. Nielsch, P. Goring, M. Kroll, W. Blau, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, L. J. de Jongh, J. Magn. Magn. Mat. 272–276 (2004) 1656
- [Soulaïrol2010] R. Soulaïrol, Chu-Chun Fu and C Barreateau, J. Phys. Condens. Matter. 22 (2010) 295502
- [Strijkers1999] G. J. Strijkers, J. H. J. Dalderop, M. A. A. Broeksteeg, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, J. Appl. Phys. 86(9) (1999) 5142
- [Szeghalmi2009] A. Szeghalmi, S. Senz, M. Bretschneider, U. Gösele, M. Knez, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 133111
- [Teillet1997] J. Teillet, F. Richomme, A. Fnidiki, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 55 (17) (1997) 11560
- [Telling2009] N. D. Telling, S. J. Guilfoyle, D. R. Lovett, C. C. Tang, M. D. Crapper, M. Petty, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 472
- [Toulemonde2000] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Mefath, E. Paumier, Nucl. Instrum. Meth. B 166 (2000) 903
- [Tsymbal2001] E. Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, Solid State Phys. 56 (2001) 113
- [Tsymbal2012] E. Y. Tsymbal, I. Zutic, "Handbook of Spin Transport and Magnetism", CRC Press, 2012, str. 102
- [Unguris1991] J. Unguris, R. J. Celotta, and D. T. Pierce, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 140
- [Ustinov2010] V. V. Ustinov, M. A. Milyaev, L. N. Romashev, A. V. Korolev, V. A. Tsurin, N. S. Yartseva, S. V. Yartsev, and J. C. Parlebas, Eur. Phys. J. B 74 (2010) 467
- [Uzdin2001] V. M. Uzdin, W. Keune, H. Schrör, and M. Walterfang, Phys. Rev. B 63 (2001) 104407
- [Uzdin2002] V. Uzdin, W. Keune, M. Walterfang, J. Magn. Magn. Mat. 240 (2002) 504
- [Uzdin2007] V. Uzdin, W. Keune, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 136201
- [Verma2014] Reena Verma, Chhagan Lal, Indra Prabha Jain, J. Mater Mater. Res. Technol. 3 (3) (2014) 257
- [Vila2009] L. Vila, M. Darques, A. Encinas, U. Ebels, J. M. George, G. Faini, A. Thiaville, and L. Piraux, Phys. Rev. B 79 (2009) 172410
- [Valizadeh2002] S. Valizadeh, J. M. George, P. Leisner, L. Hultman, Thin Solid Films 402 (2002) 262
- [Wang1994] Z. G. Wang, Ch. Dufour, E. Paumier, and M. Toulemonde, J. Phys. Condens. Matter. 6 (1994) 6733
- [Wang2003] Z. G. Wang, Ch. Dufour, S. Euphrasie, M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Meth. B 209 (2003) 194
- [White1972] D. W. G. White, Metall. Trans. 3 (1972) 1933
- [Whitney1993] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, Science 261 (1993) 1316
- [Wu1994] R. Wu, A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 137 (1994) 127
- [Yalcin2015] O. Yalçın, G. Kartopu, H. Çetin, A. S. Demiray, S. Kazan, J. Magn. Magn. Mat. 373 (2015) 207
- [Zabel1998] H. Zabel, P. Bödeker and A. Schreyer, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 656
- [Zabel1999] H. Zabel, J. Phys.: Condens. Matter. 11 (1999) 9303
- [Zafar2015] N. Zafar, S. Shamaila, R. Sharif, H. Wali, S. Naseem, S. Riaz, M. Khaleeq-ur-Rahman, J. Magn. Magn. Mat. 377 (2015) 215
- [Zhan2005] Qing-Feng Zhan, Jian-Hua Gao, Ya-Qiong Liang, Na-Li Di, and Zhao-Hua Cheng, Phys. Rev. B 72 (2005) 024428
- [Zighem2011] F. Zighem, T. Maurer, F. Ott, and G. Chaboussant, J. Appl. Phys. 109 (2011) 013910

[Zuxin2009]

Zuxin Ye, Haidong Liu, Zhiping Luo, Han-Gil Lee, Wenhao Wu, D. G. Naugle and I Lyuksyutov, *Nanotechnology* 20 (2009) 045704