



Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

Rozprawa doktorska

Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe

mgr inż. Agnieszka Ranecka
(Marczyńska)

Promotor: dr hab. Lesław Smardz

Promotor pomocniczy: dr inż. Karol Synoradzki

Poznań, 2022

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować osobom, które w sposób bezpośredni i pośredni przyczyniły się do powstania tej pracy.

*Chciałabym złożyć serdeczne wyrazy wdzięczności mojemu Promotorowi, panu **dr hab. Lesławowi Smardzowi**, za wieloletnią opiekę naukową, cenne rady i wskazówki podczas pisanie niniejszej pracy.*

*Dziękuję mojemu Promotorowi pomocniczemu, **dr inż. Karolowi Synoradzkemu**, za współpracę, życzliwą niestrudzoną pomoc przy temperaturowych pomiarach magnetooporu i pętli histerezy.*

*Podziękowania składam również panu **profesorowi dr hab. Feliksowi Stobieckiemu**, oraz **dr hab. Piotrowi Kuświkowi**, kierownikowi Zakładu Cienkich Warstw, za wsparcie podczas wykonywania badań i cenne uwagi.*

*Dziękuję **prof. dr hab. Józef Barnasiowi** za pomoc w wyjaśnieniu mechanizmów fizycznych prowadzących do bikwadratowego i kubicznego sprzężenia wymiennego w magnetycznych warstwach wielokrotnych.*

*Szczególnie dziękuję **dr hab. Marii Pugaczowej-Michalskiej** za wykonanie obliczeń teoretycznych międzywarstwowego sprzężenia wymiennego i cenne dyskusje.*

*Pragnę przekazać wyrazy wdzięczności **dr Bogdanowi Szymańskiemu** za wykonanie badań dyfrakcji rentgenowskiej.*

*Serdecznie dziękuję **dr Juliuszowi Skorynie**, **dr Sebastianowi Pacanowskiemu**, **mgr inż. Mateuszowi Wachowiakowi**, **mgr inż. Aleksandrze Rogowskiej**, z którymi miałam przyjemność współpracować.*

*Składam podziękowania **dr inż. Łukaszowi Majchrzyckiemu** za wykonane badania AFM oraz **dr inż. Wojciechowi Koczorowskiemu** za wykonane badania STM w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii.*

*Szczególne miejsce na podziękowania zarezerwowałam również dla osób niezwiązanych bezpośrednio z prowadzonymi badaniami naukowymi. Dziękuję przede wszystkim moim **rodzicom** za możliwość kształcenia, cierpliwość, wyrozumiałość oraz wspieranie mnie przez cały okres studiów. Chciałam również złożyć serdeczne podziękowania mojej siostrze **Aleksandrze** i mężowi **Robertowi**, za nieocenioną pomoc, dzięki której możliwe było ukończenie niniejszej pracy.*

Streszczenie

Międzywarstwowe sprzężenie wymienne odgrywa istotną rolę w charakteryzacji i potencjalnym zastosowaniu magnetycznych warstw wielokrotnych. Do tej pory zbadano właściwości magnetyczne wielu układów warstwowych, natomiast typ i energia międzywarstwowego sprzężenia wymiennego w zależności od grubości subwarstwy niemagnetycznej nie zostały do końca wyjaśnione. Celem rozprawy jest zbadanie i określenie mechanizmów prowadzących do niekolinearnego sprzężenia wymiennego w warstwach wielokrotnych (WW) V/Fe i Nb/Fe nanoszonych na naturalnie utlenione podłoża Si(100). Zastosowano ochronną warstwę palladu o grubości 5 nm w celu zabezpieczenia subwarstw żelaza, wanadu i niobu przed utlenieniem w powietrzu. Warstwa ta spełnia również rolę katalizatora w procesie absorpcji i desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej i ciśnieniu do 1 bar. Skład chemiczny i grubość warstwy mieszanej w obszarach interfejsów nanoszonych warstw wielokrotnych, określono *in-situ* korzystając z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Badania *ex-situ* przy użyciu standardowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) potwierdziły silną teksturę (110)warstw wielokrotnych. Właściwości magnetyczne zbadano za pomocą magnetometru wibracyjnego (VSM) w zakresie temperatur 5-300 K w polu magnetycznym do ± 9 T.

Dotychczas, w analizie międzywarstwowego sprzężenia wymiennego na podstawie dopasowania modelu Stonera-Wohlfartha do eksperymentalnych pętli histerezy ograniczano się do dwóch członów: biliniowego (J_1) i bikwadratowego (J_2). W przypadku warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe nie można było w zadowalający sposób dopasować do modelu zmierzonych pętli histerezy biorąc pod uwagę tylko te dwa człony. Dlatego w analizie pętli histerezy uwzględniono dodatkowo wkład od kubicznej stałej sprzężenia wymiennego, który może również dawać istotny przyczynek do całkowitej energii. Przy założeniu ujemnych wartości stałych sprzężenia J_1 , J_2 i J_3 faworyzujących antyferromagnetyczne sprzężenie subwarstw Fe, po dodaniu członu kubicznego (J_3) obserwowano znacznie lepszą zgodność dopasowania modelu do wyników eksperymentalnych. Dla większości WW V/Fe i Nb/Fe wykazujących antyferromagnetyczne sprzężenie (\sim zerowa remanencja) subwarstw Fe udział stałych bikwadratowego i kubicznego sprzężenia jest znacznie mniejszy niż udział stałej sprzężenia biliniowego. Oddziaływania wyższego rzędu (J_2 i J_3) są szczególnie istotne dla grubości subwarstw V i Nb większych niż 7 monowarstw atomowych.

Badania warstw wielokrotnych V/Fe o stałych grubościach subwarstw Fe równych 0,6 nm (około 3 warstwy atomowe (ML)) potwierdziły oscylacyjny charakter międzywarstwowego sprzężenia z periodem 3-4 warstwy atomowe wanadu. W temperaturze 300 K widoczne są cztery minima energii potwierdzające lokalne maksima antyferromagnetycznego sprzężenia dla grubości wanadu około 6-7; 9-10; 13-14; 16-17 warstw atomowych. Wyznaczona wartość energii sprzężenia w funkcji grubości warstw V są zgodne z wartościami uzyskanymi z obliczeń *ab-initio*. Międzywarstwowe sprzężenie antyferromagnetyczne w WW V/Fe zostało również potwierdzone w badaniach magnetooporu. Dodatkowo w temperaturze 2 K dla warstwy (10,6 ML – V/3 ML – Fe) \times 25 obserwowano inwersyjny magnetoopór o wartości -5,2%.

Warstwy wielokrotne Nb/Fe dla grubości subwarstw niobu wynoszących około 3, 5, 7, 10, 13 warstw atomowych wykazywały w temperaturze 300 K wyraźne maksima sprzężenia antyferromagnetycznego. Powyższy wynik jest również zgodny z obliczeniami *ab-initio*. Ponadto, absorpcja wodoru w warstwach wielokrotnych Nb/Fe w temperaturze pokojowej i ciśnieniu do 1000 mbar powoduje praktycznie zanik stałej sprzężenia kubicznego J_3 , spadek wartość J_1 i wzrost bikwadratowej stałej sprzężenia J_2 . Modyfikacja sprzężenia poprzez absorpcję wodoru jest w pełni odwracalna. Po desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej wszystkie próbki powróciły do swojego pierwotnego stanu.

Abstract

The interlayer exchange coupling through non-magnetic spacers plays an important role in the potential application of magnetic systems. However, the type and strength of the interlayer exchange coupling dependence on the thickness of non-magnetic spacer have not been completely explained. The objective of the dissertation is to determine the mechanisms leading to noncollinear exchange coupling in V/Fe and Nb/Fe multilayers. A capping layer of palladium with a thickness of 5 nm protects the iron, vanadium, and niobium sublayers from oxidation in air. This layer also acts as a catalyst in the process of hydrogen absorption and desorption at room temperature. The surface chemical composition and mixed layer thicknesses near the interfaces of the studied multilayers were determined *in-situ* using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Ex-situ* studies using standard X-ray diffraction (XRD) confirmed the strong (110) texture of the multilayers. The magnetic properties were studied with a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) in the temperature range 5-300 K in a magnetic field up to 9 T.

So far, in the analysis of the interlayer exchange coupling based on the fit of the Stoner-Wohlfarth model to the experimental hysteresis loops have been limited to two terms: bilinear (J_1) and biquadratic (J_2). In the case of V/Fe and Nb/Fe multilayers, the measured hysteresis loops could not be satisfactorily fitted to the model considering only these two terms. Therefore, the hysteresis loop analysis additionally takes into account the contribution from the cubic constant (J_3) of the interlayer exchange coupling, which may also make a significant contribution to the total energy. Assuming negative values of the coupling constants J_1 , J_2 , and J_3 favouring the antiferromagnetic coupling of Fe sublayers, after adding the cubic term much better conformity to the model fit was observed. For the majority of V/Fe and Nb/Fe multilayers showing antiferromagnetic coupling (\sim zero remanence) of Fe sublayers, the contribution of the biquadratic and cubic coupling constants is much smaller than that of the bilinear coupling constant. The higher-order interactions (J_2 and J_3) are especially important for V and Nb spacer thicknesses greater than 7 monolayers.

Investigations of V/Fe multilayers with constant thicknesses of Fe sublayers equal to 0.6 nm (approximately 3 atomic layers) confirmed the oscillatory nature of the interlayer coupling with the period of 3-4 vanadium atomic layers. At a temperature of 300 K, four energy minima are visible confirming local maxima of antiferromagnetic coupling for V thickness of about 6-7; 9-10; 13-14; and 16-17 atomic layers. The determined value of the coupling energy as a function of V layer thickness is consistent with the values obtained from the *ab-initio* calculations. The antiferromagnetic coupling of the V/Fe multilayers was also confirmed in magnetoresistance studies. In addition, an inverse magnetoresistance of -5.2% was observed at 2 K for a sample with a thickness of about 10.6 V atomic layers. The Nb/Fe multilayers for the thickness of the niobium sublayers of about 3, 5, 7, 10, 13 atomic layers showed clear maxima of antiferromagnetic coupling at the temperature of 300 K. The above result is also consistent with the *ab-initio* calculations. Moreover, the absorption of hydrogen in Nb/Fe multilayers at room temperature and pressure up to 1000 mbar causes practically the disappearance of the cubic coupling constant J_3 , the decrease of the J_1 value, and the increase of the biquadratic coupling constant J_2 . The modification of the coupling using hydrogen absorption is fully reversible. After desorption of hydrogen in air at room temperature, all the samples returned to their original state.

Spis treści

1. Wstęp.....	1
1.1. Cel badań.....	2
2. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych.....	3
2.1. Międzywarstwowe sprzężenie wymienne (<i>MSW</i>).....	3
2.1.1. Bikwadratowe sprzężenie wymienne	6
2.1.2. Daleko zasięgowe sprzężenie dipolowe	10
2.2. Zjawisko gigantycznego magnetooporu (<i>GMR</i>)	11
2.2.1. Inwersyjny <i>GMR</i> w układach warstwowych	15
2.3. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych V/Fe.....	16
2.4. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych Nb/Fe	20
3. Opis metod badawczych	24
3.1. Opis aparatury ultra wysokiej próżni (<i>UHV</i>)	24
3.1.1. Badanie czystości powierzchni warstw i struktury elektronowej.....	27
3.2. Badania strukturalne i morfologii powierzchni.....	27
3.2.1. Dyfrakcja rentgenowska (<i>XRD</i>).....	27
3.2.2. Badanie morfologii powierzchni mikroskopem sił atomowych (<i>AFM</i>) i skaningowym mikroskopem tunelowym (<i>STM</i>)	29
3.3. Pomiary pętli histerezy i magnetooporu.....	33
3.3.1. Pomiary pętli histerezy	34
3.3.2. Pomiary magnetooporu	35
4. Wyniki własne.....	36
4.1. Preparatyka cienkich warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe.....	36
4.2. Badanie morfologii powierzchni wielokrotnych warstw V/Fe i Nb/Fe metodami <i>AFM</i> i <i>STM</i>	40
4.3. Badanie rentgenowskie w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe	41

4.4.	Badanie <i>XPS</i> w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe.....	44
4.5.	Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych V/Fe.....	55
4.5.1.	Oscylacyjne sprzężenie wymienne poprzez przekładkę wanadu w warstwach wielokrotnych V/Fe	55
4.5.2.	Zależność temperaturowa magnetooporu w warstwach wielokrotnych V/Fe	62
4.5.3.	Zależność temperaturowa energii <i>MSW</i> , namagnesowania i remanencji w warstwach wielokrotnych V/Fe	69
4.5.4.	Porównanie wyników eksperymentalnych <i>MSW</i> w <i>WW</i> V/Fe z obliczeniami teoretycznymi	73
4.6.	Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych Nb/Fe.....	75
4.6.1.	Oscylacyjne sprzężenie wymienne poprzez przekładkę niobu w warstwach wielokrotnych Nb/Fe	75
4.6.2.	Magnetoopór w warstwach wielokrotnych Nb/Fe.....	77
4.6.3.	Porównanie wyników eksperymentalnych <i>MSW</i> w <i>WW</i> Nb/Fe z obliczeniami teoretycznymi	78
4.7.	Wyznaczenie stałych sprzężenia wyższego rzędu w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe.....	80
4.8.	Absorpcja/desorpcja wodoru w <i>WW</i> Nb/Fe	89
5.	Wnioski.....	95
6.	Referencje	96
6.1.	Spis ważniejszych symboli użytych w pracy	104

1.Wstęp

W 1988 roku A. Fert i P. Grünberg niezależnie pokazali, że warstwy żelaza sprzężone antyferromagnetycznie poprzez przekładkę Cr wykazywały znaczące różnice w oporze elektrycznym w zależności od wzajemnej konfiguracji wektorów namagnesowania warstw Fe. Po odkryciu antyferromagnetycznego (AF) sprzężenia i związanego z tym gigantycznego magnetooporu (ang. giant magnetoresistance - *GMR*) magnetyczne warstwy wielokrotne wzbudziły szerokie zainteresowanie wielu ośrodków badawczych na całym świecie.

Warstwy wielokrotne (WW) V/Fe ze względu na identyczną strukturę krystalograficzną typu *bcc* i małą różnicę parametrów sieciowych poszczególnych subwarstw bywają w literaturze nazywane często układem modelowym do badania właściwości fizycznych, w szczególności właściwości magnetycznych w skali nanometrycznej [Xin14]. Ogromne zainteresowanie antyferromagnetycznym sprzężeniem subwarstw żelaza (Fe) poprzez paramagnetyczną przekładkę wanadu (V) wynikało z możliwości modyfikowania tego sprzężenia poprzez absorpcję wodoru w V [Hjor97]. Z doniesień literaturowych wynika, że dotychczas nie obserwowano sprzężenia AF poniżej grubości subwarstwy V około 2 nm. Zostało to również potwierdzone dla trójwarstw [Skor15] 4 nm – Fe/ d_V - V/4 nm – Fe (d_V - grubość wanadu). Z drugiej strony, badania warstw wielokrotnych V/Fe o orientacji (110) i o grubościach subwarstw Fe równych 0,6 nm (około 3 warstwy atomowe (*ML*)) potwierdziły oscylacyjny charakter międzywarstwowego sprzężenia AF [Marc14] również dla grubości subwarstwy V poniżej 2 nm.

Podobnie jak WWV/Fe, warstwy żelaza i niobu również charakteryzują się identyczną strukturą krystalograficzną typu *bcc*, ale różnica parametrów sieciowych niobu i żelaza jest stosunkowo duża i wynosi około 13 % [Matt92]. Pomimo dużej różnicy stałych sieci, WWNb/Fe wykazywały oscylacyjne sprzężenie wymienne z okresem około 0,9 nm w temperaturze pokojowej [Rehm97]. Ponadto warstwy wielokrotne Nb/Fe są interesującym układem magnetycznym, ponieważ umożliwiają badanie współistnienia ferromagnetyzmu i nadprzewodnictwa. Na przykład w pracy [Muhg96] stwierdzono silną zależność nadprzewodzącej temperatury przejścia T_c od grubości warstwy Fe.

1.1. Cel badań

Celem rozprawy jest zbadanie i określenie mechanizmów prowadzących do niekolinearnego sprzężenia wymiennego w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe nanoszonych na naturalnie utlenione podłoża Si (100). Dodatkowo określono wpływ absorpcji wodoru na międzywarstwowe sprzężenie wymienne w warstwach wielokrotnych Nb/Fe. Warstwy wielokrotne zostały wykonane metodą rozpylania magnetronowego *DC/RF* (*DC* – ang. Direct Current, *RF* - ang. Radio Frequency) w komorze preparacyjnej *UHV* (ang. Ultra High Vacuum). Własności magnetyczne otrzymanych próbek zostały zbadane przy pomocy magnetometru wibracyjnego (*VSM* – ang. Vibrating Sample Magnetometer).

Praca ma charakter poznawczy i jej głównym założeniem jest poszerzenie stanu wiedzy na temat mechanizmów prowadzących do antyferromagnetycznego sprzężenia wymiennego poprzez wanad oraz niob. Z drugiej strony, uzyskane wyniki mogą być wykorzystane do reinterpretacji mechanizmów wodorownia w skali atomowej w litych nanomateriałach metalicznych lub konstrukcji nadprzewodzących zaworów spinowych na bazie antyferromagnetycznie sprzężonych *WW* V/Fe lub Nb/Fe [West05].

2. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych

2.1. Międzywarstwowe sprzężenie wymienne (MSW)

Całkowitą energię oddziaływania na jednostkę powierzchni układu dwóch sprzężonych subwarstw ferromagnetycznych, znajdujących się w polu magnetycznym (rys. 2.1), można fenomenologicznie zdefiniować wzorem:

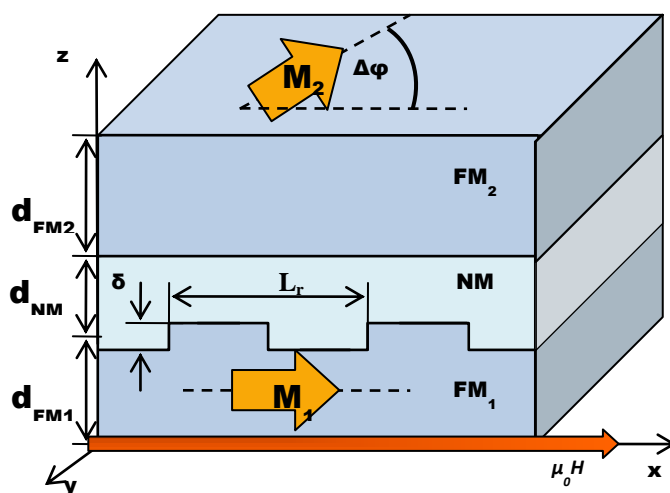
$$E_{Tot.} = -J_1 \left(\frac{\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2}{|\mathbf{M}_1| |\mathbf{M}_2|} \right) - J_2 \left(\frac{\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2}{|\mathbf{M}_1| |\mathbf{M}_2|} \right)^2$$

$$- d_{FM1} \mathbf{M}_1 \mu_0 \mathbf{H} \cos \Delta\varphi - d_{FM2} \mathbf{M}_2 \mu_0 \mathbf{H} \cos \Delta\varphi$$

$$- K_1 d_{FM1} \cos^2 \Delta\varphi - K_2 d_{FM2} \cos^2 \Delta\varphi,$$
2.1.

gdzie:

- $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$ – namagnesowanie warstw ferromagnetycznych FM_1 i FM_2 ,
- J_1 – stała sprzężenia biliniowego,
- J_2 – stała sprzężenia bikwadratowego,
- d_{FM1}, d_{FM2} – grubości warstw ferromagnetycznych FM_1 i FM_2 ,
- $\Delta\varphi$ – kąt pomiędzy namagnesowaniem \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 ,
- \mathbf{H} – zewnętrzne pole magnetyczne,
- μ_0 – przenikalność magnetyczna w próżni,
- K_1, K_2 – stałe anizotropii jednoosiowej.



Rys. 2.1 Schematyczne przedstawienie dwóch warstw ferromagnetycznych sprzężonych poprzez warstwę niemagnetyczną z tarasami o okresie L_r , FM_1 i FM_2 –warstwy ferromagnetyczne o namagnesowaniach \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 oraz grubościach d_{FM1} i d_{FM2} ; NM –przekładka niemagnetyczna o grubości d_{NM} ; δ – wysokość tarasu na interfejsie NM/FM_1 ; $\Delta\varphi$ – kąt między namagnesowaniem dolnej i górnej warstwy; \mathbf{H} – zewnętrzne pole magnetyczne; μ_0 – przenikalność magnetyczna w próżni; x, y, z – osie współrzędnych.

W przypadku, gdy sąsiednie subwarstwy ferromagnetyczne wykonane są z tego samego materiału ($\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_2 = \mathbf{M}_{FM}, K_1 = K_2 = K$) i mają takie same grubości ($d_{FM1} = d_{FM2} = d_{FM}$), równanie (2.1) przyjmuje następującą postać:

$$E_{Tot.} = -J_1 \cos \Delta\varphi - J_2 \cos^2 \Delta\varphi - 2d_{FM} \mathbf{M}_{FM} \mu_0 \mathbf{H} \cos \Delta\varphi - 2d_{FM} K \cos^2 \Delta\varphi. \quad 2.2.$$

Pierwszy człon równania 2.2 jest odpowiedzialny za sprzężenie wymienne typu Heisenberga (ferromagnetyczne dla $J_1 > 0$ lub antyferromagnetyczne dla $J_1 < 0$ (rys. 2.2 a)). Drugi człon równania 2.2 opisuje sprzężenie bikwadratowe o stałej sprzężenia J_2 . Dla $J_2 > 0$ (rys. 2.2 b) sprzężenie bikwadratowe preferuje w równym stopniu konfigurację równoległą (ferromagnetyczną) lub antyrównoległą (antyferromagnetyczną). W przypadku $J_2 < 0$ (rys. 2.2 b) sprzężenie bikwadratowe preferuje ustawienie wektorów namagnesowania w sąsiednich warstwach pod kątem (90° lub 270°). Trzeci człon równania 2.2 związany jest z przemagnesowaniem w zewnętrznym polu magnetycznym \mathbf{H} . Ostatni człon dotyczy energii związanej z anizotropią jednoosiową.

Wektory \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 przyjmują położenia z takim kątem $\Delta\varphi$, względem, którego całkowita energia układu osiąga minimum. Jeżeli pole nasycające jest znacznie większe od pola anizotropii lub pole anizotropii jednoosiowej jest pomijalne, to dla próbki nasyconej ($\Delta\varphi = 0$) otrzymujemy wzór na pole nasycające H_s , które jest odwrotnie proporcjonalne do grubości warstwy ferromagnetycznej

$$H_s = - \frac{2J}{\mu_0 M_{FM} d_{FM}}. \quad 2.3.$$

Po przekształceniu powyższego wzoru, znając wartości pola H_s i namagnesowania M_{FM} , można wyznaczyć efektywną stałą sprzężenia wymiennego J . Dla niezerowego pola nasycającego wartość stałej J jest różna od zera, a jej wyznaczenie ma sens fizyczny tylko w przypadku sprzężenia niekolinearnego. Dla dwóch sprzężonych subwarstw ferromagnetycznych efektywna stała sprzężenia wynosi:

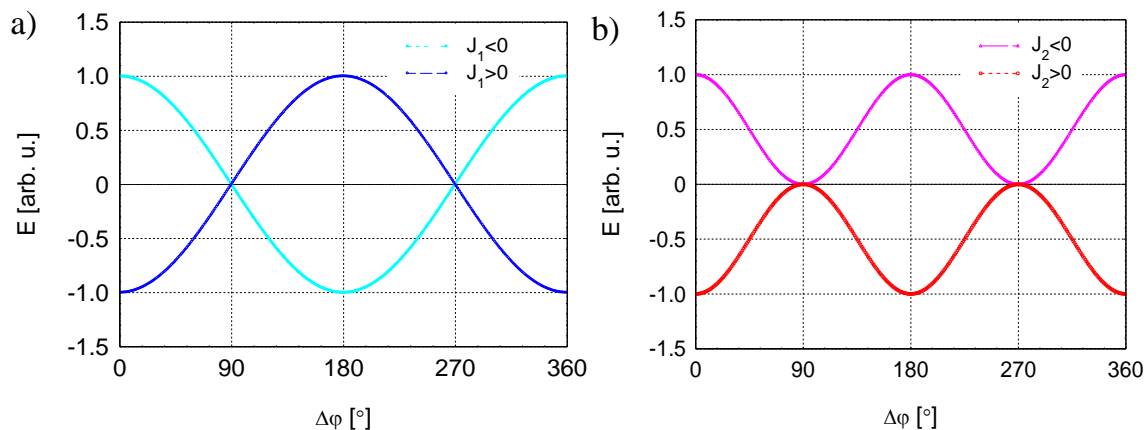
$$J = - \frac{\mu_0 H_s M_{FM} d_{FM}}{2}. \quad 2.4.a.$$

W przypadku warstwy wielokrotnej lub supersieci wzór 2.4a przyjmuje postać:

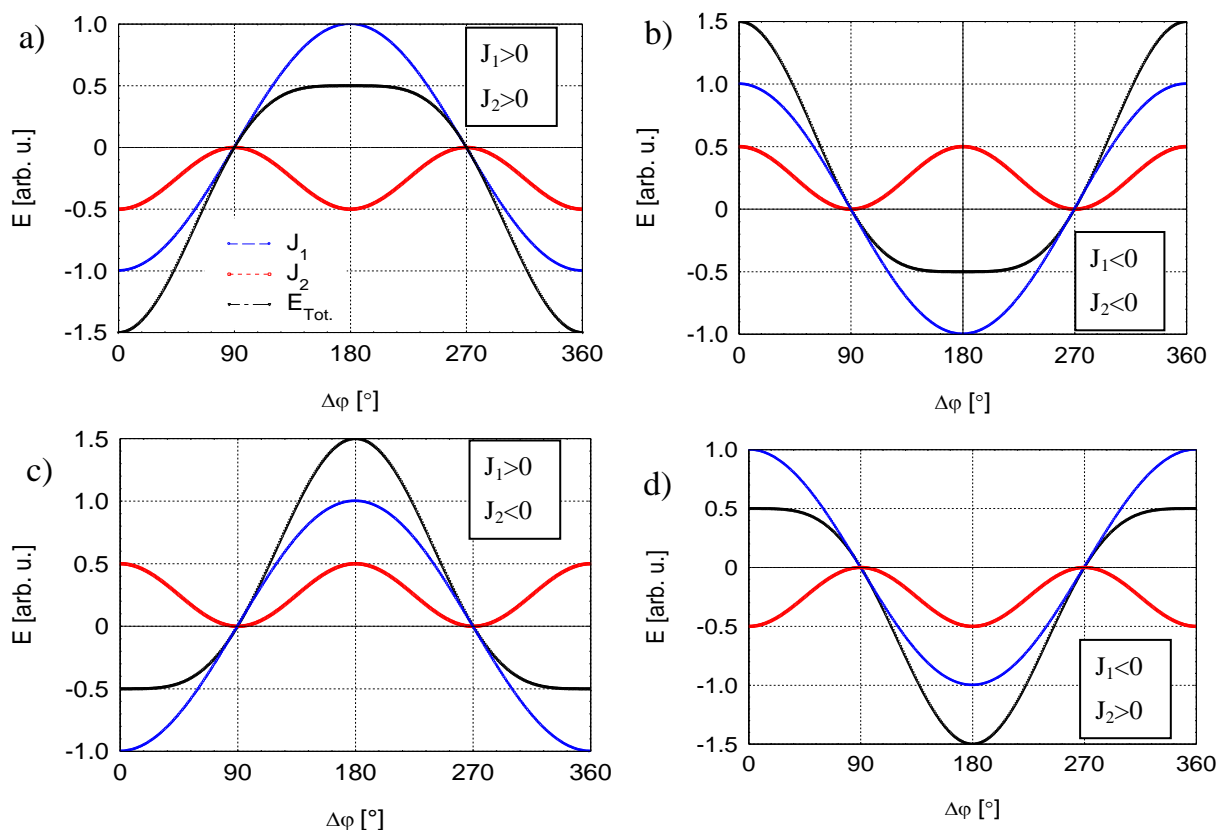
$$J = - \frac{\mu_0 H_s M_{FM} d_{FM}}{4}. \quad 2.4.b.$$

O typie sprzężenia decyduje wyłącznie biliniowe sprzężenie wymienne w układzie, gdzie $|J_1| > |J_2|$ (rys. 2.3). Układ osiąga minimum energii dla sprzężenia ferromagnetycznego dla wartość $J_1 > 0$. Dla przypadku, gdy $J_1 < 0$ minimum energii układ osiąga dla sprzężenia antyferromagnetycznego.

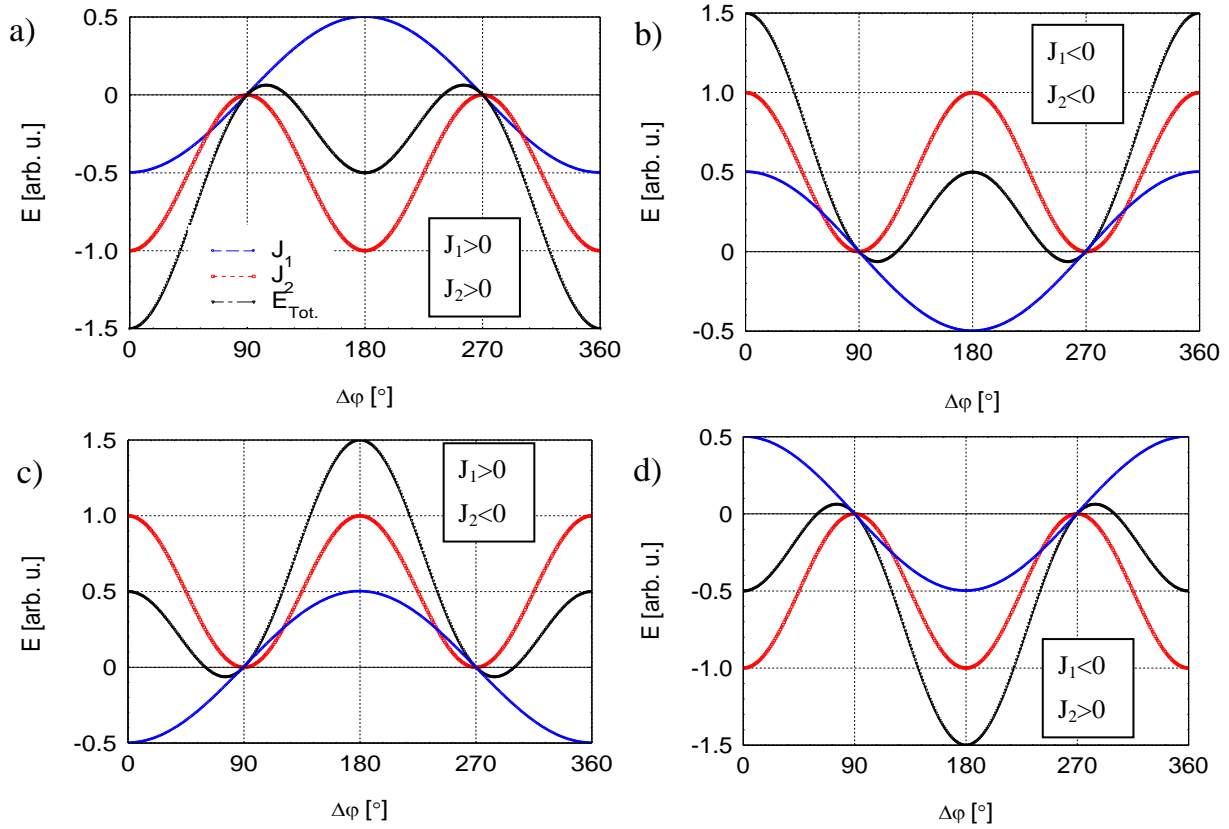
Jeśli parametr $|J_2|$ jest dominujący w stosunku do $|J_1|$ układ dąży do minimum energii dla niekolinearnego ustawienia wektorów \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 tylko dla przypadku, gdy $J_2 < 0$ (rys. 2.4b i c). Natomiast, gdy $J_2 > 0$ o typie sprzężenia decyduje mniejsze biliniowe sprzężenie wymienne. (rys. 2.4a i d).



Rys. 2.2 Schematyczne przedstawienie składowych energii sprzężenia wymiennego bilinowego (a) i bikwadratowego (b) w funkcji kąta $\Delta\phi$ między wektorami namagnesowań \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 .



Rys. 2.3 Schematyczne przedstawienie całkowitej energii sprzężenia wymiennego oraz jej składowych w funkcji kąta $\Delta\phi$ między wektorami namagnesowań \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 dla przypadku gdy $|J_1| > |J_2|$ ($J_1 = 1$; $J_2 = 0,5$). Minimum energii dla $\Delta\phi = 0^\circ$ oznacza sprzężenie ferromagnetyczne (rys. a i c), a dla $\Delta\phi = 180^\circ$ sprzężenie antyferromagnetyczne (rys. b i d).



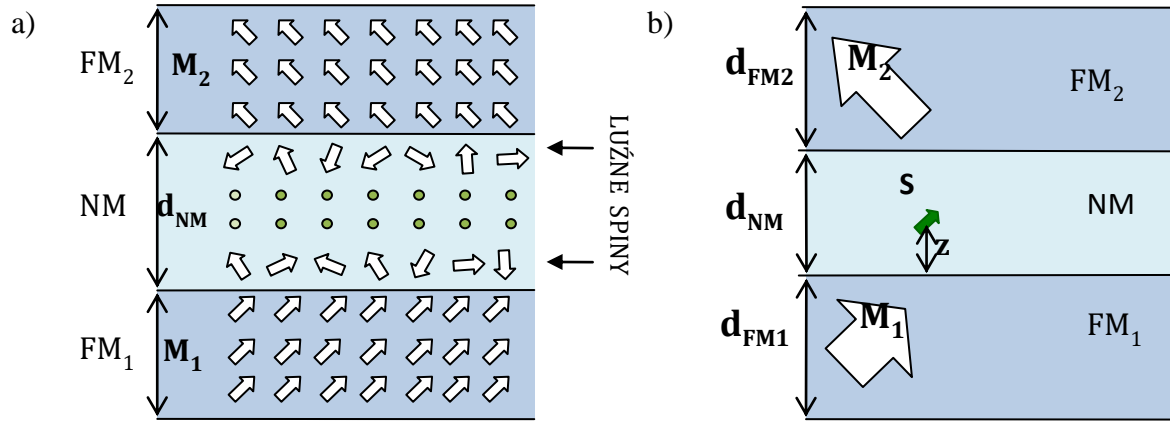
Rys. 2.4 Schematyczne przedstawienie całkowitej energii sprzężenia wymiennego oraz jej składowych w funkcji kąta $\Delta\varphi$ między wektorami namagnesowań \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 dla przypadku gdy $|J_1| < |J_2|$ ($J_1 = 0,5$; $J_2 = 1$). Minimum energii dla $\Delta\varphi = 0^\circ$ oznacza sprzężenie ferromagnetyczne (rys. a), a dla $\Delta\varphi = 180^\circ$ sprzężenie antyferromagnetyczne (rys. d). Na rys. (b) minimum występuje dla $\Delta\varphi = 104^\circ$ lub $\Delta\varphi = 256^\circ$, a na rys. (c) dla $\Delta\varphi = 76^\circ$ i $\Delta\varphi = 284^\circ$ co potwierdza występowanie sprzężenia niekolinearnego.

2.1.1. Bikwadratowe sprzężenie wymienne

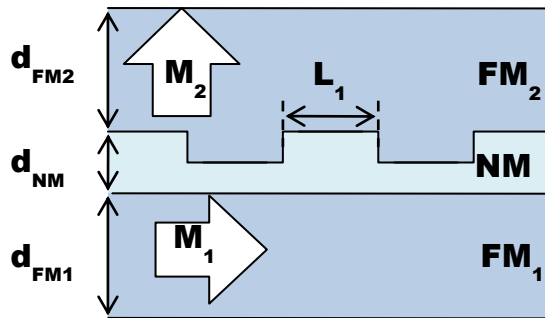
Sprężenie bikwadratowe opisane jest za pomocą drugiego członu w równaniu 2.1. Namagnesowanie w subwarstwach magnetycznych jest wzajemnie prostopadłe, gdy stała sprzężenia bikwadratowego jest ujemna a jej wartość bezwzględna jest większa od wartości bezwzględnej stałej sprzężenia biliniowego. Mówimy wtedy o 90° międzywarstwowym sprzężeniu wymiennym. Występowanie tego typu oddziaływania analizowano dotychczas w pracach eksperymentalnych na podstawie przedstawionych poniżej modeli teoretycznych J. C. Slonczewskiego [Slon95, Slon93, Slon91] oraz J. Barnasia [Barn92, Barn93].

Bezpośrednim argumentem eksperymentalnym potwierdzającym występowanie sprzężenia 90° (bikwadratowego) jest obserwacja domen magnetycznych występujących pod kątem 90° względem siebie [Ungu94, Scha95, Vrie94].

Pierwszy model J. Slonczewskiego opiera się na założeniu występowania tzw. luźnych spinów (ang. loose spins) [Slon95, Slon93]. Zgodnie z rysunkiem 2.5 możemy



Rys. 2.5 Model luźnych spinów [Slon93]. Schemat przedstawiający dwie warstwy ferromagnetyczne FM_1 i FM_2 o namagnesowaniach M_1 i M_2 przedzielone przekładką niemagnetyczną NM o grubości d_{NM} . W warstwie niemagnetycznej luźne spiny zlokalizowane są przy interfejsie (a). Zastosowane uproszczenie, w którym namagnesowanie w subwarstwach ferromagnetycznych przedstawiono jako pojedynczy spin (M_1 i M_2). Mała zielona strzałka reprezentuje luźny spin położony w warstwie niemagnetycznej w odległości z od subwarstwy FM_1 (b) [Slon95, Slon93].



Rys. 2.6 Model fluktuacji grubości subwarstwy niemagnetycznej NM o jedną warstwę atomową FM_1 i FM_2 - warstwy ferromagnetyczne o namagnesowaniach M_1 i M_2 oraz grubościach d_{FM1} i d_{FM2} ; NM - przekładka niemagnetyczna o grubości d_{NM} ; L_1 - szerokość tarasu na interfejsie NM/FM_2 . Minimum energii związane ze sprzężeniem bikwadratowym odpowiada wzajemnie prostopadłej orientacji namagnesowań [Slon95, Slon93].

mieć do czynienia z dwoma przypadkami. W pierwszym przypadku mechanizm zakłada występowanie słabo sprzężonych spinów w sąsiedztwie interfejsu, który skutecznie przyczynia się do sprzężenia wymiennego między subwarstwami ferromagnetycznymi (rys. 2.5a). Schemat przedstawia dwie półnieskończone warstwy ferromagnetyczne FM_1 i FM_2 o namagnesowaniach M_1 i M_2 przedzielone przekładką niemagnetyczną NM . Zastosowanie powyższej teorii zakłada zaniedbanie sprzężenia między monowarstwą luźnych spinów na interfejsie a subwarstwami ferromagnetycznymi. Inną odmianą mechanizmu luźnych spinów zaproponowanego przez Slonczewskiego jest założenie występowania tychże spinów S jako domieszek

wewnątrz warstwy niemagnetycznej (rys. 2.5b), sprzężonych ze spinami subwarstw ferromagnetycznych [Slon95, Slon93]. Swobodny spin S znajduje się w odległości z od interfejsu FM_1/NM . Na spin działają pola związane ze sprzężeniem wymiennym, wywołane poprzez spinową polaryzację gazu elektronowego przez subwarstwy ferromagnetyczne FM_1 i FM_2 [Slon95, Slon93].

Drugi model J. Slonczewskiego opiera się na fluktuacji grubości przekładki niemagnetycznej w skali atomowej [Slon95, Slon93, Slon91]. Rysunek 2.6 przedstawia model warstwy potrójnej z nieskończenie długimi tarasami o szerokości L_1 na jednym z interfejsów. Dla przypadku pokazanego na rysunku 2.6, zmiany sprzężenia biliniowego J_1 będą zachodzić z okresem $2L_1$, ponieważ wartość sprzężenia zależy od grubości przekładki niemagnetycznej. Lokalne odchylenia od średniej grubości d_{NM} przekładki niemagnetycznej wywołują fluktuacje przestrzenne sprzężenia biliniowego. Układ warstw według Slonczewskiego osiąga minimum energii przy wzajemnie prostopadłej orientacji namagnesowań. Eksperymenty potwierdziły, że głównym powodem występowania sprzężenia 90° były różnego rodzaju defekty powierzchniowe (mostki magnetyczne, zanieczyszczenia lub szorstkość interfejsu). Slonczewski zaproponował następujące wyrażenie opisując wartość efektywnego sprzężenia bikwadratowego [Slon93]:

$$J_2 = \frac{4L_1(\pm\Delta J_1)^2}{\pi^3 A} \coth\left(\frac{\pi d_{FM}}{L_1}\right), \quad 2.5.$$

gdzie:

- $\pm\Delta J_1$ – odstępstwo od średniej wartości stałej sprzężenia biliniowego,
- d_{FM} – grubości subwarstw ferromagnetycznych,
- A – stała wymiany subwarstw ferromagnetycznych,
- L_1 – szerokość tarasu na interfejsie.

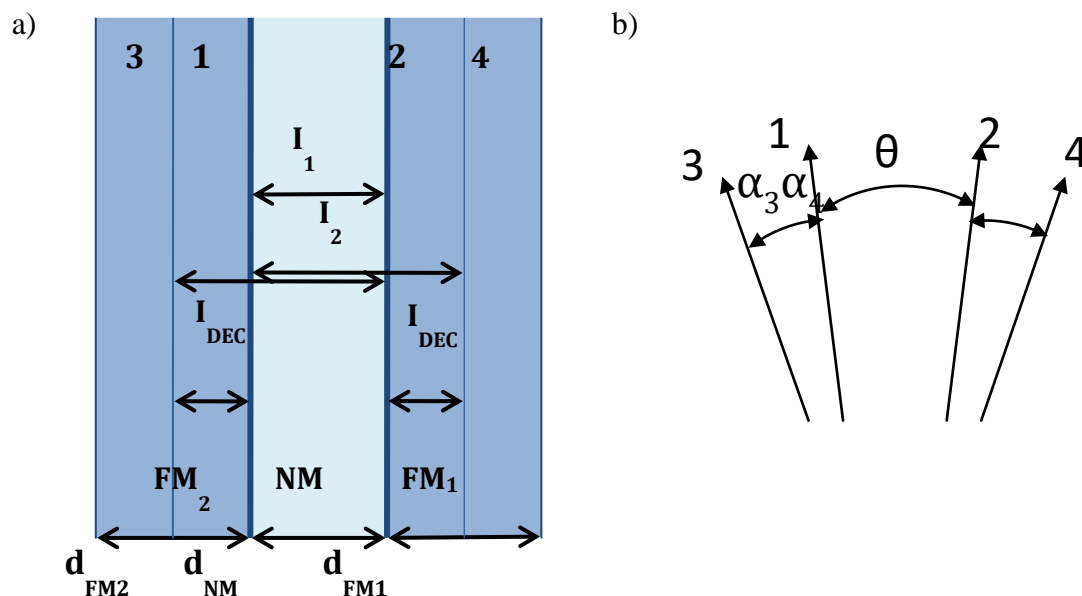
Wzór jest prawdziwy tylko dla przypadku, gdy szerokość tarasu na interfejsie L_1 jest znacznie większa w porównaniu z grubością przekładki niemagnetycznej d_{NM} .

Pierwszy model zaproponowany przez J. Barnasia i P. Grünberga uwzględnia oprócz oddziaływania między pierwszą i drugą monowarstwą atomową (I_1) ferromagnetyków FM_2 i FM_1 (patrz rys. 2.7a), dodatkowo oddziaływanie monowarstwy nr 1 z monowarstwą nr 4 (I_2) i monowarstwy nr 2 z monowarstwą nr 3 (I_2), przy założeniu idealnego interfejsu [Barn92, Barn93]. Dla uproszczenia autorzy zaniedbali sprzężenie między dalszymi magnetycznymi monowarstwami. Bezpośrednie sprzężenie wymienne pomiędzy dwiema sąsiadującymi monowarstwami ferromagnetyka opisano za pomocą parametru I_{DEC} . Sprzężenie wewnątrz warstwy ferromagnetyka jest znacznie silniejsze niż MSW , dlatego wektory namagnesowań monowarstw 3 i 1 oraz 2 i 4 są prawie równoległe, jak pokazano na rysunku 2.7b. Uwzględnienie dodatkowego oddziaływania I_2 prowadzi do pojawienia się ujemnej stałej bikwadratowego sprzężenia J_2 , która oscyluje z okresem równym połowie okresu oscylacji dla stałej sprzężenia biliniowego J_1 .

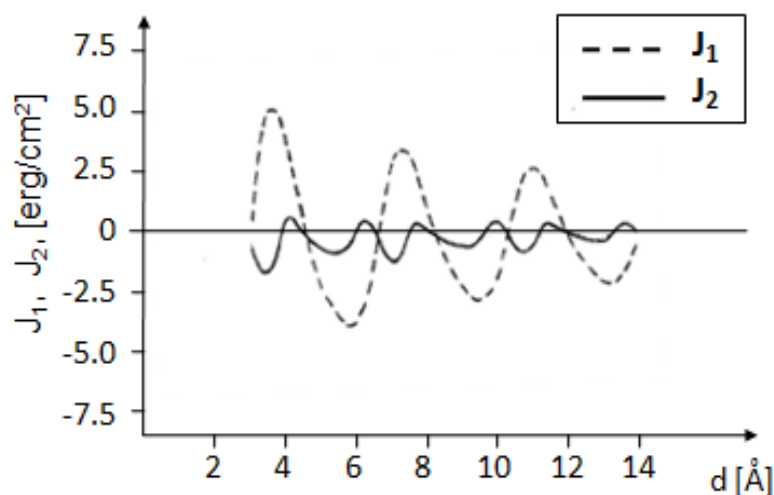
Innym podejściem zaproponowanym przez J. Barnasia i P. Grünberga jest model uwzględniający zależność funkcji falowych elektronów przewodnictwa od wzajemnej

orientacji namagnesowań subwarstw ferromagnetycznych [Barn92, Barn93]. Jeżeli istnieje oscylacyjne biliniowe MSW , to jak pokazano na rys. 2.8 pojawia się również oscylacyjne sprzężenie bikwadratowe z okresem dwa razy mniejszym w porównaniu do okresu J_1 .

Proponowane mechanizmy w obu modelach (bazujących na założeniu idealnych interfejsów) mogą występować równocześnie [Grun97].



Rys. 2.7 Model zakładający oddziaływanie kolejnych warstw monoatomowych FM przy założeniu idealnego interfejsu [Barn92, Barn93].



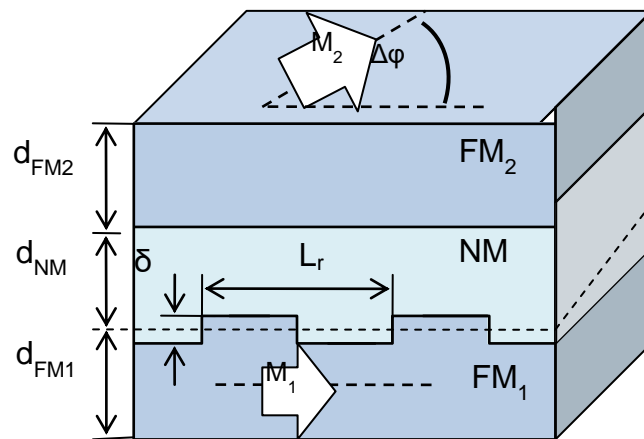
Rys. 2.8 Międzywarstwowe sprzężenie wymienne biliniowe J_1 (linia przerywana) i bikwadratowe J_2 (linia ciągła) w funkcji grubości przekładki niemagnetycznej. Obliczenia na podstawie modelu opartego na zależności funkcji falowych elektronów przewodnictwa od wzajemnej orientacji namagnesowań subwarstw FM [Barn92]. Przyjęto energię potencjalną $h_o = 1$ eV, potencjał chemiczny $\mu = 3$ eV, grubość subwarstwy FM równą 5 \AA .

2.1.2. Daleko zasięgowe sprzężenie dipolowe

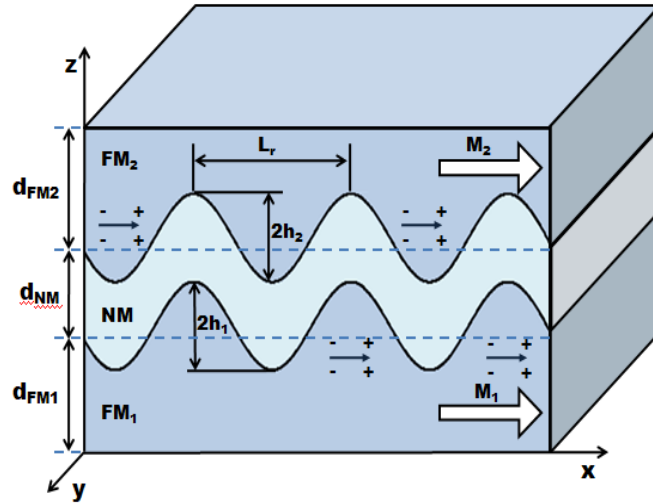
Dla idealnej warstwy ferromagnetycznej z namagnesowaniem leżącym w płaszczyźnie, pole dipolowe maleje eksponentalnie w kierunku prostopadłym do warstwy [Smar99]. Natomiast, w przypadku rzeczywistej warstwy ferromagnetycznej o danej szorstkości, tarasy na interfejsie odpowiedzialne są za powstanie znacznego pola dipolowego na zewnątrz warstwy.

Dla warstwy potrójnej $FM_1/NM/FM_2$ o nieskorelowanych interfejsach (rys. 2.9) kierunek namagnesowania jednej warstwy może być zmieniony poprzez pole dipolowe drugiej warstwy i odwrotnie. Powyższa sytuacja może prowadzić do takiej konfiguracji, dla której wzajemnie prostopadłe ustawienie namagnesowań sąsiednich warstw ferromagnetycznych (FM_1 , FM_2) jest preferowane energetycznie [Smar99]. Energia sprzężenia dipolowego na jednostkę powierzchni, powstałego w wyniku szorstkości dolnej subwarstwy ferromagnetycznej, jest proporcjonalna do $\cos^2 \Delta\phi$. Dla wartości periodu $L_r \gg d_{NM}$ (rys. 2.9) sprzężenie bikwadratowe jest daleko zasięgowe i słabo zależy od grubości warstwy niemagnetycznej NM .

Pole dipolowe zmieniające się w płaszczyźnie warstwy w wyniku szorstkości interfejsu może również prowadzić do ferromagnetycznego sprzężenia magnetostaticznego sąsiednich subwarstw FM [Urba04]. Zachowanie takie ma miejsce w przypadku, gdy układ warstw charakteryzuje się sinusoidalną szorstkością perfekcyjnie skorelowanych interfejsów o periodzie L_r i amplitudzie h (rys. 2.10). Model uwzględniający skorelowane szorstkości dolnego i górnego interfejsu przekładki niemagnetycznej, znany w literaturze jako „efekt skórki pomarańczowej”, został zaproponowany po raz pierwszy przez Néela [Neel62]. W przypadku subwarstw z anizotropią prostopadłą i skorelowanymi interfejsami oddziaływanie dipolowe prowadzi do sprzężenia AF [Matc13, Mori04].



Rys. 2.9 Schematyczna ilustracja modelu nieskorelowanych szorstkości, prowadzącego do bikwadratowego sprzężenia dipolowego. d_{FM1} i d_{FM2} - grubości warstw ferromagnetycznych, d_{NM} - grubość warstwy niemagnetycznej, $\Delta\phi$ - kąt między namagnesowaniem dolnej i górnej warstwy [Fuch97].



Rys. 2.10 Schematyczna ilustracja efektu „skórki pomarańczy” Néela (sinusoidalnie skorelowanych szorstkości) prowadzącego do ferromagnetycznego biliniowego sprzężenia dipolowego [Neel62]. Dwie warstwy ferromagnetyczne FM_1 i FM_2 o grubości d_{FM1} i d_{FM2} ($d_{FM1}=d_{FM2}=d_{FM}$), przedzielone warstwą niemagnetyczną o grubości d_{NM} . Namagnesowanie M_1 i M_2 leży w płaszczyźnie warstw. $\Delta\varphi$ jest kątem między namagnesowaniem dolnej i górnej warstwy o skorelowanych szorstkościach. Dolna oraz górna warstwa ferromagnetyczna ma tarasy o okresie L_r i amplitudzie $2h_{1(2)}$ [Neel62].

2.2. Zjawisko gigantycznego magnetooporu (GMR)

Zjawisko magnetooporu polega na zmianie oporu elektrycznego R przewodzącej próbki pod wpływem zmian zewnętrznego pola magnetycznego. Jego wartość określana jest zazwyczaj, jako stosunek zmiany oporu (ΔR) zachodzącej w wyniku działania zewnętrznego pola magnetycznego H , do oporu w zerowym polu magnetycznym $R(0)$:

$$MR = \frac{\Delta R}{R} 100\% = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} 100\%, \quad 2.6.$$

gdzie:

$R(H)$ – opór układu w polu magnetycznym H ,

$R(0)$ – opór układu w stanie remanencji (brak zewnętrznego pola magnetycznego).

Biorąc pod uwagę pole nasycające w niekolinearnie sprzężonych warstwach wielokrotnych stosuje się również inną definicję magnetooporu (definicja ta jest powszechnie stosowana w opisie zjawiska GMR):

$$MR = \frac{\Delta R}{R} 100\% = \frac{R(H) - R(H_s)}{R(H_s)} 100\%. \quad 2.7.$$

Występuje kilka efektów magnetooporowych, za które odpowiedzialne są różne mechanizmy:

- a. Zwyczajny magnetoopór (*OMR*, ang. Ordinary Magnetoresistance) wywołany jest siłą Lorentza działającą na ładunek elektryczny poruszający się w polu magnetycznym. Tory elektronów ulegają zakrzywieniu, gdy pole magnetyczne ma składową prostopadłą do kierunku ich ruchu, zmniejszając ich pęd w kierunku pola elektrycznego. W konsekwencji obserwowany jest wzrost liczby rozpraszania a tym samym wzrost oporności [Gerr56, Mall96]. *OMR* występuje we wszystkich substancjach przewodzących.
- b. Anizotropowy magnetoopór (*AMR*, ang. Anisotropic Magnetoresistance) wywołany jest zmianą orientacji namagnesowania względem kierunku prądu. Jeżeli prąd płynie prostopadle do kierunku namagnesowania to opór elektryczny jest mniejszy niż w przypadku, gdy płynie on wzdłuż kierunku namagnesowania, a różnica ta może sięgać kilku procent [McGu75]. Efekt ten obserwowany jest w metalach i stopach ferromagnetycznych.
- c. Gigantyczny magnetoopór (*GMR*, ang. Giant Magnetoresistance) związany jest z zależnym od spinu prawdopodobieństwem rozpraszania elektronów przewodnictwa w warstwach ferromagnetycznych przedzielonych warstwą metalu niemagnetycznego [Bina89, Grun08, Fert08].
- d. Tunelowy magnetoopór (*TMR*, ang. Tunnel Magnetoresistance) związany jest z zależnym od spinu prawdopodobieństwem tunelowania przez barierę potencjału izolatora. Występuje w układach warstw lub złączach tunelowych, w których dwie warstwy ferromagnetyczne są przedzielone izolatorem [Park04, Dien16, Math01].
- e. Kolosalny magnetoopór (*CMR*, ang. Colossal Magnetoresistance) wywołany jest zmianą charakteru przewodnictwa pod wpływem pola magnetycznego i / lub temperatury. Kolosalna zmiana rezystancji układu (od stanu izolacji do stanu przewodzenia) efektywnie występuje przy silnych polach magnetycznych i w niskich temperaturach. Występuje w materiałach z grupy ziem rzadkich (lantanowcach) [Tuma04], a także w związkach manganu z mieszaną walencyjnością, tzw. perowskitach poddanych przemianie fazowej metal-izolator [Rami97].
- f. Balistyczny magnetoopór (*BMR*, ang. Ballistic Magnetoresistance) był obserwowany dla nanometrycznych nanokontaktów [Doud08, Garc00].
- g. Nadzwyczajny magnetoopór (*EMR*, ang. Extraordinary Magnetoresistance) jest to geometryczny efekt magnetooporu. Efekt pojawia się w półprzewodnikowych systemach hybrydowych, gdzie zastosowane jest poprzeczne pole magnetyczne [Soli00].
- h. Ujemny magnetoopór (*NMR*, ang. Negative Magnetoresistance), czyli spadek oporu właściwego ze wzrostem natężenia pola magnetycznego (wrażliwy na kąt między polem magnetycznym i elektrycznym). Mechanizm odpowiedzialny za ujemny magnetoopór związany jest też z rozpraszaniem na fluktuacjach spinowych [Kaul04]. Inną przyczyną może być występowanie słabej lokalizacji, która jest wynikiem interferencji fal elektronu związanej z ruchem dyfuzyjnym [Andr02, Mats04]. Występowanie ujemnego magnetooporu w materiałach niejednorodnych może być

związane z przeskakiwaniem (ang. hopping) elektronu pomiędzy najbliższymi sąsiednimi klastrami. Prawdopodobieństwo przeskoku wzrasta wraz ze wzrostem przyłożonego pola magnetycznego, co prowadzi do ujemnego efektu magnetooporowego [Wang97]. Pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego następują zmiany w strukturze domenowej w ferromagnetyku, które mogą prowadzić do powstawania ujemnego magnetooporu [Bara01]. Występuje on w wielu materiałach magnetycznych, manganitach, perowskitach, domieszkowanych półprzewodnikach, półprzewodnikowych studniach kwantowych [Nara15, Li16, Shin01, Park01, Moln67].

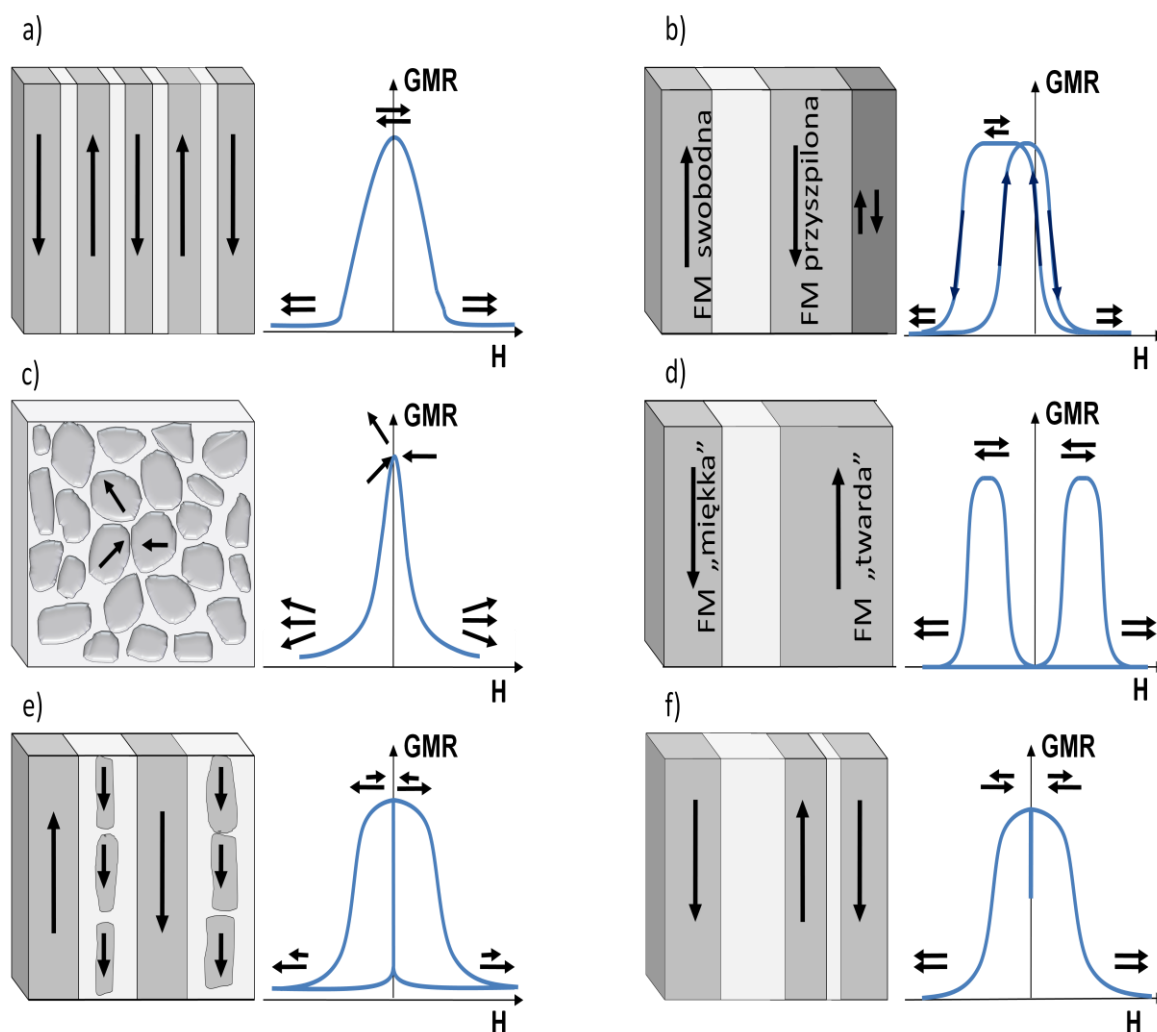
- i. Liniowy magnetoopór (*LMR*, ang. Linear Magnetoresistance) można zaobserwować w niektórych półmetalach i półprzewodnikach [Bulg05, Pari03]. Obserwowany jest także w układach o przejściach metal-izolator [Nova14, Gerb07] czy w związkach z dużymi powierzchniami Fermiego w niskich temperaturach (diantymoniany z pierwiastkami ziem rzadkich) [Budk98]. Występowanie liniowego efektu magnetooporu z polem magnetycznym można tłumaczyć klasycznie – niejednorodnościami fluktuacji gęstości w materiale (wynikającymi z defektów w tym materiale), które są większe niż średnia droga swobodna nośników, ale mniejsza niż rozmiar próbki [Xu97]. Teoria kwantowa zaproponowana przez Abrikosova bazuje na możliwych zmianach własności widma półmetali i wąsko przerwowych półprzewodników [Abri00].

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy najistotniejszym z wyżej wymienionych zjawisk jest efekt *GMR*.

Schemat struktur oraz krzywe magnetooporu, w których występuje zjawisko *GMR* przedstawiono na rysunku 2.11. Pierwszymi układami, w których został obserwowany efekt *GMR* były struktury wielowarstwowe, złożone z warstw magnetycznych metali przejściowych, przedzielonych warstwami niemagnetycznymi [Baib88] (rys. 2.11a). Przy pewnych grubościach przekładki niemagnetycznej warstwy ferromagnetyczne wykazują antyferromagnetyczne namagnesowanie względem siebie (korzystne energetycznie). Rezystancja układu przy uporządkowaniu antyferromagnetycznym jest zwykle większa w porównaniu z układem będącym w uporządkowaniu równoległym. Istotny wpływ na efekt *GMR* ma grubość przekładki niemagnetycznej (*NM*). W przypadku zbyt cienkiej przekładki istnieje prawdopodobieństwo powstania magnetycznych „mostków” pomiędzy warstwami ferromagnetycznymi, a tym samym doprowadzenie do ferromagnetycznego oddziaływania pomiędzy tymi warstwami [Duva95]. Za gruba warstwa przekładki powoduje zmniejszenie efektu *GMR* aż do jego zaniku [Radu08]. W układach warstwowych oddziaływanie wymienne między warstwami magnetycznymi jest jednym z czynników pozwalających na uzyskanie antyrównoległej konfiguracji magnetycznej, dzięki której obserwujemy efekt gigantycznego magnetooporu. Obecność antyferromagnetycznego sprzężenia międzywarstwowego nie jest jednak warunkiem koniecznym, aby wystąpił efekt *GMR*. Poprzez wprowadzenie modyfikacji w strukturach przez np.:

- a) dodanie dodatkowej warstwy antyferromagnetycznej (rys. 2.11b)

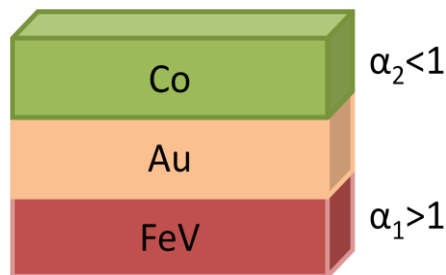
- b) dodanie w warstwach wielokrotnych klastrów magnetycznych w warstwie niemagnetycznej (rys. 2.11e),
- c) wykorzystaniu materiałów magnetycznych o różnych polach koercji H_C (tzw. miękka i twarda warstwa magnetyczna (rys. 2.11d),
- d) wykorzystanie polaryzacji antyferromagnetycznej w zaworze spinowym (rys. 2.11f),
- e) utworzenie granulowanych stopy magnetycznych w warstwie niemagnetycznej (rys. 2.11c).



Rys. 2.11 Przykłady układów, w których można obserwować efekt *GMR*: a) warstwa wielokrotna ze sprzężeniem *AF* [Park91], b) zawór spinowy *FM/NM/FM/AF* [Zhan16, Wu 98, Busc05], c) granulowane stopy magnetyczne [Berk92, Xiao92, Levy94], d) pseudo-zawór spinowy ($H_{c1} \gg H_{c2}$) [Mao99, Barn90], e) hybrydowa struktura klastrów i warstw [Duva95, Radu08], f) spolaryzowany antyferromagnetycznie zawór spinowy [Busc05]. Kolorem szarym oznaczono warstwy magnetyczne, następnie kolorem białym warstwy niemagnetyczne. Czarne strzałki określają kierunek namagnesowania warstw magnetycznych. Z prawej strony każdej struktury zamieszczono zależność gigantycznego magnetooporu w funkcji zewnętrznego pola [Tsym01].

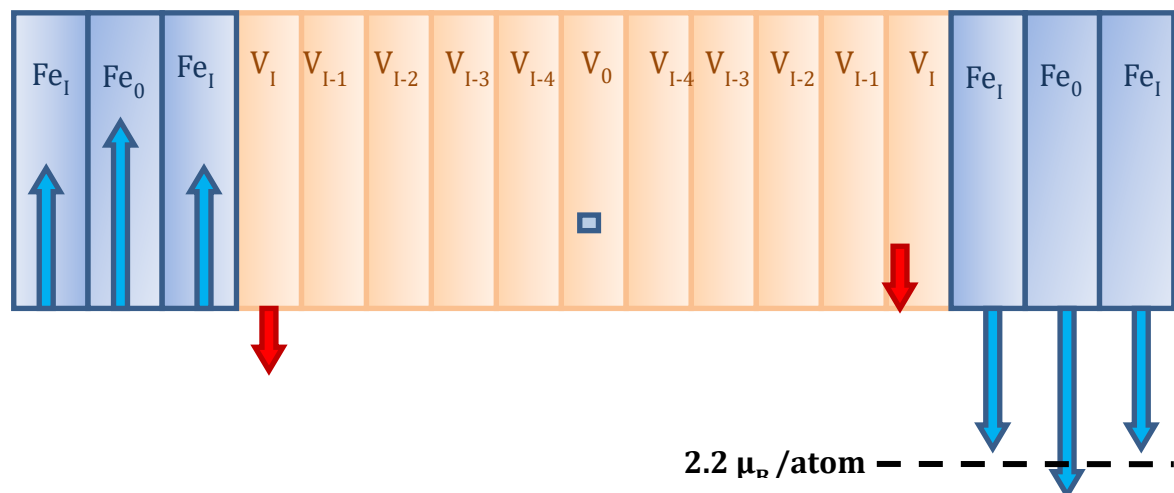
2.2.1. Inwersyjny *GMR* w układach warstwowych

W 1996 roku J. P. Renard i innych po raz pierwszy zaobserwowali inwersyjny *GMR* dla trójwarstw FeV/Au/Co (rys. 2.12) z różnymi subwarstwami ferromagnetyków FM_1 (FeV) i FM_2 (Co), charakteryzującymi się różną polaryzacją spinową [Rena96]. Fizyczny mechanizm obserwowanego efektu autorzy tłumaczyli fluktuacjami spinowymi. W takim przypadku rozpraszanie swobodnych nośników wynikające z nieporządku spinowego jest redukowane wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego, które porządkuje momenty magnetyczne. Zmiany oporności właściwej w polu magnetycznym wynikające z fluktuacji spinowych opisane zostały przez Fishera i Langer [Fish68].



Rys. 2.12 Schemat struktury $FM_1/NM/FM_2$ (FeV/Au/Co), charakteryzujący się różną polaryzacją spinową ($\alpha_1 > 1$, $\alpha_2 < 1$), w której obserwuje się inwersyjny *GMR*.

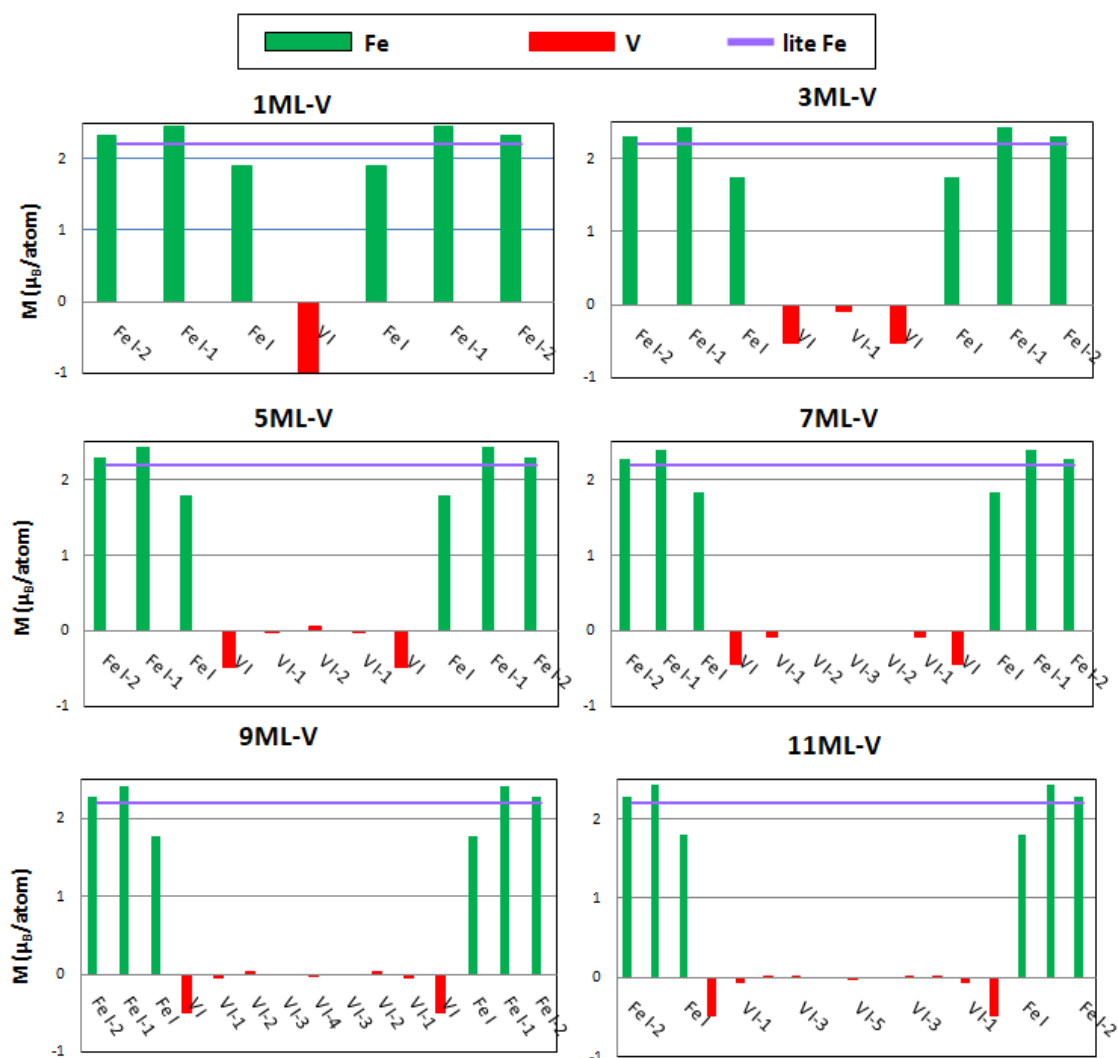
Kolejnym czynnikiem, który może wносить wkład do inwersyjnego *GMR* jest rozpraszanie na domieszkach ferromagnetycznych w warstwach niemagnetycznych (rys. 2.13). Opis tego mechanizmu można znaleźć w pracy teoretycznej [Mose98] dla trójwarstw Fe/V/Fe. Autorzy pracy [Mose98] założyli pojawienie się domieszki Fe w centralnej monowarstwie V, zaznaczonej jako mały niebieski prostokąt na rysunku 2.13. W przypadku sprzężenia antyferromagnetycznego subwarstw Fe, zgodnie z sugestią autorów, pojawia się inwersyjny *GMR*.



Rys. 2.13 Schemat struktury, w której obserwuje się inwersyjny *GMR*. Niebieskie i czerwone strzałki oznaczają momenty magnetyczne odpowiednio na Fe i V.

2.3. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych V/Fe

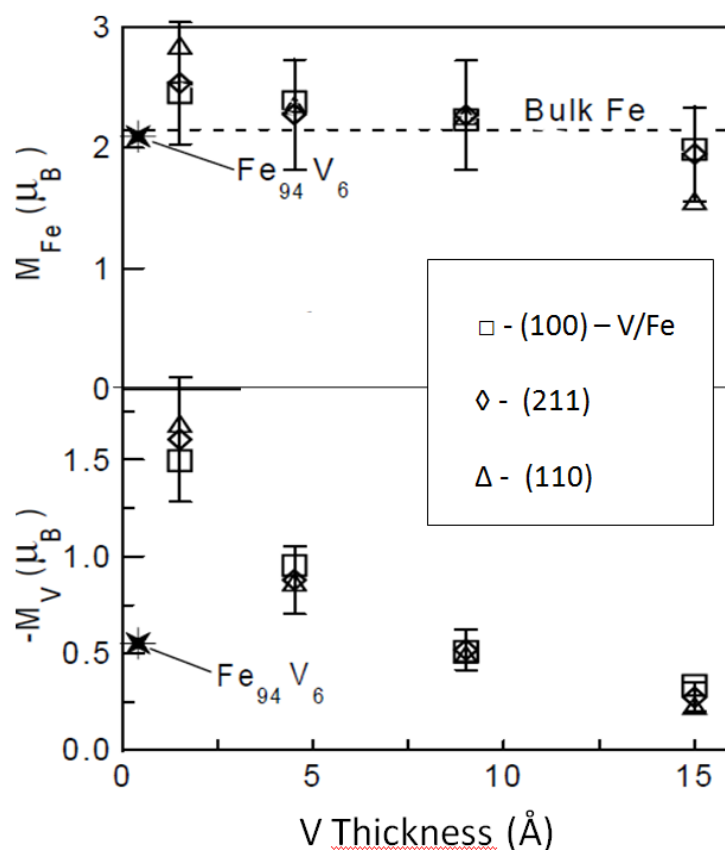
Właściwości magnetyczne WW d_V - V/1 nm - Fe(d_V - grubość warstwy wanadu) o orientacji (100) zostały szczegółowo zbadane przez Schwickerta i in. [Schw98-I]. Na rys. 2.14 pokazano za pomocą wykresów słupkowych rozkład momentów magnetycznych na podstawie wyników obliczeń *ab-initio* dla układu warstw 5 ML- Fe (100)/ d_V - V (100)/5 ML-Fe (100) [Schw98-I]. Z rysunku 2.14 wynika, że moment magnetyczny na atomach żelaza znajdujących się w sąsiedztwie V jest obniżony. Ponadto, można zauważyć indukowanie się znacznego momentu na atomach wanadu znajdujących się w sąsiedztwie Fe. Indukowany moment magnetyczny na wanadzie skierowany jest antyrównolegle do momentu na sąsiedniej monowarstwie żelaza. Moment magnetyczny na atomach Fe nieznajdujących się w najbliższym sąsiedztwie V jest nieco podwyższony.



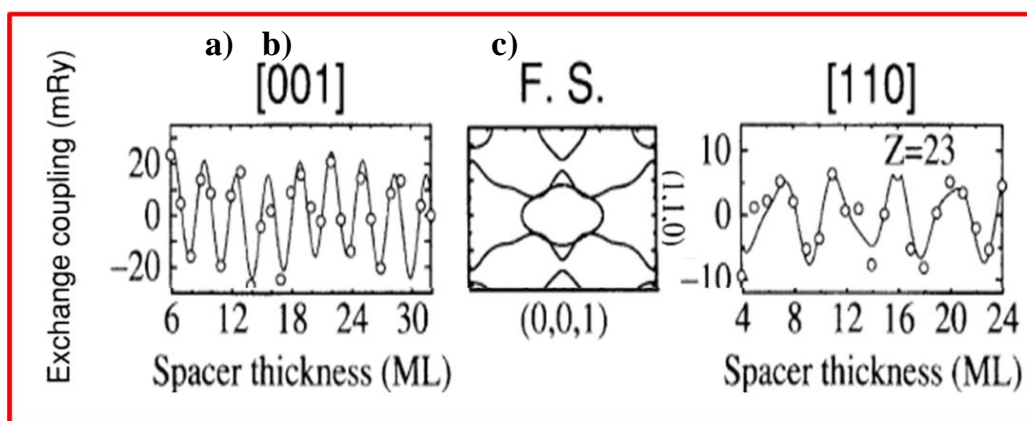
Rys. 2.14 Schematyczne przedstawienie rozkładu momentów dla układu warstw 5 ML – Fe (100)/ d_V – V (100)/5 ML – Fe (100) na podstawie pracy [Schw98-I].

W pracy [Toma97] zmierzono średni moment magnetyczny na żelazie i wanadzie dla różnych orientacji krystalograficznych WW V/Fe korzystając z magnetycznego dychroizmu kołowego (XMCD). Pomiary wykonano w temperaturze 10 K. Uwzględniając błąd pomiaru, moment magnetyczny na Fe i V praktycznie nie zależy od kierunku wzrostu warstw wielokrotnych (rys. 2.15). Dla porównania pokazano również zmierzone wartości momentów dla stopu Fe_{94}V_6 . Generalnie, indukowany moment na wanadzie rośnie wraz ze zmniejszeniem grubości, co potwierdza indukowanie się ujemnego momentu na atomach V głównie na interfejsie Fe-V i V-Fe.

Korzystając z obliczeń *ab-initio* przybliżenia lokalnych gęstości spinowych (LSDA, ang. the local spin density approximation) wyznaczono teoretyczny period oscylacji i amplitudy oscylacji MSW dla warstw Fe/V/Fe o orientacji (001) i (110) [Schi95]. Na rysunku 2.16b pokazano przekrój powierzchni Fermiego wanadu oraz energię MSW w funkcji grubości subwarstwy V o orientacji (001) i (110). Period oscylacji wynosił około 3 *ML* dla kierunku [001] i 5 *ML* dla kierunku [110]. W obliczeniach nie uwzględniono polaryzacji atomów wanadu na interfejsie.



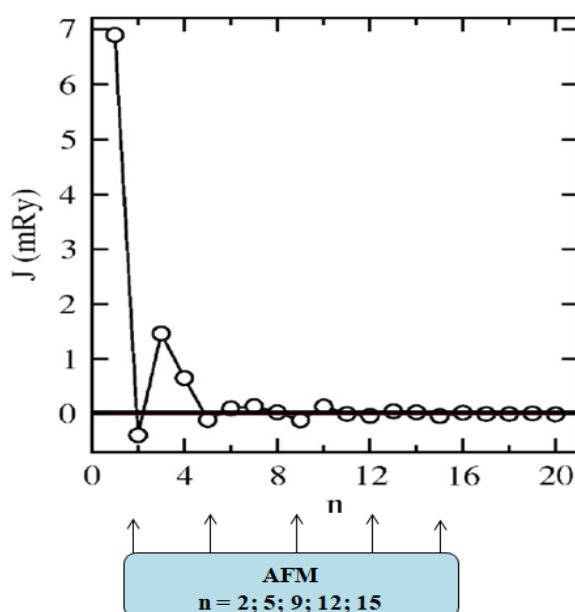
Rys. 2.15 Średni moment magnetyczny na żelazie i wanadzie dla różnych orientacji krystalograficznych WW V/Fe. Dla porównania pokazano również zmierzone wartości momentów dla stopu Fe_{94}V_6 . Pomiary XMCD wykonano w temperaturze 10 K [Toma97].



Period – 3ML(001) ~ 0.45 nm

Period – 5ML(110) ~ 1 nm

Rys. 2.16 Teoretyczne okresy i amplitudy oscylacji MSW w warstwach Fe/V/Fe o orientacji (001) i (110) [Schi95].



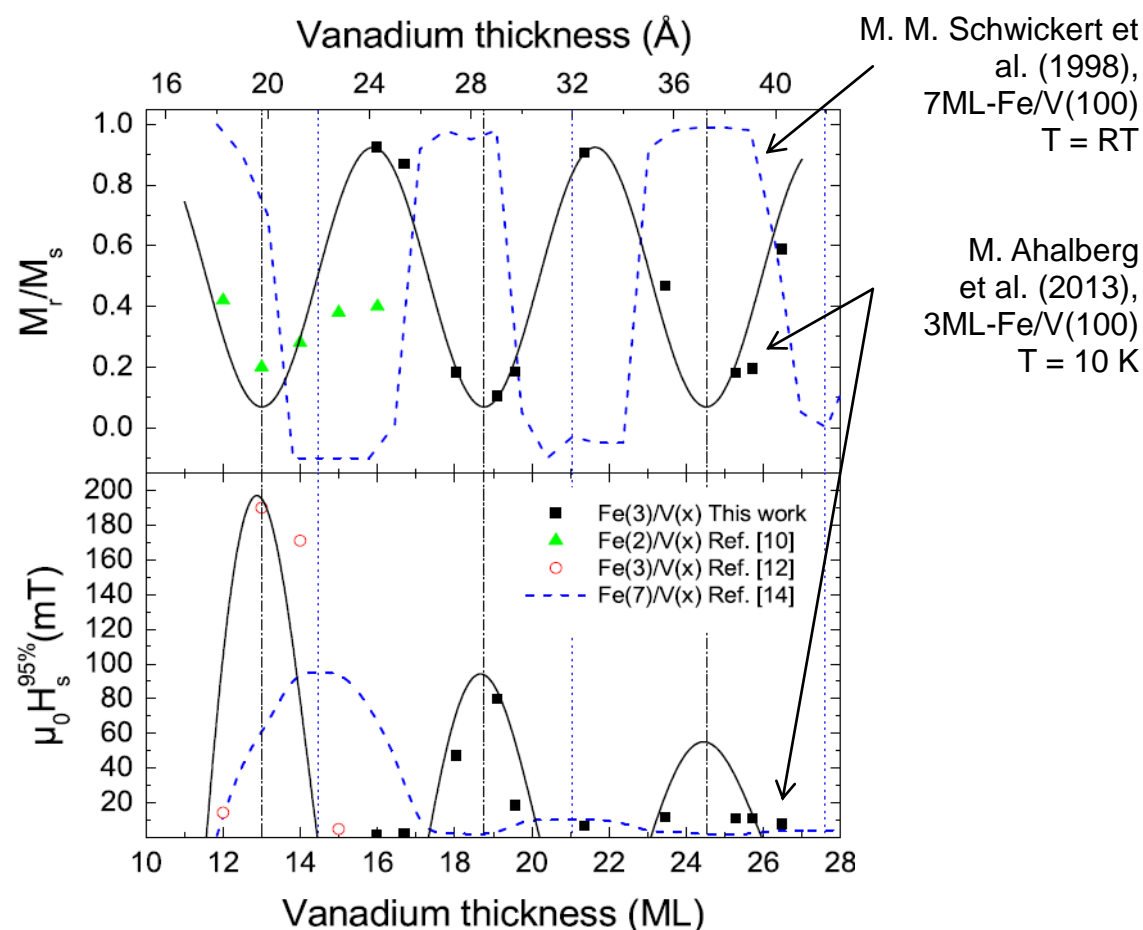
Rys. 2.17 Teoretyczne MSW w funkcji grubości subwarstwy V w warstwach Fe/V/Fe o orientacji (001) [Iusa07].

Wynik obliczeń *ab-initio* MSW w funkcji grubości subwarstwy V(001) [Iusa07] pokazano na rys. 2.17. W obliczeniach potwierdzono również ujemną polaryzację atomów wanadu na interfejsie. Periode oscylacji wynosił około 3 ML, co daje dobrą zgodność z wcześniejszą pracą [Schw98-I].

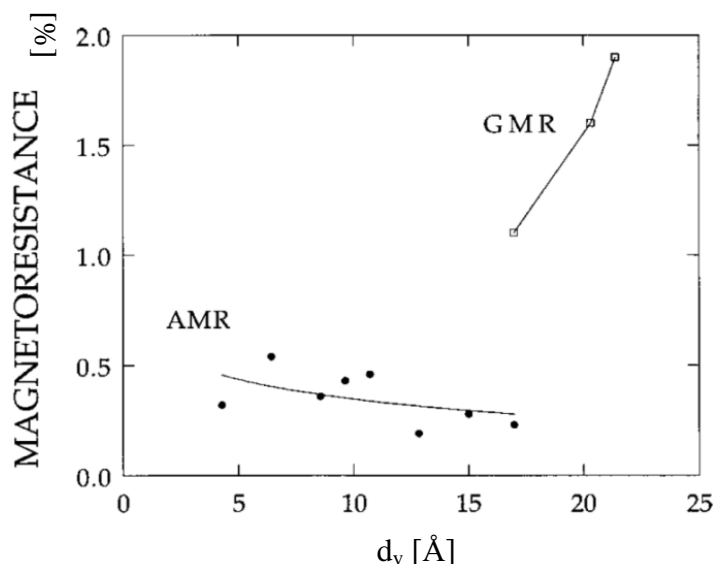
Wyniki eksperymentalne dotyczące MSW w epitaksjalnych WW V/Fe o orientacji (001) zostały opublikowane w pracy [Schw98-I] i [Ahlb13]. Na rys. 2.18 przedstawiono namagnesowanie remanencji znormalizowane względem nasycenia i pole nasycające w funkcji grubości subwarstwy V [Schw98-I, Ahlb13]. Niestety, nie potwierdzono przewidywań teoretycznych [Iusa07] i [Schi95] dotyczących położenia ekstremów i periodu oscylacji energii MSW. Pierwsze maksimum sprzężenia AF obserwowano dla

grubości subwarstwy V około 13 *ML* [Ahlb13] lub 14,5 *ML* [Schw98-I]. Maksimum pola nasycającego odpowiadają minima remanencji. Period oscylacji był dwa razy dłuższy niż przewidywany i wynosił około 6 *ML*. Brak *AF* sprzężenia poniżej grubości subwarstwy V około 12 *ML* autorzy tłumaczą indukowaniem momentu magnetycznego na atomach V w pobliżu interfejsu V-Fe lub Fe-V.

Magnetoopór w funkcji grubości V dla *WW* d_V - V/2,3 nm - Fe o orientacji (110) przedstawiono na rys. 2.19 [Isbe98]. Do grubości subwarstwy V około 1,7 nm obserwowano wyłącznie anizotropowy magnetoopór. Natomiast, w pobliżu grubości V około 2 nm magnetoopór wzrasta i ma charakter typowy dla *GMR*. Na podstawie obserwacji *GMR*, autorzy wysuwają wniosek, że w zakresie grubości $2,2 \text{ nm} > d_V > 1,7 \text{ nm}$ występuje antyferromagnetyczne sprzężenie subwarstw Fe.



Rys. 2.18 Remanencja i pole nasycające związane z *AF* sprzężeniem dla *WW* V/Fe o orientacji (001) [Schw98-I, Ahlb13].



Rys. 2.19 Magnetoopór w funkcji grubości V dla $WW d_v - V/2,3 \text{ nm} - \text{Fe}$ o orientacji (110) [Isbe98].

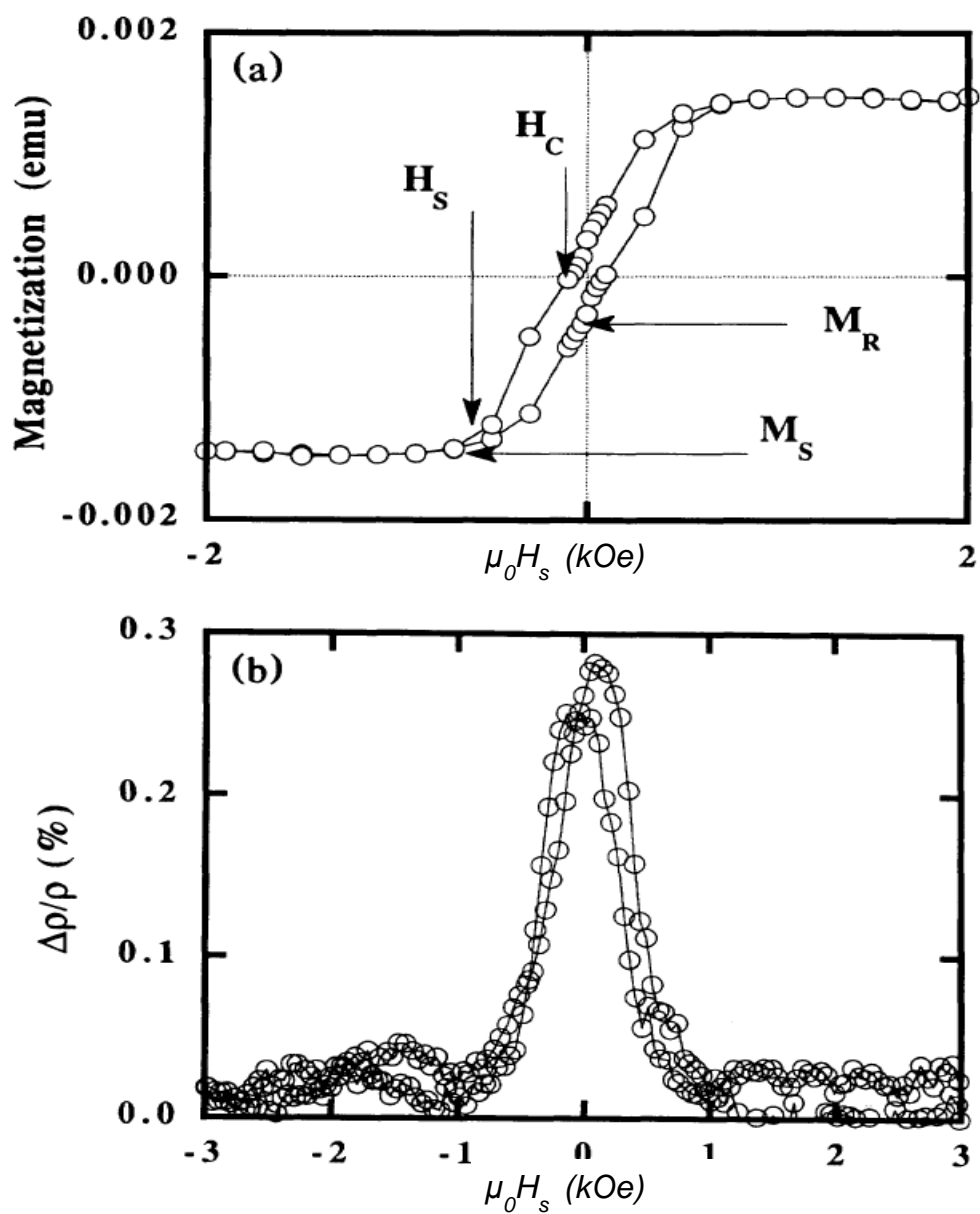
2.4. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych Nb/Fe

Na rys. 2.20 pokazano pętlę histerezy i magnetoopór $WW 1,6 \text{ nm} - \text{Nb}/2 \text{ nm} - \text{Fe}$ [Matt92]. Mała remanencja, wyraźne pole nasycające i obserwowany *GMR* potwierdzają antyferromagnetyczne sprzężenie subwarstw Fe poprzez subwarstwę niobu o grubości 1,6 nm.

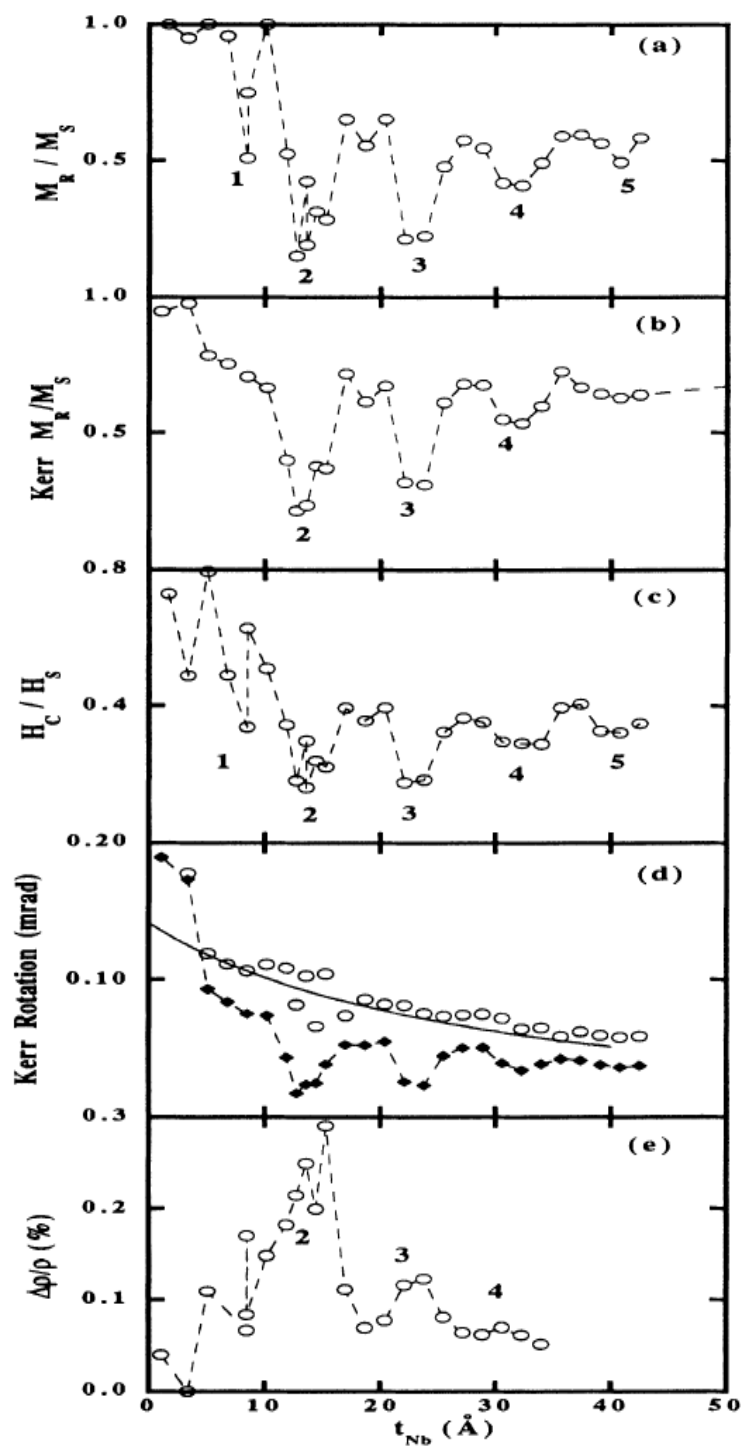
Rys. 2.21 przedstawia namagnesowanie remanencji znormalizowane względem nasycenia, stosunek pola koercji do pola nasycającego H_c/H_s , rotację Kerrowską i magnetoopór w funkcji grubości subwarstwy Nb. Możemy zauważyć 5 wyróżnionych minimów (od 1 do 5) dla remanencji wyznaczonej z pomiarów na magnetometrze typu *SQUID* i dla stosunku H_c/H_s . Ponadto, widoczne są trzy minima dla remanencji wyznaczonej z magnetometrii Kerrowskiej i trzy maksima dla magnetooporu. Powyższe ekstrema potwierdzają wyraźne maksima antyferromagnetycznego sprzężenia wymiennego dla grubości subwarstwy Nb około 1,3 nm, 2,3 nm i 3,2 nm [Matt92].

Na rys. 2.22 pokazano zależność energii *MSW* w funkcji grubości subwarstwy Nb dla $WW \text{Nb/Fe}$ o orientacji (110). Grubość subwarstwy Fe wynosiła około 2,6 nm. Dla grubości subwarstwy Nb równej około 6,3 *ML* (1,5 nm) zaobserwowano wyraźne maksimum antyferromagnetycznego sprzężenia wymiennego.

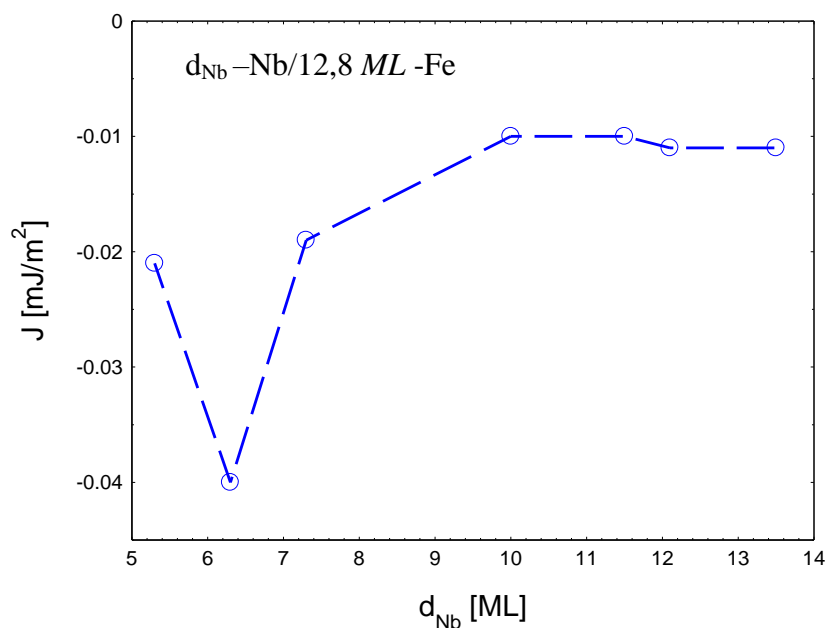
W pracy [Shuk04] przedstawiono wyniki obliczeń *ab-initio MSW* dla układu 1 *ML* – Fe/ d_{Nb} –Nb/1 *ML* – Fe o orientacji (001) (rys. 2.23). Dla przybliżenia *LSDA* występują dwa maksima *MSW*: dla 2 i 5 *ML* niobu. Ponadto, obliczony moment magnetyczny na atomach żelaza był znacznie obniżony względem wyników eksperymentalnych [Matt92].



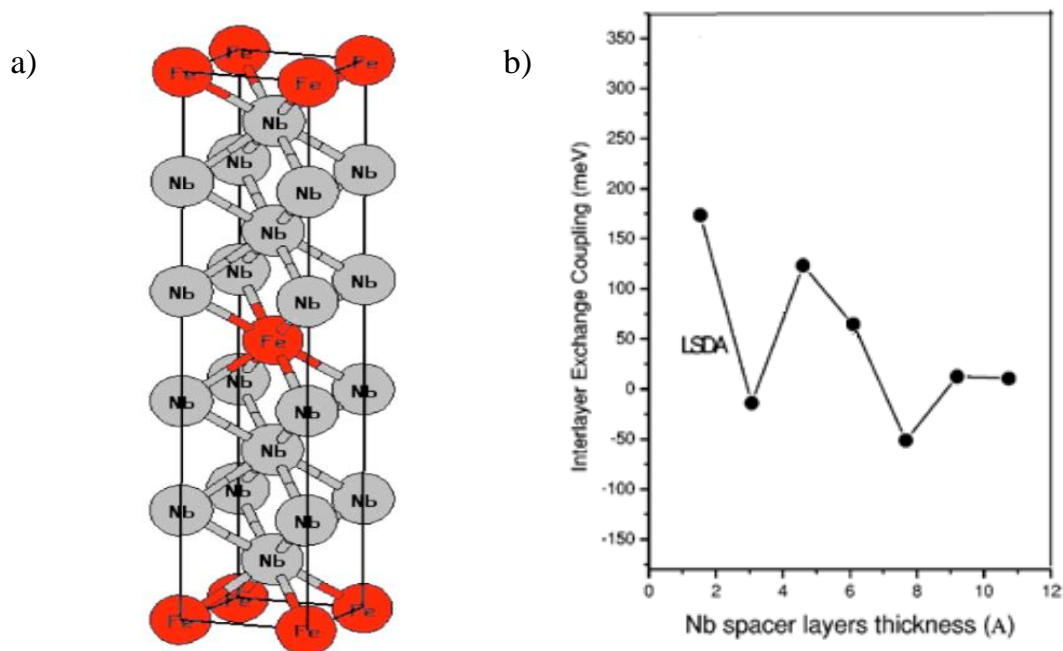
Rys. 2.20 Pętla histerezy i magnetoopór dla WW (1,6 nm – Nb/2 nm – Fe) × 10. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej. M_R – remanencja, M_S – namagnesowanie nasycenia, H_S – pole nasycające, H_C – pole koercji [Matt92].



Rys. 2.21 Remanencja z pomiarów magnetometrem typu *SQUID* (a) i Kerra (b), stosunek pola koercji do pola nasycającego H_c/H_s (c), rotacja Kerrowska (d) i magnetoopór (e) w funkcji grubości subwarstwy Nb. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej [Matt92].



Rys. 2.22 Zależność energii międzywarstwowego sprzężenia wymiennego w funkcji grubości subwarstwy Nb [Rehm97]. Pomiar wykonano w temperaturze $T = 300$ K.



Rys. 2.23 Układ warstw 1 ML – Fe/ d_{Nb} -Nb/1 ML – Fe o strukturze bcc i orientacji (001) przyjęty w obliczeniach *ab-initio* (a). Zależność energii międzywarstwowego sprzężenia wymiennego w funkcji grubości subwarstwy Nb dla układu 1 ML – Fe/ d_{Nb} -Nb/1 ML – Fe w przybliżeniu *LSDA* (b) [Shuk04].

3. Opis metod badawczych

W niniejszym rozdziale omówione zostaną metody analizy cienkich warstw. Proces osadzania realizowano metodą magnetronowego rozpylania jonowego z zasilaniem prądem stałym (*DC*, ang. direct current) lub zmiennym o częstotliwości radiowej (*RF*, ang. radio frequency) w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu, w komorze ultra wysokiej próżni (*UHV*, ang. ultra high vacuum) (podrozdział 3.1.). Uzyskano cienkie warstwy wielokrotne V/Fe i Nb/Fe o orientacji (110). Aparatura, za pomocą której przeprowadzono proces nanoszenia cienkich warstw, połączona jest z komorą analityczną *UHV* umożliwiającą między innymi wykonanie pomiarów *in-situ* XPS (ang. X-ray photoelectron spectroscopy – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów). Dzięki temu możliwe jest wykonanie badań jakościowej i ilościowej analizy składu chemicznego oraz określenie dominującego typu wzrostu warstw podczas procesu nanoszenia (podrozdział 3.1.1.). Ponadto, strukturę warstw wielokrotnych zbadano *ex-situ* metodą nisko- i wysokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (*XRD*, ang. X-ray diffraction). Morfologię powierzchni warstw określono na podstawie mikroskopu sił atomowych (*AFM*, ang. atomic force microscope) oraz skaningowego mikroskopu tunelowego (*STM*, ang. scanning tunneling microscope) (podrozdziały 3.2.2.). Właściwości magnetyczne warstw wyznaczono za pomocą aparatury *PPMS* (ang. physical property measurement system), firmy Quantum Design (podrozdział 3.3).

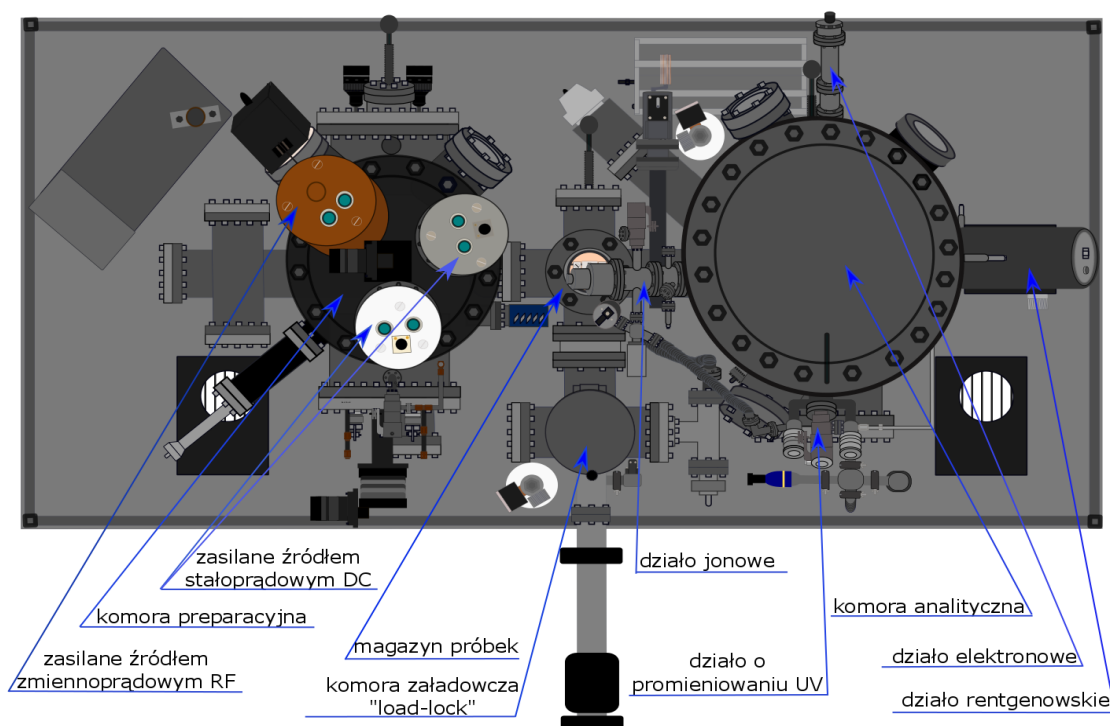
Większość badań wykonanych na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono w laboratoriach Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Aparatura, która tam się znajduje to: wielokomorowy system ultra wysokiej próżni *UHV* firmy BESTEC, *XRD* oraz *PPMS* -Quantum Design. Pomiary *AFM* i *STM* wykonane zostały w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu.

3.1. Opis aparatury ultra wysokiej próżni (*UHV*)

Wszystkie omawiane w tej pracy doktorskiej układy cienkowarstwowe zostały naniesione w Zakładzie Cienkich Warstw Instytutu Fizyki Molekularnej PAN. Proces nanoszenia przeprowadzono w atmosferze argonu metodą rozpylania jonowego, z trzema źródłami magnetronowymi zasilanymi stałym lub zmiennym prądem w komorze ultra wysoko próżniowej.

W aparaturze *UHV* służącej do preparatyki cienkowarstwowych próbek o pożądanym składzie, występuje również możliwość analizy powierzchniowej metodami spektroskopowymi. Schematyczny rysunek aparatury *UHV* (rys. 3.1) użytej do nanoszenia i analizy powierzchniowej warstw wielokrotnych przedstawiono poniżej.

Głównymi elementami wchodzącymi w skład aparatury są: komora załadowcza *HV* (load-lock), komora preparacyjna *UHV* oraz komora analityczna *UHV*. Ponadto aparatura wyposażona jest w liczne porty *UHV*, układ transferowy, manipulatory, układ pomp próżniowych, głowice pomiarowe wraz z kontrolerami, zasilacze wysokonapięciowe,



Rys. 3.1 Schemat aparatury firmy Bestec do nanoszenia i analizy powierzchniowej *in-situ* cienkich warstw wielokrotnych znajdujących się w IFM PAN.

układ chłodzenia i zawory ultra wysokopróżniowe, a także zbiorniki zawierające gazy robocze (argon, azot czy hel) [Smar99]. Wszystkie trzy komory zamontowane są na antywibracyjnym stole pneumatycznym, w wyniku czego niweluje się ewentualne występowanie zakłóceń podczas prowadzenia pomiarów.

Nośniki próbek są kompatybilne ze stacjami wszystkich komór układu *UHV*. By załadować nośnik z próbką (lub podłożem) do komory preparacyjnej lub analitycznej umieszcza się go na sprzężonym magnetycznie transporterze w komorze załadowczej. Proces odpompowania komory załadowczej odbywa się z wykorzystaniem kaskadowo połączonej pompy membranowej i turbomolekularnej. Komora posiada małą objętość pozwalającą na szybkie osiągnięcie próżni rzędu ok. 5×10^{-6} mbar. Takie wstępne odpompowanie służy umożliwieniu transferu próbki do magazynu bez znacznego pogorszenia ultra wysokiej próżni. Poziom ciśnienia monitorowany jest za pomocą sondy znajdującej się bezpośrednio przy komorze załadowczej. Magazyn próbek połączony jest z komorą preparacyjną i posiada cztery stacje do przechowywania nośników. Po zakończeniu procesu nanoszenia, próbka może być przeniesiona *in-situ* do komory analitycznej *UHV* w celu wykonania odpowiedniej analizy powierzchniowej lub skierowana do komory load-lock aby usunąć ją z aparatury. Dzięki systemowi load-lock, możliwe jest utrzymanie wysokiej czystości komory preparacyjnej, wolnej od pary wodnej oraz innych zanieczyszczeń, mogących pogorszyć jakość uzyskanej próżni. Komora preparacyjna służy do nanoszenia warstw oraz przygotowywania podłoża przed tym procesem. Proces ten przebiega w atmosferze gazu obojętnego (zwykle argonu pod ciśnieniem około 10^{-3} mbar) z udziałem źródeł magnetronowych *DC/RF*. Odległość między targetami

a podłożem wynosi około 22 cm. Stacja w komorze preparacyjnej posiada możliwość grzania nośnika z równoczesną kontrolą temperatury w zakresie od 100-700 K. System przesłon sterowanych komputerowo pozwala uzyskać warstwy wielokrotne, klinowe oraz stopowe [Ohri92]. Precyzyjny zawór dozujący pozwala na regulację ciśnienia parcjalego gazów roboczych w czasie prawidłowego przebiegu procesu wzrostu warstw. Kontrolowany także jest poziom gazów resztkowych. Komora preparacyjna jest wyposażona w układ pompujący, na który składają się umieszczone w kaskadzie: duża pompa turbomolekularna (szybkość pompowania 700 l/s), mała pompa turbomolekularna i pompa membranowa. Zastosowany układ pompowy pozwala na uzyskiwanie próżni na poziomie 1×10^{-10} mbar. Ponadto w komorze preparacyjnej następuje odgazowanie nośnika wraz z podłożem. Proces ten odbywa się poprzez wygrzewanie w temperaturze do 700 K w warunkach *UHV* przez okres 3 godzin. Następnie uchwyt wraz z podłożem poddaje się schłodzeniu do temperatury 295 K [Kell00, Smar99].

Komora analityczna służy do spektroskopowych badań powierzchni naniesionych wcześniej cienkich warstw lub próbek ciał stałych przygotowanych w innych laboratoriach. W komorze znajduje się precyzyjny czteroosiowy manipulator umożliwiający ruch w kierunkach x, y, z, Φ . Do czyszczenia powierzchni próbek służy działło jonowe zwykle zasilane argonem. Do uzyskania właściwego poziomu próżni używa się triodowej pompy jonowej połączonej z tytanową pompą sublimacyjną (*TSP*, ang. titanium sublimation pump). Po wygrzewaniu komory przez 48 h w temperaturze 450 K osiąga się próżnię na poziomie 4×10^{-11} mbar. Komora wyposażona jest w wielozadaniowy spektrometr elektronowy SPECS EA10 PLUS oparty na hemisferycznym analizatorze energii (FWHM $\text{Mg-K}_\alpha = 0,8$ eV dla $\text{Ag } 3d_{5/2}$). Analizator umożliwia pomiar widm z minimalnym krokiem 30 meV (*XPS*) lub 3 meV (*UPS*, ang. ultraviolet photoelectron spectroscopy). Spektrometr posiada kilka źródeł wzbudzeń: lampę rentgenowską z podwójną anodą ($\text{Mg-K}_\alpha = 1253,6$ eV i $\text{Al-K}_\alpha = 1486,6$ eV), źródło promieniowania *UV* (lampa helowa, $\text{He-I} = 21,2$ eV i $\text{He-II} = 40,8$ eV) oraz działa elektronowe i jonowe. Należy zaznaczyć, że spektralna zdolność rozdzielcza widm *UPS* wynosi kilka meV, podczas gdy zdolność rozdzielcza widm *XPS* wynosi około 0,4 - 0,5 eV. Ponadto widma *UPS* są znacznie bardziej czułe na stany powierzchniowe. Działło elektronowe wykorzystywane jest do wytwarzania strumienia elektronów o odpowiedniej energii, celem pomiaru widm *AES* (ang. Auger electron spectroscopy) [Kels08]. Natomiast działło jonowe służy do badania widm *ISS* (ang. ion scattering spectroscopy) lub trawienia (oczyszczenia) powierzchni próbek, pozwalając na pomiary materiałów dostarczonych *ex-situ* lub przeprowadzenie analizy powierzchni głęboko usytuowanych warstw w funkcji odległości od powierzchni (czasu trawienia jonowego) [Sesh02].

3.1.1. Badanie czystości powierzchni warstw i struktury elektronowej

Zaletą spektroskopii *XPS* jest duża czułość analizy składu (około 0,3 at.%). Dzięki temu metoda ta jest niezwykle użyteczna do określania rozkładu głównych składników cienkich warstw (sprawdzania składu chemicznego) [Kels08].

Energia kinetyczna fotoelektronów umożliwia identyfikację wiązań chemicznych pierwiastków, natomiast natężenie fotoelektronów pozwala określić ich koncentrację. Pomiar przebiega w komorze *UHV*. Możliwe jest wykonanie pomiaru bezpośrednio po naniesieniu próbki.

Widma *XPS* zebrane na potrzeby niniejszej pracy były mierzone w temperaturze pokojowej, niezwłocznie po naniesieniu warstw. Próżnia w trakcie pomiarów była rzędu 8×10^{-11} mbar. Źródłem promieniowania była lampa rentgenowska z anodą aluminiową lub magnezową o energii wynoszącej odpowiednio 1486,6 eV lub 1256,6 eV (najsilniejsze linie K_{α}). Napięcie w lampie rentgenowskiej wynosiło 12,5 kV, prąd żarzenia katody 17 mA, a moc 212 W.

3.2. Badania strukturalne i morfologii powierzchni

3.2.1. Dyfrakcja rentgenowska (*XRD*)

Dyfrakcja rentgenowska w zakresie dużych wartości kątów ($2\theta > 15^\circ$) oraz w zakresie małych wartości kątów ($2\theta < 15^\circ$), określana jako reflektometria rentgenowska. Jest nowoczesną techniką umożliwiającą badanie szerokiego zakresu materiałów m. in. cienkich warstw oraz warstw wielokrotnych [Kels08]. Metoda ta pozwala na dokładną analizę jakościową i ilościową badanego materiału, określenie struktury krystalograficznej, tekstury, naprężeń, periodyczności struktur wielowarstwowych, profilu modulacji składu chemicznego oraz szorstkość powierzchni, a także szorstkości interfejsu [Als-N01, Oles93, Full92].

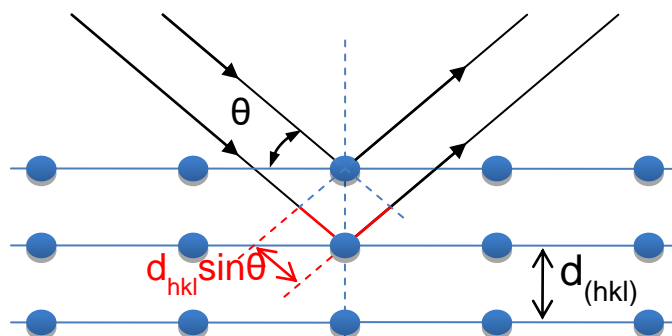
Informacje o strukturze krystalograficznej w próbce można otrzymać na podstawie prawa Bragga (rys. 3.2) [Oles93]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = N\lambda, \quad 3.1.$$

gdzie:

- d_{hkl} – odległość między płaszczyznami atomowymi (indeksy Millera),
- 2θ – kąt ugięcia promieni rentgenowskich, możliwe jest określenie odległości pomiędzy płaszczyznami atomowymi a indeksami Millera (d_{hkl}),
- λ – długości fali padającego promieniowania rentgenowskiego,
- N – rząd odbicia, może przyjmować wartości kolejnych liczb całkowitych 1, 2,

Znając długość fali padającej (λ) można obliczyć odległość najbliższych płaszczyzn (d_{hkl}) i odwrotnie [Wase11, Oles93], co z kolei umożliwia określenie preferowanej orientacji sieci krystalicznej względem zewnętrznych powierzchni próbki tzw. tekstury [Cull64]. Satelity związane z nadstrukturą obserwowane są wokół maksimów pochodzących od struktury krystalicznej poszczególnych subwarstw, gdy warstwa wielokrotna charakteryzuje się dobrą koherencją w kierunku prostopadłym do powierzchni badanej warstwy [Smar87].

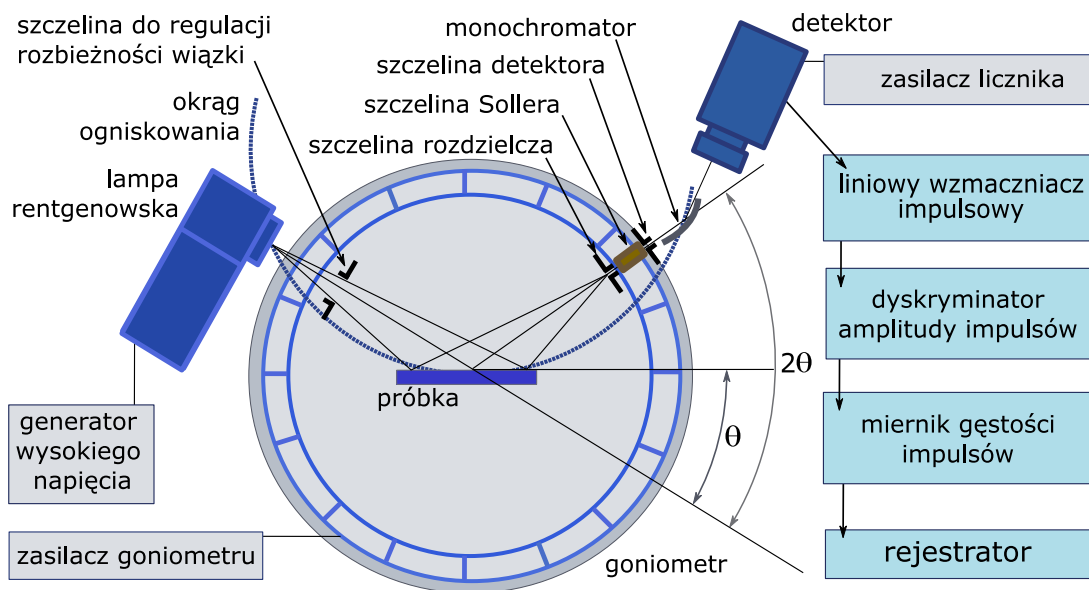


Rys. 3.2 Schemat obrazujący prawo Wulfa-Braggów, czyli zależność wiążącą geometrię kryształu z długością fali padającego promieniowania i kątem, pod którym obserwowane jest interferencyjne maksimum [Oles93].

Istnieją również pewne zależności, zwane regułami wygaszeń, które prowadzą do systematycznego wygaszenia promieniowania odbitego pomimo występowania w kryształach zespołu równoległych płaszczyzn. Związane są one z typem translacyjnej sieci Bravais`go oraz z obecnością translacyjnych elementów symetrii w strukturze kryształu [Smar87].

Rysunek 3.3 przedstawia dyfraktometr z precyzyjnym, synchronicznym obrotem próbki i detektora. Konstrukcja ta pozwala na zarejestrowanie ugiętej wiązki promieniowania rentgenowskiego w funkcji kąta obrotu θ w taki sposób, aby zostało zachowane prawo Bragga. Innymi słowy, w czasie obrotu detektora o kąt 2θ poddana analizie próbka, dokonuje obrotu o kąt θ . Taka zależność umożliwia zachowanie warunku ogniskowania [Wase11].

Właściwości strukturalne próbek badano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego model Seifert XRD 3003. Lampa rentgenowska z anodą miedzaną (długość fali $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$) posiada berylowe okno, przez które emitowane jest promieniowanie rentgenowskie Cu- K_{α} . Zastosowanie geometrii Bragga-Brentano umożliwia określenie tekstury i sprawdzenia czy warstwa wielokrotna charakteryzuje się dobrą koherencją interferesu w kierunku prostopadłym do powierzchni.



Rys. 3.3 Schemat dyfraktometru w geometrii Bragg-Brentano (θ - 2θ) [Oles93].

3.2.2. Badanie morfologii powierzchni mikroskopem sił atomowych (AFM) i skaningowym mikroskopem tunelowym (STM)

Mikroskop sił atomowych i skaningowy mikroskop tunelowy stanowią podstawę nowej gałęzi techniki badawczej nazwanej mikroskopią ze skanującą sondą (*SPM*, ang. scanning probe microscope). W technice tej sonda skanująca (w kształcie stożkowego lub prostopadłościennego ostrza o rozmiarach nanometrowych) oddziałuje z powierzchnią (*AFM*) lub wykorzystuje zjawisko tunelowania (*STM*), co po przetworzeniu danych przez komputer pozwala na obrazowanie struktury atomowej powierzchni badanej próbki. Technika *SPM* umożliwia obrazowanie powierzchni różnych materiałów z rozdzielczością atomową [Binn82], a także manipulacje pojedynczymi atomami [Eig190].

Mikroskop sił atomowych określany również mianem mikroskopu bliskich oddziaływań, pozwala na trójwymiarowe obrazowanie powierzchni wykorzystując detekcję ruchów ostrza poruszającego się po powierzchni próbki. Promień krzywizny sondy, dokładność skanowania, warunki otoczenia oraz systemy tłumiące drgania wpływają na rozdzielczość obrazu. Zaletą *AFM* jest możliwość dokonywania precyzyjnych pomiarów. Obrazowanie powierzchni atomowej odbywa się dzięki kontroli ugięcia sprężystego ramienia (dźwigni, belki) o długości 100 – 200 μm na końcu, którego zamocowane jest ostrze (sonda) sunącego po powierzchni próbki. Na podstawie odchylenia dźwigni od położenia równowagi określona zostaje siła oddziaływania między atomami sondy, a atomami warstwy powierzchniowej badanej próbki. Siły przyciągające atomy znajdujące się w odległości nie większej niż 0,1 nm lub siły odpychające atomy będących w większej odległości są wynikiem oddziaływań van der Waalsa lub sił

Kulombowskich. Wypadkowa wartość oraz charakter siły zależy od wzajemnej odległości próbka-ostrze i jest opisywany potencjałem Lennarda-Jonesa [$V(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$]. W celu zapewnienia poprawności uzyskanych wyników istotne jest, aby właściwie dobrać tryb pracy *AFM* [Gots04].

W zależności od typu oddziaływania pomiędzy ostrzem a powierzchnią próbki mikroskop *AFM* może pracować w trzech trybach [Gots04, Howl02]:

a) Kontaktowym (*c-AFM*, ang. Contact Mode)

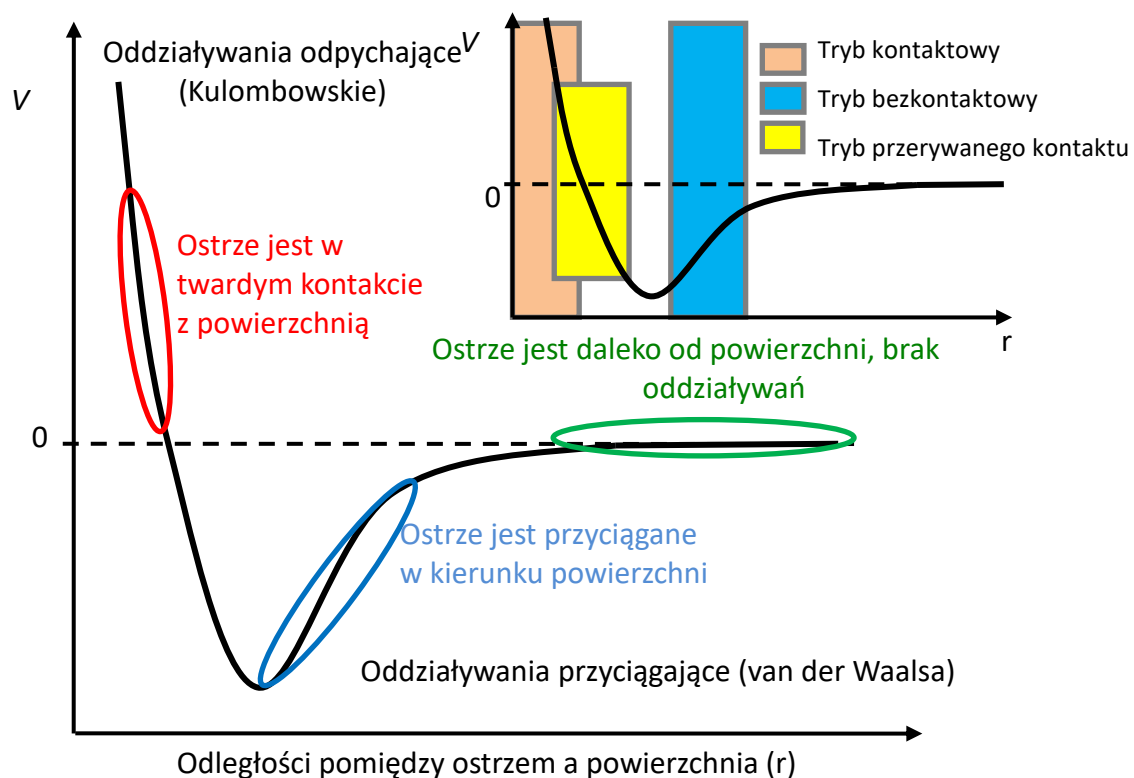
W tym trybie ostrze pełni rolę profilometru skanującego powierzchnię. Nacisk ostrza na powierzchnię wynosi od 10^{-7} N do 10^{-11} N, co powoduje, że obszar kontaktu pomiędzy ostrzem a powierzchnią próbki jest ekstremalnie mały. Tryb ten wykorzystuje krótko zasięgowe siły oddziaływania międzyatomowego. Działające siły oddziaływania międzyatomowego powodują odpychanie od siebie ostrza i próbki. Podczas przemieszczania sondy względem próbki, siły kontaktowe powodują wychylenie dźwigni, proporcjonalne do zmian topografii próbki.

b) Bezkontaktowym (*nc-AFM*, ang. Non-Contact Mode)

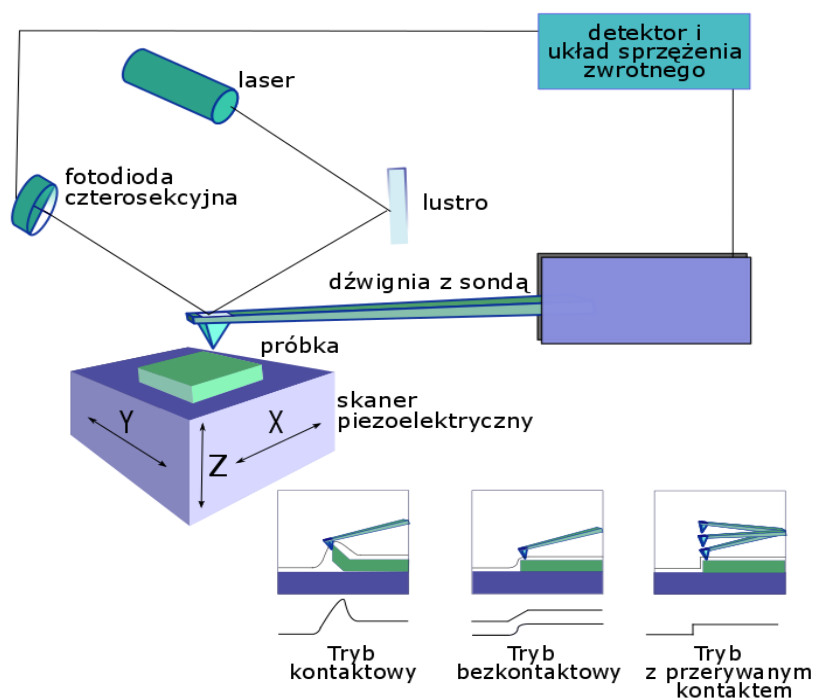
W trybie bezkontaktowym sonda wibruje w pewnej odległości od powierzchni próbki (w zakresie od 10 do 100 nm). W układzie tym również odwzorowuje się topografię powierzchni próbki. Między sondą a próbką mogą występować siły przyciągające, głównie oddziaływania magnetyczne, elektrostatyczne, kapilarne lub van der Waalsa. Dźwignię wprawiamy w drgania o częstotliwości zbliżonej do jej częstotliwości rezonansowej za pomocą piezoelementu. Reakcją na siłę działającą na dźwignię jest zmiana amplitudy i częstotliwości drgań. Ta informacja, wraz z sygnałem określającym położenie sondy względem próbki, pozwala uzyskać obraz topografii powierzchni.

c) Z przerywanym kontaktem (ang. intermittent contact mode, tapping mode, *TM-AMF*)

Techniki dynamiczne polegają na wprowadzeniu sondy w drgania, które dzięki oddziaływaniom powodują zmianę amplitudy, częstotliwości lub fazy drgań. Jedną z technik dynamicznych jest tryb Tapping Mode. Dźwignia o długości 100 do 500 μm wprowadzana jest w drgania o częstotliwości w zakresie 50 - 500 kHz. Oscylująca sonda przesuwana jest po badanej próbce, cyklicznie uderzając lekko o jej powierzchnię. Zaletami tej metody są: duża stabilność pomiaru oraz powtarzalność wyników poprzez wyeliminowanie sił tarcia i adhezji.



Rys. 3.4 Strefa potencjału Lennarda-Jonesa wykorzystywanego przez podstawowe tryby pracy *AFM*-u.



Rys. 3.5 Schemat detekcji ugięcia mikrobilki w mikroskopie *AFM* [Czajk01].

Pomiar ugięcia dźwigni dokonuje się zazwyczaj stosując technikę optyczną [Czaj01]. Rysunek 3.5 przedstawia schemat konstrukcji mikroskopu *AFM* z najczęściej stosowanym rozwiązaniem pomiaru ugięcia dźwigni.

Głównym celem zastosowań mikroskopii *AFM* jest obrazowanie powierzchni, czyli tworzenie trójwymiarowych map topografii badanego materiału. *AFM* umożliwia analizę morfologiczną cienkich warstw (np. określenie średniej wielkości ziarna) w oparciu o pomiar parametru szorstkości (R_a) lub twardości powierzchni próbki.

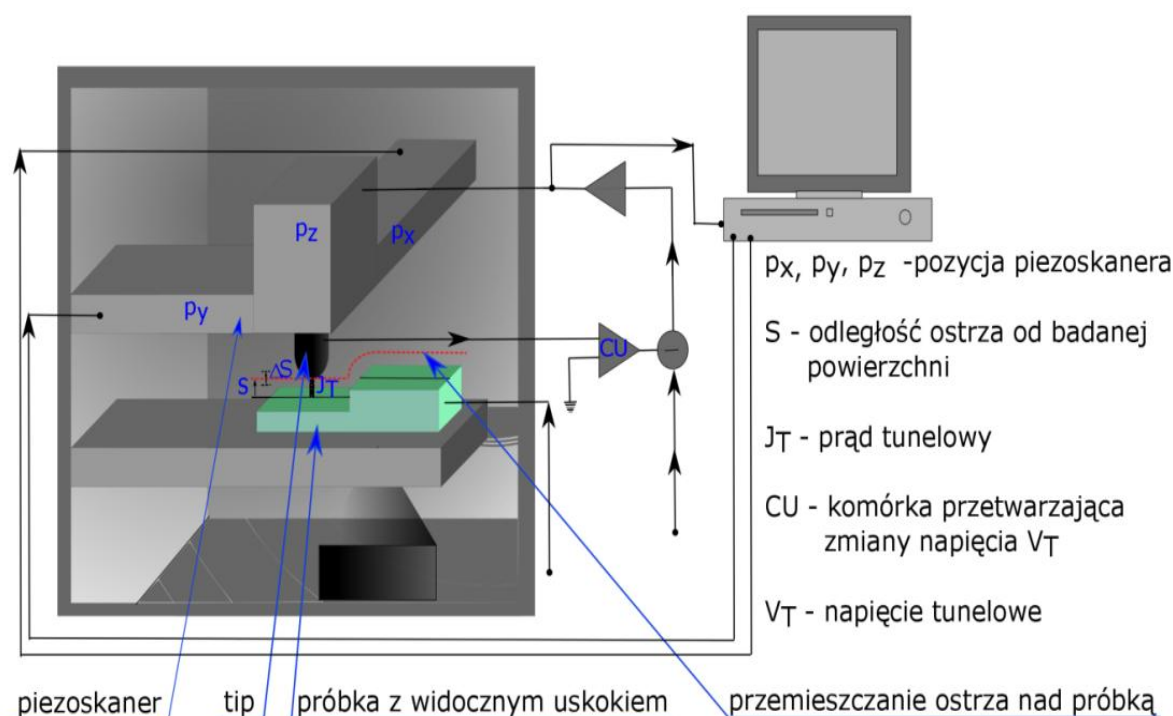
Obraz w skaningowym mikroskopie tunelowym uzyskiwany jest dzięki wykorzystaniu zjawiska tunelowania elektronów przez barierę potencjału (rys. 3.6). Komputer analizuje i zapamiętuje mapę prądów tunelowych dla każdego punktu próbki i na tej podstawie tworzony jest później obraz próbki. Sonda skanująca umieszczona jest na mikrobелce. Między sondą a próbką przykładane jest napięcie polaryzujące o wartości kilku woltów, które zapewnia polaryzację sondy względem próbki. Kiedy sonda zbliży się do badanej powierzchni na odległość mniejszą niż 1 nm elektrony próbki i sondy, zaczynają tunelować przez barierę potencjału na skutek emisji polowej, indukowanej napięciem polaryzacji. Wartość prądu tunelowego zależy silnie (wykładniczo) od szerokości bariery potencjału, w tym przypadku jest to odległość ostrza od najbliższych atomów próbki. Typowe wartości prądu są rzędu 0,1–10 mA, a analiza tak małych prądów wymaga dokładnej i niskoszumnej aparatury [Oles93].

Mikroskop tunelowy może pracować w dwóch trybach:

- a) Tryb stałej wysokości (ang. constant height mode) – polega na tym, że ostrze porusza się na ustalonej wysokości nad powierzchnią badanej próbki, a mierzone są zmiany prądu. Tryb ten pozwala na dość szybkie skanowanie gładkich powierzchni.
- b) Tryb stałego prądu (ang. constant current mode) – polega na tym, że ostrze porusza się w kierunku prostopadłym do powierzchni tak, aby utrzymać zadany prąd tunelowy. Przy stałym natężeniu prądu analizowana jest zmiana odległości między ostrzem, a próbką. Tryb ten jest bardziej czasochłonny, ale można w nim pracować nawet na nieregularnych powierzchniach. W tym trybie mierzone są obrazy topograficzne powierzchni.

Poza obrazowaniem struktury atomowej i profilu powierzchni skanowanej próbki, które są przewodnikami lub półprzewodnikami, *STM* znajduje też inne zastosowania. Pomaga zrozumieć zjawiska zachodzące na powierzchni próbki (adhezja czy tarcie) oraz wiele zjawisk biologicznych.

Na potrzeby niniejszej pracy pomiary morfologii zostały wykonane w trybie *TM-AFM* i w trybie stałej wysokości dla *STM*, przy współpracy z Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Rys. 3.6 Schemat *STM* w komorze izolowanej od wibracji [Oles93].

3.3. Pomiary pętli histerezy i magnetooporu

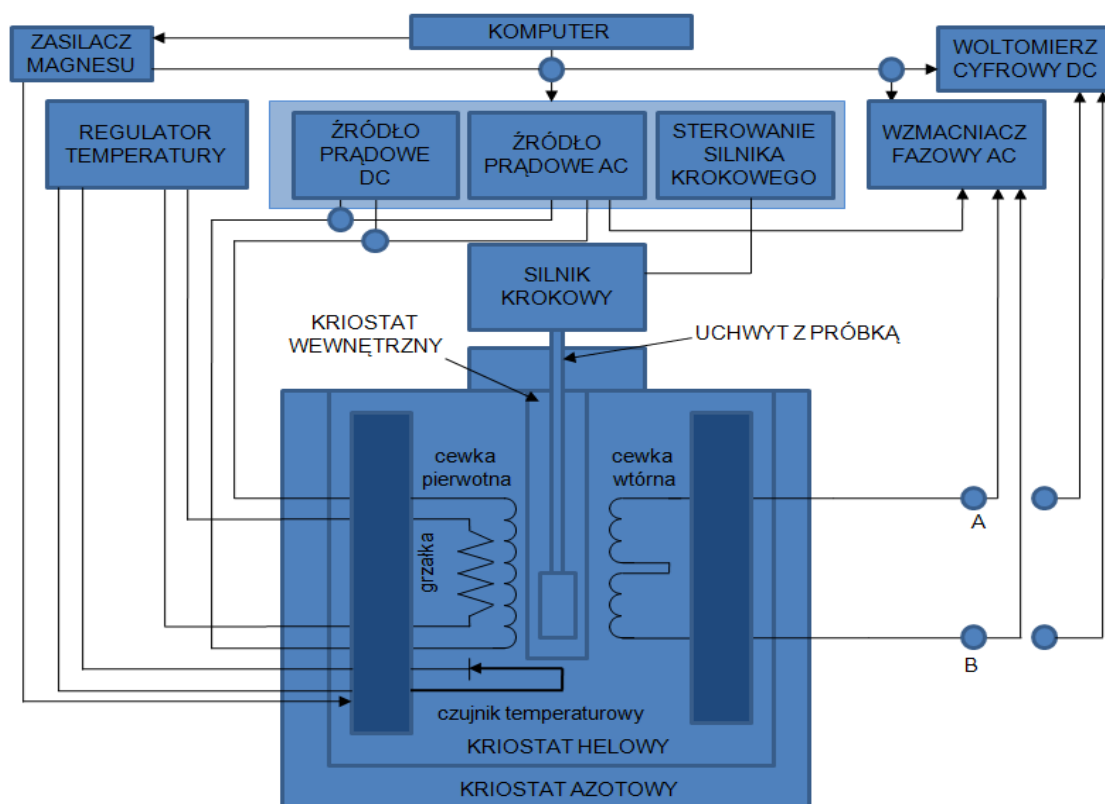
Aparatura *PPMS* (Physical Property Measurement System, firmy Quantum Design) wyposażona jest w magnes nadprzewodzący i opcję chłodzenia przy użyciu ciekłego helu umożliwiającą pomiary m. in. momentu magnetycznego, podatności magnetycznej, oporności elektrycznej i magnetooporu. Aparatura ta pozwala na prowadzenie pomiarów w polu magnetycznym nieprzekraczającym ± 9 T. Urządzenie zapewnia płynną zmianę temperatury podczas podgrzewania do 350 K i schładzania do 1,9 K.

Do badania właściwości magnetycznych cienkich warstw zastosowano metody magnetometryczne pozwalające na pomiar próbek z małym momentem magnetycznym. Pomiary namagnesowania (pętli histerezy) prowadzone były w zakresie temperatur od 5 K do 300 K i w polu magnetycznym **do ± 9 T**. Pomiary magnetooporu były prowadzone w zakresie temperatur od 2 K do 300 K i w polu magnetycznym **do ± 9 T**.

Przed pomiarem próbki przycięto na rozmiar 3 mm \times 15 mm. Pomiar temperatury realizowany był za pomocą termopary miedź – konstantan wycechowanej względem temperatury ciekłego azotu. Dokładność pomiaru wartości temperatury była rzędu $\pm 0,1$ K. Stabilność zadanych wartości temperatury była nie gorsza niż 0,2 % dla temperatur poniżej 10 K, natomiast dla temperatur powyżej 10 K stabilność zadanych wartości temperatury była nie gorsza niż 0,02 % [PPMS08]. Czułość pomiaru momentu magnetycznego wynosiła około 10^{-9} Am² (10^{-6} emu).

3.3.1. Pomiary pętli histerezy

Pomiar pętli histerezy i namagnesowania nasycenia realizowano za pomocą magnetometru wibracyjnego (VSM, ang. vibrating sample magnetometer) firmy Quantum Design. Schemat urządzenia przedstawiono na rysunku 3.7. W magnetometrze znajduje się magnes nadprzewodzący wytwarzający zewnętrzne pole magnetyczne do 9 T, współosiowy do magnesu układ cewek detekcyjnych oraz cewka ekranująca, która izoluje układ od fluktuacji pól zewnętrznych. Wszystkie elementy pomiarowe znajdują się w temperaturze ciekłego helu równej 4,2 K. Próbkę umieszcza się w jednorodnym polu magnetycznym w kriostacie na długim diamagnetycznym uchwycie. Podczas pomiaru próbka drga w obszarze cewek detekcyjnych. Moment magnetyczny poruszającej się próbki indukuje w cewkach prąd. Sygnał z cewek odbiorczych jest wzmacniany i mierzony przy pomocy elektroniki pracującej w temperaturze pokojowej. Elektronika pomiarowa służy do pomiaru wartości amplitudy i częstotliwości drgań uchwytu, pomiaru temperatury próbki oraz sygnału wyjściowego na cewkach pomiarowych. Na podstawie danych pomiarowych uzyskuje się rzeczywistą wartość mierzonego momentu magnetycznego próbki w funkcji pola magnetycznego [PPMS08].



Rys. 3.7 Schemat blokowy układu pomiarowego do pomiaru namagnesowania w zakresie pól ± 9 T oraz temperatur 1,9 – 350 K.

Zasada działania tego typu magnetometru polega na tym, że zmienne pole magnetyczne wytworzone przez drgającą próbkę wytwarza siłę elektromotoryczną w cewkach pomiarowych. Indukowane napięcie w cewkach odbiorczych wyraża się wzorem [Fone96]:

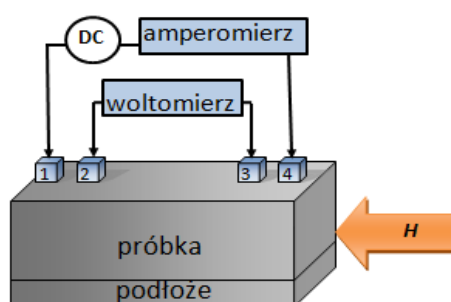
$$U = G(r_0)\mu A' \omega \cos \omega t, \quad 3.2.$$

Mierzony sygnał jest proporcjonalny do wielkości całkowitego momentu magnetycznego próbki μ , t - czasu, amplitudy (A') i częstotliwości (ω) drgań oraz stałej aparaturowej (G).

3.3.2. Pomiary magnetooporu

Pomiary magnetooporu zostały wykonane za pomocą urządzenia *PPMS* firmy Quantum Design. Zastosowano stałoprądową (*DC*) metodę czteroelektrodową z prądem płynącym w płaszczyźnie warstwy w zakresie temperatur od 2 do 300 K, w polach ± 9 T (rys. 3.8). Cztery elektrody rozmieszczone wzdłuż jednej linii, rejestrowały zmianę napięcia wywołaną zmianą oporu układu w zewnętrznym polu magnetycznym. Dwie zewnętrzne elektrody podłączone były do stabilizowanego źródła prądu a dwie wewnętrzne elektrody podłączone do woltomierza. Liniowe rozłożenie elektrod minimalizuje wkład efektu Halla do całkowitego oporu układu [Wied79]. Taki układ pomiarowy jest zwykle stosowany w pomiarach próbek o niewielkim oporze elektrycznym (od około $1 \mu\Omega$ do 10Ω).

Próbka była podłączona do układu pomiarowego za pomocą drutów srebrnych o średnicy 0,1 mm. Kontakty elektryczne pomiędzy próbką i elektrodami wykonano z pasty srebrnej. Pomiar magnetooporu sterowany był przy pomocy komputera. Pole magnetyczne było przyłożone w płaszczyźnie warstwy ($H//$) lub prostopadle ($H\perp$) do niej.



Rys. 3.8 Układ do pomiaru magnetooporu metodą czteroelektrodową. 1, 4 – elektrody prądowe, 2, 3 – elektrody napięciowe, *DC* – stałoprądowe źródło prądowe, *H* – zewnętrzne pole magnetyczne.

4. Wyniki własne

Praca obejmuje badania właściwości magnetycznych, ze szczególnym uwzględnieniem międzywarstwowego sprzężenia wymiennego dla warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe. W celu sprawdzenia składu chemicznego i czystości otrzymanych warstw wielokrotnych wykonane zostały badania *in-situ* w komorze analitycznej *UHV* (5×10^{-11} mbar), przy pomocy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Pomiar widm *XPS* zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej przy użyciu promieniowania *Al-K α* o energii 1486,6 eV. Przeprowadzone zostały także badania wzrostu Fe na V i Fe na Nb. Za pomocą mikroskopu sił atomowych wykonano *ex-situ* badania morfologii powierzchni otrzymanych warstw. Charakterystykę magnetyczną otrzymanych próbek wykonano przy pomocy magnetometru wibracyjnego w zakresie temperatur 5 – 300 K. Wyznaczona wartość energii *MSW* w funkcji grubości warstw została porównana z wartościami uzyskanymi z obliczeń. Wszystkie obliczenia teoretyczne momentu magnetycznego oraz siły *MSW* zostały przeprowadzone przez dr hab. Marię Pugaczową-Michalską z IFM PAN w Poznaniu. Wykonano również pomiary temperaturowej zależności magnetooporu warstw wielokrotnych V/Fe. Dodatkowo zbadano wpływ absorpcji i desorpcji wodoru na międzywarstwowe sprzężenie wymienne dla układu Nb/Fe.

4.1. Preparatyka cienkich warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe

W tym podrozdziale zostanie krótko opisany sposób przygotowania cienkich warstw. Wykonano trzy serie cienkich warstw wielokrotnych:

- a) $(1,45 \text{ nm} - \text{V}/d_{\text{Fe}} - \text{Fe}) \times n$ (gdzie: n - liczba powtórzeń w zakresie 10 – 25 razy) o orientacji (110). Grubość subwarstwy żelaza zmieniała się w zakresie $0,2 \text{ nm} < d_{\text{Fe}} < 2,4 \text{ nm}$ ($1 \text{ ML} < d_{\text{Fe}} < 12 \text{ ML}$).
- b) $(0,6 \text{ nm} - \text{Fe}/d_{\text{V}} - \text{V}) \times 25$ o orientacji (110). Grubość subwarstwy wanadu zmieniała się w zakresie $0,45 \text{ nm} < d_{\text{V}} < 3,73 \text{ nm}$ ($2 - 18 \text{ ML}$).
- c) $(2 \text{ nm} - \text{Fe}/d_{\text{Nb}} - \text{Nb}) \times n$ (gdzie: n - liczba powtórzeń w zakresie 8 – 20 razy) o orientacji (110). Grubość subwarstwy niobu zmieniała się w zakresie $0,45 \text{ nm} < d_{\text{Nb}} < 3,53 \text{ nm}$ ($2 - 15 \text{ ML}$).

Schematy uzyskanych warstw wielokrotnych, zostały przedstawione na rysunkach 4.1 i 4.2. Serię pierwszą (a) wykonano w celu wyznaczenia optymalnej grubości subwarstwy Fe do układu ze zmienną grubością wanadu (b). Serię próbek ze zmienną grubością wanadu (b) lub niobu (c) wykonano w celu określenia wpływu grubości przekładki niemagnetycznej na międzywarstwowe sprzężenie wymienne. Serię próbek ze zmienną grubością niobu (c) zbadano również pod kątem wpływ absorpcji i desorpcji wodoru na *MSW*.

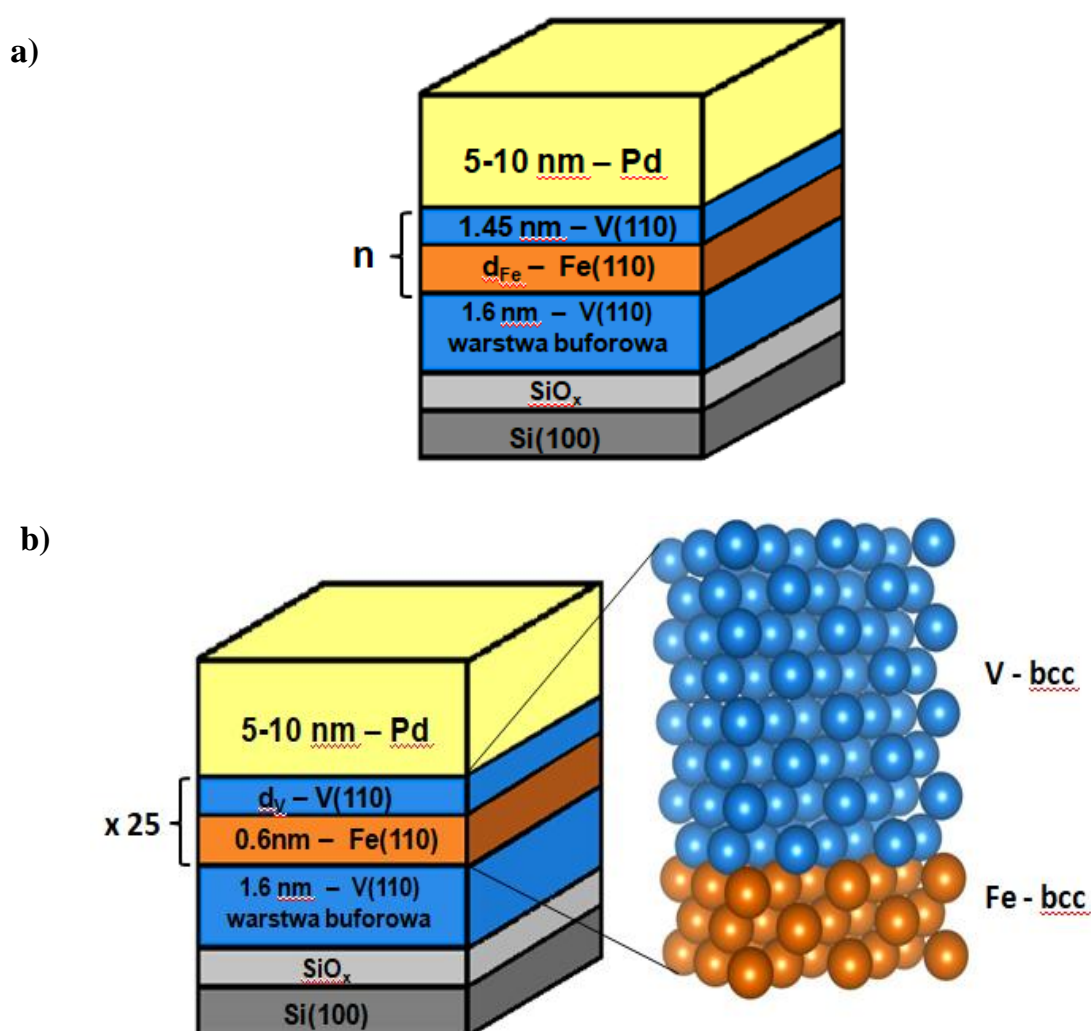
Ponadto w celu sprawdzenia modelu wzrostu oraz oszacowania wpływu interdyfuzji w obszarze interfejsów wykonano dwie serie dwuwarstw:

- $d_{\text{Fe}}\text{-Fe} / 5\text{nm}$ – Nb, Grubość subwarstwy żelaza zmieniała się w zakresie $0,8\text{ nm} < d_{\text{Fe}} < 2,8\text{ nm}$
- $d_{\text{Fe}}\text{-Fe} / 20\text{nm}$ – V, Grubość subwarstwy żelaza zmieniała się w zakresie $0,5\text{ nm} < d_{\text{Fe}} < 10\text{ nm}$

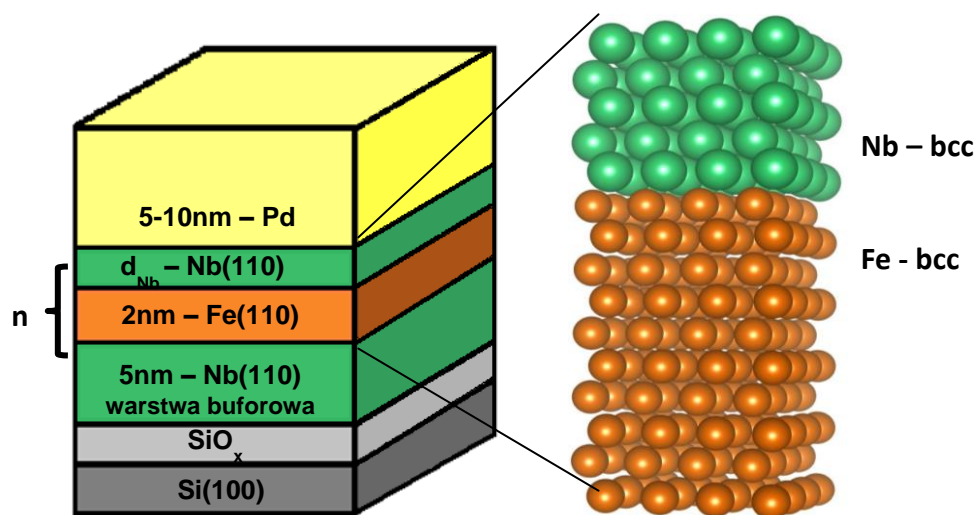
W pracy zamiennie stosowane są jednostki: nanometry i liczba warstw atomowych (*ML*, ang. monolayer):

V (110): 1 *ML* = 0,207 nm, Nb (110): 1 *ML* = 0,235 nm,

Fe (110): 1 *ML* = 0,203 nm.



Rys. 4.1 Schemat nanoszonych warstw wielokrotnych V(110)/Fe(110), (a) $(1,45\text{ nm} (7\text{ ML}) - \text{V}/d_{\text{Fe}} - \text{Fe}) \times n$; (b) $(d_{\text{V}} - \text{V}/0,6\text{ nm} (3\text{ ML}) - \text{Fe}) \times 25$; n – liczba powtórzeń podstawowego periodu V/Fe ($n = 10 - 25$); d_{Fe} , d_{V} – grubość subwarstw żelaza i wanadu.



Rys. 4.2 Schemat otrzymanych warstw wielokrotnych Nb (110)/Fe (110), $(d_{Nb}-\text{Nb}/2 \text{ nm (10 ML)} - \text{Fe}) \times n; n$ – liczba powtórzeń podstawowego periodu Nb/Fe ($n = 8 - 20$); d_{Nb} – grubość subwarstwy niobu.

Właściwości fizyczne cienkich warstw silnie zależą od rodzaju podłoża, na którym kondensują. Podłoża stosowane do badań właściwości elektrycznych i magnetycznych warstw powinny charakteryzować się dobrą przewodnością cieplną, małą przenikalnością dielektryczną, dużą rezystywnością i współczynnikiem rozszerzalności termicznej zbliżonym do współczynnika rozszerzalności cieplnej warstwy. Ponadto, podłoża powinny być odporne chemicznie na oddziaływanie z materiałem warstw i odczynników stosowanych przy obróbce warstw oraz wytrzymywać temperatury do 900 K. W technologii nanoszenia próżniowego adhezja osadzanych warstw silnie zależy od czystości podłoża. W związku z tym należy przeprowadzić oczyszczenie podłoża przed naparowaniem cienkich warstw.

Do nanoszenia warstw wybrano naturalnie utlenione podłoże Si (100) [Marc15]. Płytki krzemowe o wymiarach 12 mm × 20 mm × 0,5 mm wycinano z jednostronnie szlifowanych dysków o czystości lepszej niż 99,99 %. Płytki te następnie myto w absolutnym alkoholu etylowym. Ponadto, bezpośrednio przed nanoszeniem, podłoża poddawano wygrzewaniu w warunkach UHV w temperaturze 700 K przez okres 1 godziny. Tego typu procedura oczyszczania zapewnia usunięcie adsorbatów i uzyskanie warstwy powierzchniowej SiO_x . Ponadto, przeprowadzenie procesu wygrzewania zapobiega powstawaniu krzemków podczas nanoszenia docelowej warstwy [Smar92]. Na tak przygotowane podłoże po wystygnięciu do temperatury 295 K nanoszono warstwy wielokrotne. Wszystkie warstwy zostały naniesione metodą rozpylania magnetronowego w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu. Do nanoszenia subwarstw żelaza i palladu zastosowano stałoprądowe rozpylanie magnetronowe, natomiast subwarstwy wanadu lub niobu nanoszono metodą zmiennoprądowego rozpylania magnetronowego [Marc15, Marc18]. Odległość między targetem a podłożem wynosiła około 220 mm. Czystość materiałów stosowanych do rozpylania wynosiła powyżej 99,9 %. Podczas nanoszenia próbek konieczna jest bardzo wysoka próżnia, ponieważ zmniejsza to poziom

zanieczyszczeń w komorze preparacyjnej. Ciśnienie gazów resztkowych było niższe niż 5×10^{-10} mbar. Wyniki *XPS* wykazały, że po wspomnianej procedurze oczyszczania, możliwe jest przygotowanie cienkich warstw wolnych od tlenu i dwutlenku węgla oraz innych zanieczyszczeń [Marc15]. Typowe warunki rozpylania stosowane w procesie nanoszenia przedstawiono w tabeli 4.1.

W celu wyznaczenia szybkości nanoszenia cienkich warstw, wykonane zostały warstwy wzorcowe przy określonych, stałych parametrach (moc rozpylania, ciśnienie parcjale argonu, czas nanoszenia). Następnie indywidualnie wyznaczono ich grubości. Kalibracja szybkości osadzania warstw dla poszczególnych materiałów (targetów) przy określonej mocy zasilania źródła była realizowana przy użyciu niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej. Na podstawie tych informacji obliczono szybkości nanoszenia warstw.

Przed procesem nanoszenia targety V i Fe (Nb i Fe) rozpylano wstępnie przez 30 minut w celu oczyszczenia ich powierzchni. Nanoszenie warstw wielokrotnych odbywało się przy jednoczesnej, ciągłej pracy obu źródeł ze stałą, wcześniej ustaloną szybkością nanoszenia. Możliwość tą zapewniała przysłona umieszczona pod targetami odsłaniając tylko jedno źródło. Podczas nanoszenia warstw, przysłonę sterowano komputerowo poprzez silnik krokowy. Liczba powtórzeń n była tak dobrana, aby całkowita grubość subwarstw Fe w określonej serii była w przybliżeniu stała.

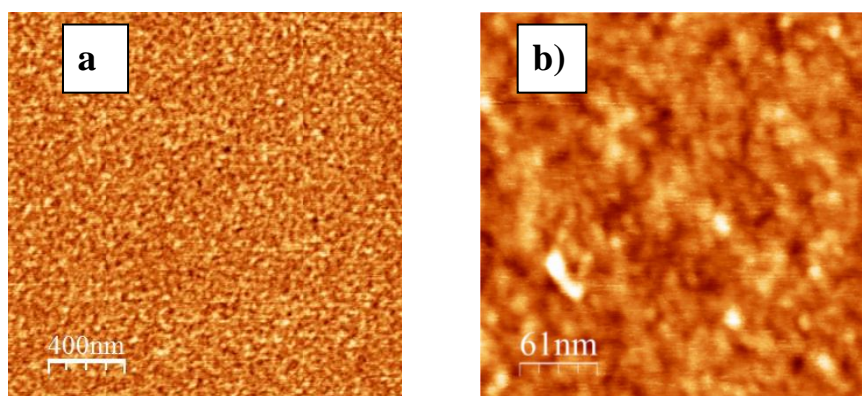
W celu zapoczątkowania wzrostu planarnego o orientacji Fe (110), naniesiona została warstwa buforowa. Dobór grubości warstwy buforowej zoptymalizowany został wykorzystując metodę *XPS*. Jako warstwę buforową dla warstw wielokrotnych V/Fe wykorzystano wanad o grubości ok. 1,6 nm, a dla warstw wielokrotnych Nb/Fe warstwą buforową był niob o grubości 5 nm [Marc15, Marc18]. Próbkę zabezpieczono przed utlenianiem warstwą palladu o grubości od 5 nm do 10 nm, naniesioną za pomocą magnetronowego rozpylania jonowego. Dodatkowo warstwa palladu pełniła rolę katalizatora, została nałożona by umożliwić szybkie wchłanianie i uwalnianie wodoru w temperaturze pokojowej.

Tabela 4.1 Typowe warunki rozpylania stosowane w procesie nanoszenia warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe.

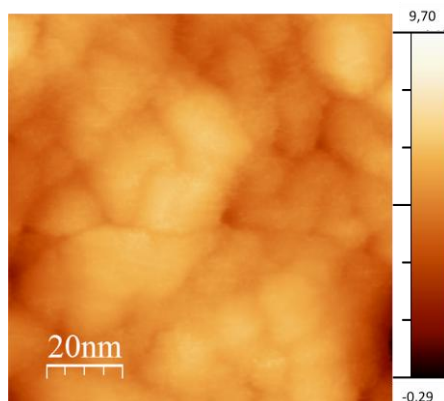
Parametr	V, (Nb)	Fe, (Pd)	Jednostka
Metoda rozpylania	Magnetronowa <i>RF</i>	Magnetronowa <i>DC</i>	–
Moc rozpylania	60; (35)	35; (45)	W
Szybkość nanoszenia warstw	0,087; (0,157)	0,328; (1,15)	$\frac{\text{\AA}}{\text{s}}$
Czystość rozpylanego targetu	99,99; (99,99)	99,99; (99,97+)	%
Średnica targetu	51.5		mm
Odległość między targetem a podłożem	220		mm
Temperatura podłoża w czasie nanoszenia	295		K
Ciśnienie gazów resztkowych	5×10^{-10}		mbar
Ciśnienie parcjale argonu	1×10^{-3}		mbar
Czystość Ar	99,9998		%

4.2. Badanie morfologii powierzchni wielokrotnych warstw V/Fe i Nb/Fe metodami *AFM* i *STM*

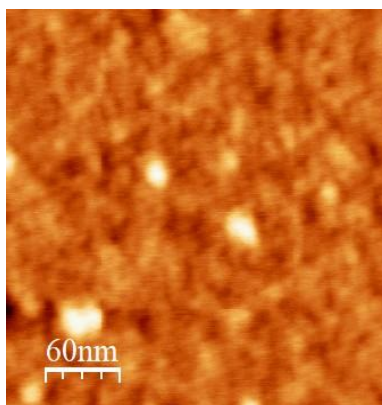
Morfologię i szorstkość warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe przykrytych Pd badano *ex-situ* za pomocą mikroskopii sił atomowych w reżimie „tapping mode”. Poniżej przedstawiono przykładowe obrazy *AFM* otrzymane dla warstwy wielokrotnej (1,2 nm – V/0,6 nm – Fe) \times 25, pokrytej warstwą zabezpieczającą palladu o grubości 5 nm (rys. 4.3). Dla badanej warstwy V/Fe wyznaczono parametr szorstkości R_a , który wynosi około 0,25 nm. Stosunkowo niska wartość R_a wskazuje na wzrost warstwowy. Dodatkowo, przeprowadzono badanie *STM* dla warstwy 1,6 nm – V/2 nm – Fe (rys. 4.4). Obszar skanowania wynosił 100 nm \times 100 nm. Obrazy *STM* odzwierciedlają topografię powierzchni górnej warstwy Fe. Na rysunku 4.5 przedstawiono obraz *AFM* uzyskany dla warstwy wielokrotnej (1,4 nm – Nb/2 nm – Fe) \times 8 pokrytej warstwą ochronną Pd. Obszar skanowania wynosił 300 nm \times 300 nm. Wartość parametru szorstkości wyznaczonego dla tej warstwy z obszaru 2000 nm \times 2000 nm wynosi około $R_a = 0,3$ nm. Mała wartość R_a wskazuje na wzrost planarny otrzymanych warstw.



Rys. 4.3 Obraz *AFM* dla warstwy wielokrotnej (1,2 nm (5,8 *ML*) – V/0,6 nm (3 *ML*) – Fe) \times 25 pokrytej warstwą ochronną 5 nm – Pd. Obszar skanowania wynosił 2 μm \times 2 μm dla obrazu "a" i 300 nm \times 300 nm dla obrazu "b". Parametr szorstkości R_a (z obszaru 2000 nm \times 2000 nm wynosił około 0,25 nm.



Rys. 4.4 Obraz *STM* dla warstwy 1,6 nm (7,7 *ML*) – V/2 nm (10 *ML*) – Fe. Obszar skanowania wynosił 100 nm \times 100 nm.



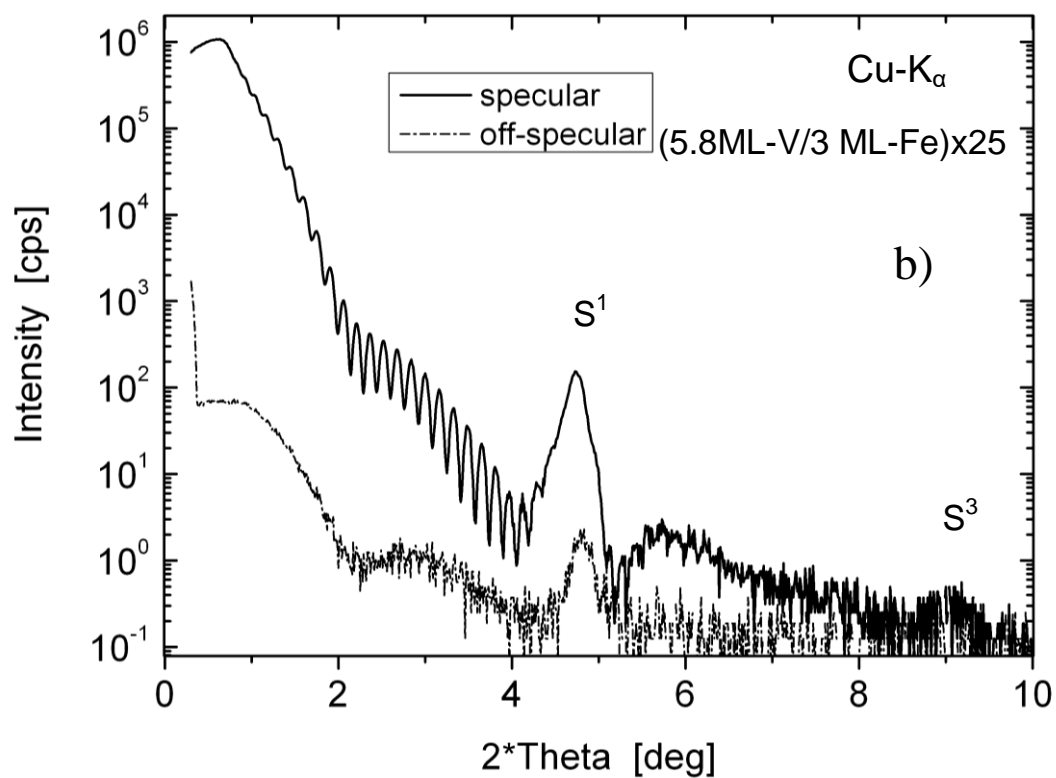
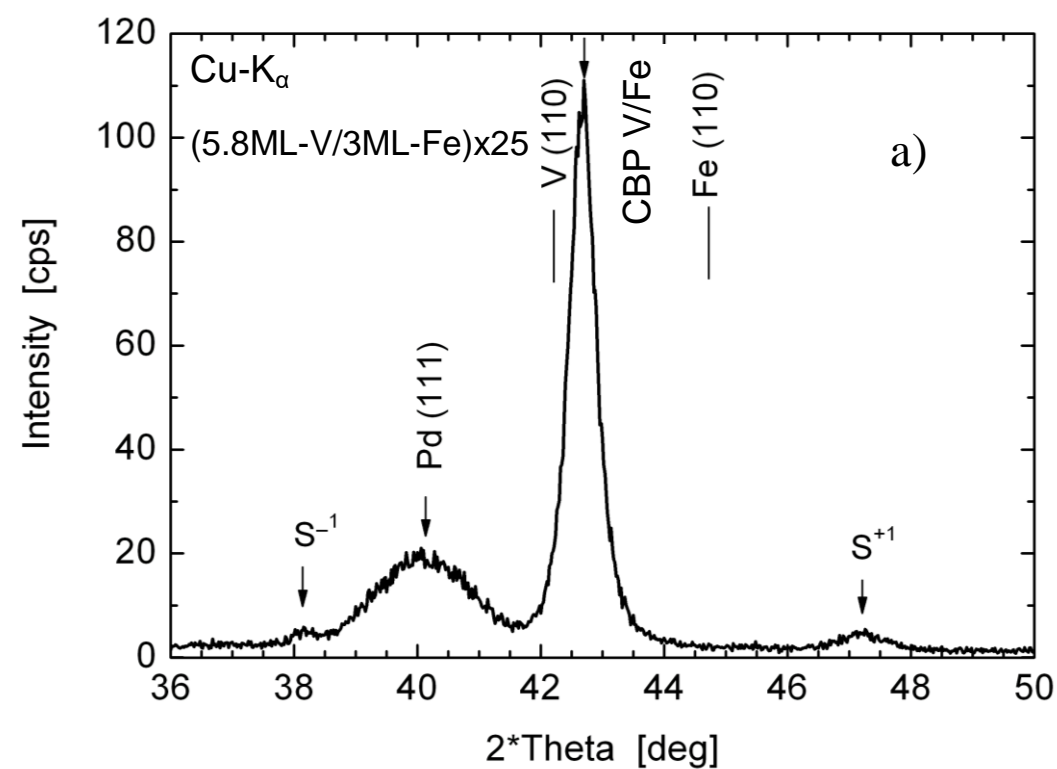
Rys. 4.5 Obraz *AFM* dla warstwy wielokrotnej (1,4 nm (6 *ML*) – Nb/2 nm (10 *ML*) – Fe) \times 8 pokrytej warstwą ochronną 5nm – Pd. Obszar skanowania wynosił 300 nm \times 300 nm. Parametr szorstkości R_a wynosił około 0,3 nm.

4.3. Badanie rentgenowskie w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe

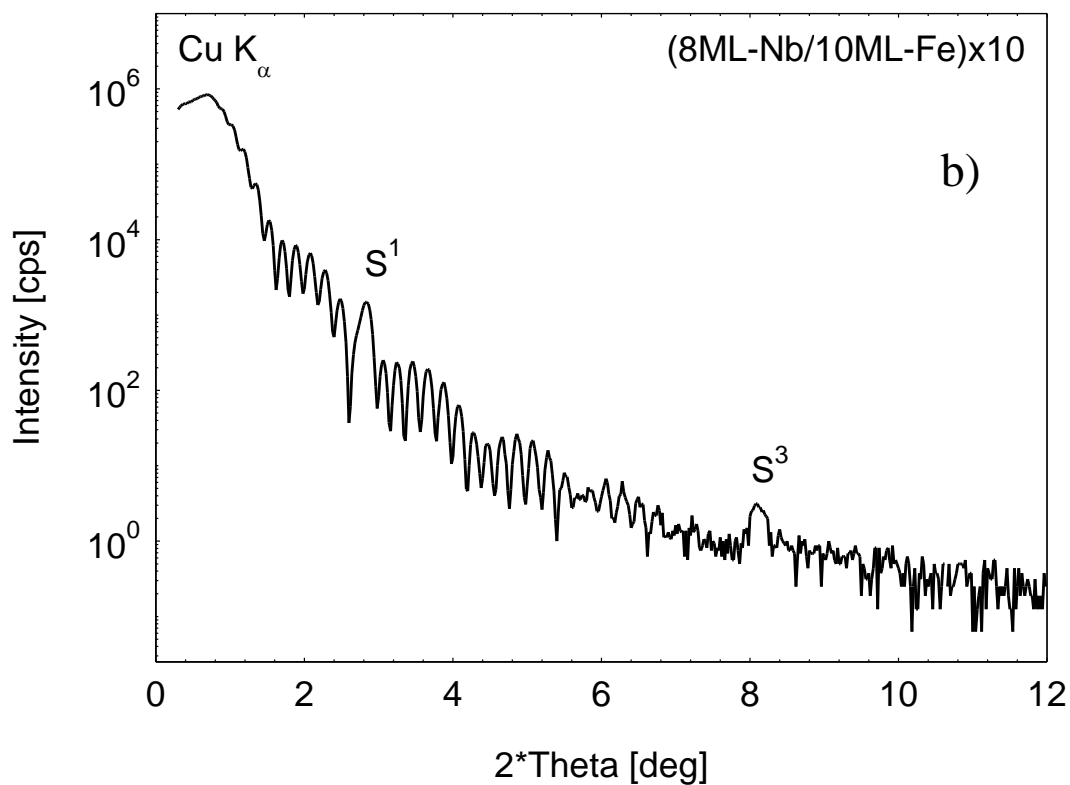
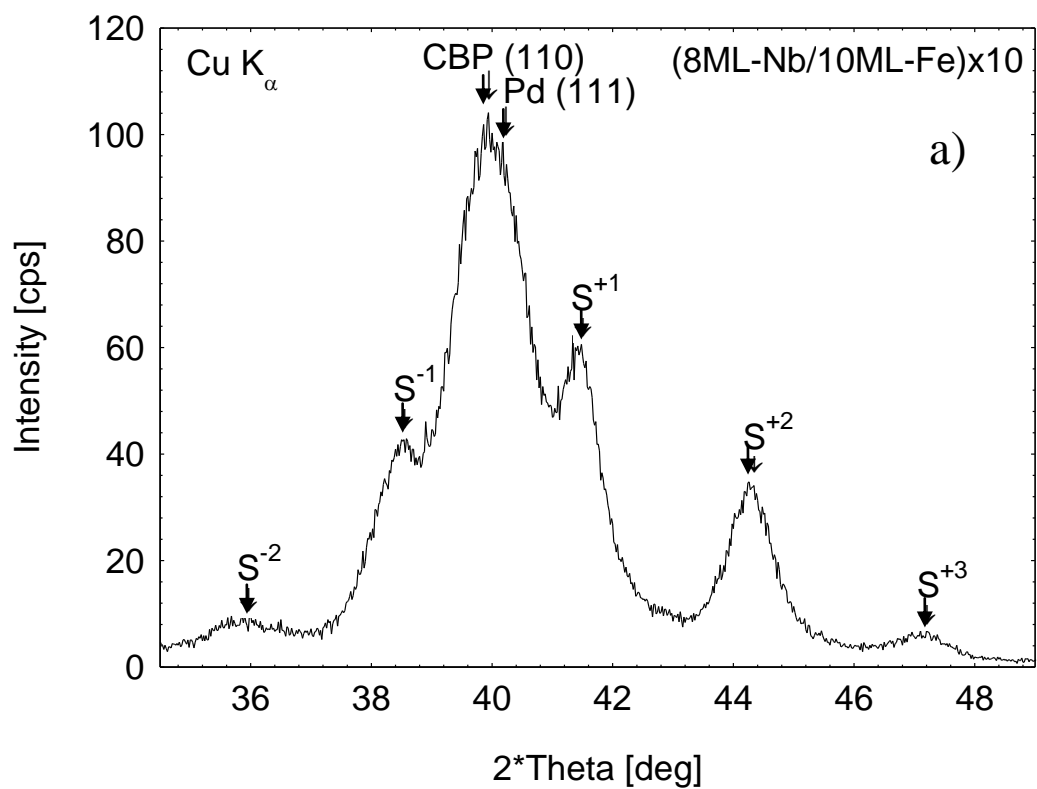
Badanie strukturalne przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej omówionej w podrozdziale 3.2.1. Przykładowe nisko- i wysokokątowe dyfraktogramy uzyskane dla próbki (1,2 nm (5,8*ML*) - V/0,6 nm (3 *ML*) - Fe) \times 25 przedstawione są na rysunku 4.6. W dyfraktogramie w zakresie wysokokątowym (rys. 4.6a) obserwowany jest centralny pik Braggowski (*CBP*), mieszczący się pomiędzy oczekiwanymi położeniami pików dla czystych składników bcc - V i bcc - Fe o orientacji (110). Zarejestrowano również szeroki pikod warstwy Pd o orientacji (111), zastosowanej jako warstwa zabezpieczająca przed utlenianiem. Dodatkowo w dyfraktogramie obserwowane są refleksy satelitarne pierwszego rzędu (S^{I+} , S^{I-}) potwierdzające krótki period oscylacji. Refleksy satelitarne rozmieszczone są w sposób prawie symetryczny względem refleksu *CBP*.

Rysunek 4.7a przedstawia dyfraktogram wysokokątowy uzyskany dla próbki (1,9 nm (8 *ML*) - Nb/2 nm (10 *ML*) - Fe) \times 10, na którym obserwujemy centralny pik Bragga znajdujący się pomiędzy położeniami oczekiwanymi dla czystych warstw bcc – Fe (110) i bcc – Nb (110), oraz satelity do trzeciego rzędu. Refleksy satelitarne obserwowane w nisko- i wysokokątowych widmach rentgenowskich potwierdzają sztuczną superstrukturę. Nie obserwowano innych pików *CBP* w szerszym zakresie kątów, co potwierdza silną teksturę (110) *WW* Nb/Fe.

Niskokątowa dyfrakcja rentgenowska dostarcza informacji o powtarzalności modulacji składu chemicznego w kierunku wzrostu warstwy. Występowanie licznych linii w dyfraktogramie niskokątowym (rys. 4.6bi 4.7b), tzw. pików Kissiga, świadczy o jednorodności warstwy w kierunku prostopadłym. Obecność wyraźnych pików Kissiga na rysunku 4.6b potwierdza, że badane warstwy charakteryzują się małą szorstkością na interfejsach. Oszacowany parametr szorstkości na podstawie niskokątowych widm *XRD* wynosił około 0,3 - 0,4 nm, co jest zgodne z uzyskanymi pomiarami *AFM*[Marc18].



Rys. 4.6 Wysoko- (a) i niskokątowe (b) dyfraktogramy (Cu-K α) dla warstwy wielokrotnej (1,2 nm (5,8 ML) - V/0,6 nm (3 ML) - Fe) $\times 25$.



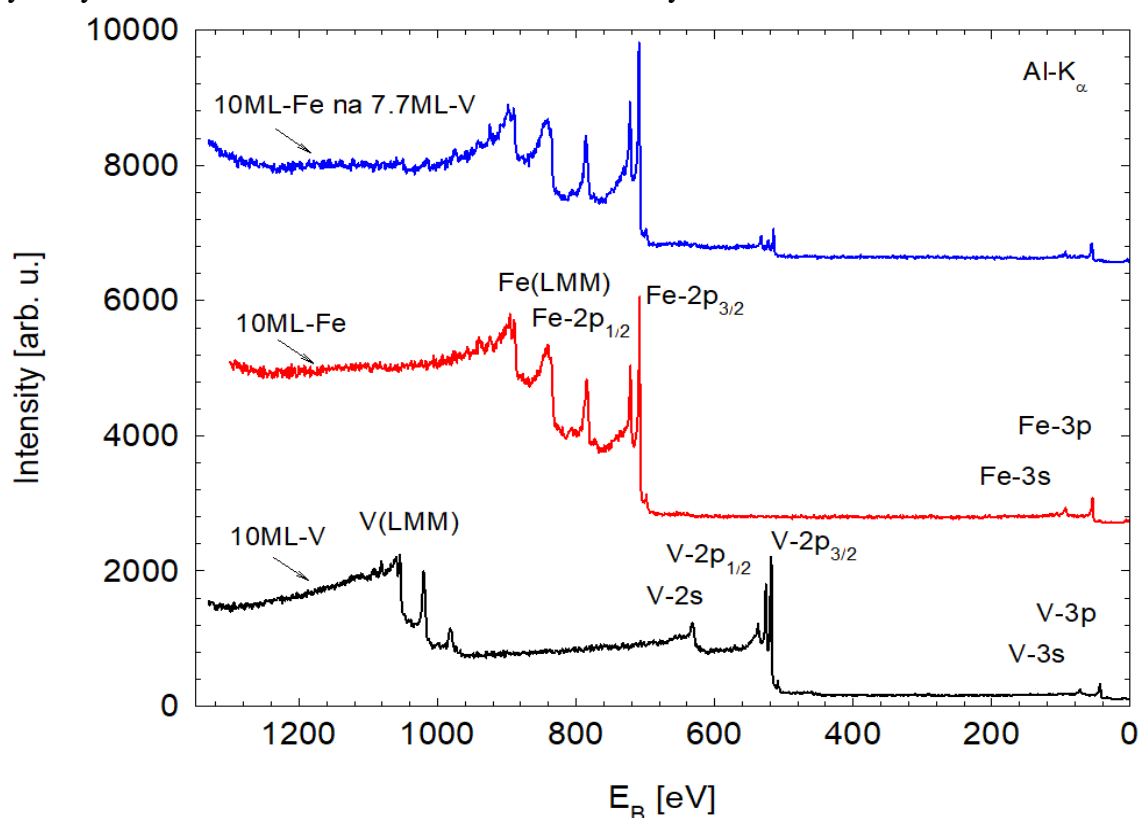
Rys. 4.7 Wyso— (a) i niskokątowe (b) dyfraktogramy ($\text{Cu-K}\alpha$) dla warstw wielokrotnych (1,9 nm (8 ML) - Nb/2nm (10 ML) - Fe) $\times 10$ [Marc18].

Szybki zanik pików Kissiga dla krzywej „off-specular” świadczy o małym rozchwianiu osi krystalograficznych poszczególnych subwarstw. Ze względu na bardzo podobną grubość subwarstw Nb i Fe, obserwujemy wygaszenie parzystego pików satelitarnego w niskokątowym dyfraktogramie, satelity S^2 leżącego pomiędzy satelitami S^1 i S^3 (rys. 4.7 b).

Różnica stałych sieci wanadu i żelaza wynosi ok. 5,6 % [Coeh95]. Natomiast warstwy wielokrotne Nb/Fe charakteryzują się dużym niedopasowaniem stałych sieci niobu i żelaza, wynoszącym około 13 % [Matt92]. Dlatego, podobnie jak w pracy [Matt92], grubość subwarstw Fe wynosiła około 2 nm (10 ML). Dla grubości subwarstwy Fe mniejszych niż 2 nm WW Nb/Fe nie wykazywały refleksów satelitarnych w wysokokątowym dyfraktogramie rentgenowskim.

4.4. Badanie XPS w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe

Skład chemiczny nanoszonych warstw został potwierdzony *in-situ*, bezwłocznie po naniesieniu, przenosząc próbki do komory analitycznej wyposażonej w XPS. Możliwość wykonania analizy XPS na dowolnym etapie nanoszenia struktur warstwowych wykorzystano do badania wzrostu warstw wielokrotnych.



Rys. 4.8 Widmo XPS (Al- K_α) dla warstwy 2 nm (10 ML) – Fe (czarna linia) naniesionej na warstwę buforową 1,6 nm (7,7 ML) – V oraz dla warstw 2 nm (10 ML) – Fe (110) (niebieska linia) i 2,1 nm (10 ML) – V (110) (czerwona linia). Pomiar wykonano *in-situ* w warunkach UHV.

Widma *XPS* cienkich warstw wanadu, żelaza oraz warstw podwójnych żelaza na wanadzie przedstawiono na rysunku 4.8. Brak widocznych pików od potencjalnych zanieczyszczeń, np. tlenu. (O–1s) lub węgla (C–1s), potwierdza dużą czystość nanoszonych warstw. Można natomiast zauważyć intensywne piki od żelaza 2p_{3/2} (ok. 707 eV) oraz 2p_{1/2} (ok. 720 eV), a także od wanadu 2p_{3/2} (ok. 512 eV) oraz 2p_{1/2} (ok. 520 eV). W widmach cienkich warstw Fe naniesionych na wanadzie (rys 4.8 linia czarna) obserwowana jest silna redukcja pików pochodzących od warstwy wanadu leżącej pod warstwą żelaza. Ze względu na fakt, że natężenie całkowite pików Fe-2p_{3/2} rośnie a pików V-2p_{3/2} maleje eksponencjalnie w funkcji grubości warstwy żelaza d_{Fe} , można było potwierdzić wzrost planarny warstwy żelaza na wanadzie [Marc15]. Nie zaobserwowano tworzenia się tlenków ani innych zanieczyszczeń podczas przenoszenia próbki przez komory *UHV* oraz w czasie wykonywania pomiaru *XPS* (około 20 min).

Badania wzrostu warstw Fe na V przeprowadzono *in-situ*, korzystając z analizy *XPS* sukcesywnie nanoszonych warstw. Najpierw naniesiono warstwę V o grubości $d_V = 1,6$ nm (7,7 ML), którą pokryto ultracienką warstwą Fe o grubości $d_{Fe} = 0,2$ nm (1 ML). Następnie próbkę przeniesiono do komory analitycznej, gdzie niezwłocznie wykonano pomiar widma *XPS* pików Fe-2p i V-2p. Więcej szczegółów dotyczących pomiarów *XPS* można znaleźć w podrozdziale 3.1. Po wykonaniu pomiaru *XPS* kontynuowano nanoszenie żelaza w komorze preparacyjnej do grubości $d_{Fe} = 0,5$ nm. Niezwłocznie po naniesieniu kolejnej warstwy wykonano w komorze analitycznej pomiar *XPS* pików 2p dla Fe i V. Sukcesywnie nanoszenie Fe i pomiar *XPS* kontynuowano do czasu osiągnięcia maksimum natężenia całkowitego pików Fe-2p z równoczesnym zanikiem sygnału od pików V-2p.

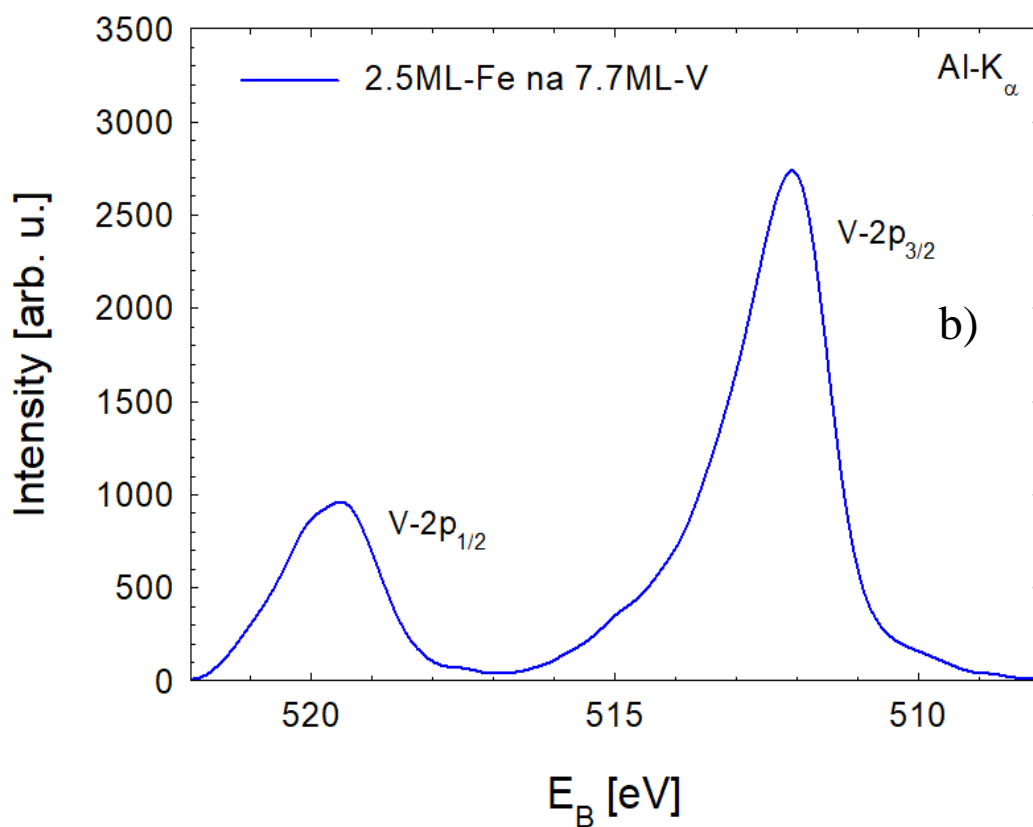
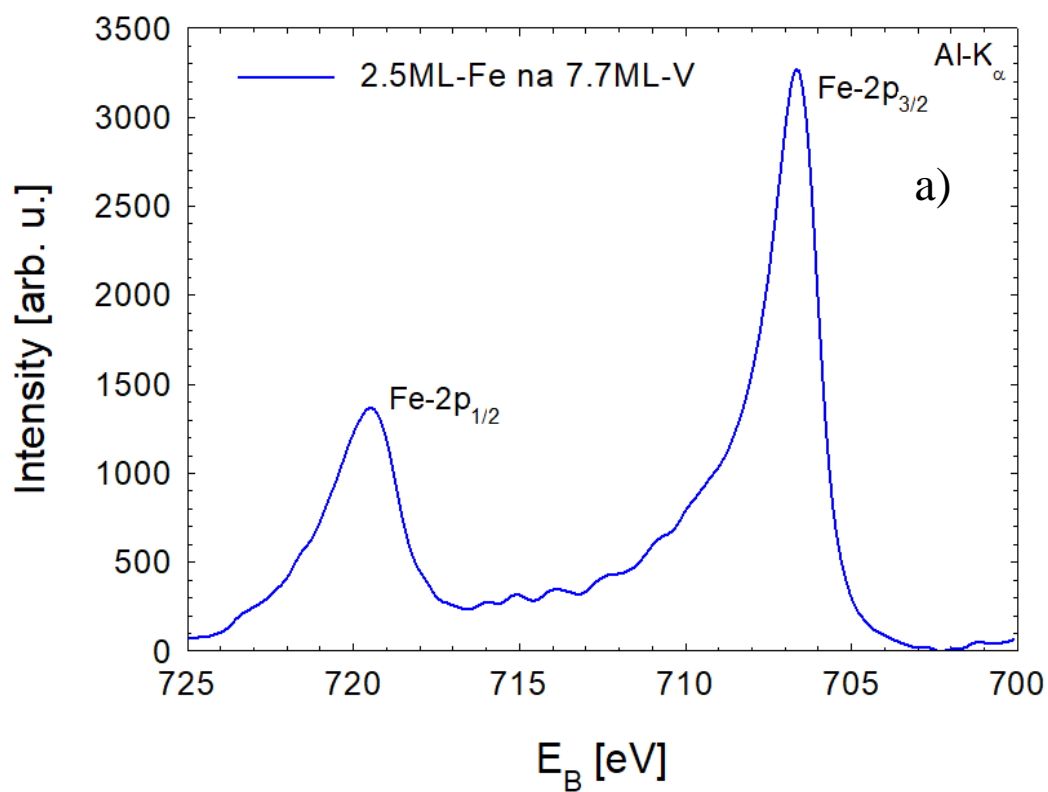
Widma *XPS* w wybranych zakresach pomiarowych dla pików 2p, zmierzone dla warstwy 0,5nm – Fe naniesionej na warstwę 1,6 nm – V przedstawione są na rysunku 4.9. Zgodnie z opisem teoretycznym sygnału *XPS* [Brig77], natężenie całkowite pochodzące z górnej (I_{Fe}) i dolnej (I_V) subwarstwy dla układów wykazujących wzrost planarny, wynosi:

$$I_{Fe} = I_{Fe}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{d_{Fe}}{L}} \right) \quad 4.1.$$

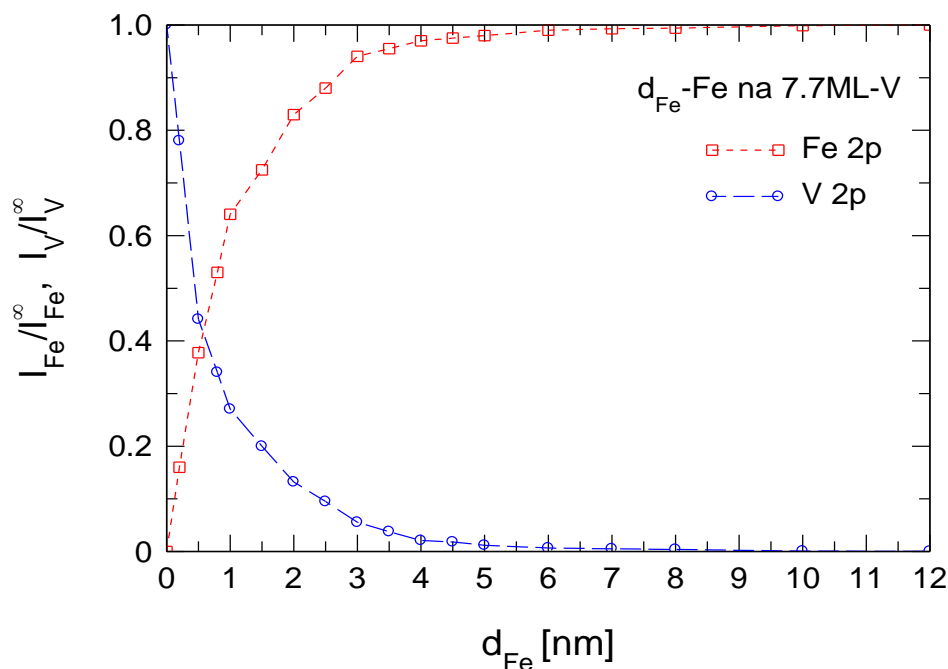
$$I_V = I_V^{\infty} e^{-\frac{d_{Fe}}{L}} \quad 4.2.$$

gdzie:

- d_{Fe} – grubość górnej subwarstwy (Fe, nominalna),
- I_{Fe} – natężenie całkowite pochodzące z górnej subwarstwy (Fe),
- I_V – natężenie całkowite pochodzące z dolnej subwarstwy (V),
- I_{Fe}^{∞} – natężenie całkowite pochodzące z górnej subwarstwy (Fe) o nieskończonej grubości (w nasyceniu),
- I_V^{∞} – natężenie całkowite pochodzące z dolnej subwarstwy (V) o nieskończonej grubości (w nasyceniu),
- L – głębokość ucieczki wzbudzonych elektronów ($L=1,15$ nm dla Fe-2p_{3/2} [Brig77]).



Rys. 4.9 Widmo XPS (Al-K_{α}) pików Fe-2p (a) oraz V-2p (b) dla świeżo naniesionych warstw 0,5 nm (2,5 ML) - Fe na 1,6 nm (7,7 ML) - V.



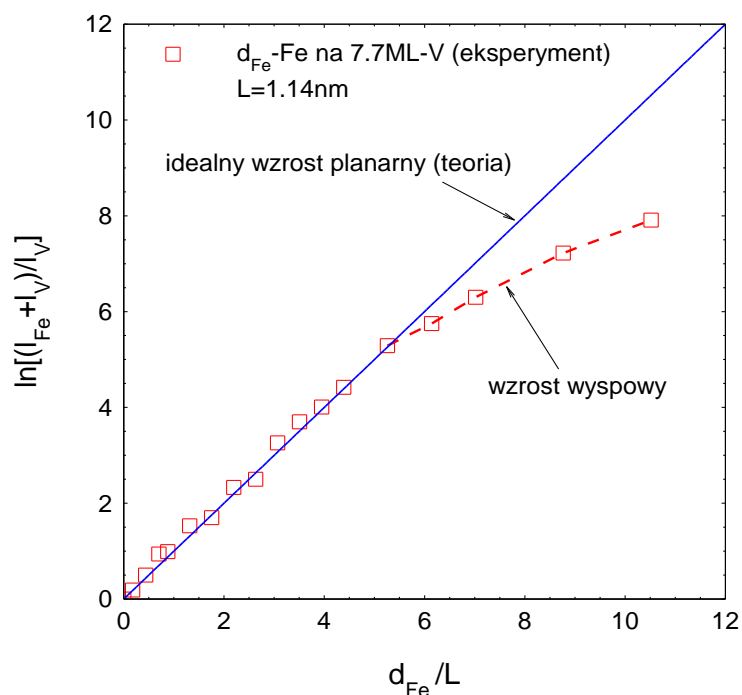
Rys. 4.10 Względna zmiana natężenia całkowego pików XPS $2p_{3/2}$ pochodzących od warstwy górnej (Fe) i dolnej (V) w funkcji grubości warstwy nanoszonego żelaza d_{Fe} .

Głębokość ucieczki [Brigg] L proporcjonalna jest do $\sqrt{E_K}$ (E_K – energia kinetyczna badanej linii). Jest to taka grubość pokrycia badanego materiału, dla której natężenie całkowite pików maleje e razy. Dla pików Fe – $2p_{3/2}$ wartość L wynosi około 1,15 nm. Oznacza to, że natężenie całkowite pików Fe – $2p_{3/2}$ emitowane z powierzchniowej monowarstwy Fe zmaleje około 2,72 razy po przykryciu jej warstwą żelaza o grubości 1,15 nm. Głębokość informacji, z której uzyskujemy sygnał w badaniach XPS przyjmuje się jako $d_I = 3L$ [Brigg].

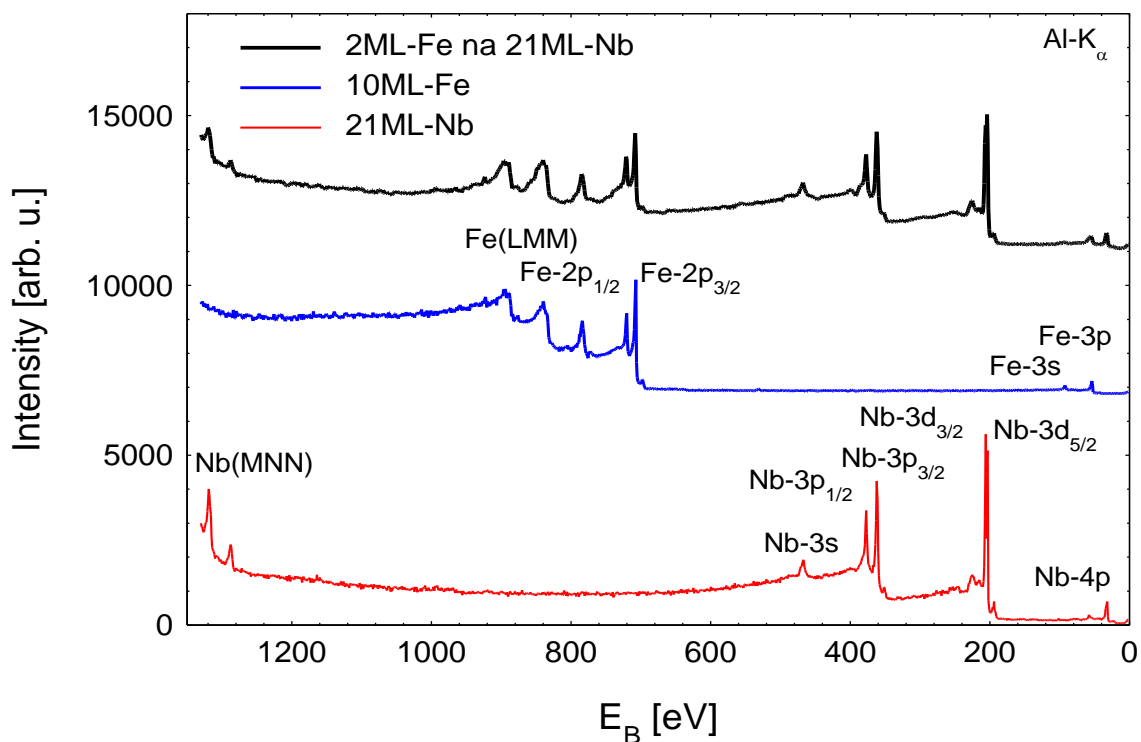
Dla idealnego wzrostu planarnego warstw podwójnych charakteryzujących się małą interdyfuzją (ostrym interfejsem) równania 4.1 i 4.2 można przekształcić do postaci przedstawionej poniżej [Brig77]:

$$\ln\left(\frac{I_{Fe} + I_V}{I_V}\right) = \frac{d_{Fe}}{L} \quad 4.3.$$

Względne zmiany całkowitej intensywności wybranych linii widm XPS pochodzących od warstwy górnej (obserwowany jest wzrost natężenia) i dolnej (spadek natężenia) w funkcji grubości warstwy przykrywającej (górnej) dla układu dwuwarstwowego Fe/V przedstawiono na rysunku 4.10. Jeżeli zmiany natężeń całkowitych zachodzą w sposób eksponencjalny, wskazuje to na wzrost planarny subwarstw Fe i V. Natomiast, gdy zmiana natężeń całkowitych nie jest eksponencjalna, wówczas zachodzi wzrost wyspowy. Zaobserwowano raczej eksponencjalny wzrost intensywności pików $2p_{3/2}$ dla Fe, przy eksponencjalnym spadku pików $2p_{3/2}$ dla V (patrz rysunek 4.10). Nasycenie intensywności obydwu pików zachodzi dla grubości Fe równej około 10 nm.



Rys. 4.11 $\ln ((I_{Fe}+I_V)/ I_V)$ w funkcji zredukowanej grubości d_{Fe}/L . Czerwone kwadraty reprezentują dane eksperymentalne. Niebieska linia ciągła oznacza teoretyczny wzrost planarny (bez interdyfuzji na interfejsie) [Brig77]. Czerwona linia przerywana reprezentuje wzrost wyspowy.

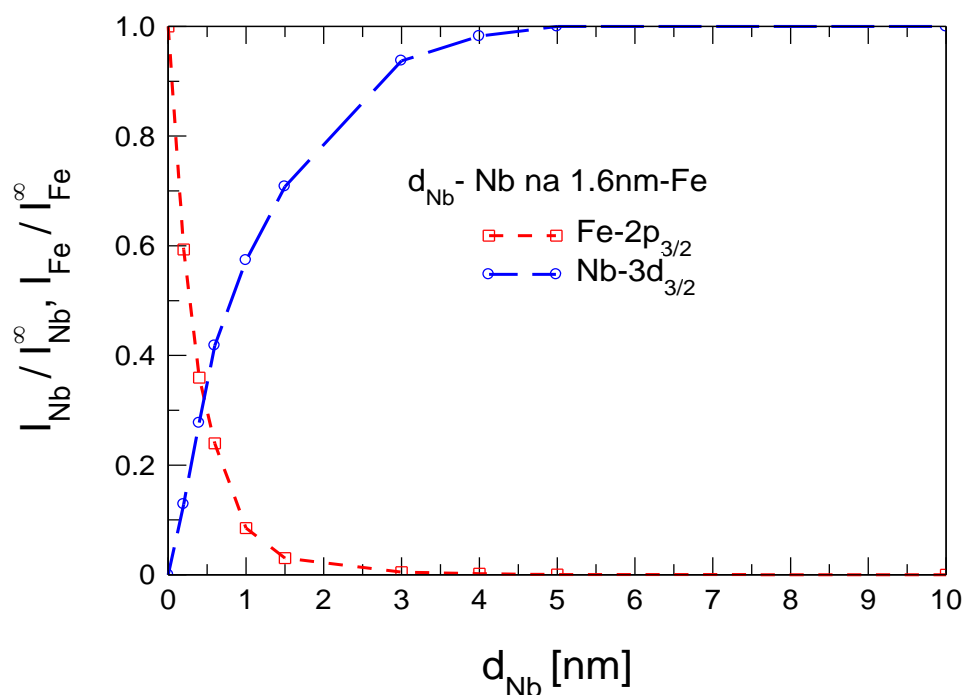


Rys. 4.12 Widmo XPS dwuwarstwy 0,4 nm (2 ML)– Fe naniesionej na warstwę 5 nm (21 ML) Nb (kolor czarny) oraz czystych warstw 5 nm (21 ML) – Nb (kolor czerwony) oraz 2 nm (10 ML) – Fe (kolor niebieski). Warstwy zostały zmierzone *in-situ*, niezwłocznie po naniesieniu.

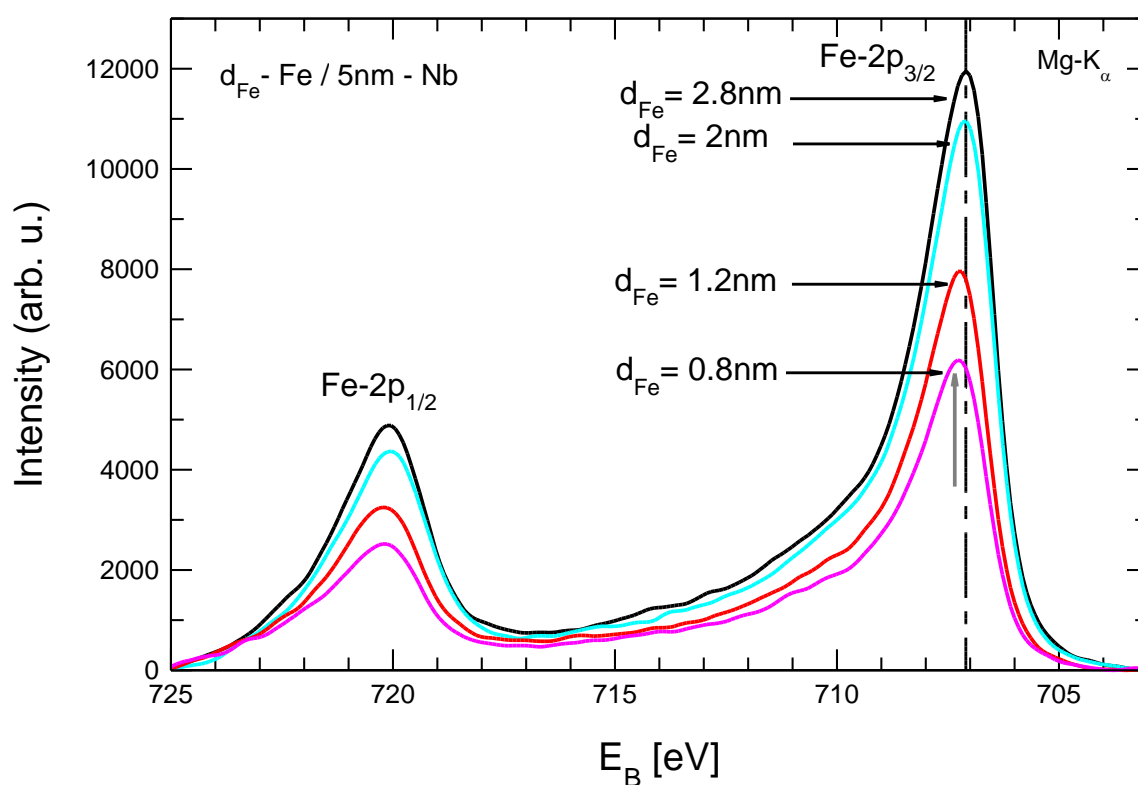
Na rysunku 4.11 przedstawiono zależność $\ln((I_{Fe}+I_V)/I_V)$ w funkcji zredukowanej grubości żelaza d_{Fe}/L . Do obliczania stosunku d_{Fe}/L przyjęto wartości głębokości ucieczki: $L_{Fe-2p} = 1,15$ nm i $L_{V-2p} = 1,3$ nm [Brig77]. Zgodnie z modelem teoretycznym Briggsa [Brig77] niebieska linia ciągła reprezentuje idealny wzrost planarny (bez interdyfuzji na interfejsie). Wyniki eksperymentalne, przedstawione za pomocą czerwonych kwadratów, leżą na linii niebieskiej do grubości subwarstwy Fe około 6 nm. Dla grubości $d_{Fe} > 6$ nm punkty eksperymentalne leżą poniżej niebieskiej linii wzrostu planarnego. Powyżej grubości subwarstwy Fe większej niż 6 nm dane eksperymentalne wskazują na wzrost wyspowy reprezentowany na rysunku 4.11 przez czerwoną linię przerywaną. Reasumując, subwarstwa żelaza na wanadzie rośnie planarnie do grubości około 6 nm. Grubsze warstwy Fe rosną w modzie wyspowym.

W przypadku WW V/Fe grubość warstwy buforowej V zapewniającej wzrost planarny [Marc15] około 1,6 nm. Widmo XPS 0,4 nm (2 ML) – Fe/5 nm (21 ML) – Nb w szerokim zakresie energii wiązania pokazano na rysunku 4.12 (kolor czarny). Dodatkowo, na rys. 4.12 przedstawiono widmo XPS czystej warstwy Fe o grubości 2 nm (kolor niebieski) i warstwy Nb o grubości 5 nm (kolor czerwony). W widmach znajdują się głównie linie emisyjne XPS oraz powstające w wyniku procesu dwu-fotonowego linie Auger'a (MNN od Nb oraz LMM od Fe). Porównanie wyników uzyskanych dla czystych warstw Fe i Nb oraz dla dwuwarstwy Fe/Nb z bazą danych, świadczy o wysokiej czystości otrzymanych warstw. Oprócz linii pochodzących od pierwiastków wchodzących w skład badanych próbek nie zostały zaobserwowane piki pochodzące od potencjalnych zanieczyszczeń lub innych adsorbatów. W szczególności, nie zaobserwowano pików o energii około 285 eV i 531 eV, odpowiednio dla węgla C-1s i tlenu O-1s.

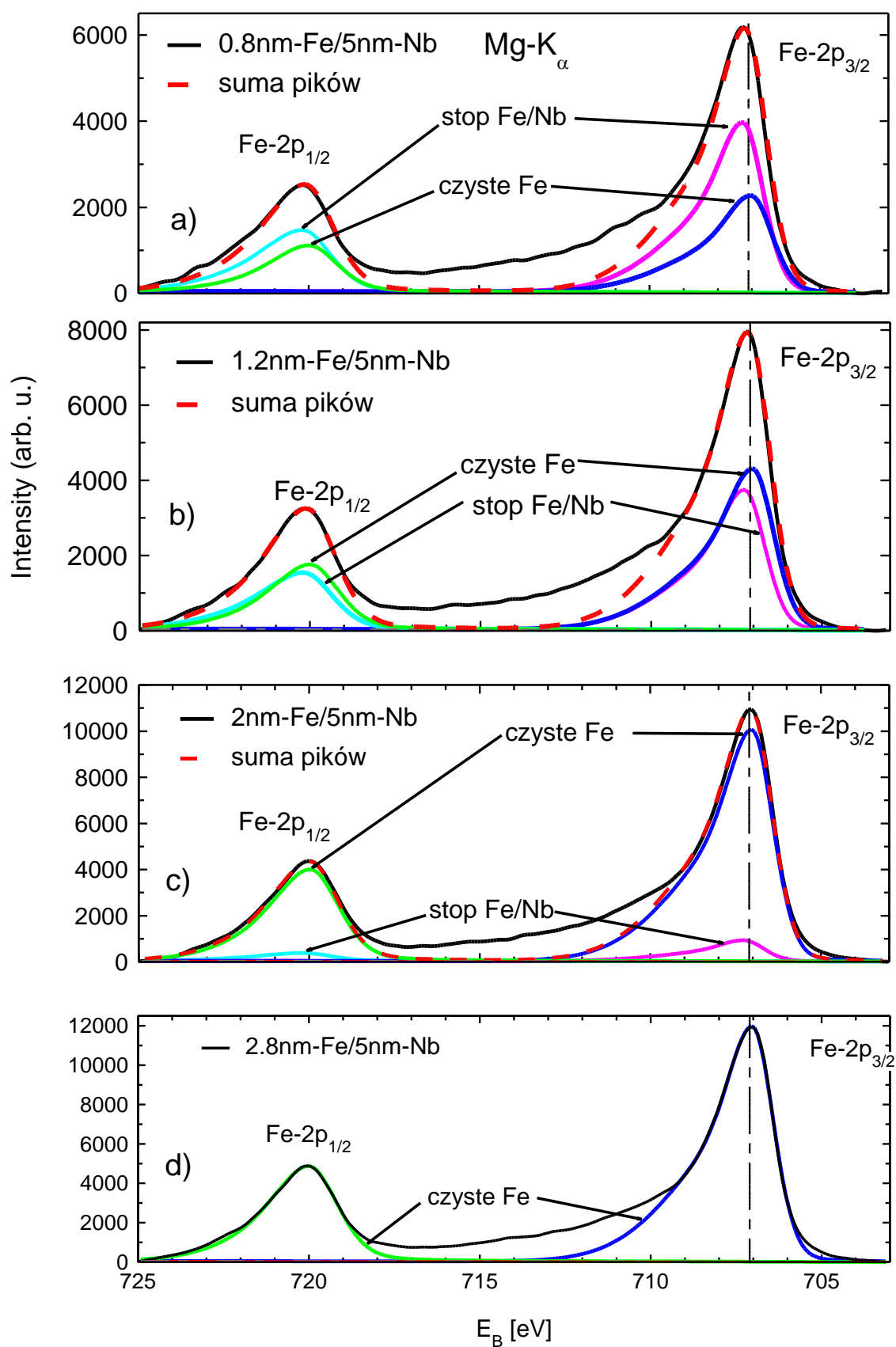
Możliwość wykonania *in-situ* analizy XPS, bezpośrednio po naniesieniu warstwy, wykorzystano również do badania wzrostu warstwy Nb na warstwie Fe. Świeżo naniesiona warstwa Nb została przetransferowana z komory preparacyjnej do komory analitycznej, gdzie w próżni 8×10^{-11} mbar przeprowadzono badanie XPS. Badane były linie charakterystyczne dla Nb, czyli piki $3d_{5/2}$ (ok. 202,5 eV) i $3d_{3/2}$ (ok. 205,5 eV), oraz dla Fe piki $2p_{3/2}$ (ok. 707 eV) oraz $2p_{1/2}$ (ok. 720 eV). W celu określenia modelu wzrostu zbadano natężenie całkowite pochodzące od warstwy górnej Nb oraz dolnej Fe. Intensywność pików od górnej warstwy Nb rośnie wraz ze wzrostem jej grubości. W tym samym momencie, natężenie całkowite pochodzące od warstwy dolnej Fe (przykrytej przez Nb) powinno maleć. Jeżeli te zmiany zachodzą w sposób eksponencjalny, wskazuje to na wzrost planarny. W przypadku, gdy zmiana natężeń całkowitych nie jest eksponencjalna, sugeruje to występowanie wzrostu wyspowego, ponieważ w przypadku występowania wysp sygnał pochodzący od warstwy dolnej Fe byłby taki sam (lub zmniejszał by się nieznacznie) w funkcji grubości górnej warstwy Nb. Względna zmiana całkowitej intensywności pików $3d_{5/2}$ dla Nb oraz $2p_{3/2}$ dla Fe w funkcji grubości warstwy nanoszonego żelaza przedstawiona jest na rys. 4.13. Możemy zaobserwować eksponencjalny spadek intensywności piku $2p_{3/2}$ dla Fe przy eksponencjalnym wzroście piku $3d_{5/2}$ dla Nb, co potwierdza nam wzrost planarny warstw Nb na Fe.



Rys. 4.13 Względna zmiana całkowitej intensywności wybranych linii widm XPS pochodzących od warstwy górnej (Nb) i dolnej (Fe) w funkcji grubości warstwy nanoszonego niobu.



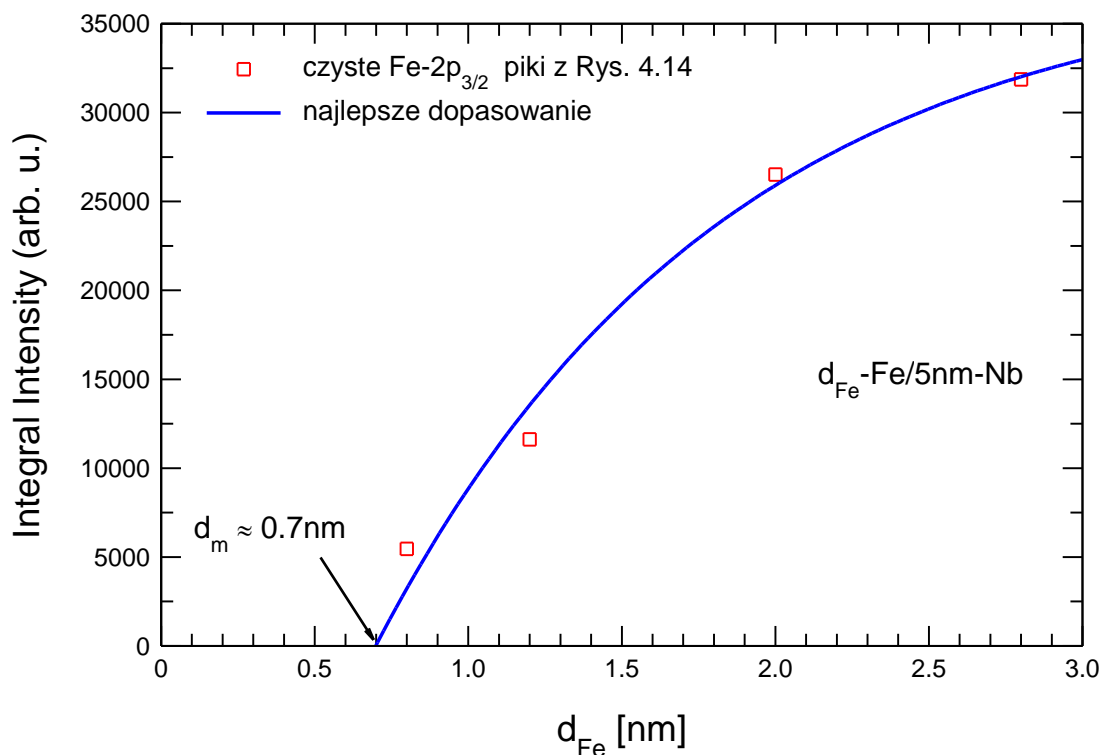
Rys. 4.14 Widma XPS Fe-2p zmierzone in-situ niezwłocznie po naniesieniu dwuwarstw Fe/Nb o różnych grubościach górnej warstwy Fe. Grubość warstwy Nb była stała i wynosiła 5 nm. Wertykalna linia przerywana oznacza położenie pików Fe-2p_{3/2} zmierzonego dla warstwy żelaza o grubości 20 nm.



Rys. 4.15 Dekonwolucja pików $Fe-2p$ na sygnały XPS pochodzące od ultracienkiej warstwy mieszanej (stopowej) Fe-Nb i czystego żelaza. Sumy rozłożonych pików zaznaczone są czerwonymi liniami przerywanymi.

Układy warstwowe Nb/Fe były otrzymane w temperaturze pokojowej, dlatego interdyfuzja w obszarze interfejsów Fe-Nb i Nb-Fe powinna być ograniczona. Z drugiej strony, ograniczenie efektu stopowego na interfejsach jest szczególnie istotne w przypadku sprzężonych magnetycznie układów warstwowych. Tworzenie magnetycznych mostków w obszarze warstwy niemagnetycznej prowadzi do zaniku antyferromagnetycznego sprzężenia. W celu oszacowania grubości warstwy mieszanej wykonano szczegółowe pomiary XPS pików Fe-2p dla dwuwarstw Fe/Nb o różnej grubości żelaza. Na rys. 4.14 pokazano piki Fe-2p zmierzone *in-situ* dla dwuwarstw Fe/Nb o grubościach górnych warstw Fe od 0,8 nm do 2,8 nm. Grubość dolnej warstwy niobu była stała i wynosiła 5 nm. Położenie pików Fe-2p_{3/2} dla $d_{\text{Fe}} = 0,8$ i 1,2 nm jest przesunięte względem położenia zmierzonego dla warstwy 20 nm – Fe (wertykalna linia przerywana). Przesunięcie to jest głównie spowodowane interdyfuzją na interfejsie Fe – Nb podczas procesu nanoszenia. Grubość warstwy mieszanej jest ograniczona, dlatego dla większej grubości Fe ($d_{\text{Fe}} \geq 2$ nm) przesunięcie pików Fe-2p_{3/2} zanika.

Na rys. 4.15 pokazano dekonwolucję pików Fe-2p na sygnały XPS pochodzące od ultracienkiej warstwy mieszanej (stopowej) Fe-Nb i czystego żelaza. Warstwa czystego Fe zlokalizowana jest w górnej części dwuwarstwy a stopowa (mieszana) o zmiennej koncentracji Fe znajduje się w obszarze interfejsu Fe-Nb. Czysta warstwa Nb zlokalizowana jest poniżej warstwy mieszanej Fe-Nb. Sumy rozłożonych pików zaznaczone są czerwonymi liniami przerywanymi. Zwiększając grubość warstwy Fe do 2,8 nm sygnał od warstwy mieszanej zanikał (rys. 4.15d) ze względu na ograniczoną głębokość informacji metody XPS.



Rys. 4.16 Natężenie całkowite dopasowanego pików Fe-2p_{3/2} od czystego żelaza (rys. 4.14) w funkcji grubości naniesionej warstwy Fe. Wyznaczona grubość czystego Fe tworzącego warstwę mieszaną Fe-Nb wynosiła około $d_m \sim 0,7$ nm.

W przypadku warstw wielokrotnych Fe/Nb wzór 4.1 modyfikowany jest do postaci:

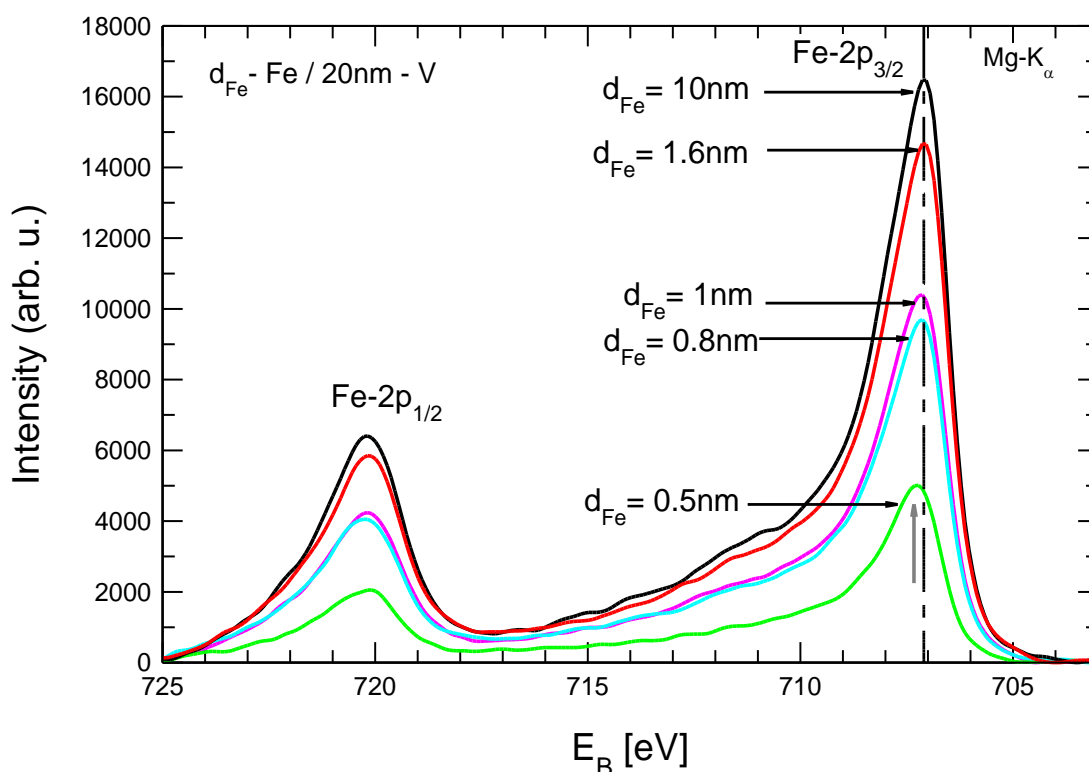
$$I_{Fe} = I_{Fe}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{d_{Fe}-d_m}{L}} \right) \quad 4.4.$$

gdzie:

d_m – grubość czystego żelaza, która wchodzi w skład warstwy mieszanej Fe-Nb.

Na rys. 4.16 pokazano natężenie całkowite dopasowanego pików Fe-2p_{3/2} od czystego żelaza (patrz rys. 4.15) w funkcji grubości naniesionej warstwy Fe. Powyższą zależność dopasowano do równania (4.4). Najlepsze dopasowanie przedstawione linią ciągłą na rys. 4.16 uzyskano dla $I_{Fe}^{\infty} = 38000$ a.u. i $L = 1,15$ nm. Wyznaczona z ekstrapolacji do zera grubość czystego Fe tworzącego warstwę mieszaną Fe-Nb wynosiła około $d_m \sim 0,7$ nm.

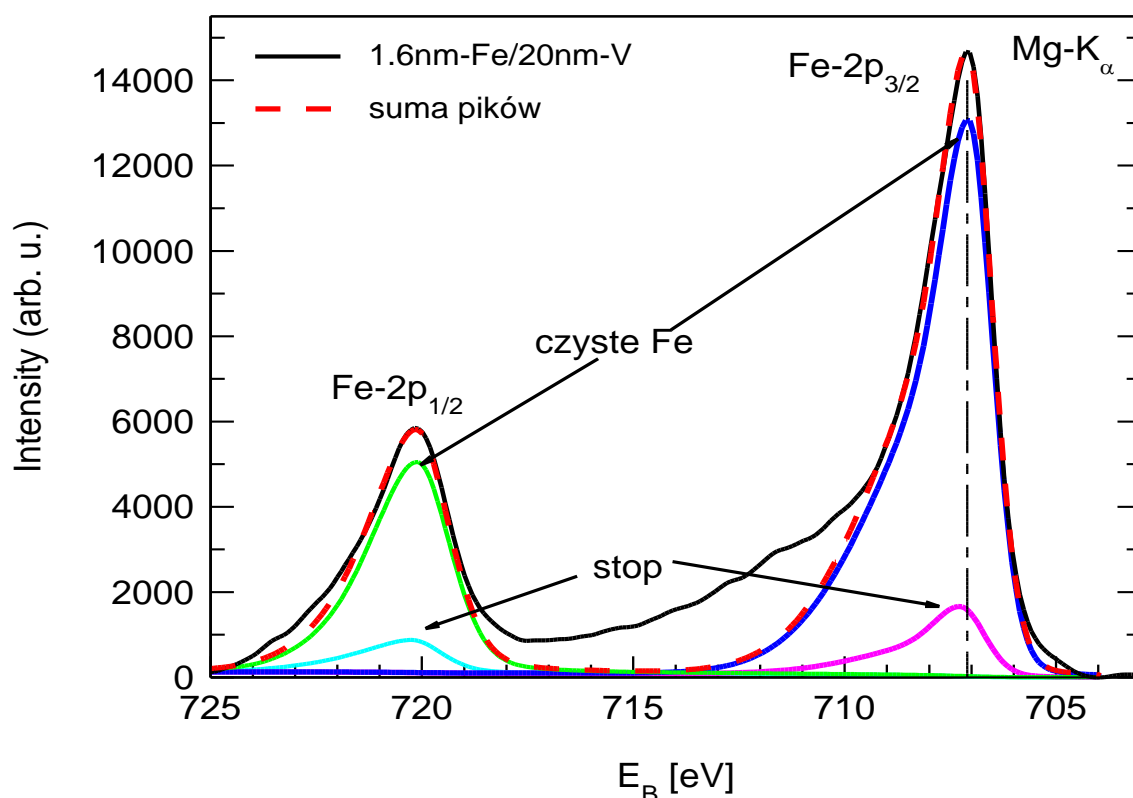
Biorąc pod uwagę fakt, że stała sieci Nb jest trochę większa od stałej sieci Fe (wynosi około 13 % [Matt92]), grubość warstwy mieszanej Fe-Nb można oszacować na około $\sim 1,5$ nm. Badanie interfejsu V/Fe przebiegało w analogiczny sposób. Najpierw naniesiono i zbadano widmo warstwy V o grubości 20 nm. Następnie na tą warstwę były stopniowo nanoszone warstwy Fe oraz badane były piki Fe-2p (ich położenie oraz intensywności). Widma XPS dla różnych grubości warstwy Fe naniesionej na warstwę 20 nm V przedstawiono na rys. 4.17. Przesunięcie pików Fe-2p obserwujemy dla grubości Fe od 0,5 do 1 nm. Dla grubości Fe równej 1,6 nm sygnał pochodzi głównie od atomów Fe niezwiązanych z atomami V (czysta warstwa Fe).



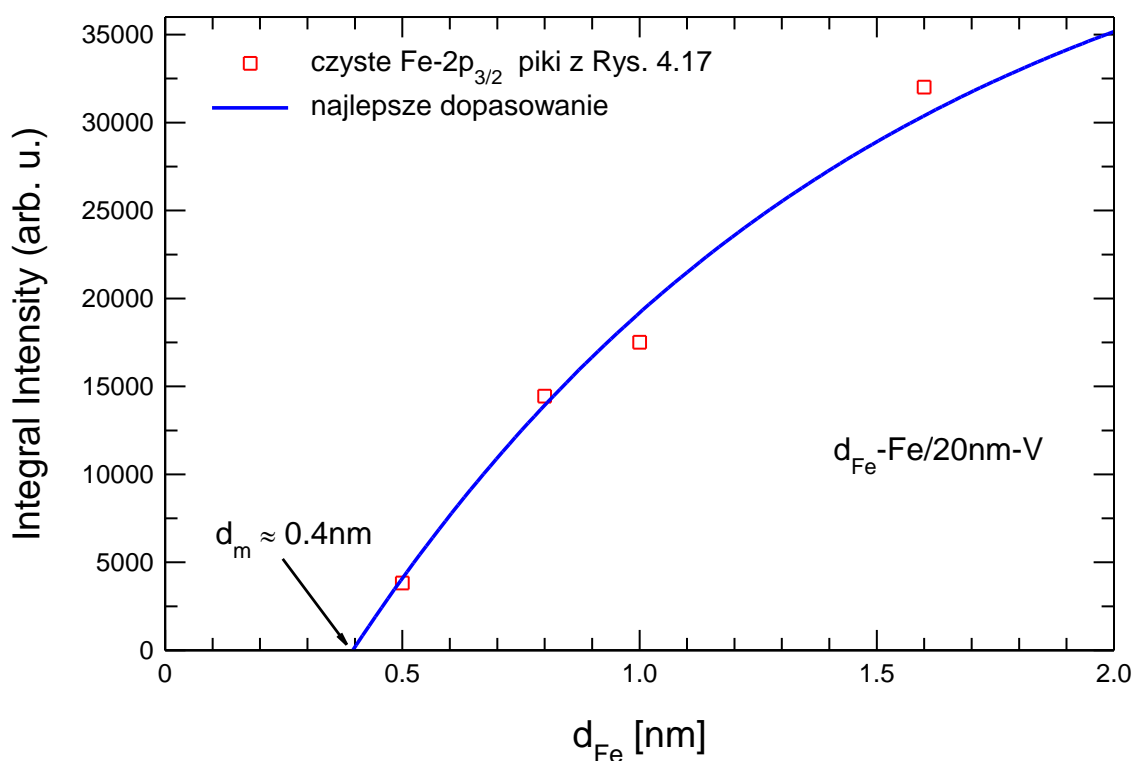
Rys. 4.17 Widma XPS pików Fe-2p dla różnych grubości warstwy Fe naniesionych na warstwę 20 nm V.

Na rys. 4.18 pokazano dekonwolucję pików Fe-2p na sygnały XPS pochodzące od ultracienkiej warstwy mieszanej (stopowej) Fe-V i czystego żelaza. Warstwa czystego Fe zlokalizowana jest w górnej części dwuwarstwy a stopowa (mieszana) o zmiennej koncentracji Fe znajduje się w obszarze interfejsu Fe-V. Czysta warstwa V zlokalizowana jest poniżej warstwy mieszanej Fe-V. Sumy rozłożonych pików zaznaczone są czerwonymi liniami przerywanymi.

Na rys. 4.19 pokazano natężenie całkowite dopasowanego pików Fe-2p_{3/2} od czystego żelaza w funkcji grubości naniesionej warstwy Fe. Powyższą zależność dopasowano do równania (4.4). Najlepsze dopasowanie przedstawione linią ciągłą na rys. 4.19 uzyskano dla $I_{Fe}^{\infty} = 46500$ a.u. i $L = 1,15$ nm. Wyznaczona z ekstrapolacji do zera grubość czystego żelaza tworzącego warstwę mieszaną Fe-V wynosiła około $d_m \sim 0,4$ nm. Biorąc pod uwagę fakt, że stała sieci V jest bardzo podobna do stałej sieci Fe [Coeh95], grubość warstwy mieszanej Fe-V można oszacować na około $\sim 0,8$ nm ($2 \times 0,4$ nm). Grubość warstwy mieszanej na interfejsie Fe/V jest znacznie mniejsza w porównaniu z grubością warstwy mieszanej wyznaczonej na interfejsie Fe/Nb (około $\sim 1,5$ nm).



Rys. 4.18 Przykładowa dekonwolucja pików Fe-2p dla warstwy 1,6 nm Fe/20 nm V pochodzące od ultracienkiej warstwy mieszanej (stopowej) Fe-V i czystego żelaza. Sumy rozłożonych pików zaznaczone są czerwonymi liniami przerywanymi.

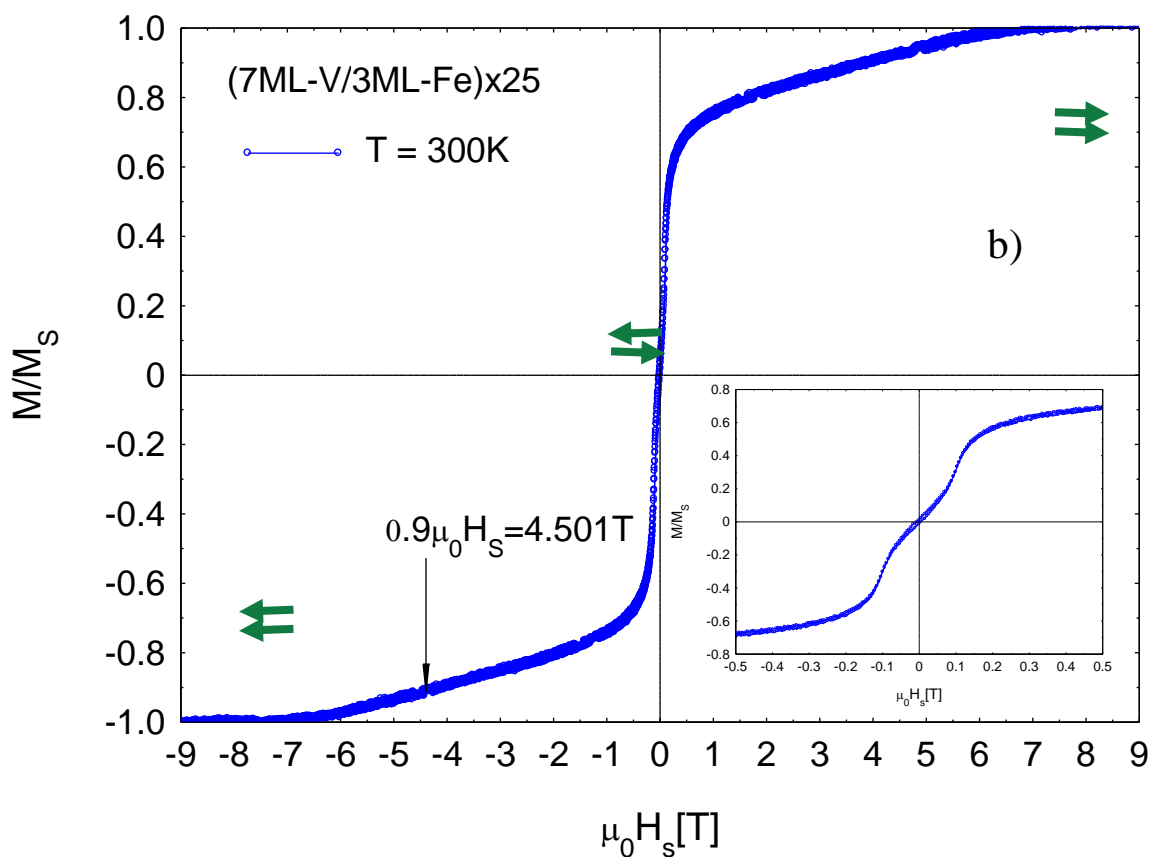
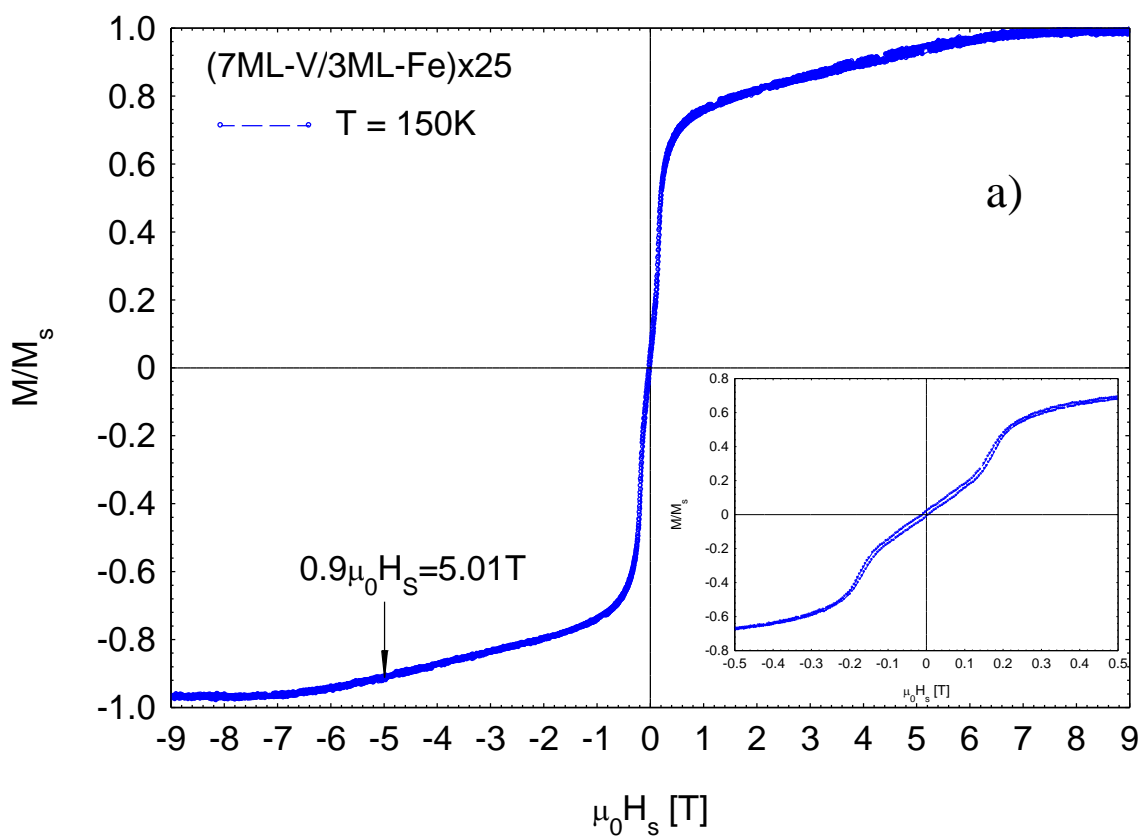


Rys. 4.19 Natężenie całkowite dopasowanego piku Fe-2p_{3/2} od czystego żelaza w funkcji grubości naniesionej warstwy Fe. Wyznaczona grubość czystego Fe tworzącego warstwę mieszaną Fe-Nb wynosiła około $d_m \sim 0,4$ nm.

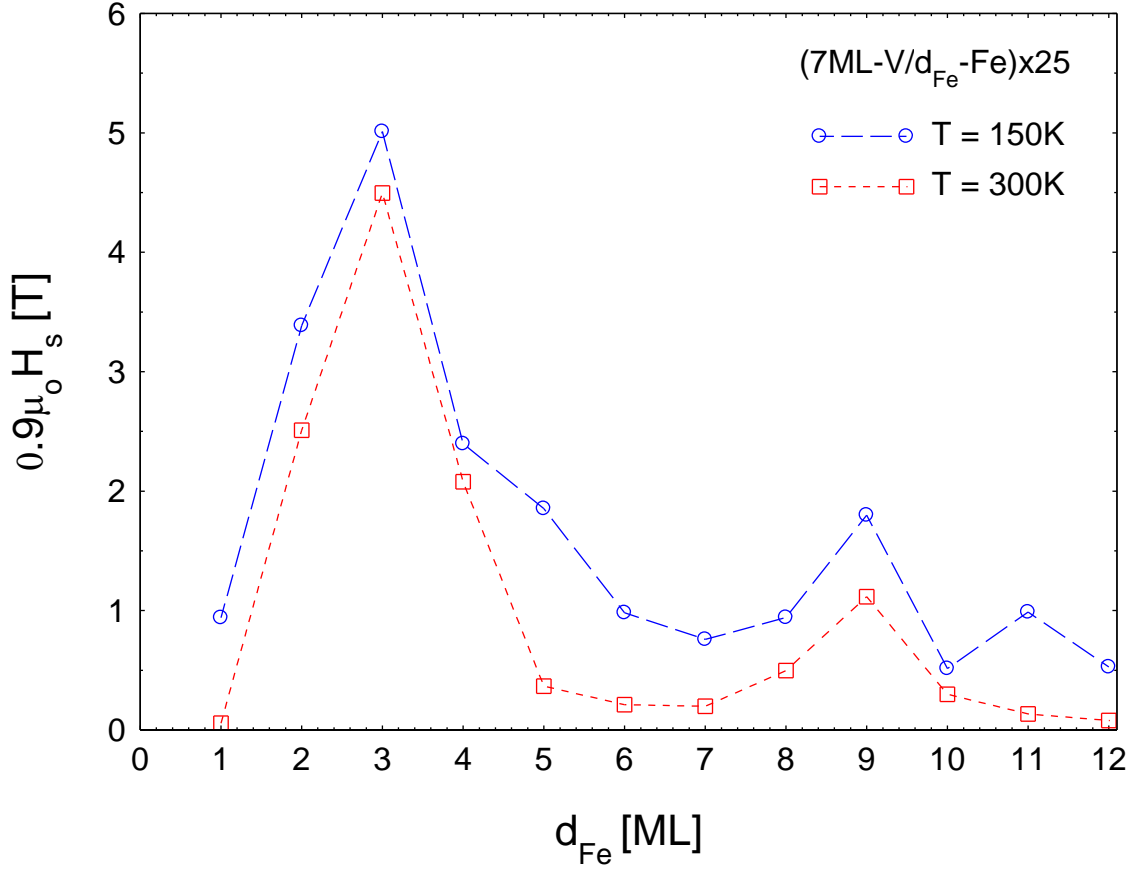
4.5. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych V/Fe

4.5.1. Oscylacyjne sprzężenie wymienne poprzez przekładkę wanadu w warstwach wielokrotnych V/Fe

W celu sprawdzenia wpływu grubości Fe na międzywarstwowe sprzężenie wymienne w WW V/Fe wykonano serię próbek ze stałą grubością V i zmienną grubością Fe. Podczas nanoszenia WW źródła magnetronowe były ustawione pod kątem 60° do płaszczyzny podłoża, stąd też WW V/Fe wykazywały słabą anizotropię jednoosiową. Pole anizotropii jednoosiowej było znacznie mniejsze niż pole nasycające, związane z niekolearnym ustawieniem wektora namagnesowania w sąsiednich subwarstwach Fe. Magnetyczną charakterystykę warstw wielokrotnych wykonano przy pomocy magnetometru wibracyjnego. Pętle histerezy badane były w płaszczyźnie warstw w kierunku łatwego magnesowania w polach do 9 T. Na rysunku 4.20 przedstawiono przykładowe pętle histerezy w polu 9 T w temperaturze 150 K i 300 K dla warstwy wielokrotnej (1,45 nm (7 ML) - V/ 0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25. Jak widać w temperaturze 300 K remanencja wynosi w przybliżeniu zero, co świadczy o sprzężeniu AF subwarstw Fe.



Rys. 4.20 Pętle histerezy w pobliżu lokalnego maksimum sprzężenia AF dla WW (1,45 nm (7 ML) - V/ 0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25 zmierzonej w 150 K (a) i 300 K (b). W prawych dolnych rogach zamieszczono powiększenie pętli histerezy w polu do 0,5 T. Zielone strzałki oznaczają kierunek namagnesowania sąsiednich warstw magnetycznych.



Rys. 4.21 90% pola nasycającego dla WW (1,45 nm (7 ML) - V/ d_{Fe} - Fe) \times 25 w funkcji grubości subwarstwy żelaza (d_{Fe}) w temperaturze 150 K (niebieskie okręgi) i 300 K (czerwone kwadraty). Przerywane linie stanowią wskaźnik dla oka.

Dziewięćdziesiąt procent pola nasycającego dla WW w funkcji grubości Fe dla stałej grubości V ($d_V = 7$ ML) przedstawiona jest na rys. 4.21. Wyraźne maksima pola nasycającego (maksima AF sprzężenia wymiennego) występują dla grubości Fe równej 3 ML i 9 ML w temperaturze 150 K i 300 K. Ponadto lokalne maksimum pola nasycającego występuje w temperaturze 150 K dla $d_V = 11$ ML (2,3 nm). Korzystając z zależności 2.4 b z rozdziału drugiego, przyjmując 90 % pola nasycającego ($0,90\mu_0 H_s$) [Ahlb13] i wyznaczając namagnesowanie (M_{FM}) z pomiarów VSM w danej temperaturze, można określić energię międzywarstwowego sprzężenia wymiennego J na jednostkę powierzchni korzystając ze wzoru:

$$J = -\frac{1}{4} 0,90\mu_0 H_s M_{FM} d_{FM}. \quad 4.4.$$

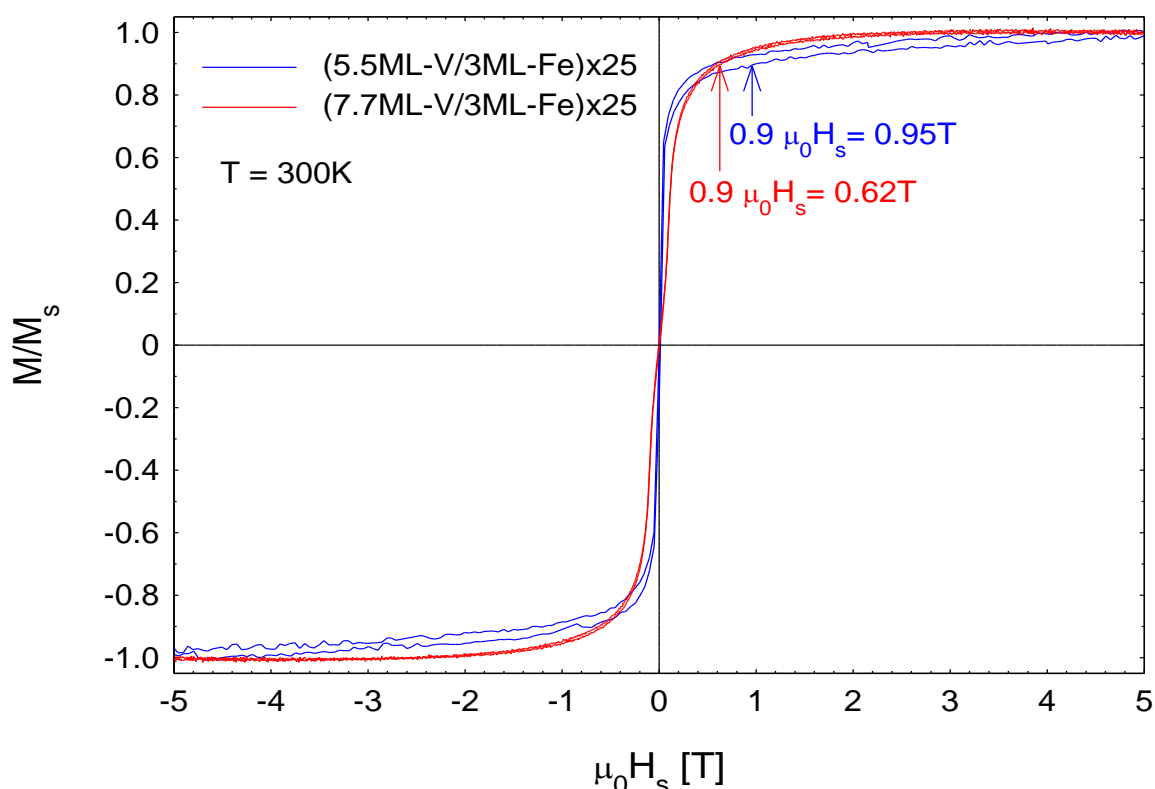
Błąd wyznaczania energii sprzężenia wynosił około $\pm 0,05$ mJ/m². Zależność energii MSW od grubości subwarstwy ferromagnetycznej została przewidziana wcześniej teoretycznie, między innymi przez J. Barnasia [Barn92]. Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 4.21, do badania zależności MSW od grubości subwarstwy V wybrano stałą grubość subwarstwy żelaza równą 0,6 nm (3 ML). Wybór grubości żelaza był oparty na spełnieniu dwóch kryteriów. Po pierwsze, całkowity moment magnetyczny pochodzący

od subwarstw Fe powinien być na tyle duży, aby można było wykonać pomiar histerezy z zadawalającą dokładnością. Po drugie, grubość subwarstwy Fe powinna być możliwie mała, aby pole nasycające było łatwo mierzalne w dostępnych warunkach eksperymentalnych.

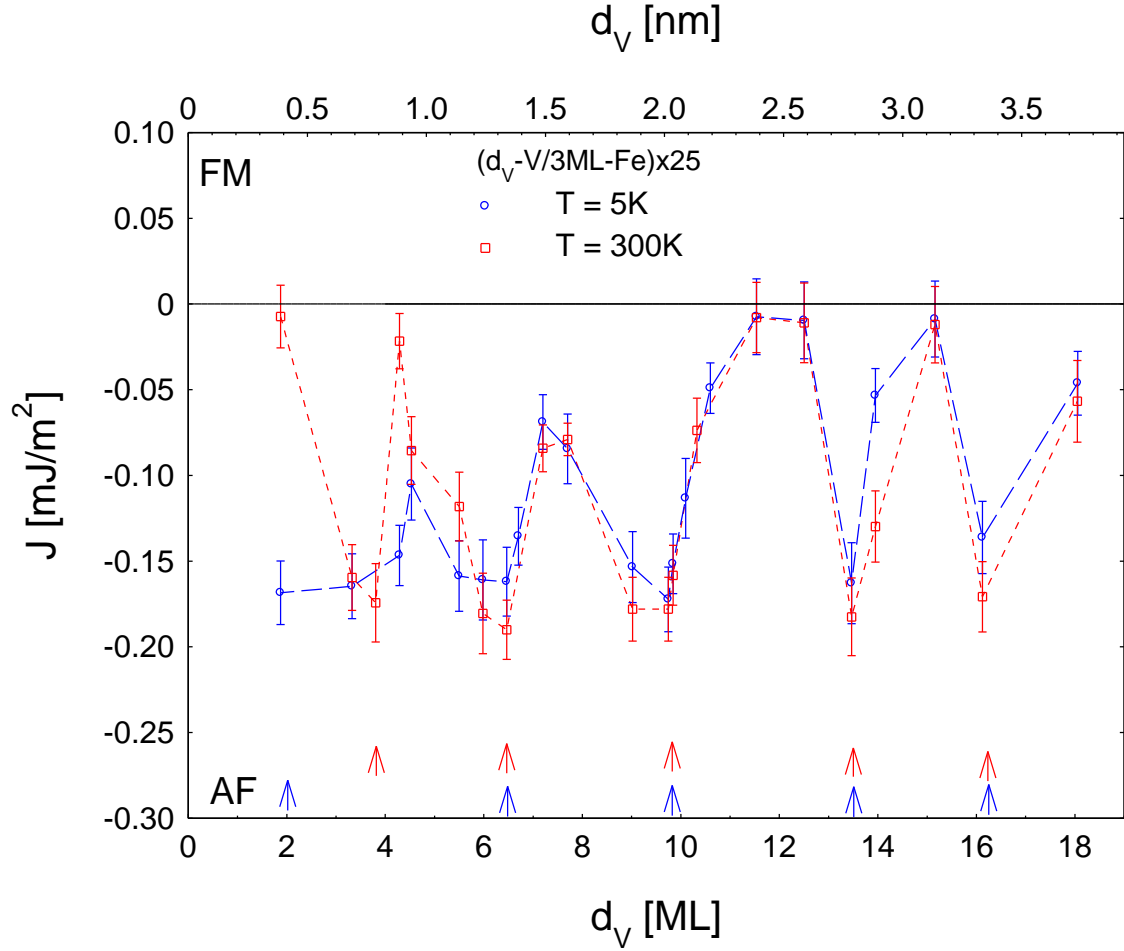
W celu sprawdzenia wpływu grubości przekładki niemagnetycznej (V) na sprzężenie wymienne wykonano drugą serię warstw wielokrotnych ze stałą grubością Fe (3 ML) i zmienną grubością V.

Dla całej drugiej serii warstw wielokrotnych zmierzono pętle histerezy w temperaturze 5 K i 300 K, a następnie z 90% pola nasycającego wyznaczono energię sprzężenia korzystając ze wzoru 4.4. Przykładowe pętle histerezy dla warstw wielokrotnych V/Fe z grubością wanadu 1,15 nm (5,5 ML - V, kolor niebieski) i 1,6 nm (7,7 ML - V, kolor czerwony), zmierzone w temperaturze 300 K, przedstawione są na rysunku 4.22. Remanencja warstw w przybliżeniu równa jest zero, co potwierdza antyferromagnetyczne sprzężenie subwarstw żelaza.

Namagnesowanie $WW d_V - V/3 ML - Fe$ było silnie zredukowane w porównaniu z namagnesowaniem dla litego Fe i wynosiło około 1,3 T w temperaturze 5 K i 0,95 T w temperaturze 300 K. Namagnesowanie było obniżone z powodu indukowania się ujemnego namagnesowania na V, obniżonego momentu na atomach Fe leżących przy interfejsie i efektu stopowego na interfejsie.

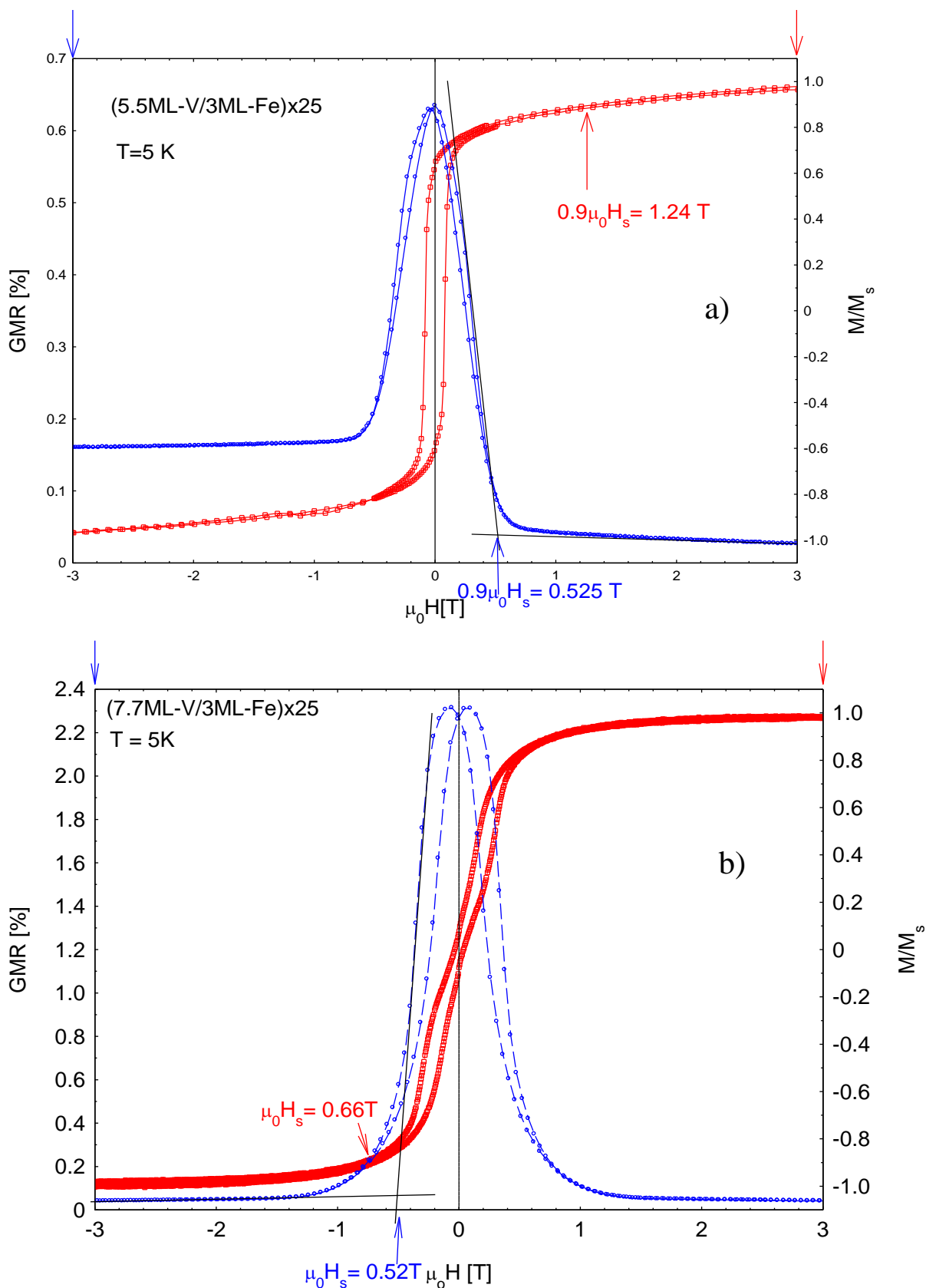


Rys. 4.22 Pętle histerezy w pobliżu lokalnych maksimów sprzężenia AF dla warstw wielokrotnych: (1,15 nm (5,5 ML) - V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25 (linia niebieska) i (1,6 nm (7,7 ML) - V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25 (linia czerwona). Pomiar wykonano w temperaturze 300 K.



Rys. 4.23 Energia sprzężenia w funkcji grubości subwarstwy wanadu (d_V) dla warstwy wielokrotnej $(d_V - V/3 ML - Fe) \times 25$ w temperaturze 5 K (niebieskie okręgi) i 300 K (czerwone kwadraty). Czerwone strzałki oznaczają minima energii sprzężenia wyznaczone w temperaturze 300 K a niebieskie dla 5 K. Wartości $0,90\mu_0 H_s$ zostały wyznaczone z pętli histerezy. Przerywane linie stanowią wskaźnik dla oka. Maksymalny błąd wyznaczania energii sprzężenia wynosił około $\pm 0,05$ mJ/m².

Energię sprzężenia w funkcji grubości subwarstwy wanadu w temperaturze 5 K (niebieskie okręgi) i 300 K (czerwone kwadraty) przedstawiona jest na rysunku 4.23. Można zauważyć cztery wyraźne minima energii potwierdzające lokalne maksima AF sprzężenia dla grubości wanadu około 6 - 7; 9-10; 13-14; 16 – 17 ML. Periode oscylacji AF sprzężenia wynosił około 3 - 4 ML (0,6 - 0,8 nm) wanadu. Dodatkowo, w niskich temperaturach (5 K) pojawia się minimum energii dla około dwóch monowarstw wanadu. W temperaturze 300 K obserwujemy minimum energii dla grubości subwarstwy V około 4 ML. Przesunięcie minimum energii dla ultracienkich subwarstw wanadu można wytłumaczyć tworzeniem się stopu V-Fe na interfejsach i zależnością koncentracji krytycznej od temperatury. Dlatego, w 300 K efektywna grubość przekładki niemagnetycznej będzie większa, a subwarstwy ferromagnetycznej mniejsza. Ponieważ, MSW dla WW V/Fe zależy zarówno od grubości V jak i Fe, minimum energii może być przesunięte w zależności od temperatury pomiaru.

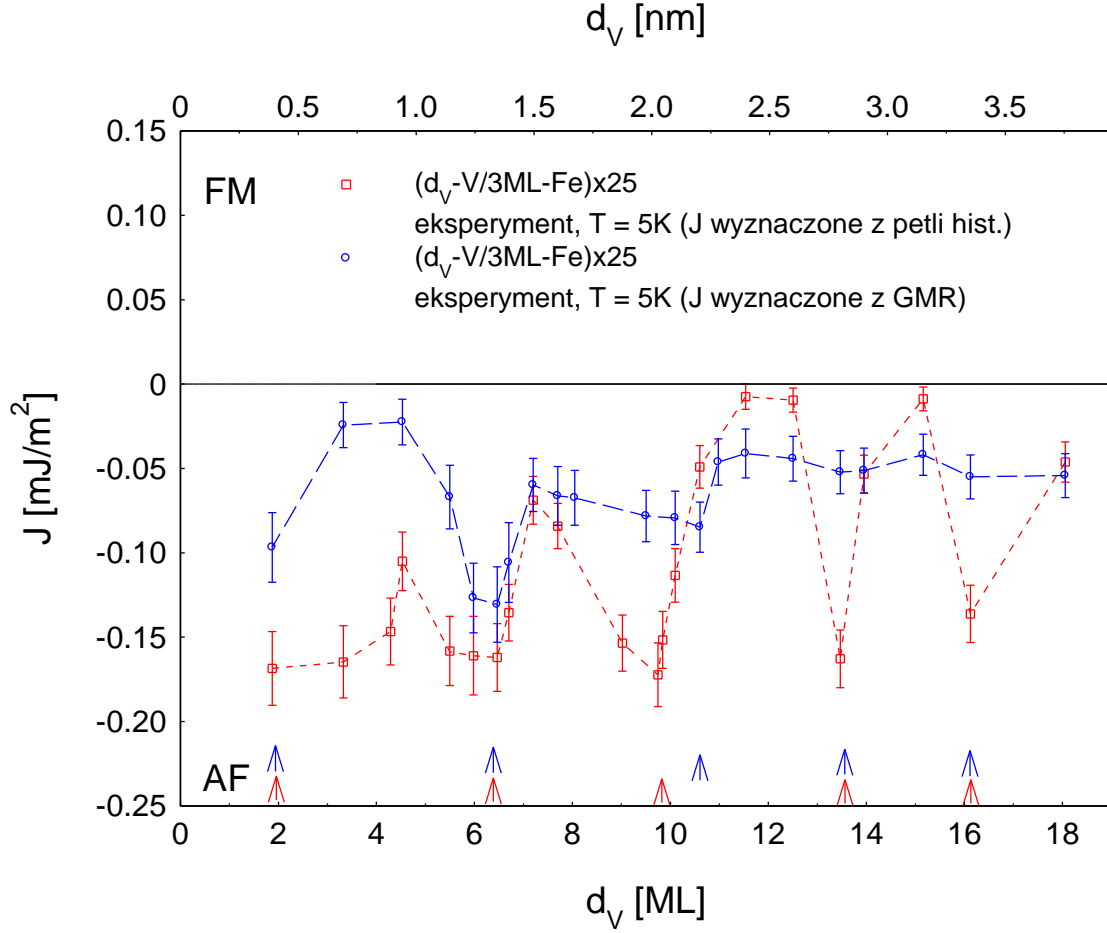


Rys. 4.24 GMR (lewa oś rzędnych) i pętla histerezy (prawa oś rzędnych) dla warstw wielokrotnych: $(5,5 \text{ ML} - \text{V}/3 \text{ ML} - \text{Fe}) \times 25$ (a) i $(7,7 \text{ ML} - \text{V}/3 \text{ ML} - \text{Fe}) \times 25$ (b) zmierzonych w temperaturze 5 K. Warstwy wielokrotne wykazują sprzężenie antyferromagnetyczne.

Dla grubości subwarstwy V $d_V = 1 \text{ ML}$ pole nasycające było w przybliżeniu $H_s \approx 0$, co w przyjętej metodzie wyznaczania energii MSW oznacza bardzo silne sprzężenie ferromagnetyczne. Prawdopodobnie, monowarstwa wanadu na Fe nie jest ciągła, co prowadzi do powstania „mostków ferromagnetycznych” odpowiedzialnych za silne sprzężenie ferromagnetyczne. W przyjętej metodzie wyznaczania J , możliwym jest określenie wyłącznie ujemnej lub zerowej energii MSW. Ponadto, dla grubości subwarstwy V $d_V = 1 \text{ ML}$ nie obserwowano refleksów satelitarnych w wysoko- i niskokątowych widmach XRD, co również potwierdza brak ciągłości monowarstwy i obecność mostków ferromagnetycznych.

Dla układu (d_V - V/3 ML - Fe) \times 25 wykonano pomiar magnetooporu w różnych temperaturach w polu magnetycznym do 9 T, a następnie wyznaczono GMR w oparciu o wzór 2.7 z rozdziału drugiego.

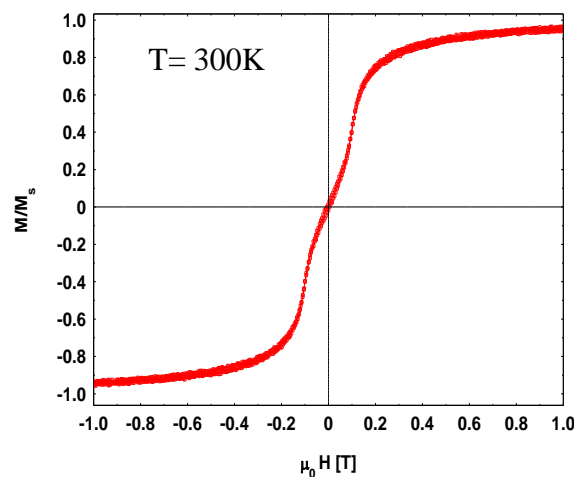
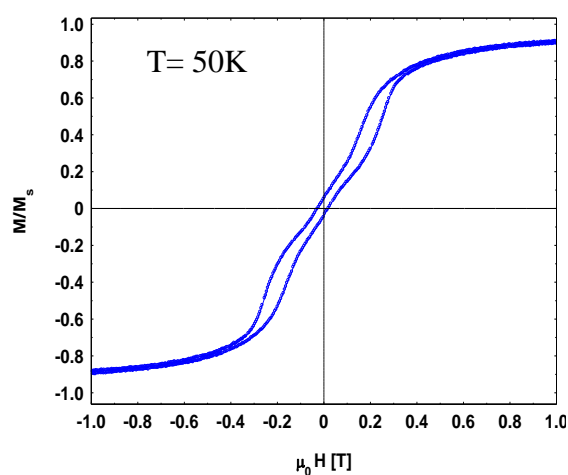
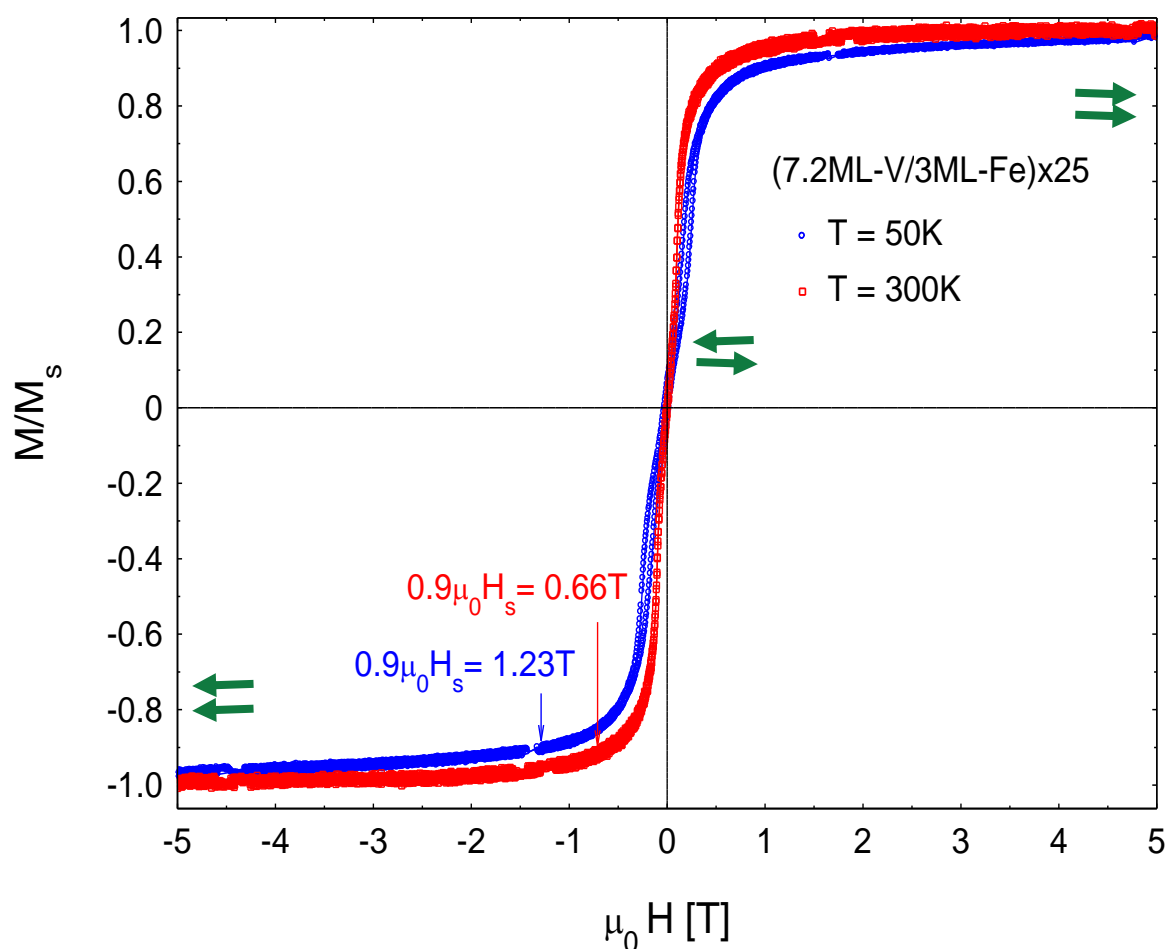
Rysunek 4.24 przedstawia przykład wyznaczenia pola nasycającego na podstawie pętli histerezy i magnetooporu dla warstw wielokrotnych: (5,5 ML - V/3 ML - Fe) \times 25 (a) i (7,7 ML - V/3 ML - Fe) \times 25 (b) zmierzonych w temperaturze 5 K. Dla części próbek w niskich temperaturach jak w przypadku (5,5 ML - V/3 ML - Fe) \times 25 (Rys. 4.24a) obserwowana jest asymetria krzywej GMR wynikająca z kierunku zwrotu pola magnetycznego podczas pomiaru. Pole nasycające z krzywych magnetooporowych ($\mu_0 H_{MR}$) wyznaczono na podstawie przecięcia dwóch prostych stycznych do krzywych magnetooporowych, jak pokazano na rys. 4.24. Pole nasycające ($0.9\mu_0 H_s$) brane do wyznaczenia energii sprzężenia z pętli histerezy przyjęto dla wszystkich próbek arbitralnie jako 90% [Ahlb13] rzeczywistego pola nasycającego. Następnie wyliczono energię sprzężenia J na jednostkę powierzchni w funkcji grubości Fe, w oparciu o wzór 4.4 zamieszczonym w tym podrozdziale. Na rysunku 4.25 zestawiono wyniki obliczeń energii sprzężenia wyznaczonej z GMR (niebieskie koła) i z pętli histerezy (czerwone kwadraty) w temperaturze 5 K. Dla ultracienkiej warstwy wanadu również nie zaobserwowano charakterystycznego minimum w przypadku pola wyznaczonego z GMR. Jak wspomniano wyżej, dla WW o grubości subwarstwy V $d_V = 1 \text{ ML}$ występowały już mostki ferromagnetyczne i dlatego nie obserwowano tego zjawiska. Generalnie, na podstawie pomiarów pętli histerezy można zaobserwować cztery charakterystyczne minima związane z maksimami antyferromagnetycznego sprzężenia dla grubości subwarstw wanadu około 6,5, 10, 13,5 i 16,5 ML (czerwone strzałki na rys. 4.25). Dodatkowo, możemy zauważyć wyraźny trend do utworzenia minimum dla około 2 warstw atomowych V. Minima energii MSW wyznaczone z pętli histerezy w przybliżeniu pokrywają się z minimami wyznaczonymi z pomiarów GMR. Wyraźna różnica w położeniu minimum J występuje jedynie dla grubości subwarstwy wanadu około 10 ML (rys. 4.25). Związane to jest prawdopodobnie z występowaniem inwersyjnego magnetooporu w temperaturze 2 K dla $d_V = 10,2$ i 10,6 ML. W temperaturze 3 K następuje przejście do normalnego GMR. Efekt ten zostanie omówiony bardziej szczegółowo w następnym rozdziale.



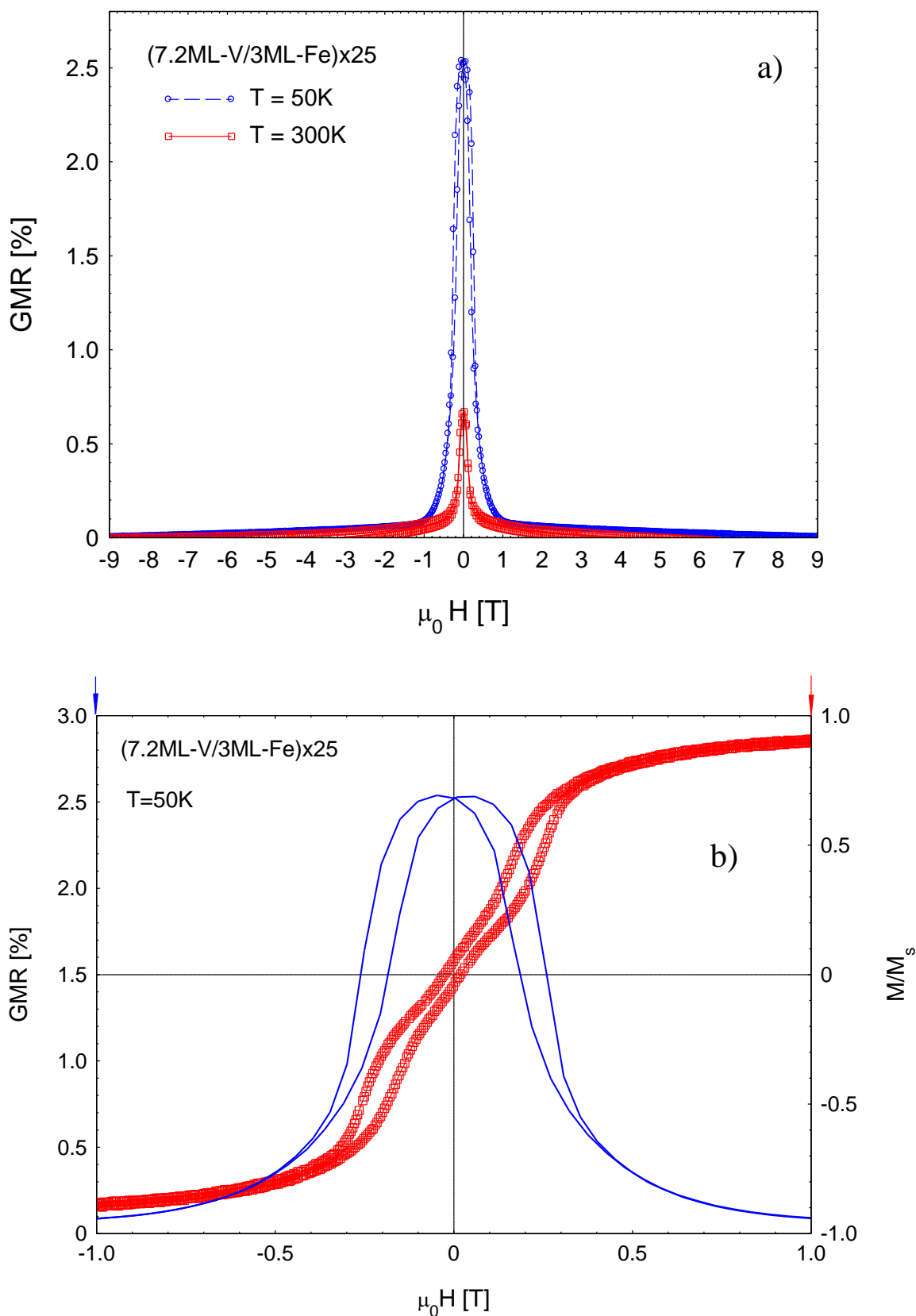
Rys. 4.25 Energia sprzężenia AF w funkcji grubości warstwy wanadu (d_V) dla warstw wielokrotnych $(d_V - V/3 ML - Fe) \times 25$ w temperaturze 5 K. Energię sprzężenia J wyznaczoną z pętli histerezy reprezentują czerwone kwadraty a z GMR niebieskie okręgi. Czerwone strzałki oznaczają minima energii sprzężenia wyznaczone z pętli histerezy. Przerywane linie stanowią wskaźnik dla oka. Maksymalny błąd wyznaczania energii sprzężenia wynosił około $\pm 0,05$ mJ/m².

4.5.2. Zależność temperaturowa magnetooporu w warstwach wielokrotnych V/Fe

Na rysunku 4.26 przedstawione są pętle histerezy w pobliżu lokalnego maksimum sprzężenia AF dla warstwy wielokrotnej $(1,5 \text{ nm } (7,2 ML) - V/0,6 \text{ nm } (3 ML) - Fe) \times 25$ zmierzone w temperaturze 50 K i 300 K. Z powiększeń histerez w pobliżu środka układu współrzędnych przedstawionych na rysunku wynika, że remanencja badanej warstwy jest bliska zero, co wskazuje na antyferromagnetyczne sprzężenie subwarstw Fe.

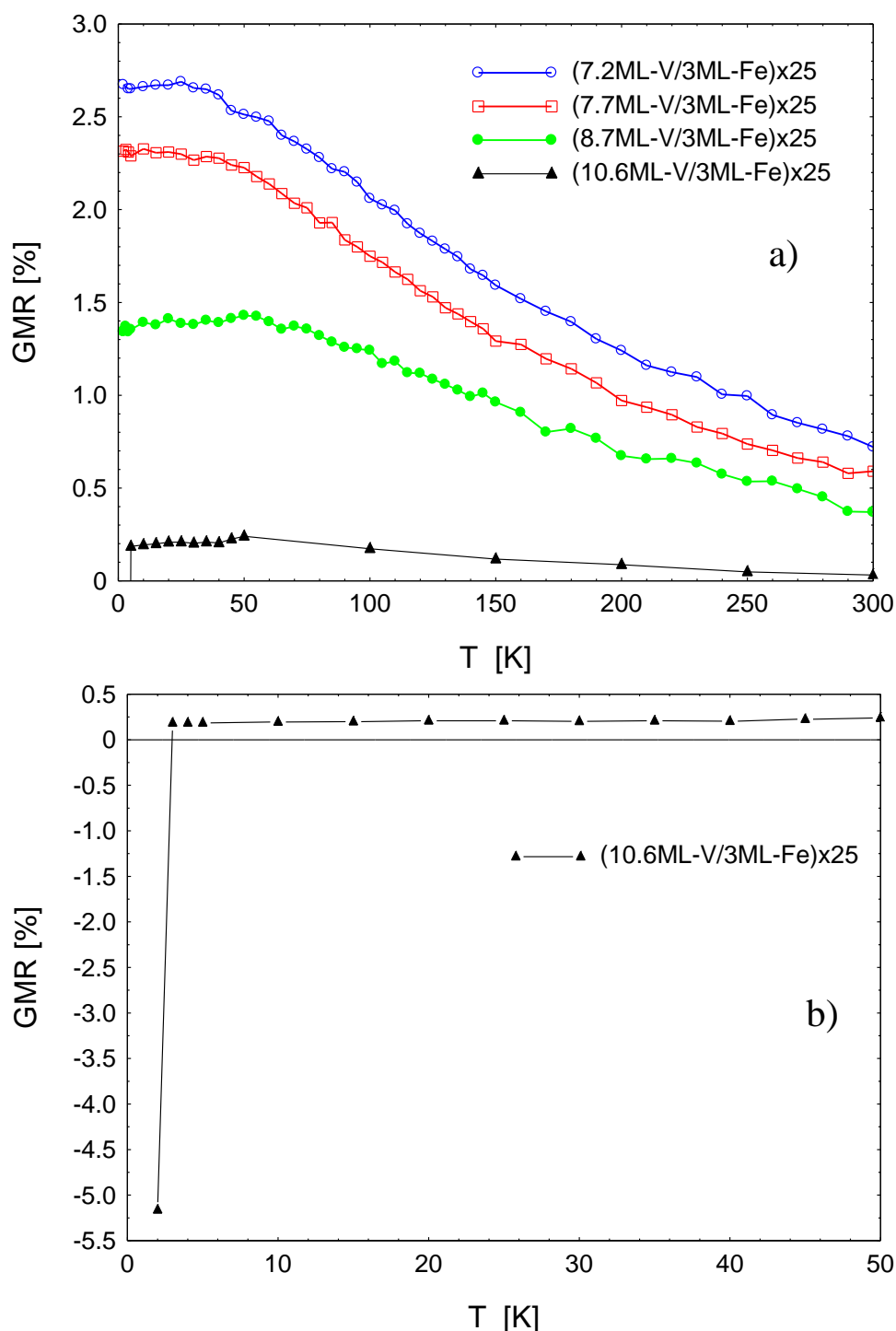


Rys. 4.13 Pętle histerezy w pobliżu lokalnego maksimum sprzężenia AF dla warstwy wielokrotnej (1,5 nm (7,2 *ML*)- V/0,6 nm (3 *ML*) – Fe) × 25 zmierzonych w temperaturze 50 K (linia niebieska) i 300 K (linia czerwona). Poniżej z lewej strony zamieszczono powiększenie pętli histerezy dla temperatury 50 K, natomiast z prawej strony powiększenie pętli histerezy dla temperatury 300 K. Zielone strzałki określają kierunek namagnesowania sąsiednich subwarstw Fe.

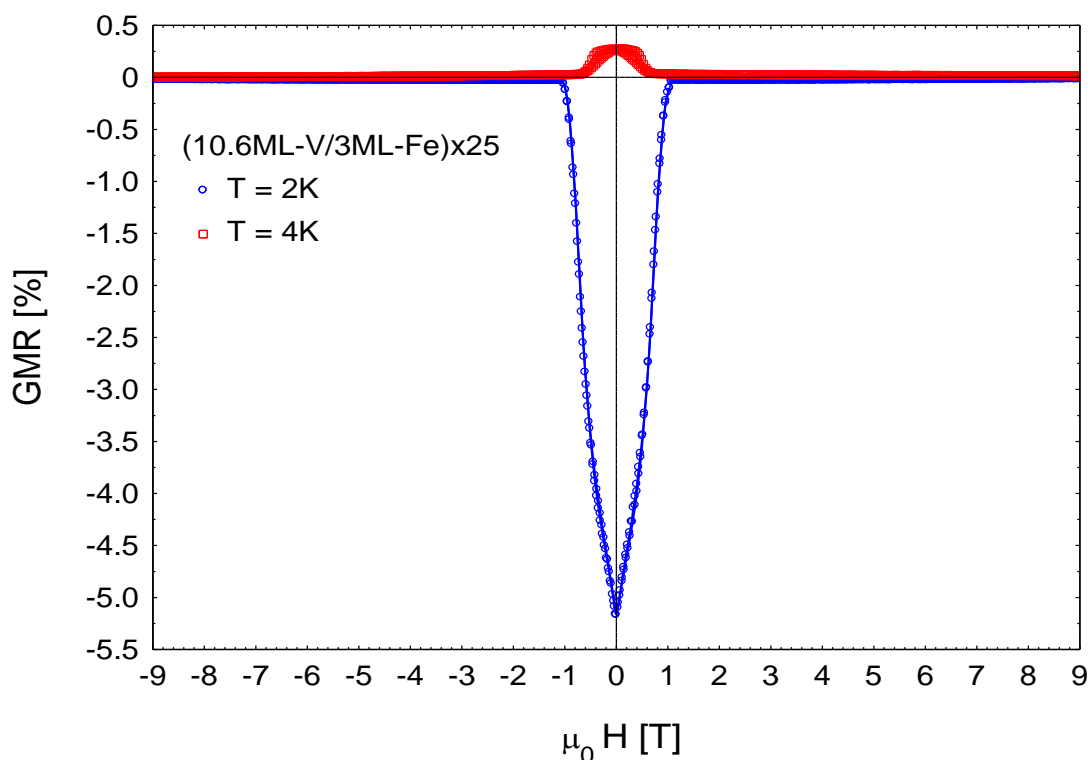


Rys. 4.27 *GMR* dla warstwy wielokrotnej (1,5 nm (7,2 ML)- V/0,6 nm (3 ML) – Fe) × 25 w temperaturze 50 K (kolor niebieski) i 300 K (kolor czerwony) (a). Na rys. (b) zestawiono *GMR* (lewa oś rzędnych) i pętlę histerezy (prawa oś rzędnych) w temperaturze 50 K dla tej samej warstwy wielokrotnej. Pole magnetyczne było skierowane w płaszczyźnie warstwy.

Dla tej samej próbki wykonano pomiar magnetooporu w różnych temperaturach, a następnie wyznaczono *GMR* w oparciu o wzór 2.7. Na rys. 4.27 a pokazano obliczony ze wzoru 2.7 wartość gigantycznego magnetooporu w temperaturze 50 K i 300 K. Natomiast na rys. 4.27b przedstawiono zestawienie w powiększeniu pętłę histerezy i *GMR* w temperaturze 50 K. W temperaturze 300 K obserwujemy znaczną redukcję *GMR* w porównaniu do wartości wyznaczonej w 50 K (*GMR* = 2,5 %).



Rys. 4.28 Zależność temperaturowa *GMR* dla warstw wielokrotnych (d_V - V/3 ML - Fe) \times 25 (a). Na rys. (b) pokazano przejście od normalnego do inwersyjnego *GMR* między 3 K a 2 K.



Rys. 4.29 *GMR* dla *WW* (2,2 nm (10,6 *ML*)- V/0,6 nm (3 *ML*)- Fe) \times 25 w temperaturze 2 K i 4 K. Widoczne jest wyraźne przejście od normalnego do inwersyjnego *GMR*. Pole magnetyczne było skierowane w płaszczyźnie warstwy.

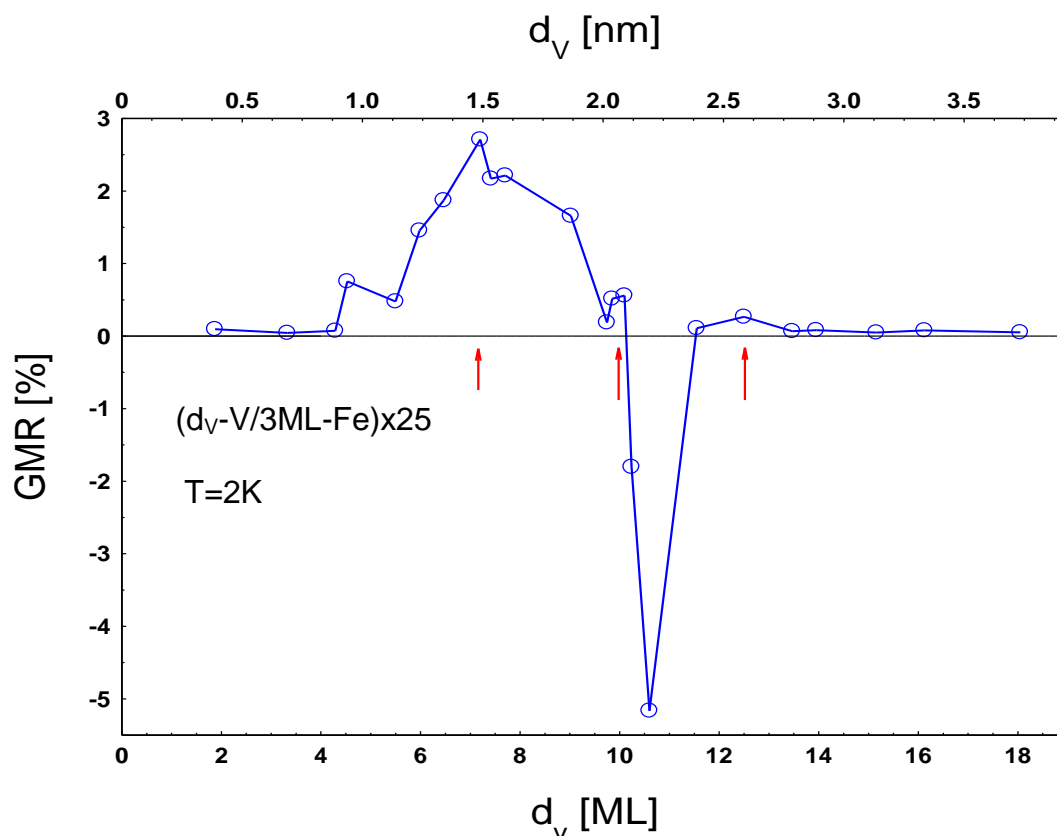
Zależność temperaturowa *GMR* dla warstw wielokrotnych V/Fe o różnych grubościach subwarstw wanadu (d_V - V/3 *ML* - Fe) \times 25 przedstawiona jest na rys. 4.28a. *GMR* wykazuje silną zależność od grubości subwarstwy V. W wąskim zakresie temperatur 2 – 50 K zależność *GMR*(*T*) wykazuje bardzo małe zmiany wartości tworząc charakterystyczne plateau. Dla *WW* (2,2 nm (10,6 *ML*)- V/0,6 nm (3 *ML*)- Fe) \times 25 poniżej temperatury 3 K występuje zmiana znaku *GMR*, pokazana na rys. 4.28b.

Na rysunku 4.29 pokazano *GMR* wyznaczony dla *WW* (10,6 *ML* - V/3 *ML* - Fe) \times 25 w funkcji pola magnetycznego w temperaturze 2 K i 4 K. W temperaturze 2 K obserwujemy inwersyjny *GMR* o wartości ponad 5 %. W temperaturze między 3 K a 2 K następuje przejście do normalnego *GMR* o małej wartości (0,3 %) do znacznie większego inwersyjnego *GMR* (-5,2 %). Inwersyjny *GMR* po raz pierwszy obserwowano dla antyferromagnetycznie sprzężonych subwarstw Co i FeV poprzez przekładkę Au [Rena96]. Zjawisko zostało szczegółowo opisane w rozdziale drugim i występuje dla subwarstw ferromagnetycznych wykonanych z różnych materiałów. Dlatego, w naszym przypadku występuje inny mechanizm fizyczny, niż zaproponowany w pracy [Rena96].

Teoretycznie inwersyjny *GMR* dla trójwarstw Fe/V/Fe przewidziano w pracy [Mose98] dla przypadku, w którym w centralnej monowarstwie V występuje domieszka Fe (rys. 2.19, rozdział drugi). W badanym przypadku, występowanie takiej domieszki dla *WW* (10,6 *ML* - V/3 *ML* - Fe) \times 25 jest możliwe, ponieważ prawdopodobnym jest

utworzenie klasteru stopu V-Fe w środku subwarstwy V, który staje się ferromagnetyczny w temperaturze poniżej 3 K. Wszystkie WW V/Fe były nanoszone w temperaturze pokojowej przy identycznych szybkościach rozpylania. Natomiast inwersyjny *GMR* obserwowano tylko dla dwóch próbek, WW 2,2 nm (10,6 *ML*) – V/0,6 nm (3 *ML*) – Fe) \times 25 i (2,1 nm (10,2 *ML*) – V/0,6 nm (3 *ML*) – Fe) \times 25. Warstwy były wytworzone w tym samym dniu i cyklu nanoszenia razem z WW (2,35 nm (11,5 *ML*) – V/0,6 nm (3 *ML*) – Fe) \times 25 i (2,56 nm (12,5 *ML*) – V/0,6 nm (3 *ML*) – Fe) \times 25 w identycznych warunkach. W jednym cyklu nanoszenia można było nanieść maksymalnie cztery różne próbki ze względu na pojemność magazynu. Dwie ostatnie WW z grubością subwarstw V około 11,5 *ML* i 12,5 *ML* wykazywały stosunkowo mały (poniżej 0,5 %), ale jednak normalny *GMR* w temperaturze 2 K. Jeżeli mechanizm powstawania inwersyjnego *GMR* w WW V/Fe oparty na tworzeniu klasterów stopu V-Fe jest słuszny, to powinno się obserwować przejście do inwersyjnego *GMR* poniżej 2 K również dla tych dwóch warstw. Niestety, minimalna temperatura pomiaru magnetooporu wynosiła 2 K.

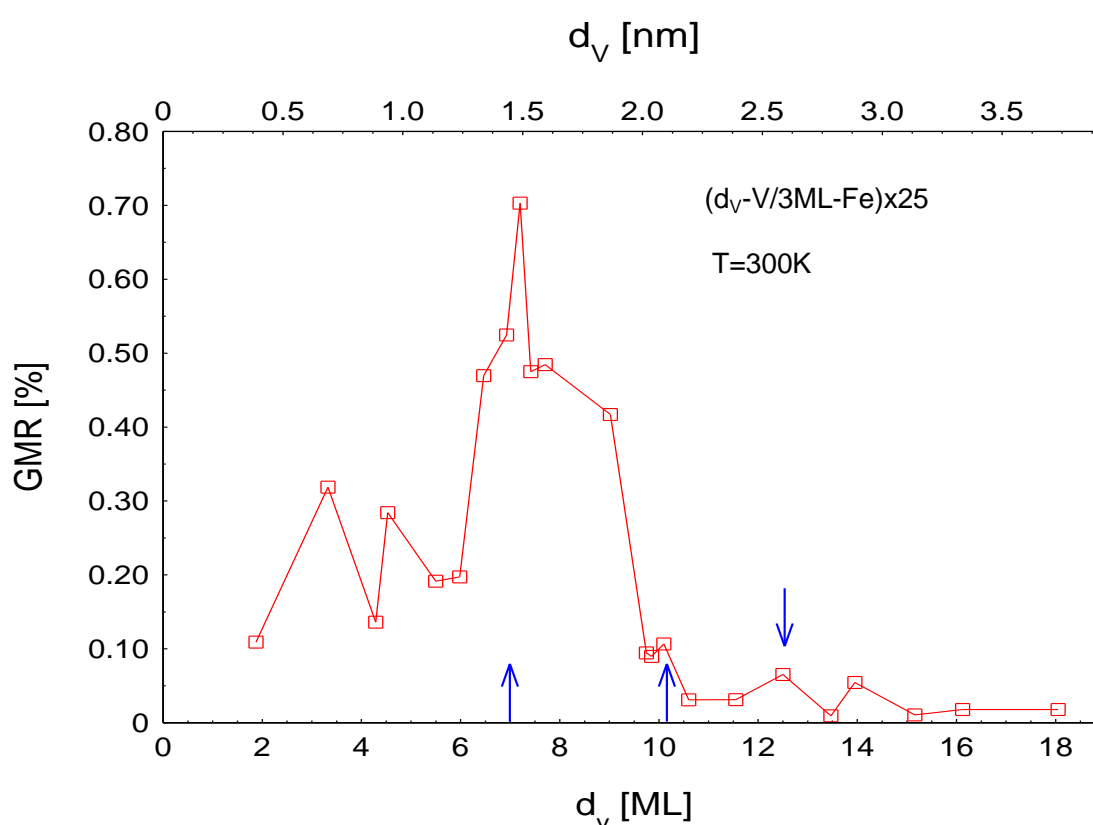
Przedstawiając zależność *GMR* w funkcji grubości subwarstwy wanadu dla 2 K obserwuje się wyraźny wzrost wartości *GMR* (rys. 4.30) do 2,7 %. Położenie maksimum *GMR* (około 7 *ML*) odpowiada w przybliżeniu minimum energii *AF* sprzężenia wyznaczonej z pola nasycającego (rys. 4.25). Ponadto, można zauważyć lokalne maksima



Rys. 4.30 Zależność *GMR* od grubości subwarstwy V dla warstw wielokrotnych $(d_V - V/3 \text{ ML} - \text{Fe}) \times 25$. Czerwone strzałki oznaczają w przybliżeniu lokalne minima energii sprzężenia wyznaczone z zależności *GMR* od pola (rys. 4.25), z wyłączeniem minimów obserwowanych dla najcieńszych i najgrubszych subwarstw wanadu. Pomiary wykonano w temperaturze 2 K.

wartości *GMR* dla grubości subwarstwy V około 10 ML i poniżej 13 ML. Dla grubości $d_V = 10.6$ ML wyraźne minimum związane jest z magnetooporem inwersyjnym. Położenia pików *GMR* zaznaczone czerwonymi strzałkami na rys. 4.30 odpowiadają w przybliżeniu lokalnym minimom energii sprzężenia AF, wyznaczonym z zależności *GMR* od pola (rys. 4.25), z wyłączeniem minimów obserwowanych dla najcieńszych i najgrubszych subwarstw wanadu. Dla najcieńszych subwarstw ($d_V = 2$ ML) WW V/Fe nie jest już w całej objętości sprzężona antyferromagnetycznie (remanencja $\sim 50\%$), ponieważ prawdopodobnie pojawiają się już „mostki” prowadzące do ferromagnetycznego sprzężenia. W takim przypadku wartość *GMR* jest mała. Również dla grubszych subwarstw *GMR* ulega znacznej redukcji zbliżając się do granicy mierzalności.

Na rysunku 4.31 pokazano zależność *GMR* w funkcji grubości V dla temperatury 300 K. Wartość *GMR* ulega obniżeniu do około 0,7 %, ale nadal obserwujemy lokalne maksima *GMR* zaznaczone strzałkami na rys. 4.31. Położenia pików *GMR* odpowiadają w przybliżeniu lokalnym minimom energii sprzężenia AF, wyznaczonym z pomiarów pętli histerezy w temperaturze 300 K (czerwona krzywa na rys. 4.23), z wyłączeniem minimów obserwowanych dla najcieńszych i najgrubszych subwarstw wanadu. W temperaturze 300 K nie obserwujemy inwersyjnego *GMR*.



Rys. 4.31 Zależność *GMR* od grubości subwarstwy V dla warstw wielokrotnych $(d_V - V/3 ML - Fe) \times 25$. Niebieskie strzałki oznaczają w przybliżeniu lokalne minima energii sprzężenia wyznaczone z pomiarów pętli histerezy w $T = 300$ K (rys. 4.23), z wyłączeniem minimów obserwowanych dla najcieńszych i najgrubszych subwarstw wanadu. Pomiar *GMR* wykonano w temperaturze 300 K.

4.5.3. Zależność temperaturowa energii MSW , namagnesowania i remanencji w warstwach wielokrotnych V/Fe

Temperaturowa zależność namagnesowania nasycenia, znormalizowana względem M_s dla $T = 0$ K (czerwone kwadraty) i remanencji (niebieskie okręgi) przedstawiona jest na rysunkach 4.32a dla WW (1,5 nm (7,2 ML)- V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25 oraz 4.33a dla WW (1,6 nm (7,7 ML)- V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25. Wraz ze wzrostem temperatury następuje zmniejszenie wartości namagnesowania i remanencji. Temperaturowa zależność namagnesowania dla ultra cienkich warstw żelaza (około 3 ML) opisywana była w literaturze równaniem Blocha [Ahlb13, Kobl02]:

$$\frac{M_S}{M_0} = 1 - B \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad 4.5.$$

gdzie:

- M_S – namagnesowanie nasycenia w danej temperaturze,
- M_0 – namagnesowanie nasycenia w temperaturze 0 K,
- T – temperatura, w której wykonywany jest pomiar,
- T_C – temperatura Curie,
- B – parametr fal spinowych, odwrotnie proporcjonalny do stałej sztywności, która jest miarą energii potrzebnej do wzbudzenia fali spinowej.

Powyższa zależność jest słuszna dla temperatur znacznie poniżej temperatury Curie (T_C). Na rys. 4.32a czerwona linia ciągła przedstawia najlepsze dopasowanie do powyższego równania z parametrem $B = 0,67$ i $T_C = 600$ K. Wyznaczony parametr B jest podobny do parametru wyznaczonego dla WW d_V - V/3 ML - Fe o orientacji (001) [Ahlb13]. Z drugiej strony, wyznaczona temperatura Curie (600 K) była znacznie wyższa od temperatury T_C WW V/Fe podanej w pracy [Ahlb13], która zależała od grubości subwarstwy V i wynosiła poniżej 200 K. Tak znaczna różnica temperatur Curie WW V/Fe ($\Delta T_C \sim 400$ K) może wynikać ze znacznie różniących się temperatur podłoży w czasie nanoszenia warstw. W omawianym przypadku warstwy były nanoszone w temperaturze pokojowej. WW d_V - V/3 ML - Fe o orientacji (001) [Ahlb13] nanoszono dla temperatur podłoży powyżej 580 K. W tak wysokiej temperaturze możliwe jest utworzenie stopu Fe-V o modulowanej koncentracji Fe w kierunku prostopadłym do podłoża.

Temperaturowa zależność energii międzywarstwowego sprzężenia J/J_0 dla warstwy wielokrotnej (7,2 ML - V/3 ML - Fe) \times 25 pokazana jest na rys. 4.32b. J_0 oznacza energię MSW ekstrapolowaną do 0 K. Biorąc pod uwagę duży błąd w wyznaczaniu J , energia MSW spełnia zależność:

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad 4.6.$$

gdzie: J_0 oznacza energię MSW w temperaturze 0 K.

Powyższą zależność obserwowano wcześniej dla trójwarstwy 7 *ML* – Ni/9 *ML* – Cu/2 *ML* – Co(001) i WW 5 *ML* – V/2 *ML* – Fe(001) [Lind02].

Na rys. 4.33 pokazano zależność temperaturową namagnesowania nasycenia i energii *MSW* dla WW (7,7 *ML* - V/3 *ML* - Fe) \times 25. Również dla tej WW spełnione są w przybliżeniu zależności 4.5 (linia czerwona na rys. 4.33a) i 4.6 (linia czarna na rys. 4.33b). W tym przypadku najlepsze dopasowanie uzyskano dla nieco wyższej temperatury Curie $T_c = 700$ K. Zależność temperatury Curie od grubości przekładki niemagnetycznej jest zgodna z wynikami prezentowanymi ostatnio dla WW V/Fe [Ahlb13]. Poraz pierwszy oscylacje temperatury Curie w funkcji grubości warstwy Au zostały potwierdzone dla WW Au/Ni [Bayr96]. Dla WW $d_V - \text{V/3 ML} - \text{Fe}$ o orientacji (001) [Ahlb13] obserwowano nieco zmodyfikowaną w stosunku do równania 4.6 zależność temperaturową *MSW*, wyrażoną wzorem:

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1.4} \quad 4.7.$$

Z drugiej strony, w trójwarstwach Co/Ru/Co [Zhan94] i Co/Cu/Co [Pers97] obserwowano zależność temperaturową *MSW*, przedstawioną poniższym równaniem:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\left(\frac{T}{T_c}\right)}{\sinh\left(\frac{T}{T_0}\right)} \quad 4.8.$$

Charakterystyczna temperatura T_0 dana jest przez zależność:

$$T_0 = \frac{(\hbar v_F)}{(2\pi k_B d_{NM})}, \quad 4.9.$$

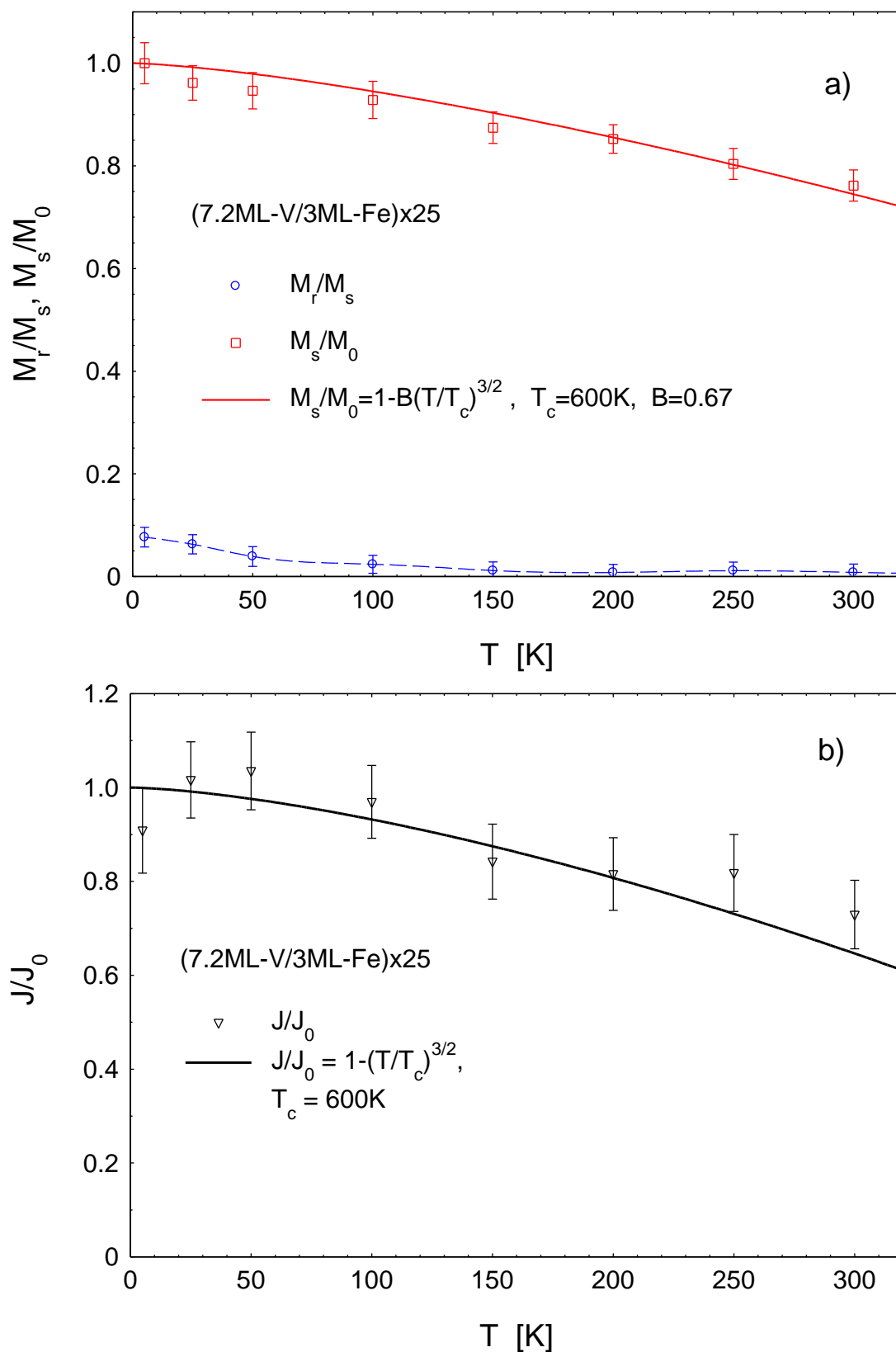
gdzie:

v_F — oznacza prędkość Fermiego

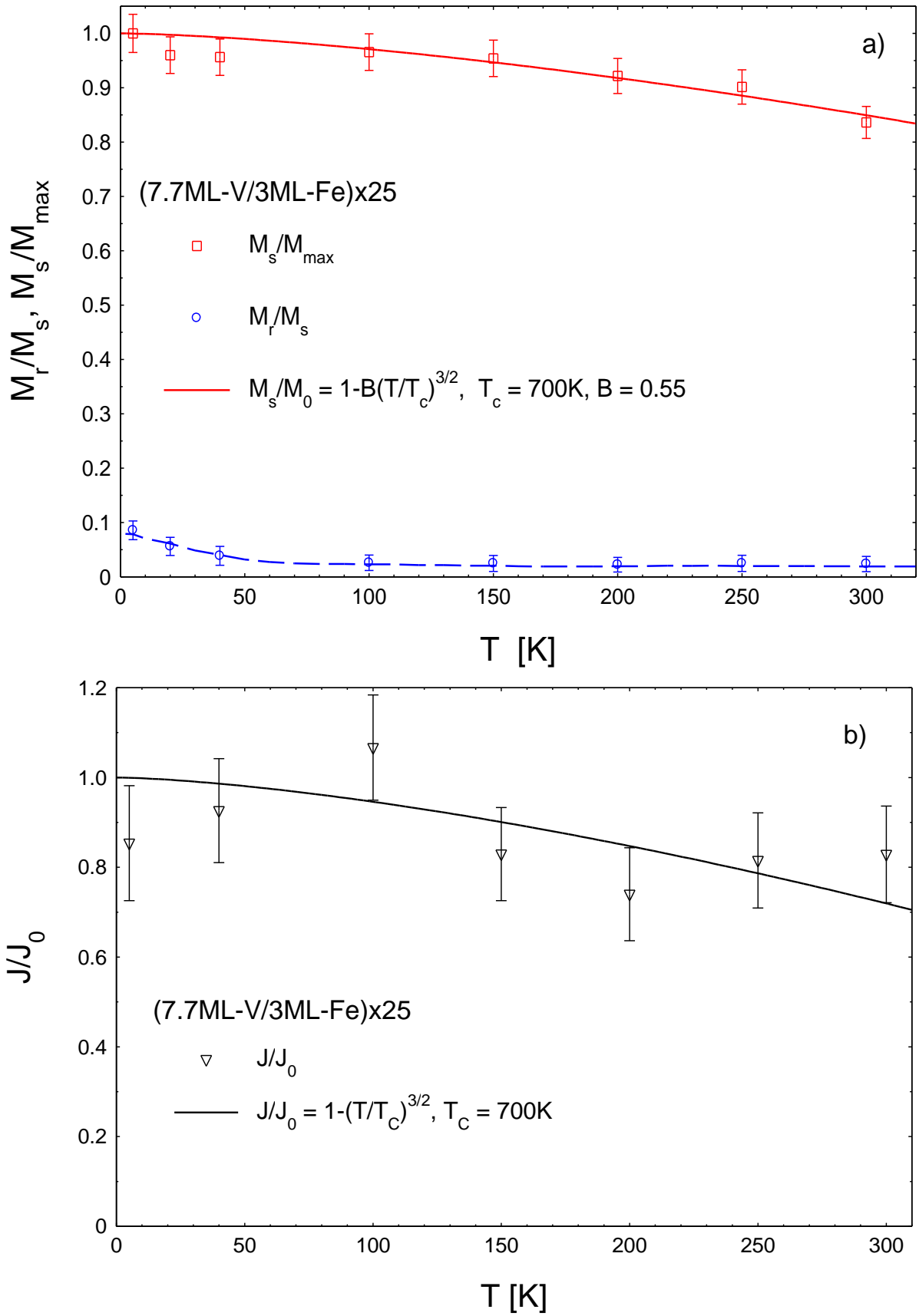
k_B — stałą Boltzmanna

d_{NM} — grubość subwarstwy niemagnetycznej.

Ponadto, w pracy [Schw04] pokazano, że spadek energii *MSW* wraz ze wzrostem temperatury może wynikać z efektów związanych z przekładką niemagnetyczną, z obszarem interfejsów, lub z subwarstwami ferromagnetycznymi. W badanym przypadku (rys. 4.32b i 4.33b), podobnie jak w pracach [Lind02], [Schw07] i [Ahlb13] zależność temperaturowa *MSW* spełnia w przybliżeniu równanie 4.6. Zgodnie z pracą [Schw07] głównym mechanizmem prowadzącym do spadku energii *MSW* wraz ze wzrostem temperatury jest wzbudzenie magnonów.



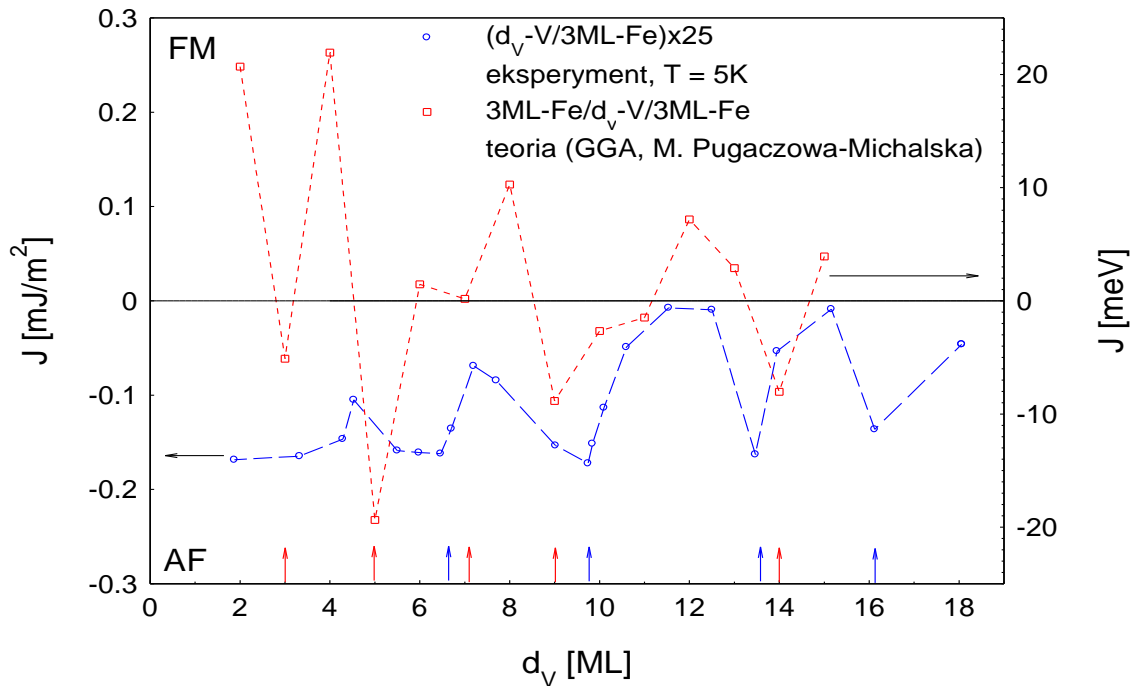
Rys. 4.32 Temperaturowa zależność namagnesowania nasycenia i remanencji (a), oraz energii międzywarstwowego AF sprzężenia (b) dla warstwy wielokrotnej (1,5 nm (7,2 ML)- V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25. Przerywana linia stanowi wskaźnik dla oka.



Rys. 4.33 Temperaturowa zależność namagnesowania nasycenia i remanencji (a), oraz energii międzywarstwowego AF sprzężenia (b) dla WW (1,6 nm (7,7 ML)- V/0,6 nm (3 ML) - Fe) $\times 25$. Przerywana linia stanowi wskaźnik dla oka.

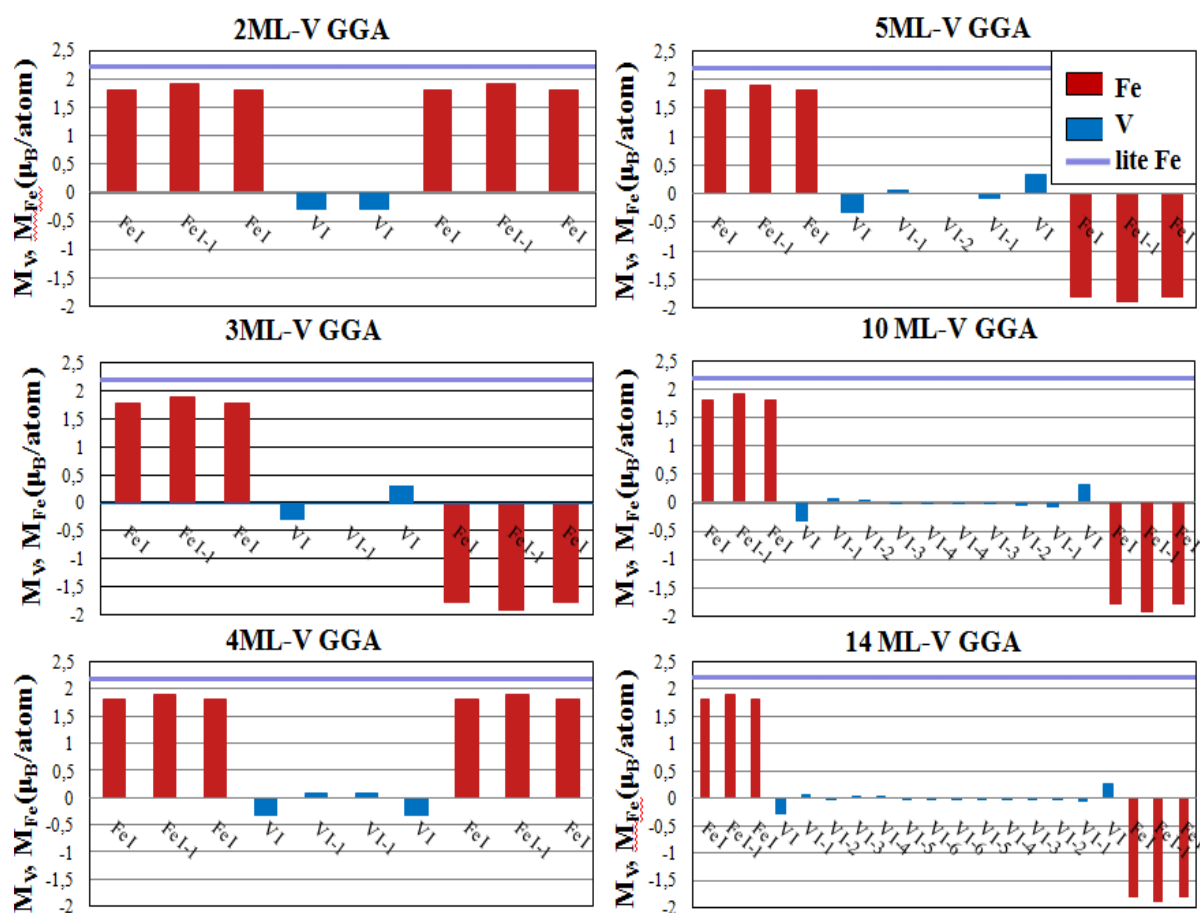
4.5.4. Porównanie wyników eksperymentalnych *MSW* w *WW* V/Fe z obliczeniami teoretycznymi

Na rys. 4.34 przedstawiono energię *MSW* w *WW* V/Fe w funkcji grubości V w temperaturze 5 K (niebieskie okręgi), wyznaczoną z pomiarów pętli histerezy. Dodatkowo, pokazano wynik obliczeń *ab-initio* energii *MSW* w funkcji d_{Fe} (czerwone kwadraty). Szczegóły dotyczące obliczeń można znaleźć w pracy [Marc18a, Puga17]. Obliczenia wykonano dla warstw potrójnych 3 *ML* - Fe/*n ML* - V/3 *ML* - Fe o orientacji (110). Obliczenia zostały przeprowadzone przez dr Marię Pugaczową-Michalską z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN przy zastosowaniu przybliżenia *GGA* (ang. Generalized Gradient Approximation). Zgodność jakościowa eksperymentu z teorią jest dobra. Minima zależności $J(d_V)$ odpowiadają maksimum oddziaływania *AF*. Należy podkreślić, że obliczenia wykonano dla idealnej struktury (pojedynczy kryształ) bez uwzględnienia interdyfuzji na interfejsach. W rzeczywistych *WW* V/Fe występuje efekt stopowy i niezerowa szorstkość na interfejsach, co w konsekwencji może prowadzić do przesunięcia pików *AF* sprzężenia. Dodatkowo, w obszarach interfejsów zachodzi indukowanie momentu magnetycznego na atomach wanadu w wyniku efektu sąsiedztwa z atomami żelaza. Zgodnie z pracami [Schw98, Ahlb13] bezpośrednie sprzężenie między momentami magnetycznymi na atomach Fe i V może być odpowiedzialne za brak antyferromagnetycznego sprzężenia dla $d_V < 2$ nm.



Rys. 4.34 Energia międzywarstwowego sprzężenia wymiennego w funkcji grubości subwarstwy V. Niebieskie okręgi przedstawiają dane eksperymentalne wyznaczone z pomiarów pętli histerezy. Czerwone kwadraty przedstawiają wynik obliczeń *ab-initio* w przybliżeniu *GGA*. Przerywane linie łączące symbole stanowią wskaźnik dla oka. Strzałki niebieskie (eksperyment) i czerwone (teoria) wskazują minima energii sprzężenia. Strzałki czarne wskazują właściwą skalę. Obliczenia *ab-initio* wykonała M. Pugaczowa-Michalska.

Na rys. 4.35 pokazano teoretyczne rozkłady momentów magnetycznych obliczone w przybliżeniu GGA dla układu 3 ML - Fe/ d_V - V/3 ML - Fe o orientacji (110). Wykresy słupkowe przedstawiają rozkłady momentów dla poszczególnych monowarstw dla grubości subwarstwy $Vd_V = 2$ ML, 3 ML, 4 ML, 5 ML, 10 ML i 14 ML. Momenty magnetyczne dla Fe zaznaczono czerwonymi słupkami, a dla wanadu niebieskimi. Fioletową prostą oznaczono moment magnetyczny dla litego żelaza, który wynosi około $2,2 \mu_B/\text{atom}$. Największy moment (ok. 0,3 - 0,4 μ_B/atom) indukuje się w monowarstwach V znajdujących się bezpośrednio w sąsiedztwie subwarstwy Fe i jest ustawiony przeciwnie w stosunku do momentu magnetycznego w subwarstwach żelaza. W kolejnych monowarstwach V licząc od interfejsu, indukowany moment magnetyczny jest znacznie mniejszy i oscyluje między wartościami dodatnimi i ujemnymi. Dodatkowo, występuje również spadek wartości momentu magnetycznego w poszczególnych monowarstwach Fe w stosunku do litego żelaza. Dla 3, 5, 10 i 14 monowarstw wanadu obserwowane jest antyferromagnetyczne sprzężenie sąsiednich subwarstw żelaza, zbieżne z wynikami teoretycznymi przedstawionymi na rys. 4.34.



Rys. 4.35 Teoretyczne rozkłady momentów magnetycznych obliczone w przybliżeniu GGA dla układu 3 ML - Fe/ d_V - V/3 ML - Fe. Wykresy słupkowe przedstawiają rozkłady momentów dla poszczególnych monowarstw dla grubości subwarstwy wanadu $d_V = 2$ ML, 3 ML, 4 ML, 5 ML, 10 ML i 14 ML.

4.6. Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych Nb/Fe

4.6.1. Oscylacyjne sprzężenie wymienne poprzez przekładkę niobu w warstwach wielokrotnych Nb/Fe

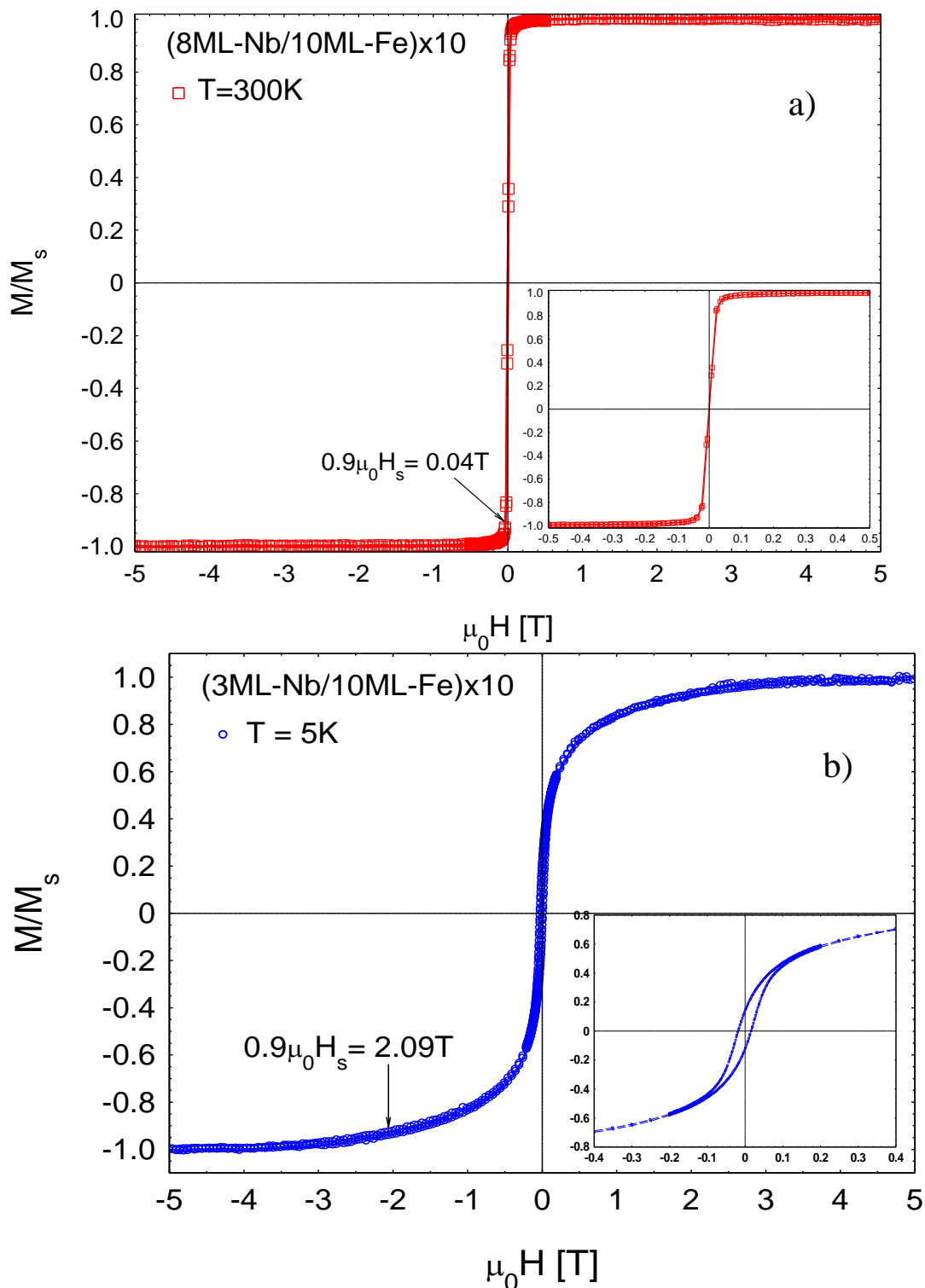
Pomiary magnetyczne warstw wielokrotnych Nb/Fe wykonane zostały przy pomocy magnetometru wibracyjnego w polu magnetycznym w płaszczyźnie warstw. Warstwy wielokrotne Nb/Fe, podobnie jak WW V/Fe charakteryzowały się łatwym kierunkiem namagnesowania w płaszczyźnie warstw. Wszystkie pętle histerezy były mierzone w kierunku łatwego magnesowania. Dla takiej konfiguracji zewnętrznego pola magnetycznego można potwierdzić, jeżeli występuje, antyrównoległe lub niekolinearne ustawienie wektorów namagnesowania sąsiednich subwarstw Fe. Na rysunku 4.36a przedstawiono przykładową pętlę histerezy dla WW (1,9 nm (8 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) \times 10 zmierzoną w temperaturze 300 K. Jak można zauważyć w powiększeniu (prawy dolny róg), remanencja wynosi w przybliżeniu zero, potwierdzając antyferromagnetyczne (antyrównoległe) sprzężenie sąsiednich subwarstw Fe poprzez Nb. Na rysunku 4.36b przedstawiono pętlę histerezy dla WW (0,7 nm (3 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) \times 10 zmierzoną w temperaturze 5 K. Dla tej WW również obserwujemy remanencję bliską zero, co potwierdza antyferromagnetyczne sprzężenie subwarstw Fe poprzez trzy monowarstwy Nb. Pole nasycające dla $d_{Nb} = 3$ ML (rys. 4.36b) jest znacznie większe niż pole nasycające dla $d_{Nb} = 8$ ML (rys. 4.29a), ponieważ energia MSW jest znacznie większa dla WW 3 ML - Nb/10 ML - Fe.

Na podstawie równania 4.4 i wartości H_s równej 90% pola nasycającego wyznaczono energię MSW (J) na jednostkę powierzchni. Przykładowo, dla WW (8 ML - Nb/10 ML - Fe) \times 10 energia MSW w temperaturze 300 K wynosiła $J = -0,03 \text{ mJ/m}^2$ a dla WW (3 ML - Nb/10 ML - Fe) \times 10 w temperaturze 5 K $J = -1,45 \text{ mJ/m}^2$.

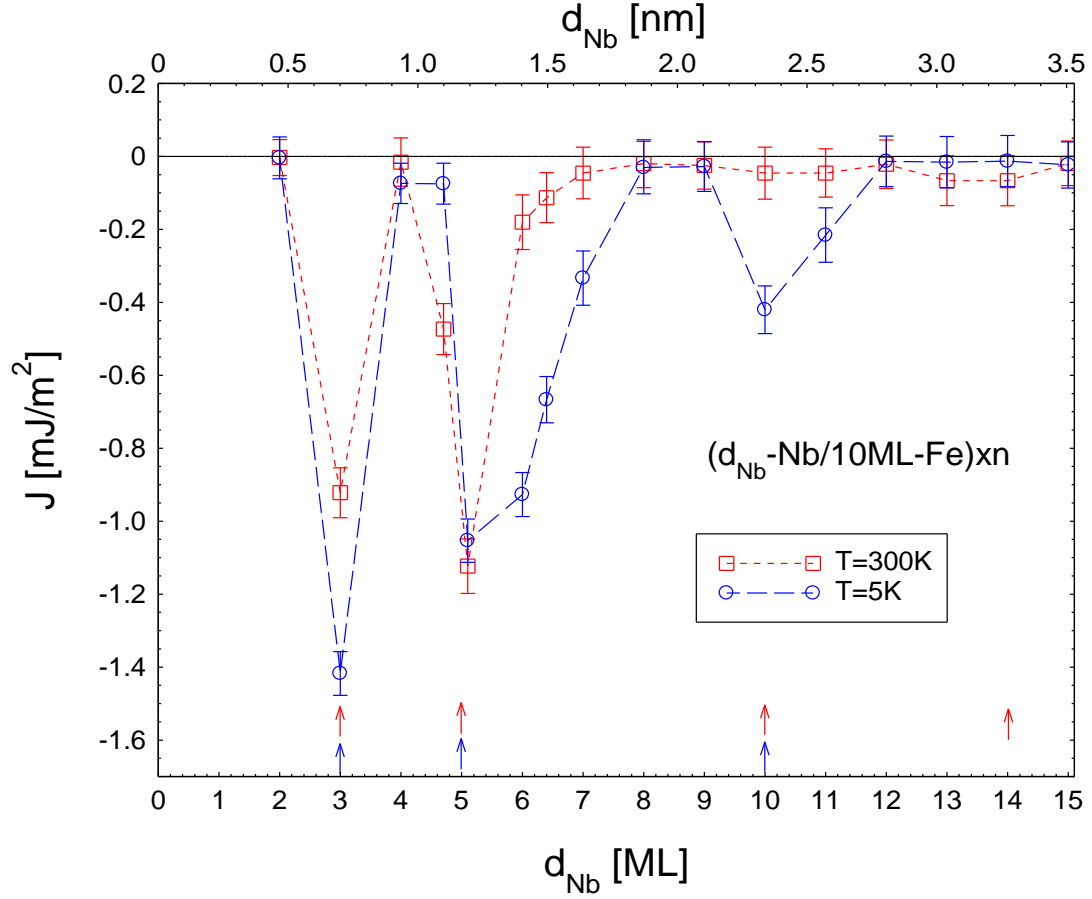
W celu potwierdzenia typu MSW w WW Nb/Fe oraz określenia jego energii, przeprowadzone zostały systematyczne badania pętli histerezy dla wszystkich otrzymanych WW. Na rysunku 4.37 przedstawiono energię MSW w funkcji grubości przekładki niemagnetycznej niobu. Dla grubości subwarstwy Nb równej około 3, 5 i 10 monowarstw Nb w temperaturze 5 i 300 K występują wyraźne maksima antyferromagnetycznego sprzężenia oznaczone niebieskimi i czerwonymi strzałkami na rysunku. Ponadto, dla grubości subwarstwy Nb około 14 monowarstw można zauważyć znacznie słabsze maksimum AF sprzężenia w temperaturze 300 K.

Period oscylacji MSW dla układu Fe/Nb nie jest regularny. W temperaturze 5 K pojawia się wyraźniejsze maksimum AF sprzężenia dla $d_{Nb} = 10$ ML w porównaniu do słabego maksimum obserwowanego w 300 K. Związane jest to prawdopodobnie z występowaniem warstwy mieszanej Fe-Nb o grubości około 1,5 nm na interfejsach. W 5 K efektywna grubość subwarstwy ferromagnetycznej wzrasta kosztem zmniejszenia efektywnej grubości przekładki niemagnetycznej, dla której pojawia się wyraźniejsze maksimum AF sprzężenia. Wraz ze wzrostem grubości przekładki Nb, obserwuje się stopniowe zmniejszanie energii AF sprzężenia w temperaturze 5 K. Natomiast, w temperaturze 300 K energia MSW osiąga minimum (maksimum AF sprzężenia) dla

$d_{Nb} \approx 5 \text{ ML}$. Dla grubszych subwarstw Nb energia AF sprzężenia znacznie maleje, osiągając lokalne słabe maksima dla 10 i 14 ML (rys. 4.37).



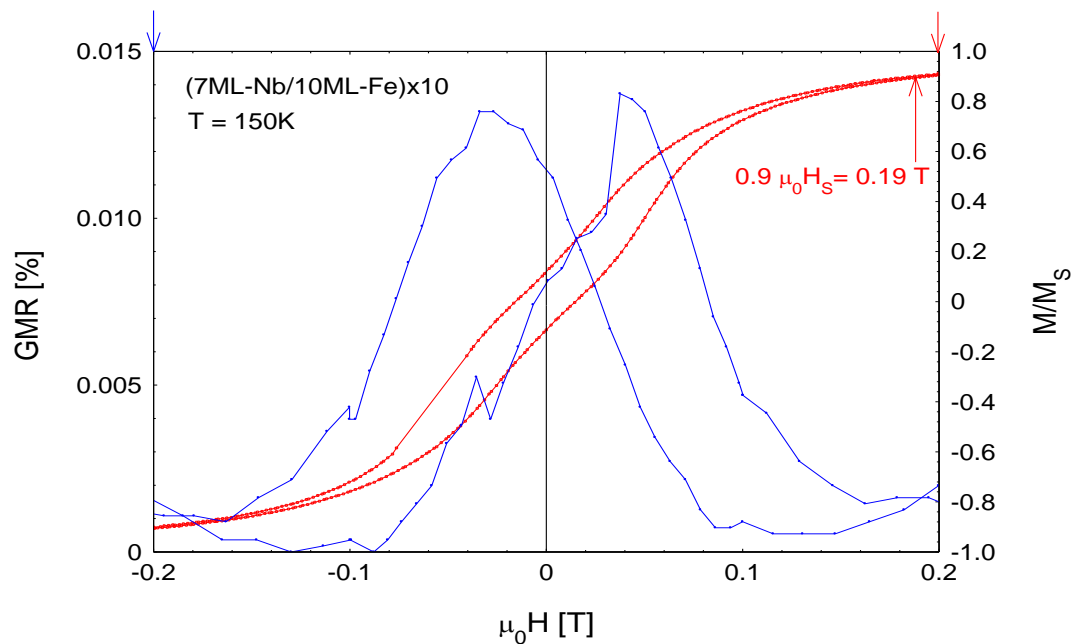
Rys. 4.36 Pętle histerezy dla warstwy wielokrotnej (1,9 nm (8 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) $\times 10$ zmierzonej w temperaturze 300 K (a) oraz warstwy wielokrotnej (0,7 nm (3 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) $\times 10$ zmierzonej w temperaturze 5 K (b). W prawych dolnych rogach zamieszczono powiększenie pętli histerezy odpowiednio dla określonych temperatur.



Rys. 4.37 Zależność energii sprzężenia AF w funkcji grubości subwarstwy niobu (d_{Nb}) wyznaczona dla warstwy wielokrotnej ($d_{Nb} - Nb/2 \text{ nm}$ (10 ML) - Fe) $\times n$ w temperaturze 5 K (niebieskie okręgi) i 300 K (czerwone kwadraty). Przerywane linie łączące symbole stanowią wskaźnik dla oka. Czerwone (niebieskie) strzałki określają lokalne minima energii AF sprzężenia w temperaturze 300 K (5 K).

4.6.2. Magnetoopór w warstwach wielokrotnych Nb/Fe

Dla warstw wielokrotnych Nb/Fe z AF sprzężeniem wartość GMR jest znacznie mniejsza w porównaniu z GMR zmierzonym wcześniej dla WW V/Fe. Na rysunku 4.38 pokazano krzywą GMR dla AF sprzężonej warstwy wielokrotnej Nb/Fe z $d_{Nb} = 7 \text{ ML}$. Dodatkowo zamieszczono wcześniej zmierzoną pętlę histerezy korzystając z VSM . Pomiary wykonano w temperaturze 150 K w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy. Pole magnetyczne było skierowane wzdłuż kierunku prądu. Zestawiając pomiary eksperymentalne GMR i VSM na rysunku 4.38 obserwowano w przybliżeniu zbieżność wyników. Niestety, ze względu na bardzo małą wartość GMR i związany z tym duży błąd w określaniu pola nasycającego H_s , w przypadku WW Nb/Fe, energię MSW wyznaczono tylko z pomiarów pętli histerezy.

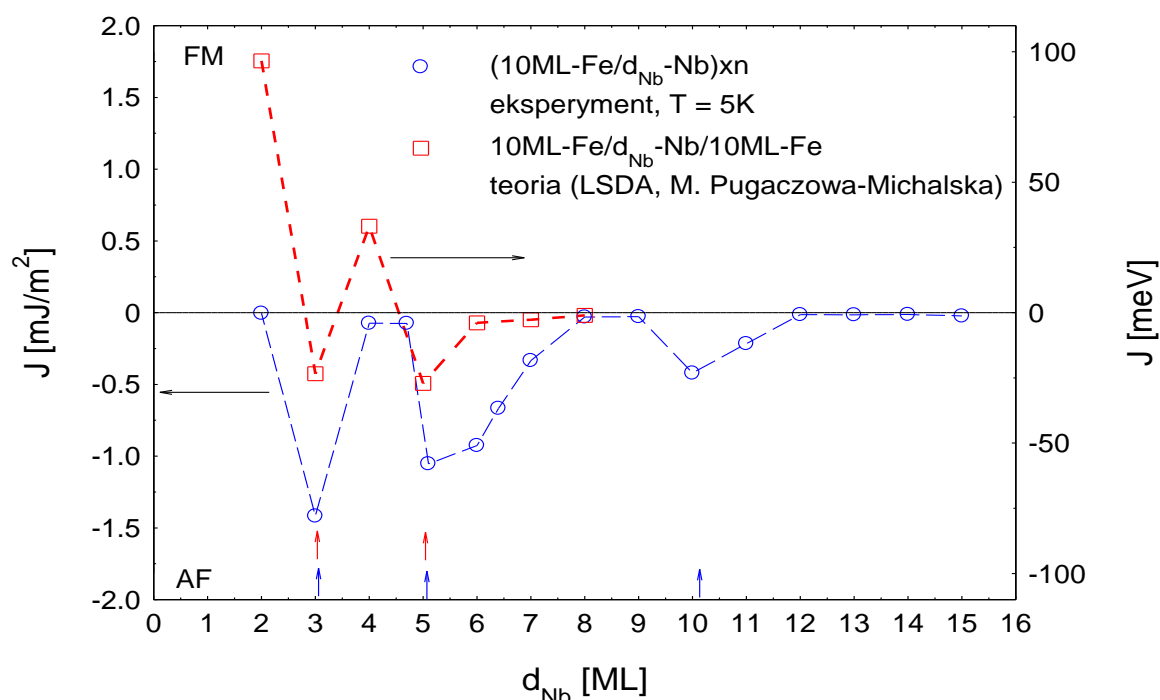


Rys. 4.38 GMR (lewa oś rzędnych) i pętla histerezy (prawa oś rzędnych) antyferromagnetycznie sprzężonej warstwy wielokrotnej (1,6 nm (7 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) $\times 10$. Pomiary wykonano w temperaturze 150 K. Pole magnetyczne było skierowane w płaszczyźnie warstwy.

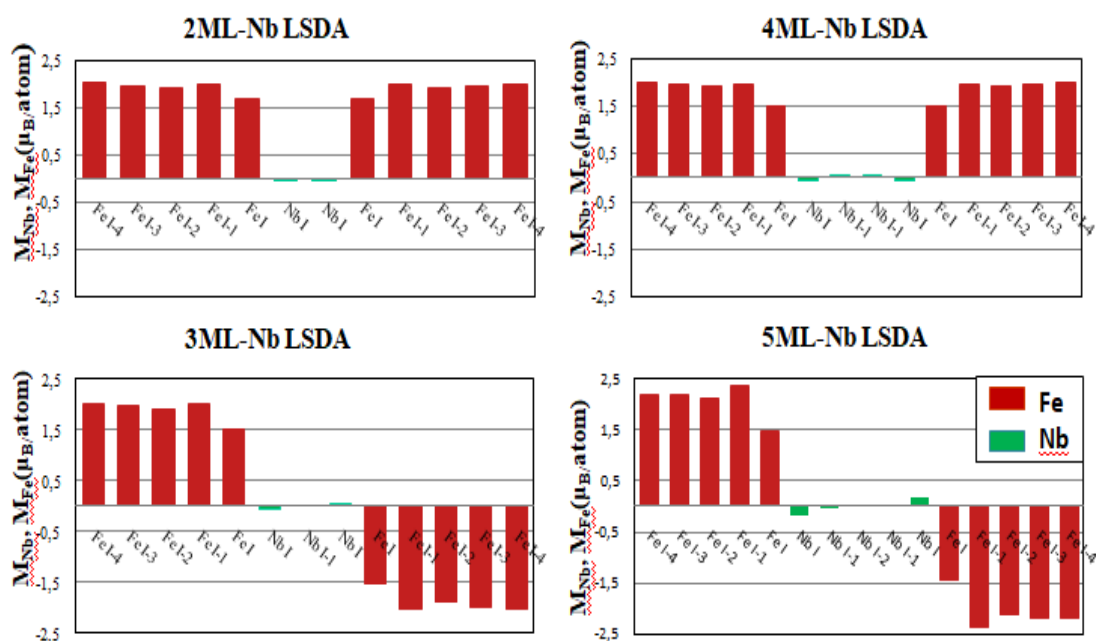
4.6.3. Porównanie wyników eksperymentalnych MSW w WW Nb/Fe z obliczeniami teoretycznymi

Na rysunku 4.39 przedstawiono zależność energii MSW w WW Nb/Fe w funkcji grubości subwarstwy niobu w temperaturze 5 K (niebieskie okręgi). Dla porównania pokazano wynik obliczeń *ab-initio* w przybliżeniu *LSDA* (przybliżenie lokalnych gęstości spinowych) przedstawiony za pomocą czerwonych kwadratów (rys. 4.39). Obliczenia dla idealnych kryształów trójwarstw 10 ML - Fe/n ML - Nb/10 ML - Fe o strukturze *bcc* i orientacji (110) zostały wykonane przez dr hab. Marię Pugaczową-Michalską (IFM PAN). Szczegóły dotyczące prowadzonych obliczeń *ab-initio* zostały podane w pracach [Marc18b, Puga17]. Wyraźne maksima antyferromagnetycznego sprzężenia występują dla grubości subwarstwy niobu $d_{Nb} = 3$ i 5 ML, co daje bardzo dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi, przedstawionymi na rysunku 4.32. Przeciwnie do zależności eksperymentalnej energii MSW od grubości (niebieskie okręgi) teoretyczna wartość energii antyferromagnetycznego sprzężenia (czerwone kwadraty) jest nieznacznie większa dla $d_{Nb} = 5$ ML niż dla $d_{Nb} = 3$ ML.

Obliczenia teoretyczne *ab-initio* przy zastosowaniu przybliżenia *LSDA* zostały również wykorzystane do obliczeń momentu magnetycznego na poszczególnych monowarstwach subwarstw Fe i Nb. Wykresy słupkowe pokazujące rozkład momentu magnetycznego na poszczególnych monowarstwach dla układu 10 ML - Fe (110)/ d_{Nb} - Nb (110)/10 ML - Fe (110) przedstawiono na rys. 4.40. Kolorem czerwonym oznaczono



Rys. 4.39 Energia międzywarstwowego sprzężenia w funkcji grubości subwarstwy Nb, eksperyment w temperaturze 5 K (niebieskie okręgi) i obliczenia *ab-initio* w przybliżeniu *LSDA* (czerwone kwadraty). Strzałki niebieskie (eksperyment) i czerwone (teoria) wskazują minima energii sprzężenia. Linie przerywane stanowią wskaźnik dla oka. Strzałki czarne wskazują właściwą skalę. Obliczenia *ab-initio* wykonała M. Pugaczowa-Michalska.



Rys. 4.40 Teoretyczny rozkład momentu magnetycznego na poszczególnych monowarstwach Fe i Nb dla układu 10 ML – Fe (110)/ d_{Nb} – Nb (110)/10 ML – Fe (110). Wykresy słupkowe przedstawiają wyniki obliczeń *ab-initio* w przybliżeniu *LSDA* dla grubości subwarstw Nb $d_{Nb} = 2$ ML, 3 ML, 4 ML, 5 ML. Kolorem czerwonym oznaczono moment na monowarstwach Fe a zielonym na monowarstwach Nb.

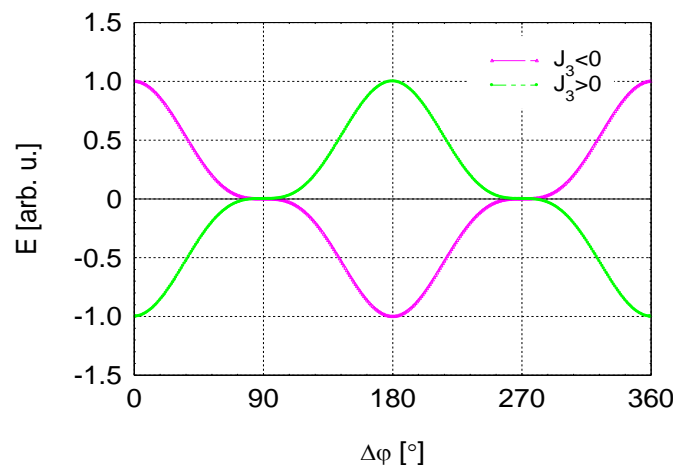
moment magnetyczny na poszczególnych monowarstwach Fe a zielonym na monowarstwach Nb dla grubości subwarstw Nb $d_{Nb} = 2 ML, 3 ML, 4 ML$ i $5 ML$. Ze względu na efekt sąsiedztwa pojawia się indukowany moment magnetyczny w pierwszych monowarstwach Nb od strony interfejsu Fe/Nb oraz Nb/Fe. Dla grubszej subwarstwy niobu obserwowany jest nieznaczny wzrost indukowanego momentu magnetycznego, szczególnie na monowarstwach Nb znajdujących się bezpośrednio na interfejsie. Bezpośrednio na interfejsie Fe/Nb (Nb/Fe) moment magnetyczny na monowarstwach Nb jest skierowany antyrównoległe względem momentu w subwarstwie Fe. Momenty magnetyczne w subwarstwach Fe bezpośrednio na interfejsie są silnie zredukowane w porównaniu do wartości dla litego żelaza. W kolejnych warstwach atomowych Fe, indukowany moment magnetyczny jest nieco większy, niż w pierwszej warstwie (bepośrednio przy interfejsie). Zgodnie z rysunkiem 4.40 dla grubości przekładki Nb równej 3 i 5 ML występuje sprzężenie antyferromagnetyczne sąsiednich subwarstw Fe, zbieżne z wynikami eksperymentalnymi przedstawionymi na rys. 4.39.

4.7. Wyznaczenie stałych sprzężenia wyższego rzędu w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe

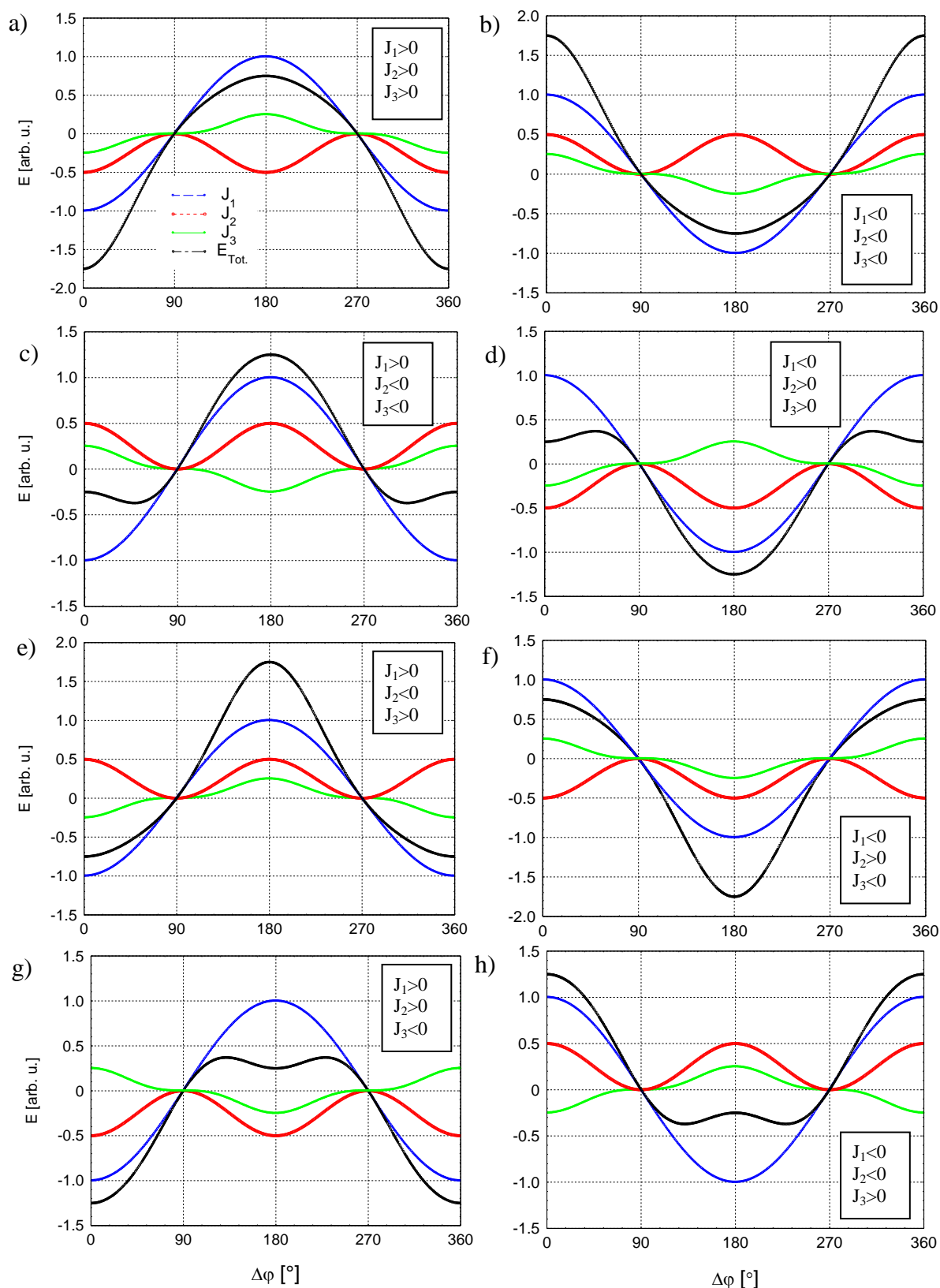
Dotychczasowe badania eksperymentalne pętli histerezy układów wielowarstwowych typu *FM/NM* pokazały, że do ich opisu należy zwykle brać pod uwagę sprzężenie biliniowe i bikwadratowe ujemne (tzn. sprzężenie 90°). Efektywne oddziaływanie $E_{Tot.}$ jest wynikiem konkurencji różnego typu oddziaływań [Stil02, Brun02]. Do tej pory, w opisie teoretycznym *MSW* ograniczano się do dwóch członów: biliniowego i bikwadratowego [Barn93, Slon95, Slon93].

W niniejszej pracy uwzględniono dodatkowo wkład od kubicznej stałej sprzężenia wymiennego, który może również dawać przyczynek do całkowitej energii. Po dodaniu członu kubicznego (J_3) do równania 2.2 na całkowitą energię oddziaływania układu warstw sprzężonych, przedstawionych na rys. 2.1, można zapisać następująco:

$$E_{Tot.} = -J_1 \cos \Delta\varphi - J_2 \cos^2 \Delta\varphi - J_3 \cos^3 \Delta\varphi - 2d_{FM} M_{FM} \mu_0 H \cos \Delta\varphi - K \cos^2 \Delta\varphi. \quad 4.10.$$



Rys. 4.41 Schematyczne przedstawienie kubicznej energii sprzężenia wymiennego w funkcji kąta $\Delta\varphi$ między wektorami namagnesowań \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 .



Rys. 4.42 Schematyczne przedstawienie całkowitej energii sprzężenia wymiennego oraz jej składowych: bilinowej, bikwadratowej i kubicznej stałej sprzężenia wymiennego w funkcji kąta $\Delta\varphi$ między wektorami namagnesowań \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 dla przypadku gdy $|J_1| > |J_2| > |J_3|$. Minimum energii dla $\Delta\varphi = 0^\circ$ oznacza sprzężenie ferromagnetyczne (a, e), dla $\Delta\varphi = 180^\circ$ sprzężenie antyferromagnetyczne (b, d, f, g), dla $\Delta\varphi = 48^\circ$ lub $\Delta\varphi = 312^\circ$ (c), $\Delta\varphi = 132^\circ$ lub $\Delta\varphi = 228^\circ$ (h) sprzężenie niekolinearne.

Parametry J_1 , J_2 i J_3 występujące w równaniu 4.10 mogą przyjmować zarówno wartości dodatnie jak i ujemne. Na rys. 4.41 pokazano zależność energii sprzężenia kubicznego (J_3) od kąta między wektorami \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 . Zgodnie z rys. 4.41 dla $J_3 > 0$ minimum energii występuje dla konfiguracji równoległej (ferromagnetycznej) a dla $J_3 < 0$ dla konfiguracji antyrównoległej (antyferromagnetycznej) wektorów namagnesowania \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 .

Przy założeniu różnych znaków i amplitud stałych sprzężenia J_1 , J_2 i J_3 energia wypadkowa (E) przyjmuje różne wartości. Na rys. 4.42 przedstawiono zależność wypadkowej energii sprzężenia od $\Delta\varphi$ dla przypadku, gdy amplituda $J_1 = 1$, $J_2 = \frac{1}{2}$ i $J_3 = \frac{1}{4}$. W ogólnym przypadku, gdy znaki stałych sprzężenia J_1 , J_2 i J_3 mogą być dodatnie lub ujemne, układ może przyjąć różne ustawienie wektorów namagnesowania \mathbf{M}_1 i \mathbf{M}_2 jak pokazano na rys. 4.42. Wypadkową energię układu przedstawiono linią czarną. Dla szczególnych przypadków jak na rys. 4.42c ($J_1 = 1$, $J_2 = -\frac{1}{2}$ i $J_3 = -\frac{1}{4}$) i rys. 4.42h ($J_1 = -1$, $J_2 = -\frac{1}{2}$ i $J_3 = \frac{1}{4}$) minimum energii występuje dla niekolinearnego MSW.

Dla pozostałych kombinacji amplitud i znaków stałych sprzężenia preferowany typ sprzężenia przedstawiony został w tabeli 4.2.

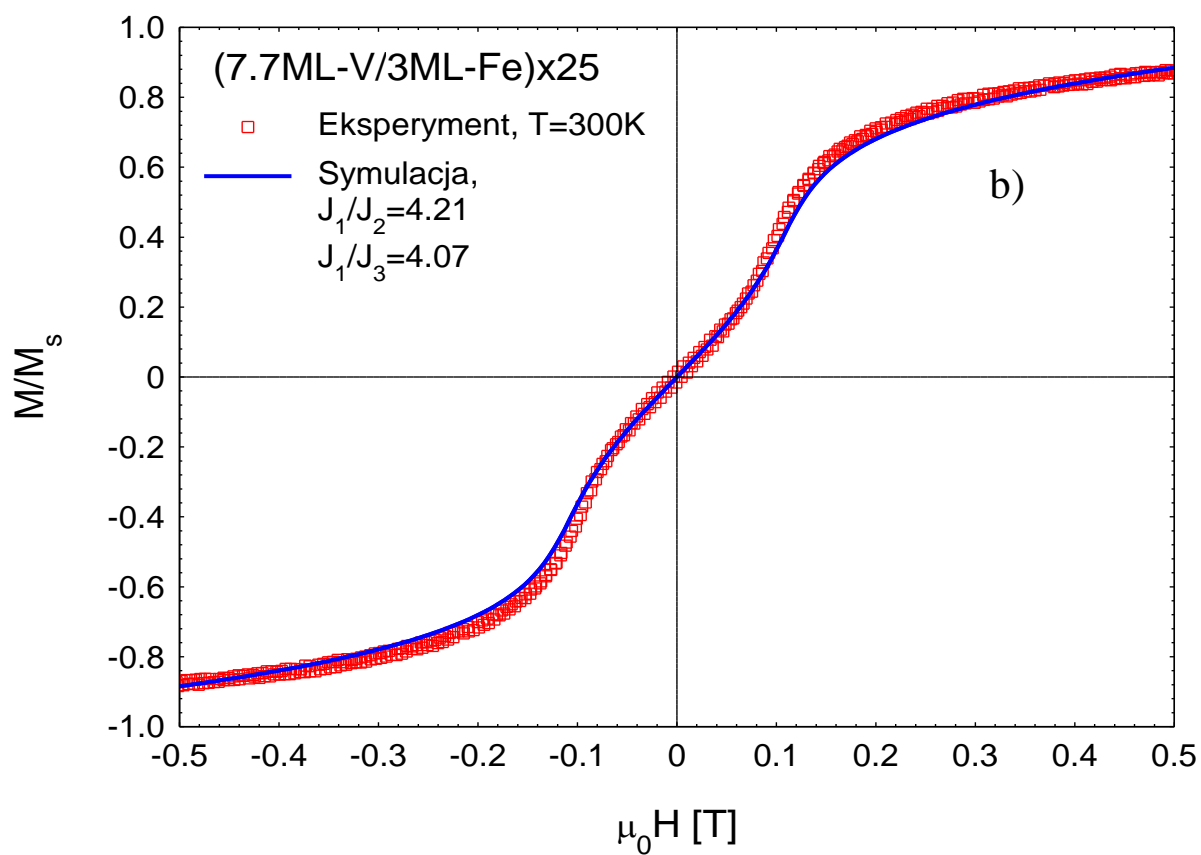
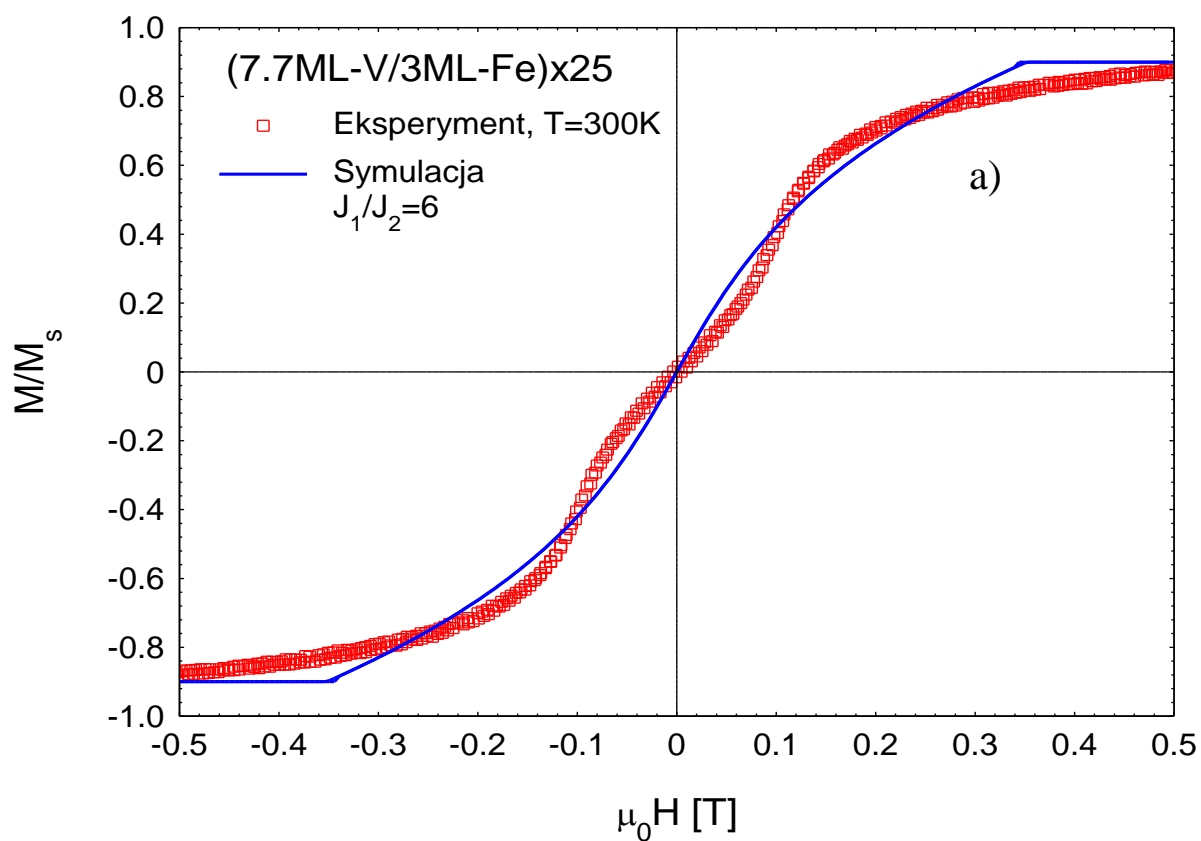
W oparciu o równanie 4.10 wyznaczono wartości stałych sprzężenia w wybranych warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe. W pierwszym przypadku, w którym uwzględniono tylko wkład od biliniowej i bikwadratowej stałej sprzężenia dla WW (1,6 nm (7,7 ML) - V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25 nie można zadowalająco dopasować kształtu zmierzonej pętli histerezy (rys. 4.43a). Linią niebieską przedstawiono najlepsze dopasowanie, natomiast czerwone kwadraty reprezentują dane eksperymentalne. Znaki stałych sprzężenia J_1 i J_2 są ujemne. Badana warstwa praktycznie nie wykazywała anizotropii w płaszczyźnie, dlatego przyjęto $K = 0$. W przypadku drugim (Rys. 4.43b), w którym uwzględniono dodatkowo wkład kubicznej stałej sprzężenia, obserwowana jest jakościowa zgodność dopasowania (linia niebieska) do wyników eksperymentalnych (czerwone kwadraty). Z dopasowania wynika, że dominuje biliniowe sprzężenie antyferromagnetyczne. Czterokrotnie mniejsza stała sprzężenia bikwadratowego jest porównywalna ze stałą sprzężenia kubicznego. Wartości stałych sprzężenia J_1 , J_2 i J_3 są ujemne, co faworyzuje antyferromagnetyczne sprzężenie subwarstw Fe, zgodnie z rys. 4.42b.

Podobne zachowanie zaobserwowano również dla WW (d_{Nb} - Nb/2 nm - Fe) \times n. Rys. 4.44a dla WW (1,65 nm (7 ML) - Nb/2 nm (10 ML) - Fe) \times 10 pokazuje najlepsze dopasowanie bez uwzględnienia stałej J_3 (linia niebieska) do danych eksperymentalnych (czerwone kwadraty). Znacznie lepsze dopasowanie (linia niebieska na rys. 4.44b) uzyskano uwzględniając stałą sprzężenia J_3 , pięciokrotnie mniejszą w stosunku do biliniowej stałej sprzężenia J_1 . Stała J_2 jest około 1,41 razy większa od stałej kubicznej J_3 . Wartości stałych sprzężenia J_1 , J_2 i J_3 są ujemne. W temperaturze pokojowej, podobnie jak dla WW V/Fe, pomijalny jest wkład od anizotropii jednoosiowej. Dla tego układu warstw wielokrotnych minimum całkowitej energii $E_{Tot.}$ występuje również dla antyferromagnetycznego sprzężenia subwarstw żelaza.

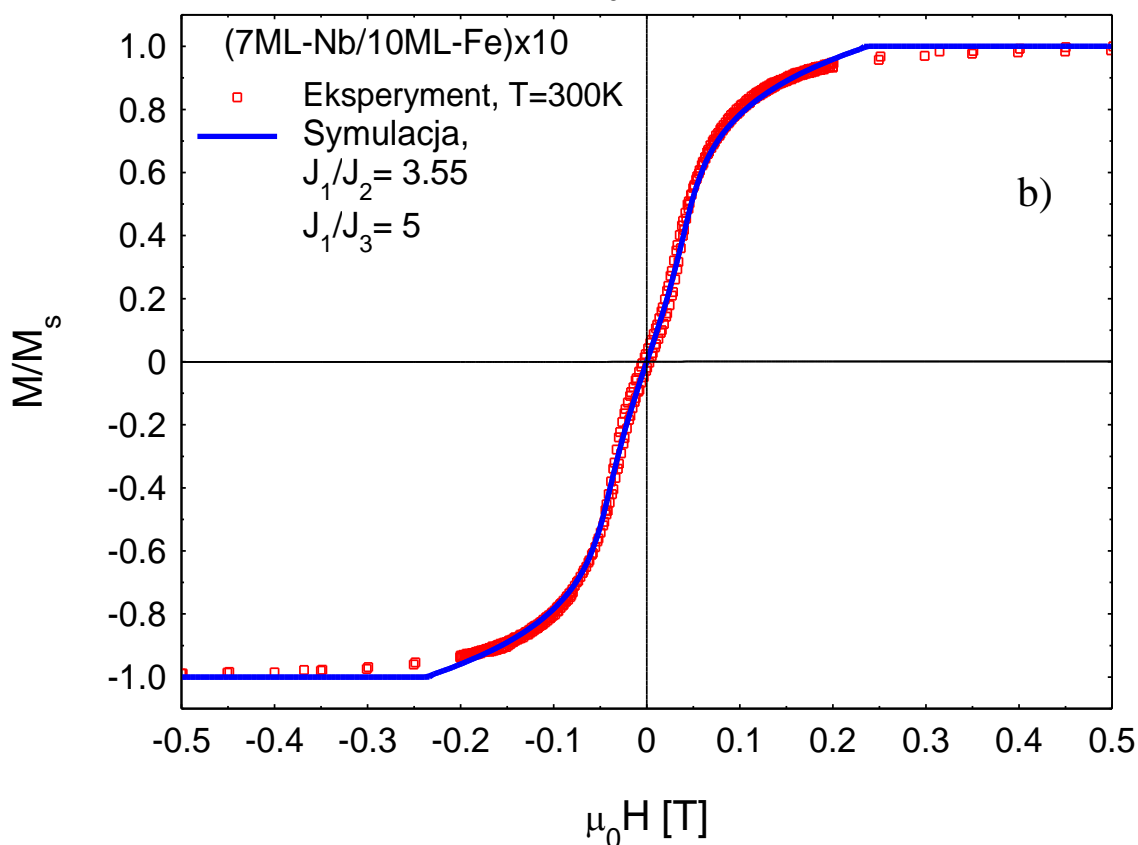
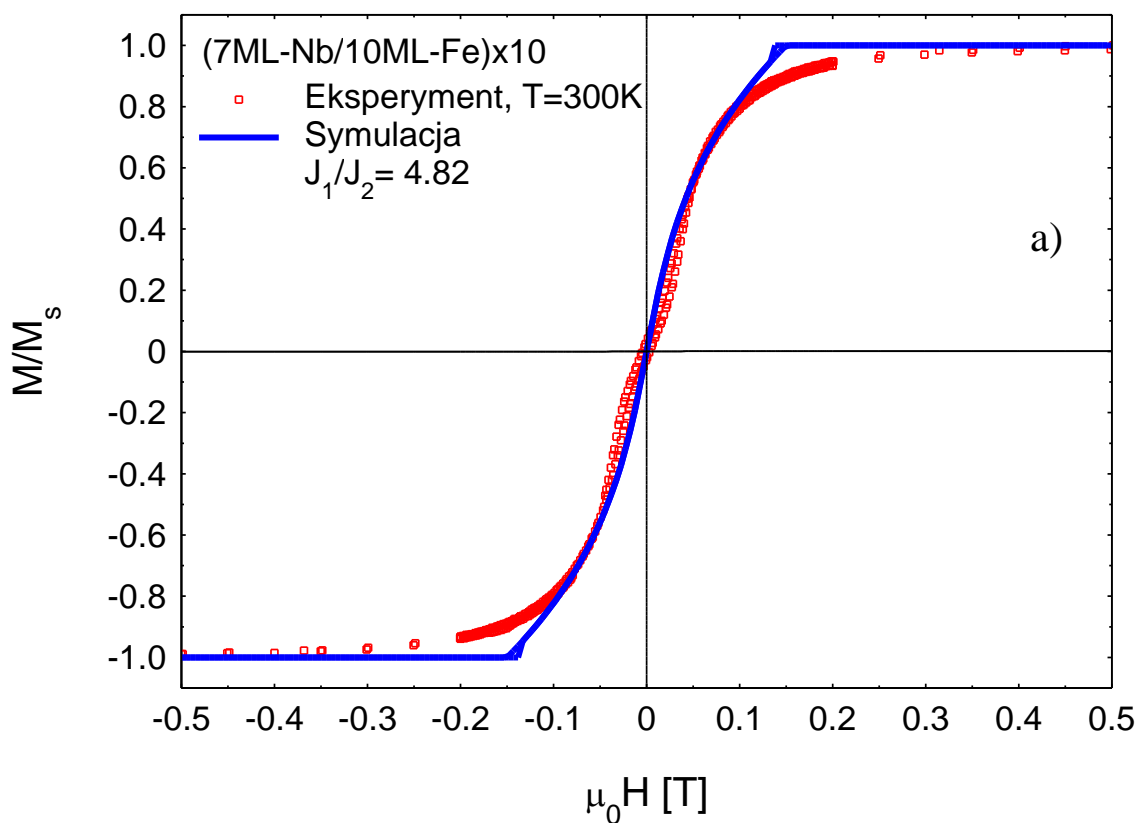
Tabela. 4.2 Wpływ stałych sprzężenia na całkowitą energię i preferowane uporządkowanie dla minimum energii, zgodnie z równaniem 4.11. *AF* - sprzężenie antyferromagnetyczne, *FM* - sprzężenie ferromagnetyczne, *NC* - sprzężenie niekolinearne.

Dominujące Oddziaływanie	Stałe sprzężenia wymiennego			$E_{Tot.}(0^\circ)$	$E_{Tot.}(180^\circ)$	Preferowane uporządkowanie dla minimum energii
	J_1	J_2	J_3			
WSZYSTKIE RÓWNE	1	1	1	-3	1	<i>FM</i>
	-1	-1	-1	3	-1	<i>AF</i>
	-1	1	1	-1	-1	<i>AF</i>
	-1	1	-1	1	-3	<i>AF</i>
	-1	-1	1	1	1	<i>FM</i>
						(70°; 280°- <i>NC</i>)
	1	-1	-1	1	1	<i>FM</i>
						(70°; 280°- <i>NC</i>)
	1	-1	1	-1	3	<i>FM</i>
	1	1	-1	-1	-1	<i>AF</i>
BILINIOWE	1	0,5	0,5	-2	1	<i>FM</i>
	-1	-0,5	-0,5	2	-1	<i>AF</i>
	-1	0,5	-0,5	1	-2	<i>AF</i>
	-1	0,5	0,5	0	-1	<i>AF</i>
	1	-0,5	-0,5	0	1	<i>FM</i>
						(70°; 280°- <i>NC</i>)
	-1	-0,5	0,5	1	0	-
						(140°; 220°- <i>NC</i>)
	1	-0,5	0,5	-1	2	<i>FM</i>
BIKWADRATOWE	1	0,5	-0,5	-1	0	<i>FM</i>
	0,5	1	0,5	-2	0	-
	-0,5	-1	-0,5	2	0	-
	0,5	-1	-0,5	1	1	<i>FM</i>
						(70°; 280°- <i>NC</i>)
	0,5	-1	0,5	0	2	<i>FM</i>
	-0,5	1	-0,5	0	-2	<i>AF</i>
	-0,5	-1	0,5	1	1	<i>FM</i>
						(140°; 220°- <i>NC</i>)
KUBICZNE	-0,5	1	0,5	-1	-1	<i>AF</i>
	0,5	1	-0,5	-1	-1	<i>AF</i>
	0,5	0,5	1	-2	1	<i>FM</i>
	-0,5	-0,5	-1	2	-1	<i>AF</i>
	0,5	-0,5	-1	1	0	<i>AF</i>
	0,5	0,5	-1	0	-1	<i>AF</i>
						(70°; 280°- <i>NC</i>)
	-0,5	-0,5	1	0	1	<i>FM</i>
						(140°; 220°- <i>NC</i>)
	-0,5	0,5	-1	1	-2	<i>AF</i>
	-0,5	0,5	1	1	0	<i>FM</i>
	0,5	-0,5	1	-1	2	<i>FM</i>

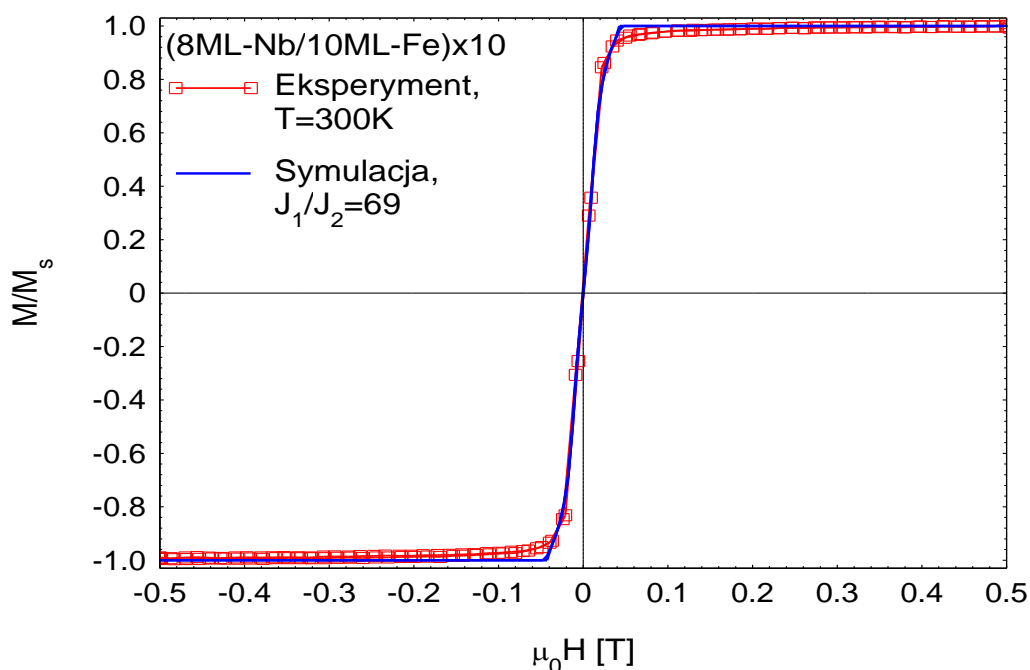
BIKWADRATOWE I KUBICZNE	0,5	1	1	-2,5	0,5	FM
	-0,5	-1	-1	2,5	-0,5	AF
	-0,5	1	1	-1	-1	AF
	-0,5	1	-1	0,5	-2,5	AF
	-0,5	-1	1	0,5	1,5	FM
						(70°; 280°- NC)
	0,5	-1	-1	1	1	FM
						(70°; 280°- NC)
	0,5	-1	1	-0,5	2,5	FM
BIKWADRATOWE LUB KUBICZNE	0,5	1	-1	-0,5	-1,5	AF
	0	1	-1	0	2	AF
	0	1	1	-2	0	-
	0	-1	1	0	2	FM
	0	-1	-1	2	0	-
	0	-1	-0,5	1,5	0,5	FM
	0	-1	0,5	0,5	1,5	FM
	0	1	-0,5	-0,5	-1,5	AF
	0	1	0,5	-1,5	-0,5	AF
	0	-0,5	-1	1,5	-0,5	AF
	0	0,5	-1	0,5	-1,5	AF
	0	-0,5	1	-0,5	1,5	FM
	0	0,5	1	-1,5	0,5	FM
BILINIOWE LUB KUBICZNE	1	0	1	-2	2	FM
	-1	0	1	0	0	(140°; 220°- NC)
	1	0	-1	0	0	(70°; 280°- NC)
	-1	0	-1	2	-2	AF
	1	0	0,5	-1,5	1,5	FM
	-1	0	0,5	0,5	-0,5	AF
						(140°; 220°- NC)
	1	0	-0,5	-0,5	0,5	FM
						(70°; 280°- NC)
	-1	0	-0,5	1,5	1,5	AF
	0,5	0	1	-1,5	1,5	FM
	0,5	0	-1	0,5	-0,5	AF
						(70°; 280°- NC)
	-0,5	0	1	-0,5	0,5	FM
						(140°; 220°- NC)
	-0,5	0	-1	1,5	-1,5	AF
BILINIOWE LUB BIKWADRATOWE	1	1	0	-2	0	-
	-1	1	0	0	-2	AF
	1	-1	0	0	2	FM
						(70°; 280°- NC)
	-1	-1	0	2	0	FM
						(140°; 220°- NC)
	1	0,5	0	-1,5	0,5	FM
	-1	0,5	0	0,5	-1,5	AF
	1	-0,5	0	-0,5	1,5	FM
						(70°; 280°- NC)
	-1	-0,5	0	1,5	-0,5	AF
						(140°; 220°- NC)
	0,5	1	0	-1,5	-0,5	AF
	0,5	-1	0	0,5	1,5	FM
						(70°; 280°- NC)
	-0,5	1	0	-0,5	-1,5	AF
	-0,5	-1	0	1,5	0,5	FM
						(140°; 220°- NC)



Rys. 4.43 Pętla histerezy (czerwone kwadraty) zmierzona dla WW (1,6 nm (7,7 ML) - V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25 w temperaturze 300 K. Ciągła niebieska linia reprezentuje najlepsze dopasowanie za pomocą stałych sprzężenia wymiennego: biliniowej (J_1), bikwadratowej (J_2) lub kubicznej (J_3).



Rys. 4.44 Pętla histerezy (czerwone kwadraty) zmierzona dla WW (1,65 nm (7 ML) - Nb/ 2 nm (10 ML) - Fe) × 10 w temperaturze 300 K. Ciągła niebieska linia reprezentuje najlepsze dopasowanie za pomocą stałych sprzężenia wymiennego.: biliniowej (J_1), bikwadratowej (J_2) lub kubicznej (J_3).

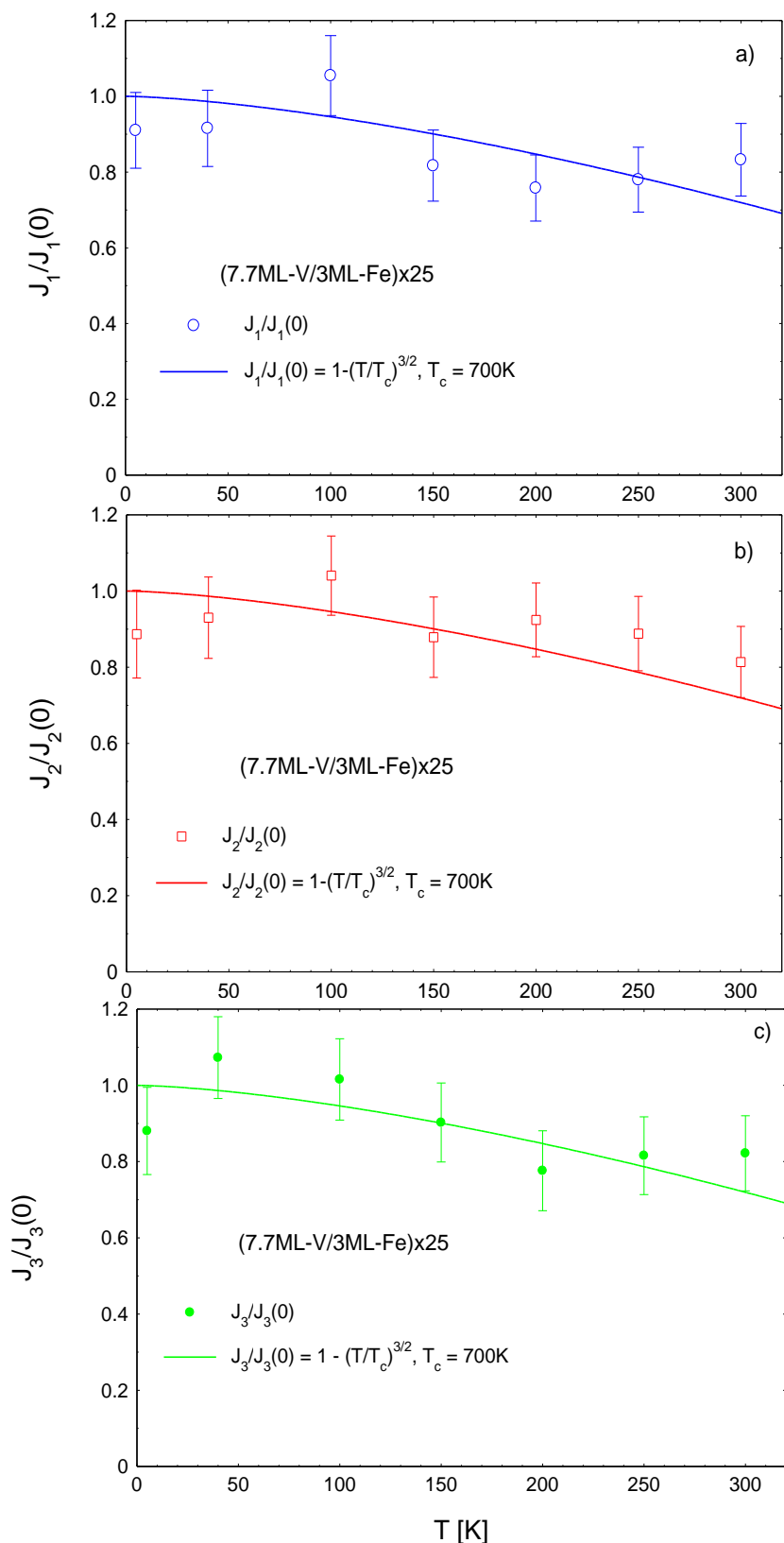


Rys. 4.45 Pętla histerezy (czerwone kwadraty) zmierzona dla WW (1,9 nm (8 ML) - Nb/ 2 nm (10 ML) – Fe) × 10 w temperaturze 300K. Ciągła niebieska linia reprezentuje najlepsze dopasowanie za pomocą stałej biliniowej (J_1) i bikwadratowej (J_2) sprzężenia wymiennego.

Dla większości WW V/Fe i Nb/Fe wykazujących antyferromagnetyczne sprzężenie (~ zerowa remanencja) subwarstw Fe udział bikwadratowego i kubicznego sprzężenia jest znacznie mniejszy niż udział sprzężenia biliniowego. Zachowanie takie można zaobserwować na przykładzie pętli histerezy zmierzonej dla WW (1,9 nm (8 ML) - Nb/ 2 nm (10 ML) – Fe) × 10 (rys. 4.45). Z dopasowania (linia niebieska) wynika, że stała sprzężenia bikwadratowego J_2 jest 69 razy mniejsza od stałej sprzężenia biliniowego J_1 . Ponadto, nie ma konieczności wprowadzania sprzężenia kubicznego.

Modele Barnasia [Barn92] i Slonczewskiego [Slon95] prowadzące do pojawienia się niezerowego członu bikwadratowego zostały omówione szczegółowo w rozdziale drugim. Mechanizmy fizyczne prowadzące do powstawania międzywarstwowego sprzężenia kubicznego są takie same jak te, które mogą prowadzić do powstawania sprzężenia bikwadratowego [Barn18].

Biorąc pod uwagę zależność temperaturową MSW dla WW (1,6 nm (7,7 ML)- V/ 0,6 nm (3 ML) - Fe) × 25 (rys. 4.32b) i najlepsze dopasowanie do eksperymentalnych pętli histerezy w zakresie temperatur 5 – 300 K, wyznaczono parametry J_1 , J_2 i J_3 . Zależności temperaturowe poszczególnych stałych sprzężenia pokazano na rys. 4.46. Stałe sprzężenia zostały wyznaczone z najlepszego dopasowania do eksperymentalnych pętli histerezy w poszczególnych temperaturach (symbole z zaznaczonymi błędami na rys. 4.46). Linie ciągłe przedstawiają teoretyczne zależności temperaturowe stałych sprzężenia zgodne z wyrażeniem 4.6. W obliczeniach przyjęto temperaturę Curie równą 700 K, wyznaczoną wcześniej na podstawie najlepszego dopasowania do danych eksperymentalnych (rys. 4.32a) teoretycznej zależności temperaturowej namagnesowania wyrażonej wzorem 4.5.



Rys. 4.46 Temperaturowa zależność stałej sprzężenia biliniowego (a), bikwadratowego (b) i kubicznego (c) dla WW (1,6 nm (7,7 ML)- V/0,6 nm (3 ML) - Fe) \times 25. Stałe sprzężenia zostały wyznaczone z najlepszego dopasowania do eksperymentalnych pętli histerezy w poszczególnych temperaturach (symbole z zaznaczonymi błędami). Linie ciągłe przedstawiają zależność teoretyczną wyznaczoną dla temperatury Curie równej 700 K.

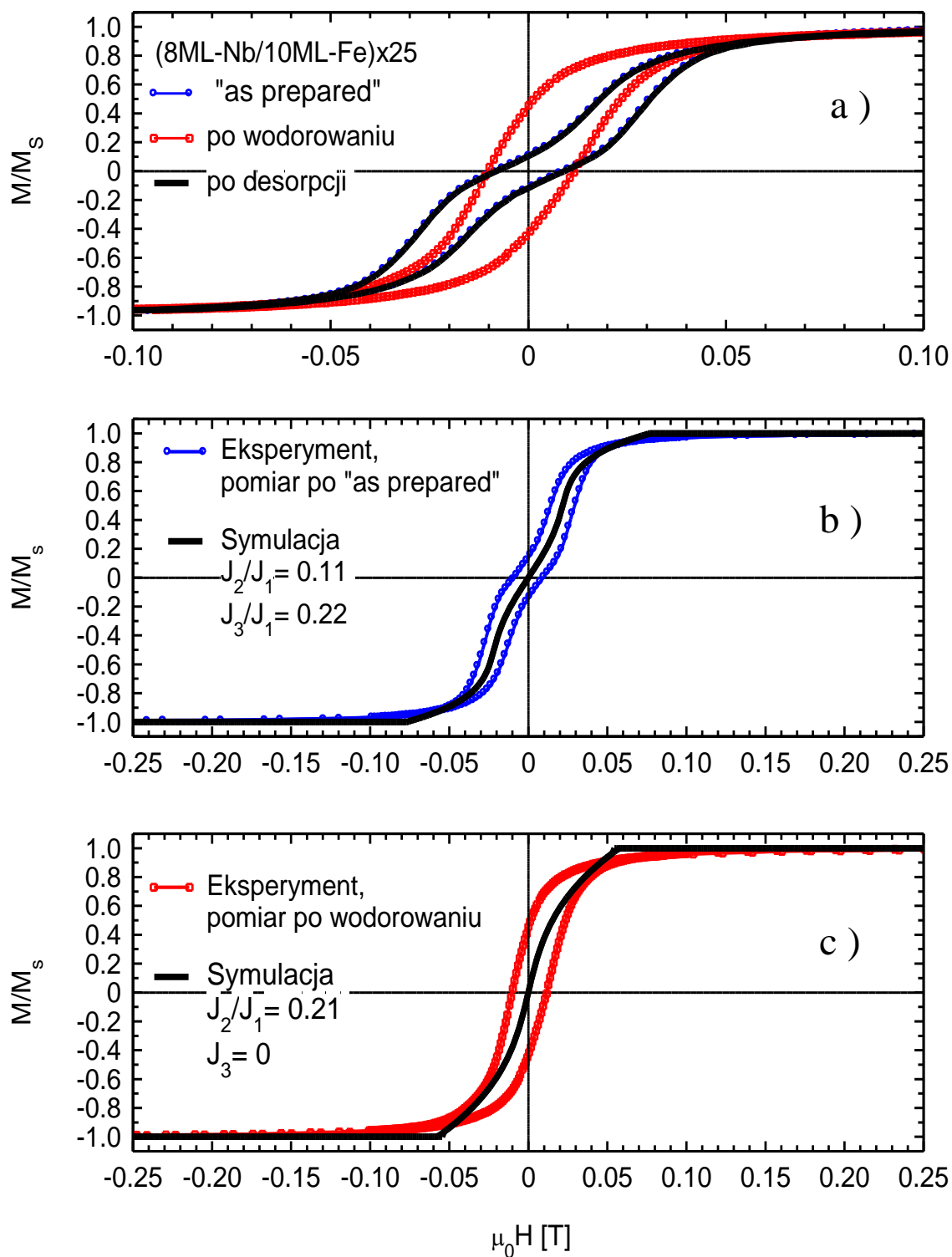
4.8. Absorpcja/desorpcja wodoru w WW Nb/Fe

Warstwy wielokrotne Nb/Fe wodorowano w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu około 1000 mbar przez okres co najmniej 2 h. Subwarstwy Fe nie absorbują w ogóle wodoru. Absorpcja wodoru może zachodzić jedynie w subwarstwach Nb i w stopach Nb-Fe. Absorpcję wodoru monitorowano poprzez pomiar oporu elektrycznego w rzeczywistym czasie wodorowania.

Rysunki 4.47 i 4.48 pokazują wpływ absorpcji i desorpcji wodoru na MSW w warstwach wielokrotnych Nb/Fe. Na rys. 4.47 przedstawiono pętle histerezy warstwy wielokrotnej (8 ML - Nb/10 ML - Fe) x 10 przed (niebieskie okręgi) i po absorpcji (czerwone kwadraty) wodoru. Pętla histerezy po desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej po 24 h zaznaczona jest kolorem czarnym (rys. 4.47a). Najlepsze dopasowanie (kolor czarny) bezpośrednio po naniesieniu uzyskano dla stałych sprężenia $J_2/J_1 = 0,11$ i $J_3/J_1 = 0,22$ (rys. 4.47b). Po absorpcji wodoru następuje wyraźny wzrost J_2 i spadek J_3 do zera (rys. 4.47c). W prawym dolnym rogu (rys. 4.47a) znajdują się odpowiednie pętle histerezy mierzone do 0,5 T. Dla tego układu można zauważyć charakterystyczne „przebiegi” za które odpowiada kubiczna część (J_3) sprężenia wymiennego. Po absorpcji wodoru następuje spadek energii stałej kubicznej (J_3) sprężenia wymiennego w wyniku, czego nie obserwujemy już „przebiegów” w pobliżu zera (rys. 4.47c). Natomiast po naturalnie zachodzącej desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej pętla histerezy wraca do pierwotnego kształtu (rys. 4.47a). Oznacza to, że proces absorpcji wodoru jest całkowicie odwracalny oraz może być powtarzany. Przeprowadzone przez nas 4 cykle absorpcji oraz desorpcji wodoru dla wybranych próbek potwierdzają te założenia.

Pętle histerezy warstw wielokrotnych (9,5 ML - Nb/10 ML - Fe) x 8 przed (niebieskie okręgi) i po absorpcji (czerwone kwadraty) wodoru przedstawiono na rys. 4.48. Pętla histerezy po desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej po 24 h zaznaczona jest kolorem czarnym na rys. 4.48a. Najlepsze dopasowanie (kolor czarny) bezpośrednio po naniesieniu uzyskano dla stałych sprężenia $J_2/J_1 = 0,08$ i $J_3/J_1 = 0,16$ (rys. 4.48b). Po absorpcji wodoru następuje wyraźny wzrost J_2 ($J_2/J_1 = 0,19$) i spadek J_3 do zera (rys. 4.48c). Modyfikacja sprężenia poprzez absorpcję wodoru jest w pełni odwracalna. Po desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej próbka wróciła do stanu wyjściowego („as prepared”, rys. 4.48a).

Absorpcja wodoru w słabo sprężonych wielowarstwach Nb/Fe w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu około 1000 mbar powoduje wzrost bikwadratowej stałej sprężenia J_2 , podczas gdy wartości J_1 i J_3 ulegają zmniejszeniu. W przypadku wielowarstw Nb/Fe wodorowanie praktycznie redukuje kubiczną stałą J_3 do zera lub do bardzo niskich wartości. Absorpcja wodoru w czystej warstwie niobu w temperaturze pokojowej następuje w czasie kilku minut. Podobnie, desorpcja wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej następuje również w czasie kilku minut. Natomiast, absorpcja wodoru w ultra cienkich stopach Nb-Fe następuje w czasie do 2 h a całkowita desorpcja wodoru zachodzi dopiero po około 24 h. Biorąc pod uwagę fakt, że pomiar pętli histerezy następował najwcześniej 10 min po wyjęciu próbki z komory wodorownia i trwał około



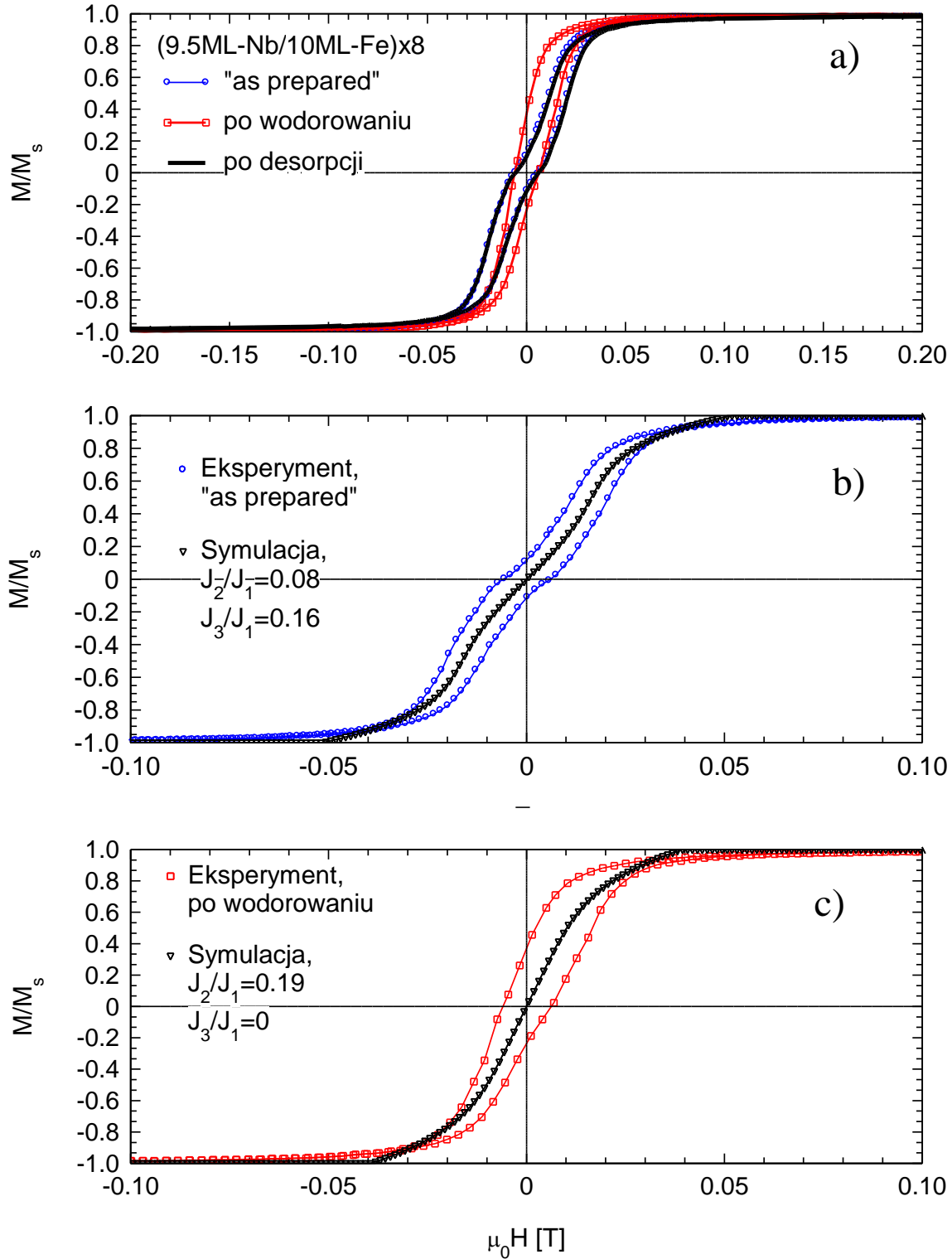
Rys. 4.47 Pętle histerezy warstwy wielokrotnej (8 ML - Nb/10 ML - Fe) x 10 przed (niebieskie okręgi) i po absorpcji (czerwone kwadraty) wodoru. Pętla histerezy po desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej po 24 h zaznaczona jest kolorem czarnym na rys. 4.47a. Najlepsze dopasowanie (kolor czarny) bezpośrednio po naniesieniu uzyskano dla stałych sprzężenia $J_2/J_1 = 0,11$ i $J_3/J_1 = 0,22$ (rys. 4.47b). Po absorpcji wodoru następuje wyraźny wzrost J_2 i spadek J_3 do zera (rys. 4.47c).

5 – 10 min, w rzeczywistości badaliśmy wpływ absorpcji wodoru w warstwie mieszanej Fe-Nb na właściwości magnetyczne wielowarstw Nb/Fe.

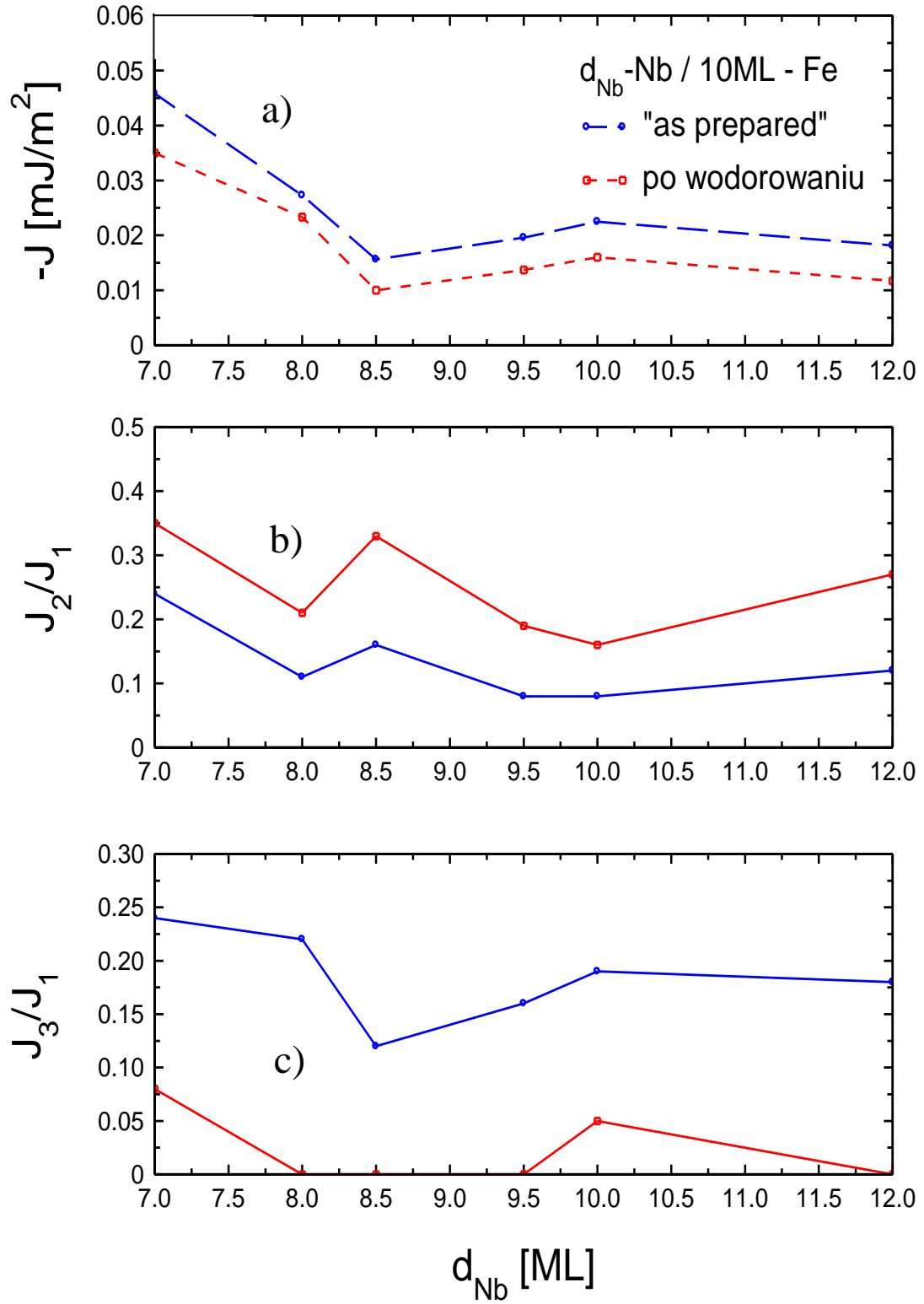
Jak wykazały wcześniejsze badania XPS, grubość warstwy mieszanej na interfejsach Fe-Nb jest znaczna i wynosiła około 1,5 nm. Wodorki stopów Fe-Nb są niemagnetyczne, co powoduje zmniejszenie efektywnej grubości subwarstw ferromagnetycznych przy jednoczesnym zwiększeniu grubości subwarstw niemagnetycznych. Generalnie absorpcja wodoru może również modyfikować interfejsy zwiększając ich szorstkość i wprowadzając dodatkowe naprężenia.

Biorąc pod uwagę omówione w części literaturowej pracy modele Slonczewskiego, dotyczące mechanizmów odpowiedzialnych za występowanie bikwadratowego sprzężenia wymiennego [Slo91, Slo93, Slo95], możemy je również rozszerzyć na mechanizmy fizyczne prowadzące do powstania sprzężenia kubicznego. Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 4.47 i 4.48 i modeli Slonczewskiego wynika, że za występowanie sprzężenia bikwadratowego w słabo sprzężonych WW Nb/Fe odpowiadają fluktuacje efektywnej grubości przekładki niemagnetycznej (Nb + niemagnetyczna część stopu Nb-Fe). Absorpcja wodoru w warstwie mieszanej prowadzi do wzrostu fluktuacji grubości przekładki niemagnetycznej, a zatem do wzrostu energii (siły) sprzężenia bikwadratowego. Z drugiej strony, absorpcja wodoru w warstwie mieszanej prowadzi do powstania niemagnetycznych wodorków ultracienkich warstw Fe-Nb powodując zanik „luźnych spinów”. W konsekwencji, wodorownie powoduje dezaktywację mechanizmu „luźnych spinów”, który prawdopodobnie jest odpowiedzialny za występowanie względnie dużego sprzężenia kubicznego. Proces jest w pełni odwracalny i powtarzalny, tzn. po całkowitej desorpcji wodoru z warstwy mieszanej następuje powrót do początkowej (przed wodorowaniem) pętli histerezy (rys. 4.47a i 4.48a).

Rys. 4.49a obrazuje całkowitą energię J w zakresie słabych sprzężeń ($d_{Nb} \geq 7 ML$) dla wielowarstw Nb/Fe przed i po wodorowaniu, wyznaczoną w temperaturze pokojowej. Generalnie, absorpcja wodoru w warstwach niobu powoduje obniżenie energii sprzężenia w zakresie grubości $d_{Nb} \geq 7 ML$. Dla grubości Nb 7, 8 (rys. 4.47), 8,5, 9,5 (rys. 4.48), 10 i 12 ML , charakterystyczne „przebiegięcie” w pobliżu zera można zaobserwować dla pętli histerezy o znaczącym wkładzie kubicznym do energii MSW . Po absorpcji wodoru kształt pętli histerezy jest zmieniony, a co za tymi idzie zmienia się także odpowiedź magnetyczna próbki. Proces wodorowania jest całkowicie odwracalny i warstwa po naturalnej desorpcji wodoru w powietrzu wraca do pierwotnego stanu. Dla układów wielowarstwowych Nb/Fe przed absorpcją wodoru biliniowa stała sprzężenia (J_1) jest znacznie większa niż stała sprzężenia bikwadratowego (J_2) i kubicznego (J_3). Zależności stałych J_2 i J_3 w funkcji grubości Nb, przed i po wodorowaniu, przedstawione są odpowiednio na rys. 4.49b i 4.49c. Stała sprzężenia J_2 maleje wraz z grubością przekładki Nb i wynosi maksymalnie 25% wartości J_1 . Wartość stałej sprzężenia bikwadratowego znacznie rośnie po wodorowaniu i wynosi maksymalnie 35% wartości J_1 (rys. 4.49b). W badanych układach warstwowych Nb/Fe stała MSW J_3 jest tego samego rzędu co stała J_2 lub nawet większa, jak pokazano na rys. 4.49c. Absorpcja wodoru powoduje silne tłumienie (spadek wartości) stałej kubicznej (J_3) MSW . Dla grubości Nb równych 8, 8,5, 9,5, oraz 12 ML obserwujemy nawet spadek do zera wartości J_3 po absorpcji wodoru.



Rys. 4.48 Pętle histerezy warstw wielokrotnych (9,5 ML- Nb/10 ML -Fe) x 8 przed (niebieskie okręgi) i po absorpcji (czerwone kwadraty) wodoru. Pętla histerezy po desorpcji wodoru w powietrzu w temperaturze pokojowej po 24 h zaznaczona jest kolorem czarnym na rys. 4.48a. Najlepsze dopasowanie (kolor czarny) bezpośrednio po naniesieniu uzyskano dla stałych sprzężenia $J_2/J_1 = 0,08$ i $J_3/J_1 = 0,16$ (rys. 4.47b). Po absorpcji wodoru następuje wyraźny wzrost J_2 i spadek J_3 do zera (rys. 4.47c).



Rys. 4.49 Całkowita energia sprzężenia J (a), stosunek J_2/J_1 (b) i J_3/J_1 (c) w funkcji grubości warstwy Nb przed i po wodorowaniu. Stosunek J_2/J_1 (b) i J_3/J_1 (c) uzyskano w wyniku najlepszego dopasowania modelu do eksperymentalnych pętli histerezy. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

Reasumując, wodorowanie warstw wielokrotnych Nb/Fe w temperaturze pokojowej i ciśnieniu 1 bar powoduje wzrost stałej bikwadratowego sprzężenia J_2 , natomiast wartości J_1 i J_3 ulegają obniżeniu (rys. 4.49). Generalnie, wodorownie powodują obniżenie całkowitej energii sprzężenia (rys. 4.49a). Porównanie uzyskanych wyników eksperymentalnych i modeli teoretycznych Slonczewskiego [Slo91, Slo93, Slo95] prowadzi do wniosku, że za występowanie bikwadratowego sprzężenia wymiennego odpowiada głównie mechanizm „fluktuacji grubości przekładki niemagnetycznej”. Natomiast, model „luźnych spinów” tłumaczy występowanie sprzężenia kubicznego w warstwach wielokrotnych Nb/Fe. Przedstawione powyżej mechanizmy fizyczne prowadzące do znacznego udziału stałych J_2 i J_1 w całkowitej energii sprzężenia w WW Nb/Fe są również istotne w przypadku omawianych wcześniej WW V/Fe. Ze względu na znacznie mniejszą grubość warstwy mieszanej (0,8 nm) i małą szorstkość, istotny udział sprzężenia bikwadratowego i kubicznego obserwowano tylko dla jednej próbki (7,7 ML – V/3 ML – Fe) x 25.

5. Wnioski

Badania XPS interfejsów Fe-V i Fe-Nb pozwoliły na oszacowanie grubości warstwy mieszanej, która powstaje spontanicznie w obszarze interfejsów w czasie nanoszenia warstw wielokrotnych. Z dopasowania teoretycznego sygnału XPS do uzyskanych danych eksperymentalnych wyznaczona grubość warstwy mieszanej wynosiła około 0,8 nm dla WW V/Fe i 1,5 nm dla WW Nb/Fe. Biorąc pod uwagę stałą nominalną grubość subwarstwy Fe w WW V/Fe wynoszącą 0,6 nm, w rzeczywistości subwarstwę ferromagnetyczną tworzy stop Fe-V o zmiennej koncentracji żelaza. W przypadku WW Nb/Fe nominalna stała grubość subwarstwy Fe wynosiła około 2 nm. Natomiast, środek rzeczywistej subwarstwy ferromagnetycznej tworzyła prawdopodobnie warstwa czystego żelaza o grubości około 0,6 nm sąsiadująca z warstwami stopowymi Fe-Nb o zmiennej koncentracji i grubości około 1,5 nm. Wykonane badania właściwości magnetycznych prowadzą do następujących wniosków:

1. Pole nasycające, a co za tym idzie energia międzywarstwowe o sprzężenia wymienne w warstwach wielokrotnych V/Fe pokazuje silną zależność od nominalnej grubości subwarstwy żelaza.
2. Po raz pierwszy obserwowano występowanie niekolinearnego sprzężenia wymiennego dla $d_v < 2$ nm ($d_{Nb} < 1,5$ nm) w warstwach wielokrotnych V/Fe (Nb/Fe).
3. Zaobserwowano wkłady od biliniowego antyferromagnetycznego (wkład dominujący), ujemnego bikwadratowego (90°) i kubicznego sprzężenia wymiennego w warstwach wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe. Wodorowanie warstw wielokrotnych Nb/Fe w temperaturze pokojowej i ciśnieniu 1 bar powoduje wzrost stałej bikwadratowego sprzężenia J_2 , natomiast wartości J_1 i J_3 ulegają obniżeniu. Generalnie, wodorownie powodują obniżenie całkowitej energii sprzężenia. Za występowanie bikwadratowego sprzężenia wymiennego odpowiada głównie mechanizm „fluktuacji grubości przekładki niemagnetycznej”. Natomiast, model „luźnych spinów” tłumaczy występowanie sprzężenia kubicznego.
4. Maksymalną wartość *GMR*, która wynosi 2,7 % w badanym zakresie 2 – 18 ML wanadu, otrzymano dla warstwy wielokrotnej (7ML-V/3ML-Fe) x 25 w temperaturze 2 K. Znaczną redukcję wartości *GMR* dla tej samej próbki obserwuje się w temperaturze 300 K (*GMR* spada do wartości 0,7 %). W temperaturze 2 K obserwowano inwersyjny *GMR* (-5,2 %) dla warstw wielokrotnych 2,2 nm – V/0,6 nm – Fe.
5. Minima energii międzywarstwowego sprzężenia wymiennego wyznaczone z pętli histerezy dla WW V/Fe w przybliżeniu pokrywają się z minimami wyznaczonymi z pomiarów *GMR*.
6. Eksperymentalna zależność energii sprzężenia wymiennego subwarstw Fe od grubości przekładki V lub Nb wykazują dobrą zgodność z wynikami obliczeń teoretycznych. Ponadto, badania teoretyczne potwierdzają, że polaryzacja atomów V (Nb) może odgrywać istotną rolę w mechanizmie międzywarstwowego sprzężenia wymiennego subwarstw Fe poprzez przekładkę niemagnetyczną V (Nb).

6. Referencje

[Abri00]	A. A. Abrikosov, Quantum linear magnetoresistance, <i>Europhys. Lett.</i> 49, 789 (2000). DOI:10.1209/epl/i2000-00220-2
[Ahlb13]	M. Ahlberg, E. Th Papaioannou, G. Nowak, B. Hjörvarsson, Temperature dependence of magnetic properties in weakly exchange coupled Fe/V superlattices, <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 341, 142 (2013). DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.058
[Als-N01]	J. Als-Nielsen, D. McMorrow, <i>Elements of Modern X-ray Physics</i> , (2001) John Wiley and Sons, Chichester
[Andr02]	T. Andrearczyk. PhD thesis, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa (2002).
[Baib88]	M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr magnetic superlattices, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 61, 2472 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472
[Bara01]	S. V. Barabash and D. Stroud, Negative magnetoresistance produced by Hall fluctuations in a ferromagnetic domain structure, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 79, 979 (2001). DOI: 10.1063/1.1392978
[Barn90]	J. Barnaś, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg, and W. Zinn, Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment, <i>Phys. Rev. B</i> 42; 13, 8110 (1990). DOI:10.1103/PhysRevB.42.8110
[Barn92]	J. Barnaś, Coupling between two ferromagnetic films through a non-magnetic metallic layer, <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 111, L215 (1992). DOI: 10.1016/0304-8853(92)91077-7
[Barn93]	J. Barnaś, Intrinsic biquadratic contribution to interlayer coupling in magnetic layered structures, <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 123, L21 (1993). DOI: 10.1016/0304-8853(93)90007-O
[Bayr96]	G. Bayreuther, F. Bensch, K. Kottler, Quantum oscillation of properties in magnetic multilayers (invited), <i>J. Appl. Phys.</i> 79, 4509 (1996). DOI: 10.1063/1.361766
[Berk92]	A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 68 (25), 3745 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.3745.
[Bina89]	G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, <i>Phys. Rev. B</i> 39, 4828 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4828
[Binn82]	G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 49, 57 (1982).

[Brig77]	D. Briggs, Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy, (1977). Heyden & Son Ltd., London-Philadelphia-Rheine
[Brun02]	P. Bruno, Interlayer exchange interactions in magnetic multilayers, in Magnetism: Molecules to Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH (2002).
[Budk98]	S. I. Budko, P. C. Canfield, C. H. Mielke, and A. H. Lacerda, Anisotropic magnetic properties of light rare-earth dinitimides, Phys. Rev. B 57, 13624 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.13624
[Bulg05]	S. A. Bulgadaev and F. V. Kusmartsev, Large linear magnetoresistivity in strongly inhomogeneous planar and layered systems, Phys. Lett. A 342, 188 (2005). DOI: 10.1016/j.physleta.2005.04.096
[Busc05]	Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials, pod redakcją K. H. J. Buschow, Elsevier 1360 (2005).
[Coeh95]	R. Coehoorn, Relation between interfacial magnetism and spin-dependent scattering at non-ideal Fe/Cr and Fe/V interfaces, J. Magn. Magn. Mater. 151, 341 (1995). DOI: 10.1016/0304-8853(95)00506-4
[Cull64]	B. D. Cullity, Podstawy Dyfrakcji Promieni Rentgenowskich, PWN, Warszawa (1964).
[Czajk01]	R. Czajka, S. Szuba, Skaningowa mikroskopia tunelowa, rozdział monografii pod redakcją M. Drozdowskiego: Spektroskopia ciała stałego, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań str. 168 (2001).
[Dien16]	B. Dieny, R. B. Goldfarb, Kyung-Jin Lee, Introduction to Magnetic Random-Access Memory, John Wiley & Sons (2016).
[Doud08]	B. Doudin and M. Viret, Ballistic magnetoresistance?, J. Phys.: Condensed Matter. 20 (8), 083201 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/8/083201.
[Duva95]	J. Duval, A. Barthélémy, L. B. Steren, R. Morel, F. Petroff, M. Sussiau, M. Wiedmann, A. Fert, P. Holody, R. Loloee, P. A. Schroeder, Giant magnetoresistance in hybrid nanostructures, J. Magn. Magn. Mater. 151, 324 (1995). DOI: 10.1016/0304-8853(95)00583-8
[Eig190]	D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope, Nature 344, 524, (1990). DOI: 10.1038/344524a0
[Fert08]	A. Fert, Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics, Rev. Mod. Phys. 80, 1517 (2008). DOI: 10.1103/RevModPhys.80.1517.
[Fish68]	M. E. Fisher and J. S. Langer, Resistive Anomalies at Magnetic Critical Points, Phys. Rev. Lett. 20, 665 (1968). DOI: 10.1103/PhysRevLett.20.665.
[Fone96]	S. Foner, The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited), J. Appl. Phys. 79, 4740 (1996). DOI: 10.1063/1.361657
[Fuch97]	P. Fuchs, U. Ramsperger, A. Vaterlaus, M. Landolt, Roughness-induced coupling between ferromagnetic films across an amorphous spacer layer, Phys. Rev. B 55, 12546 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.55.12546
[Garc00]	N. García, M. Muñoz, and Y.-W. Zhao, Ballistic magnetoresistance in transition-metal nanocontacts: The case of iron, Appl. Phys. Lett. 76, 2586 (2000). DOI: 10.1063/1.126416

[Gerb07]	A. Gerber, I. Kishon, I. Ya. Korenblit, O. Riss, A. Segal, and M. Karpovski, Linear Positive Magnetoresistance and Quantum Interference in Ferromagnetic Metals, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 99, 027201 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.027201
[Gerr56]	A. N. Gerritsen, Metallic conductivity in <i>Encyclopedia of Physics Volume XIX Electrical Conductivity I</i> , Springer (1956).
[Gots04]	T. P. Gotszalk, <i>Systemy mikroskopii bliskich oddziaływań w badaniach mikro – i nanostruktur</i> , Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2004).
[Grun08]	P. Grünberg, Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond, <i>Rev. Mod. Phys.</i> 80, 1531 (2008). DOI: 10.1103/RevModPhys.80.1531.
[Grun97]	P. Grünberg, M. Schaefer, T. Takanashi, U. Rücker, J. Nassar, I. Merting, Experiments on interlayer exchange coupling, <i>Acta Phys. Pol. A</i> 91, 7 (1997).
[Hjor97]	B. Hjörvarsson, J. A. Dura, P. Isberg, T. Watanabe, T. J. Udovic, G. Andersson, and C. F. Majkrzak, Reversible Tuning of the Magnetic Exchange Coupling in Fe/V (001) Superlattices Using Hydrogen, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 79, 901 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.901
[Howl02]	R. Howland, L. Benatar, <i>STM / AFM Mikroskopy Ze Skanującą Sondą</i> , WIP PWN, Warszawa (2002).
[Isbe98]	P. Isberg, P. Granberg, E. B. Svedberg, B. Hjörvarsson, R. Wäppling, and P. Nordblad, Structure and magnetic properties of Fe/V (110) superlattices, <i>Phys. Rev. B</i> 57, 3531 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.3531
[Iusa07]	D. Iuşan, M. Alouani, O. Bengon, O. Eriksson, Effect of diffusion and alloying on the magnetic and transport properties of Fe/V/Fe trilayers, <i>Phys. Rev. B.</i> 75, 024412 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.024412
[Kaul04]	S. N. Kaul, B. Annie D'Santhoshinia, Magnetic properties of $\text{Ni}_{75-x}\text{Fe}_x\text{Al}_{25}$ alloys: effect of site disorder, <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 272, 489 (2004). DOI:10.1016/j.jmmm.2003.11.198
[Kell00]	P. J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, <i>Vacuum</i> 56, 159 (2000). DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X
[Kels08]	R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, <i>Nanotechnologie</i> , Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN (2008).
[Kobl02]	U. Köbler, Temperature dependence of the spontaneous magnetization of body-centred-cubic bulk iron, amorphous iron and thin iron films, <i>J. Phys.: Condens. Matter</i> 14, 8861 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/38/310
[Levy94]	P. M. Levy, Giant Magnetoresistance in Magnetic Layered and Granular Materials, <i>Solid State Phys.</i> 47, 367 (1994). DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60642-6
[Li16]	Hui Li, Hongtao He, Hai-Zhou Lu, Huachen Zhang, Hongchao Liu, Rong Ma, Zhiyong Fan, Shun-Qing Shen, Jiannong Wang, Negative

	Magnetoresistance in Dirac Semimetal Cd ₃ As ₂ , Nat. Commun. 7, 10301 (2016). DOI:10.1038/ncomms10301
[Lind02]	J. Lindner, C. Rüdert, E. Kosubek, P. Pouloupoulos, and K. Baberschke, P. Blomquist and R. Wäppling, D. L. Mills, $T^{3/2}$ Dependence of the interlayer exchange coupling in ferromagnetic multilayers, Phys. Rev. Lett. 88(16), 167206 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.167206
[Mao99]	S. Mao, M. Plumer, A. Mack, Z. Yang, and E. Murdock, Angular dependence of giant magnetoresistance properties of exchange biased spin valves, J. Appl. Phys. 85, 5033 (1999). DOI: 10.1063/1.370082
[Marc14]	A. Marczyńska, J. Skoryna, L. Smardz, Strong and weak interlayer exchange coupling in Fe-V multilayers, Acta Phys. Pol. A 126, 1315 (2014). DOI: 10.12693/APhysPolA.126.1315
[Marc15]	A. Marczyńska, J. Skoryna, B. Szymański, L. Smardz, Growth and structural characterisation of V/Fe multilayers, Acta Phys. Pol. A 127, 552 (2015). DOI: 10.12693/APhysPolA.127.552
[Marc18]	A. Marczyńska, K. Synoradzki, M. Pugaczowa-Michalska, T. Toliński, L. Smardz, Interlayer Exchange Coupling and Proximity Effect in V-Fe Multilayers, Acta Phys. Pol. A 133, 597 (2018). DOI: 10.12693/APhysPolA.133.597
[Matc13]	M. Matczak, B. Szymański, M. Urbaniak, M. Nowicki, H. Głowiński, P. Kuświk, M. Schmidt, J. Aleksiejew, J. Dubowik, and F. Stobiecki, Antiferromagnetic magnetostatic coupling in Co/Au/Co films with perpendicular anisotropy, J. Appl. Phys. 114, 093911 (2013). DOI: 10.1063/1.4819380
[Math01]	J. Mathon and A. Umerski, Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction, Phys. Rev. B 63, 220403 (2001). DOI:10.1103/PhysRevB.63.220403.
[Mats04]	F. Matsukura, M. Sawicki, T. Dietl, D. Chiba, and H. Ohno, Magnetotransport properties of metallic (Ga, Mn)As films with compressive and tensile strain, Physica E 21, 1032 (2004). DOI: 10.1016/j.physe.2003.11.165
[Matt92]	J. E. Mattson, C. H. Sowers, A. Berger, S. D. Bader, Magnetoresistivity and oscillatory interlayer magnetic coupling of sputtered Fe/Nb superlattices, Phys. Rev. Lett. 68, 3252 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.3252
[McGu75]	T. McGuire, R. Potter, Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys, IEEE Transactions on Magnetism. 11 (4), 1018 (1975). DOI:10.1109/TMAG.1975.1058782
[Moln67]	S. von Molnar and S. Methfessel, Giant Negative Magnetoresistance in Ferromagnetic Eu _{1-x} Gd _x Se, J. Appl. Phys. 38, 959 (1967). DOI: 10.1063/1.1709702
[Mori04]	J. Moritz, F. Garcia, J. C. Toussaint, B. Dieny and J. P. Nozieres, Orange peel coupling in multilayers with perpendicular magnetic anisotropy:

	Application to (Co/Pt)-based exchange-biased spin-valves, Europhys. Lett. 65 (1), 123 (2004). DOI: 10.1209/epl/i2003-10063-9
[Mose98]	A. Moser, U. Krey, A. Paintner, B. Zeller, <i>Ab-initio</i> calculations of the <i>GMR</i> -effect in Fe/V multilayers, J. Magn. Mater. 183, 272 (1998). DOI: 10.1016/S0304-8853(97)01090-1
[Nara15]	A. Narayanan, M. D. Watson, S. F. Blake, N. Bruyant, L. Drigo, Y. L. Chen, D. Prabhakaran, B. Yan, C. Felser, T. Kong, P. C. Canfield, and A. I. Coldea, Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in n-doped Cd_3As_2 . Phys. Rev. Lett. 114, 117201 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.117201
[Neel62]	L. Neel, C. R. Acad. Sci. 255, 1545 (1962); 255,1676 (1962).
[Nova14]	M. Novak, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando, Large linear magnetoresistance in the Dirac semimetal TlBiSSe . Preprint at http://arxiv.org/abs/1408.2183 (2014).
[Ohri92]	M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego (1992).
[Oles93]	A. Oleś, Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa (1993).
[Pari03]	M. M. Parish and P. B. Littlewood, Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors, Nature 426, 162 (2003). DOI: 10.1038/nature02073
[Park01]	Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos, and B. T. Jonker, Magnetoresistance of Mn:Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix, Appl. Phys. Lett. 78, 2739 (2001). DOI: 10.1063/1.1369151
[Park04]	S. S. P. Parkin, Ch. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, See-Hun Yang, Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers, Nat. Mat. 3 (12), 862 (2004). DOI: 10.1038/nmat1256
[Park91]	S. S. P. Parkin, R. Bhadra, K. P. Roche, Oscillatory Magnetic Exchange Coupling Through Thin Copper Layers, Phys. Rev. Lett 66, 2152 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.2152
[Pers97]	N. Persat and A. Dinia, Strong temperature dependence of the interlayer exchange coupling strength in Co/Cu/Co sandwiches, Phys. Rev. B 56, 2676, (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.2676
[PPMS08]	PPMS Hardware Manual: Part Number 1070-150, B5, Quantum Design, (2008)
[Puga17]	M. Pugaczowa-Michalska, J. Kaczkowski, DFT + <i>U</i> studies of triclinic phase of BiNiO_3 and La-substituted BiNiO_3 , Com. Mat.Science 126, 407 (2017). DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.10.014
[Radu08]	F. Radu and H. Zabel, Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures, Springer Tracts in Modern Physics 227, 97 (2008). DOI: 10.1007/978-3-540-73462-8_3

[Rami97]	A.P. Ramirez, Colossal magnetoresistance, J. Phys.: Condens. Matter. 9 (39), 8171 (1997). DOI: 10.1088/0953-8984/9/39/005.
[Rena96]	J.-P. Renard, P. Bruno, R. Megy, B. Bartenlian, P. Beauvillain, C. Chappert, C. Dupas, E. Kolb, M. Mulloy, J. Prieur, P. Veillet, and E. Velu, Inverse giant magnetoresistance (invited), Symposium on Giant and Colossal Magnetoresistance, J. Appl. Phys. 79, 5270 (1996).
[Scha95]	M. Schäfer, S. Demokritov, S. Müller-Pfeiffer, R. Schäfer, M. Schneider, P. Grünberg, and W. Zinn, Investigation of 90° coupling in Fe/Ag/Fe structures: “Loose spins” and fluctuation mechanism, J. Appl. Phys. 77, 6432 (1995). DOI: 10.1063/1.359117
[Schi95]	M. von Schilf gaarde, F. Herman, S. S. P. Parkin, J. Kudrnovský, Theory of Oscillatory Exchange Coupling in Fe/(V, Cr) and Fe/(Cr, Mn), Phys. Rev. Lett. 74, 4063 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.4063
[Schw04]	S. Schwieger and W. Nolting, Origin of the temperature dependence of interlayer exchange coupling in metallic trilayers, Phys. Rev. B 69, 224413 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.69.224413
[Schw07]	S. Schwieger, J. Kienert, K. Lenz, J. Lindner, K. Baberschke, and W. Nolting, Spin-Wave Excitations: The Main Source of the Temperature Dependence of Interlayer Exchange Coupling in Nanostructures, Phys. Rev. Lett. 98, 057205 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.057205
[Schw98-I]	M. M. Schwickert, R. Coehoorn, M. A. Tomaz, E. Mayo, D. Lederman, W. L. O'Brien, Tao Lin, and G. R. Harp, Magnetic moments, coupling, and interface interdiffusion in Fe/V(001) superlattices, Phys. Rev. B. 57, 1361 (1998-I). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1361
[Sesh02]	K. Seshan, Handbook of Thin – Film Deposition Processes and Techniques, Noyes Publications / William Andrew Publishing, New York (2002).
[Shin01]	D.-H. Shin, S. K. Kim, S. D. Kim, J. K. Rhee, J. J. Harris, D. K. Maude, and J.-C. Portal, Negative Magnetoresistivity from Electron–Electron Interaction Effect in Modulation Doped n-Channel Si/Si _{1-x} Ge _x Quantum Well Structures, Phys. Stat. Sol. 223, 649 (2001). DOI: 10.1002/1521-3951(200102)223:3<649::AID-PSSB649>3.0.CO;2-0
[Shuk04]	Nitya Nath Shukla and R. Prasad, Energy functional dependence of exchange coupling and magnetic properties of Fe/Nb multilayers, Phys. Rev. B 70, 014420 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.014420
[Skor15]	J. Skoryna, A. Marczyńska, M. Lewandowski, L. Smardz, Modification of interlayer exchange coupling in Fe/V/Fe trilayers using hydrogen J. Alloys Comp. 645, 280 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.238.
[Slon91]	J. C. Slonczewski, Fluctuation Mechanism for Biquadratic Exchange Coupling in Magnetic Multilayers, Phys. Rev. Lett. 67, 3172 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.3172
[Slon93]	J. C. Slonczewski, Overview of interlayer exchange theory, Jour. Magn. Magn. Mater. 150, 13 (1993). DOI: 10.1016/0304-8853(95)00081-X

[Slon95]	J. C. Slonczewski, Origin of biquadratic exchange in magnetic multilayers (invited), J. Appl. Phys. 73, 5957 (1993). DOI: 10.1063/1.353483
[Smar87]	L. Smardz, praca doktorska, IFM PAN, Poznań (1987). – Własności magnetyczne warstw modulowanych Cu/Ni i Cu/Fe.
[Smar92]	L. Smardz, U. Köbler, W. Zinn, Oxidation kinetics of thin and ultrathin cobalt films, J. Appl. Phys. 71, 5199 (1992). DOI: 10.1063/1.351378
[Smar99]	K. Smardz, Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych Co/Ti i Co/Zr w pobliżu przejścia od nano– do polikrystalicznej struktury, rozprawa doktorska, Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań (1999).
[Soli00]	S. A. Solin, T. Thio, D. R. Hines, J. J. Heremans, Enhanced Room-Temperature Geometric Magnetoresistance In Inhomogeneous Narrow-Gap Semiconductors, Science 289; 5484, 1530 (2000). DOI: 10.1126/science.289.5484.1530
[Stil02]	M. Stiles, Interlayer exchange coupling, in Ultrathin Magnetic Structures, Springer-Verlag, (2002).
[Toma97]	M. A. Tomaz, W. J. Antel, W. L. O'Brien and G. R. Harp, Induced V moments in Fe/V(100), (211), and (110) superlattices studied using x-ray magnetic circular dichroism, J. Phys.: Condens. Matter 9, L179 (1997). DOI: 10.1088/0953-8984/9/11/004
[Tsym01]	E. Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, Perspectives of giant magnetoresistance, Solid State Phys. 56, 113 (2001). DOI: 10.1016/S0081-1947(01)80019-9.
[Tuma04]	S. Tumański, Czujniki pola magnetycznego- stan obecny i kierunki rozwoju, Przegląd Elektrotechniczny 2, 74 (2004).
[Urba04]	M. Urbaniak, H. Brückl, F. Stobiecki, T. Luciński and G. Reiss, Neel's Magnetostatic Coupling in Sputtered Cu/Py/V/Py/MnIr/Cu Multilayers, Acta Phys. Pol. A 105, 307 (2004). DOI: 10.12693/APhysPolA.105.307
[Wang97]	X. R. Wang and X. C. Xie, The level-shifting–induced negative magnetoresistance in the nearest-neighbor hopping conduction, Europhys. Lett. 38, 55 (1997). DOI: 10.1209/epl/i1999-00173-x
[Wase11]	Y. Waseda, E. Matsubar, K. Shinoda, X – Ray Diffraction Crystallography, Springer, Berlin (2011).
[West05]	K. Westerholt, D. Sprungmann, H. Zabel, R. Brucas, B. Hjörvarsson, D. A. Tikhonov, I. A. Garifullin, Superconducting Spin Valve Effect of a V Layer Coupled to an Antiferromagnetic Fe/V Superlattice, Phys. Rev. Lett. 95, 097003(2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.097003.
[Wied79]	H. H. Wieder, Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements, Elsevier, Amsterdam (1979).
[Xin14]	X. Xin, G. Pálsson, M. Wolff and B. Hjörvarsson, Finite-Size Effects: Hydrogen in Fe/V(001) Superlattices, Phys. Rev. Lett. 113, 046103 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.046103.
[Xu97]	R. Xu, A. Husmann, T. F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J. E. Enderby, and P. B. Littlewood, Large magnetoresistance in non-magnetic silver chalcogenides, Nature 390, 57 (1997). DOI: 10.1038/36306

[Zhan16]	W. Zhang, K. M. Krishnan, Epitaxial exchange-bias systems: From fundamentals to future spin-orbitronics, Mater. Sci. Eng. R 105, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.mser.2016.04.001
[Zhan94]	Z. Zhang, L. Zhou, P. E. Wigen, and K. Ounadjelaz, Using ferromagnetic resonance as a sensitive method to study temperature dependence of interlayer exchange coupling, Phys. Rev. Lett. 73 (2), 336 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.336

6.1. Spis ważniejszych symboli użytych w pracy

Oznaczenie	Ang.	Opis skrótu
$\uparrow\uparrow$	–	uporządkowanie równoległe
$\uparrow\downarrow$	–	uporządkowanie antyrównoległe
A	–	stała wymiany subwarstw ferromagnetycznych,
AES	Auger electron spectroscopy	spektroskopia fotoelektronów Augera
AF	antiferromagnetic exchange coupling	antiferromagnetyczne sprzężenie wymienne
AFM	atomic force microscope	mikroskop sił atomowych
AMR	anisotropic magnetoresistance	anizotropowy magnetoopór
B	–	parametr fal spinowych, odwrotnie proporcjonalny do stałej sztywności, która jest miarą energii potrzebnej do wzbudzenia fali spinowej.
BMR	ballistic magnetoresistance	balistyczny magnetoopór
$c\text{-}AFM$	contact mode – atomic force microscope	mikroskop sił atomowych w trybie kontaktowym
CMR	colossal magnetoresistance	kolosalny magnetoopór
$D(E_F)$	–	gęstość stanów na poziomie Fermiego
DOS	density of states	gęstości stanów
DC	direct current	źródło zasilane prądem stałym
$d_{FMI}=d_{FM2}=d_F$ M	–	grubości warstw ferromagnetycznych FM_1 i FM_2
d_{Fe}	–	grubość subwarstwy żelaza
d_{hkl}	–	odległość między płaszczyznami atomowymi (indeksy Millera)
d_{Nb}	–	grubość subwarstwy niobu
$d_{NM,}$	–	grubość subwarstwy niemagnetycznej
d_m	–	grubość czystego żelaza, która wchodzi w skład warstwy mieszanej Fe-Nb.
d_V	–	grubość subwarstwy wanadu
$E_{Tot.}$	–	całkowitą energię oddziaływania układu warstw sprzężonych
E_F	–	poziom Fermiego
EMR	extraordinary magnetoresistance	nadzwyczajny magnetoopór
FM	ferromagnetic exchange coupling	ferromagnetyczne sprzężenie wymienne
G	–	stała aparaturowa

GGA	generalized gradient approximation	uogólnione przybliżenie gradientu
GMR	giant magnetoresistance	gigantyczny magentoopor
GMR_{max}	maximum giant magnetoresistance	maksymalna wartości magentooporu
HEA	hemispherical energy analyzer	hemisferyczny analizator energii
$\mu_0 H_{MR}$	–	pole nasycające wyznaczone z krzywych magentooporowych
$0.9\mu_0 H_s$	–	pole nasycające wyznaczone z pętli histerezy
H	–	zewnętrzne pole magnetyczne
μ_0	–	przenikalność magnetyczna w próżni
H_s	–	pole nasycające
I_{Fe}	–	natężenie całkowite pochodzące z górnej subwarstwy (Fe) o nieskończonej grubości
I_{Fe}^{∞}	–	natężenie całkowite pochodzące z górnej subwarstwy (Fe) o nieskończonej grubości
I_V	–	natężenie całkowite pochodzące z dolnej subwarstwy (V)
I_V^{∞}	–	natężenie całkowite pochodzące z dolnej subwarstwy (V) o nieskończonej grubości
ISS	ion scattering spectroscopy	spektroskopia rozpraszania jonów
J	–	energia międzywarstwowego sprzężenia wymiennego
J_0	–	stała energii MSW ekstrapolowana do temperatury 0 K
J_1	–	stała sprzężenia biliniowego
$\pm \Delta J_1$	–	odstępstwo od średniej wartości stałej sprzężenia biliniowego
J_2	–	stała sprzężenia bikwadratowego
J_3	–	stała sprzężenia kubicznego
J_{AF}	–	stała sprzężenia antyferromagnetycznego
$K_1=K_2=K$	–	stałe anizotropii jednoosiowej
k_B	–	stała Boltzmana
L	–	głębokość ucieczki
L_1	–	szerokość tarasu na interfejsie
LDA	localized density approximation	przybliżenie lokalnej gęstości
LMR	linear magnetoresistance	liniowy magentoopór
L_r	–	period tarasu na interfejsie
LSDA	the local spin density approximation	przybliżenie spinowe lokalnej gęstości
m	–	masa efektywna
$M_1=M_2=M_{FM}$	–	namagnesowanie warstw ferromagnetycznych FM_1 i FM_2

<i>ML</i>	monolayer	warstwa atomowa
<i>M₀</i>	–	namagnesowanie nasycenia w temperaturze 0 K,
<i>M_S</i>	–	namagnesowanie nasycenia w danej temperaturze,
<i>MSW</i>	interlayer exchange coupling	międzywarstwowe sprzężenie wymienne
<i>n</i>	–	liczba powtórzeń periodu Nb/Fe lub V/Fe
<i>N</i>	–	rząd odbicia, może przyjmować wartości kolejnych liczb całkowitych 1,2,..
<i>nc-AFM</i>	non-contact mode - atomic force microscope	mikroskop sił atomowych w trybie bezkontaktowym
<i>NM</i>	non-magnetic spacer	przekładka niemagnetyczna
<i>NMR</i>	negative magnetoresistance	ujemny magnetoopór
<i>OMR</i>	ordinary magnetoresistance	zwyczajny magnetoopór
<i>PPMS</i>	Physical Property Measurement System	system pomiaru właściwości fizycznych
<i>R(H)</i>	–	opór układu w polu magnetycznym <i>H</i>
<i>R(0)</i>	–	opór układu w stanie remanencji (brak zewnętrznego pola magnetycznego)
<i>R_{↑↑}</i>	–	opór układu w konfiguracji równoległej (↑↑)
<i>R_{↑↓}</i>	–	opór układu w konfiguracji antyrównoległej (↑↓)
<i>RF</i>	radio frequency	źródło zasilane prądem zmiennym o częstotliwości radiowej
<i>R_{μ₀H_S<0}</i>	–	opór próbki bez pola magnetycznego (<i>R_{μ₀H_S<0}</i> jest równe <i>R_{↑↓}</i> tylko w określonych przypadkach)
<i>RKKY</i>	–	oddziaływanie Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
<i>R_S</i>	–	opór próbki w polu nasycającym
<i>RT</i>	room temperature	temperatura pokojowa
<i>S</i>	–	odległość ostrza od badanej powierzchni
<i>SPM</i>	scanning probe microscope	mikroskop ze skanującą sondą
<i>STM</i>	scanning tunneling microscope	skaningowy mikroskop tunelowy
<i>SV</i>	spin valve	zaworami spinowymi
<i>T</i>	–	temperatura, w której wykonywany jest pomiar,
<i>T_c</i>	–	temperatura Curie
<i>T^{↑(↓)}</i>	–	współczynnik nie dyfuzyjnej (bez zmiany pędu) transmisji elektronów na interfejsie FM/NM
<i>TM-AMF</i>	intermittent contact mode, tapping mode	mikroskop sił atomowych w trybie z przerywanym kontaktem

TMR	tunnel magnetoresistance	tunelowy magnetoopór
TSP	titanium sublimation pump	tytanowa pompa sublimacyjna
UHV	ultra high vacuum	komora ultrawysokiej próżni
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy	spektroskopia fotoelektronów w zakresie ultrafioletu
v_F	–	prędkość Fermiego
$V(r)$	–	potencjał Lennarda-Jonsena
$v_z(x)$	–	prędkość elektronu w kierunku osi z (x),
VSM	vibrating sample magnetometer	magnetometr z wibrującą próbką
WW	multilayer	warstwa wielokrotna
$x, y, z,$	–	współrzędne kartezjańskie
XMCD	X-ray magnetic circular dichroism	magnetyczny dychroizm kołowy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
XRD	X-ray diffraction	dyfrakcja rentgenowska
δ	–	wysokość tarasu na interfejsie
ΔR	–	zmiany oporu
$\Delta\varphi$		kąt pomiędzy namagnesowaniem M_1 i M_2
λ	–	długość fali padającego promieniowania rentgenowskiego
Φ	–	kąt skrętu
ω	–	częstotliwości drgań
2θ	–	kąt ugięcia promieni rentgenowskich