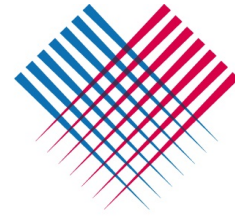


Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk



NANOBIOMEDICAL  
CENTRE  
ADAM MICKIEWICZ UNIVERSITY IN POZNAN

Centrum NanoBioMedyczne  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Wpływ utleniania plazmowego na  
właściwości magnetyczne warstw Co/Ni*

mgr inż. Błażej Anastaziak

**Promotor:** dr hab. inż. Piotr Kuświk, prof. IFM PAN

**Promotor pomocniczy:** dr Weronika Andrzejewska

Poznań, 2023



Realizacja rozprawy doktorskiej była współfinansowana przez:

1. Projekt POWR.03.02.00-00-I032/16, "Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii", Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój, Działanie 3.2, Studia doktoranckie, Oś III Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju.
2. Projekt OPUS 17 nr 2019/33/B/ST5/02013, "Ferromagnetyczne warstwy z lateralną modyfikacją oddziaływania Dzyaloshinskii-Moriya dla zastosowań w urządzeniach spintronicznych i magnonicznych".
3. Projekt SONATA BIS 5 nr 2015/18/E/ST3/00557, "Wpływ oddziaływania typu „Exchange bias” na anizotropię prostopadłą warstwy ferromagnetyka w układach ferromagnetyk/antyferromagnetyk (ferrimagnetyk)".





Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały opisane w następujących publikacjach:

1. **Anastaziak B.**, Andrzejewska W., Schmidt M., Matczak M., Soldatov I. V., Schäfer R., Lewandowski M., Stobiecki F., Janzen Ch., Ehresmann A., Kuświk P., *Magnetic patterning of Co/Ni layered systems by plasma oxidation*, Scientific Reports, 12(1), 22060, (2022), doi:10.1038/s41598-022-26604-1.
2. **Anastaziak B.**, Głowiński H., Urbaniak M., Frackowiak Ł., Stobiecki F., Kuświk P., *Origin of Perpendicular Magnetic Anisotropy Enhancement in Co/Ni Bilayer Due to Plasma Oxidation*, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 16, 2, 2100450, (2022), doi:10.1002/pssr.202100450.

Autor rozprawy jest również współautorem publikacji:

3. Kowacz M., Mazalski P., Sveklo I., Matczak M., **Anastaziak B.**, Guzowska U., Dhiman A. K., Madej E., Maziewski A., Kuświk P., *Strong interfacial Dzyaloshinskii–Moriya induced in Co due to contact with NiO*, Scientific Reports 12(1), (2022), doi:10.1038/s41598-022-16997-4.
4. Kowacz M., **Anastaziak B.**, Schmidt M., Stobiecki F., Kuświk P., *Strong Interfacial Perpendicular Magnetic Anisotropy in Exchange-Biased NiO/Co/Au and NiO/Co/NiO Layered Systems*, Materials, 14, 1237, (2021), doi:10.3390/ma14051237.
5. Mazalski P., **Anastaziak B.**, Kuświk P., Kurant Z., Sveklo I., Maziewski A., *Demagnetization of an ultrathin Co/NiO bilayer with creation of submicrometer domains controlled by temperature-induced changes of magnetic anisotropy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 508, 166871, (2020), doi:10.1016/j.jmmm.2020.166871.
6. Kuświk P., Szymański B., **Anastaziak B.**, Matczak M., Urbaniak M., Ehresmann A., Stobiecki F., *Enhancement of perpendicular magnetic anisotropy of Co layer in exchange-biased Au/Co/NiO/Au polycrystalline system*, Journal of Applied Physics, 119(21), 215307, (2016), doi:10.1063/1.4952706.

## Streszczenie

*W pracy przedstawione zostały badania dotyczące wytwarzania dwuwarstw Co/Ni i modyfikacji ich właściwości magnetycznych za pomocą utleniania plazmowego. Badano trzy typy układów warstwowych: 1) bufor/Co/Ni (jednorodne oraz z klinową warstwą Ni) z i bez ochronnej warstwy Au, co pozwoliło określić wpływ naturalnego i plazmowego utleniania na właściwości magnetyczne dwuwarstw Co/Ni; 2) bufor/Co/Au/Co/Ni, co umożliwiło określenie korelacji pomiędzy redukcją grubości i zmianami anizotropii wywołanymi procesem utleniania plazmowego; oraz 3) bufor/Co/Ni po procesie utleniania plazmowego, pokryty dodatkową warstwą NiO, co pozwoliło jednoznacznie wykazać obecność oddziaływania exchange bias pomiędzy Co i utlenionym Ni.*

*Dla układów w stanie po naniesieniu, a także po każdym kroku utleniania plazmowego rejestrowano proces przemagnesowania w temperaturze pokojowej, za pomocą magnetometru wykorzystującego magnetoptyczny efekt Kerra w konfiguracji polarnej. Wykazano, że dla odpowiednio dobranych grubości Co i Ni, utlenianie warstwy Ni prowadzi do przejścia od anizotropii typu łatwa płaszczyzna do anizotropii prostopadłej. Pomiar procesu przemagnesowania w niskich temperaturach (od temperatur azotowych), przeprowadzone po procesie utleniania plazmowego, pozwoliły wykazać obecność oddziaływania exchange bias, wskazującego na tworzenie się antyferromagnetycznego tlenku Ni, którego obecność wzmacnia prostopadłą anizotropię magnetyczną. Obecność warstwy NiO potwierdzono w badaniach realizowanych z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów emitowanych pod wpływem promieniowania rentgenowskiego. Wykazały one, że podczas utleniania plazmowego, zachodzi zmniejszanie grubości metalicznego Ni i tworzenie się stechiometrycznej warstwy NiO. Zmiany anizotropii i jej źródła badane były w układach wielowarstwowych typu Co/Au/Co/Ni z zastosowaniem pomiarów magnetooporowych. Pozwoliły one wyznaczyć zmiany podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości magnetyczne warstwy Co i dwuwarstwy Co/Ni, w szczególności zmiany anizotropii magnetycznej, po utlenianiu plazmowym. Na tej podstawie wykazano, że redukcja grubości Ni nie jest jedynym źródłem zmian anizotropii. Pokazano, że wkład do prostopadłej anizotropii magnetycznej rośnie w zakresie czasów utleniania plazmowego, dla których grubość Ni nie podlega dalszej redukcji. Ten efekt skorelowano z tworzeniem się warstwy NiO. Ponadto stosując mikroskop sił atomowych wykazano, że utlenianie plazmowe nie wpływa znacząco na chropowatość powierzchni i wielkość ziaren.*

*Przeprowadzono również obserwacje zmian struktury domenowej pod wpływem pola magnetycznego. Pozwoliły one na określenie chiralności ścian domenowych w funkcji temperatury. Zaobserwowano silną asymetrię gęstości centrów nukleacji w zależności od kierunku pola magnetycznego, co powiązano z obecnością oddziaływania exchange bias. Pokazano, że w badanych warstwach występuje oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya faworyzujące prawoskrętną chiralność, która nie zmienia się w funkcji temperatury.*

*Bazując na uzyskanych wynikach zaproponowano metodę lokalnej modyfikacji właściwości magnetycznych, w szczególności anizotropii magnetycznej. Taka modyfikacja została przeprowadzona z wykorzystaniem polimerowych rezystów pozytywnych. Wykorzystując litografię optyczną wytworzono maski, których grubość została dobrana tak, aby zapewnić ochronę obszarów (matrycy) pokrytych rezystem przed działaniem plazmy. Zaproponowana metoda strukturyzacji umożliwia w zależności od grubości warstwy Ni uzyskanie różnych czterech stanów magnetycznych matrycy i obszarów modyfikowanych.*

**Słowa kluczowe:** *cienkie warstwy Co/Ni, utlenianie plazmowe, tlenki antyferromagnetyczne, exchange bias, prostopadła anizotropia magnetyczna, strukturyzacja magnetyczna*

## Abstract

**Title:** *The influence of plasma oxidation on magnetic properties of Co/Ni thin films.*

*In this thesis the fabrication of Co/Ni systems and their magnetic modification by plasma oxidation were studied. Three types of layered system were investigated: 1) buffer/Co/Ni layered systems (homogeneous and with a wedge-shaped Ni layer) with and without a protective Au layer, which allowed determining the effect of natural and plasma oxidation on the magnetic properties of Co/Ni bilayers; 2) the buffer/Co/Au/Co/Ni system, to correlate thickness reduction and plasma oxidation-induced anisotropy changes; and 3) the buffer/Co/Ni system after plasma oxidation, covered with an additional NiO layer, so that the presence of exchange bias interaction between Co and oxidized Ni could be clearly demonstrated.*

*For the systems in the as-deposited state, as well as after each step of the plasma oxidation process, the magnetization process was registered at room temperature with polar magneto-optical Kerr effect magnetometer. It was shown that for properly adjusted thicknesses of Co and Ni, oxidation of the Ni layer leads to a transition from easy-plane anisotropy to perpendicular magnetic anisotropy. After plasma oxidation, magnetization process measurements at low-temperature (from nitrogen temperatures up to room temperature) revealed the presence of exchange bias coupling, indicating the formation of antiferromagnetic NiO, which increases perpendicular magnetic anisotropy. The presence of a NiO layer was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy. This has shown that during plasma oxidation, there is a process of reducing the thickness of metallic Ni and forming a stoichiometric NiO layer. Changes in anisotropy and its sources were studied in Co/Au/Co/Ni multilayer systems using magnetoresistance measurements. Based on these results, it was possible to determine changes in the basic parameters characterizing the magnetic properties of the Co layer and the Co/Ni bilayer after plasma oxidation, in particular changes of magnetic anisotropy. These data reveal that Ni thickness reduction would not be the only source of anisotropy changes. It was shown that the contribution to*

*perpendicular magnetic anisotropy increases in the range of plasma oxidation times for which Ni thickness is not further reduced. This change was correlated with the formation of the NiO layer. Moreover, using an atomic force microscope, it was shown that plasma oxidation does not significantly affect surface roughness and grain size.*

*Also, magnetic domain structure at different magnetic field as a function of temperature were carried out. They allows to determine the chirality of the domain walls. A strong asymmetry in the density of nucleation centers depending on the direction of the magnetic field was observed, which was associated with the presence of exchange bias coupling. It was also shown that there is a Dzyaloshinski-Moriya interaction favoring right-handed chirality, which does not change as a function of temperature.*

*Based on this results, a method for local modification of magnetic properties, in particular magnetic anisotropy, was proposed. Using optical lithography the masks made from positive resist were produced. Their e thickness was adjusted to ensure that the areas (matrix) covered by the resist were protected from plasma. This techniques allowed fabrication of four different magnetic states of the matrix and modified areas.*

**Key words:** *Co/Ni thin films, plasma oxidation, antiferromagnetic oxides, exchange bias, perpendicular magnetic anisotropy, magnetic patterning*

# Spis treści

<b>Wstęp</b>	<b>3</b>
<b>1 Właściwości magnetyczne układów warstwowych</b>	<b>5</b>
1.1 Energia całkowita układu ferromagnetycznego . . . . .	5
1.2 Energia anizotropii magnetycznej . . . . .	7
1.2.1 Anizotropia magnetokrystaliczna . . . . .	7
1.2.2 Anizotropia kształtu . . . . .	8
1.2.3 Anizotropia powierzchniowa typu Néela . . . . .	9
1.2.4 Anizotropia magnetoelastyczna . . . . .	10
1.2.5 Efektywna anizotropia magnetyczna . . . . .	11
1.3 Domeny magnetyczne i ściany domenowe . . . . .	13
1.4 Oddziaływania wymienne typu <i>exchange bias</i> . . . . .	16
1.4.1 Oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya . . . . .	22
<b>2 Efekty magnetooporowe w układach cienkowarstwowych</b>	<b>25</b>
2.1 Anizotropowy efekt magnetooporowy . . . . .	26
2.2 Gigantyczny magnetoopór . . . . .	27
<b>3 Preparatyka i technologia wytwarzania cienkich warstw</b>	<b>33</b>
3.1 Rozpylanie magnetronowe . . . . .	34
3.2 Ablacja laserowa . . . . .	36
3.3 Utlenianie plazmowe cienkich warstw . . . . .	38
3.4 Fotolitografia . . . . .	40
3.5 Strukturyzacja magnetyczna cienkich warstw . . . . .	42
<b>4 Metodyka badawcza</b>	<b>44</b>
4.1 Pomiary magneto optyczne . . . . .	45

4.2	Pomiar oporu metodą czteropunktową . . . . .	49
4.3	Mikroskopia sił atomowych . . . . .	50
4.4	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów . . . . .	53
4.5	Profilometria kontaktowa . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Właściwości magnetyczne układów warstwowych Co/Ni i ich zastosowania</b>	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>Wyniki badań</b>	<b>62</b>
6.1	Badane układy warstwowe . . . . .	62
6.2	Jednorodne utlenianie warstw . . . . .	64
6.2.1	Wpływ naturalnego utleniania na właściwości warstw Co/Ni . . . .	64
6.2.2	Wpływ utleniania plazmowego na właściwości warstw Co/Ni . . . .	68
6.2.3	Badanie chiralności ścian domenowych . . . . .	84
6.2.4	Określenie zmian topografii warstw wywołanych utlenianiem plazmowym . . . . .	87
6.2.5	Analiza zmian właściwości chemicznych . . . . .	88
6.3	Lokalne utlenianie warstw . . . . .	92
	<b>Podsumowanie</b>	<b>101</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>102</b>
	<b>Spis rysunków</b>	<b>124</b>
	<b>Spis tabel</b>	<b>131</b>

# Wstęp

Jednym z nurtów współczesnych badań w dziedzinie magnetyzmu jest poszukiwanie materiałów magnetycznych, które mogą znaleźć szerokie zastosowanie w urządzeniach spintronicznych oraz magnonicznych. Do takich materiałów należą dwuwarstwy Co/Ni, gdyż wykazują one szereg ważnych dla zastosowań właściwości. W takich dwuwarstwach zmiany grubości warstw Co i Ni pozwalają na kontrolę anizotropii tej dwuwarstwy w szerokim zakresie, a przy odpowiednim doborze parametrów wykazują prostopadłą anizotropię magnetyczną (ang. *Perpendicular Magnetic Anisotropy*, PMA) [1]. Układ ten wykazuje także wysoką stabilność termiczną właściwości magnetycznych [2], umiarkowanie wysokie namagnesowanie [1], niską wartość tłumienia Gilberta [3, 4, 5] oraz wysoką polaryzację spinową [1]. Cechy te są istotne, ze względu na ich potencjalne zastosowanie np. w pamięciach MRAM (ang. *Magnetoresistive Random Access Memory*), w których do przełączania kierunku namagnesowania wykorzystuje się transfer momentu siły prądu spinowo spolaryzowanego (ang. *Spin Transfer Torque*, STT) lub prądu spinowego generowanego spinowym efektem Halla (ang. *Spin Hall Effect*, SHE). W ostatnim czasie pokazano, że dla układów Co/Ni zjawisko STT może być wykorzystane do przełączania namagnesowania dla niskich wartości prądu krytycznego [3, 6] oraz czasu impulsu w zakresie pojedynczych nanosekund [7]. Ponadto zjawisko to może służyć do wywołania ruchu ścian domenowych przy małych gęstościach prądu [8] oraz ich ruchu z dużymi prędkościami [9].

Układy warstwowe Co/Ni wykorzystuje się również w złączach tunelowych, gdzie dwuwarstwy Co/Ni stanowią elektrody [10], które rozdzielone są materiałem izolującym. Poszukiwania odpowiednich izolatorów dla takich złącz tunelowych stanowią duże wyzwanie. Jedną z ważnych metod wytwarzania izolatorów tlenkowych (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11, 12, 13]) jest utlenianie plazmowe (ang. *Plasma Oxidation*, PO), które pozwala uzyskać wyższy współczynnik tunelowego magnetooporu (ang. *Tunnel Magnetoresistance*, TMR) niż w przypadku innych technik. Dodatkowo, proces PO jest szybki i może być przeprowadzany na skalę przemysłową przy użyciu komercyjnie dostępnych urządzeń. Jednakże, dotych-

czas nie prowadzono badań dotyczących wpływu procesu PO na podstawowe właściwości magnetyczne dwuwarstwy Co/Ni.

W niniejszej pracy przedstawiono badania dotyczące właściwości magnetycznych dwuwarstwy Co/Ni i modyfikacji tych właściwości w wyniku procesu PO. Celem poznawczym rozprawy było określenie mechanizmów pozwalających opisać wpływ procesu PO na zmiany właściwości magnetycznych, a w szczególności anizotropii magnetycznej. Celem o charakterze aplikacyjnym było opracowanie metody pozwalającej na lokalną zmianę właściwości magnetycznych przy zastosowaniu procesu PO oraz maski wytworzonej metodą fotolitografii. Zastosowanie obu tych technik pozwoliło na przeprowadzenie strukturyzacji magnetycznej, za pomocą której w łatwy sposób wytwarzano dwuwymiarowe sieci magnetycznych struktur, charakteryzujących się wyraźnym kontrastem właściwości magnetycznych obszarów poddanych i nie poddanych działaniu plazmy tlenowej.



# Właściwości magnetyczne układów warstwowych

W zastosowaniach cienkich warstw magnetycznych istotnym jest określenie ich właściwości, a w szczególności anizotropii magnetycznej, pola koercji i oddziaływań wymiennych pomiędzy warstwami. Wymienione parametry mają istotny wpływ na proces przemagnesowania, czyli na zmiany struktury magnetycznej układu warstwowego zachodzące pod wpływem pola magnetycznego. W procesie tym mogą pojawić się domeny magnetyczne oraz ściany domenowe, których obecność, dla niektórych zastosowań, odgrywa bardzo istotną rolę. Dlatego w tym rozdziale opisano te zagadnienia, które są ważne z punktu widzenia modyfikacji właściwości magnetycznych dwuwarstw Co/Ni wywołanej procesem PO.

## 1.1 Energia całkowita układu ferromagnetycznego

Do opisu ferromagnetyzmu często wykorzystuje się podejście fenomenologiczne. Jego istotą jest określenie położenia równowagowego kierunku wektora magnetyzacji  $\vec{M}$  w poszczególnych częściach układu warstwowego, przy jednoczesnej znajomości jego właściwości magnetycznych oraz wartości i kierunku działającego na niego pola magnetycznego. Kierunek ten określony jest poprzez minimalizację energii całkowitej układu ferromagnetycznego ( $E$ ), która jest sumą szeregu różnych rodzajów energii.

W tej części rozprawy przedstawione zostaną człony  $E$ , które są potrzebne do omówienia właściwości magnetycznych dwuwarstw Co/Ni analizowanych przed i po procesie PO. W ich skład wchodzi: energia wymiany ( $E_w$ ), energia Zeemana ( $E_Z$ ), energia anizotropii

( $E_{\text{aniz}}$ ), która zawiera człony związane z energią magnetokrystaliczną ( $E_{\text{mk}}$ ), energią anizotropii kształtu ( $E_{\text{ks}}$ ), energią anizotropii powierzchniowej typu Néela ( $E_{\text{Néel}}$ ) oraz energią anizotropii magnetoelastycznej ( $E_{\text{me}}$ ). Istotnymi wkładami energetycznymi do  $E$  są również oddziaływania wymienne *exchange bias* ( $E_{\text{EB}}$ , EB) oraz Dzyaloshinskiego-Moriya ( $E_{\text{DM}}$ , DM) [14].

## Energia wymiany

Energia oddziaływania wymiennego jest odpowiedzialna za występowanie ferromagnetyzmu. Określa ona kierunek spontanicznej orientacji momentów magnetycznych (w przypadku braku udziału innych czynników np. pola magnetycznego). W ciele stałym, energię tego oddziaływania można opisać modelem Heisenberga [15]:

$$E_{\text{w}} = - \sum_{i,j}^N J_{i,j} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j), \quad (1.1)$$

gdzie  $J_{i,j}$  jest całką wymiany i przyjmuje wartości dodatnie w przypadku ferromagnetycznego (równoległego) ustawienia spinów  $\vec{S}_i$  i  $\vec{S}_j$ , a ujemne dla uporządkowania antyferromagnetycznego (antyrownoległego) spinów. W przypadku cienkich warstw Co/Ni oddziaływanie wymienne jest na tyle silne, że warstwy te przemagnesowują się wspólnie.

## Energia Zeemana

Energia Zeemana opisuje ustawienie wektora namagnesowania  $\vec{M}$ , pod wpływem działania zewnętrznego pola magnetycznego  $\vec{H}$ . Na ferromagnetyk, umieszczony w jednorodnym polu, działa skręcający moment siły, prowadzący do równoległego ustawienia wektora  $\vec{M}$  i  $\vec{H}$ . Gęstość tej energii opisuje zależność:

$$E_{\text{Z}} = -\vec{H} \cdot \vec{M}, \quad (1.2)$$

która przyjmuje wartość minimalną, gdy  $\vec{M}$  i  $\vec{H}$  zorientowane są względem siebie równolegle.

## 1.2 Energia anizotropii magnetycznej

Ten rodzaj energii opisuje energię materiału magnetycznego w zależności od ustawiania kierunku wektora namagnesowania  $\vec{M}$ . W materiale magnetycznym często można wyróżnić pewne preferowane orientacje  $\vec{M}$  (np. związane z symetrią krystaliczną), które nazywane są osiami łatwego namagnesowania, ponieważ dla takiego ustawienia  $\vec{M}$   $E_{\text{aniz}}$  przyjmuje wartości minimalne. Wyróżnia się również kierunek trudny, w którym  $E_{\text{aniz}}$  jest maksymalna. Miarą wielkości anizotropii magnetycznej jest energia niezbędna do zmiany orientacji wektora  $\vec{M}$  od kierunku trudnego do kierunku łatwego, a gęstość energii tej anizotropii opisuje zależność:

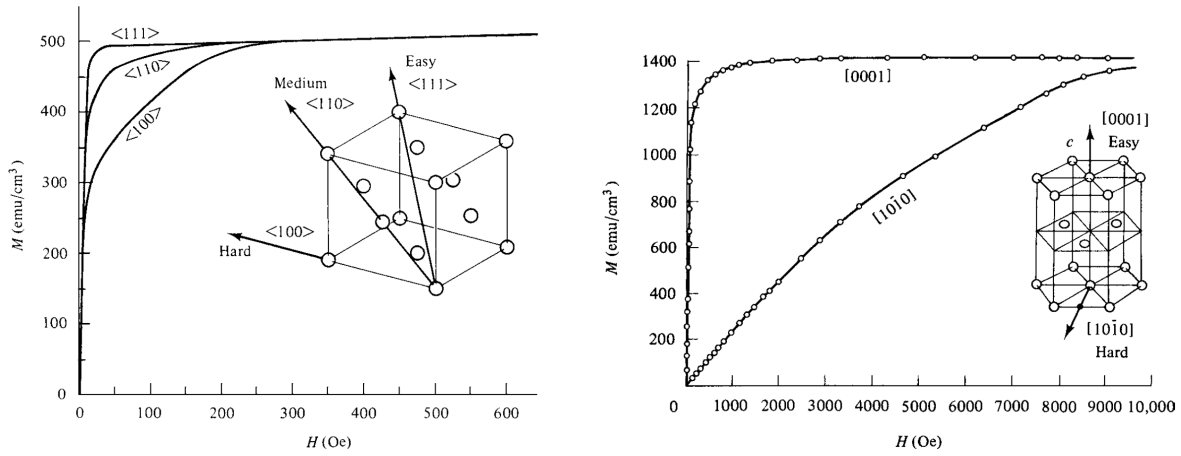
$$E_{\text{aniz}} = Kf(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), \quad (1.3)$$

gdzie  $K$  jest stałą anizotropii, natomiast  $f$  jest funkcją orientacji wektora  $\vec{M}$  opisaną kosinusami kierunkowymi  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ .

### 1.2.1 Anizotropia magnetokrystaliczna

Ważnym rodzajem anizotropii magnetycznej jest anizotropia magnetokrystaliczna. Nazwa tej anizotropii związana jest z preferencją ustawiania się wektorów namagnesowania wzdłuż wybranych kierunków krystalograficznych, a jej źródłem jest sprzężenie spin-orbita. To sprzężenie opisuje oddziaływanie momentów spinowych z momentami orbitalnymi, które są sprzężone z siecią krystalograficzną poprzez pole krystaliczne. To prowadzi do zmian energii układu w zależności od orientacji wektora namagnesowania  $\vec{M}$  względem różnych kierunków krystalograficznych.

Na rysunku 1.1 pokazano przykładowe fragmenty krzywych namagnesowania, w funkcji pola magnetycznego  $H$  przyłożonego wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych, monokryształu Ni ściennie centrowanego (fcc) oraz Co o strukturze heksagonalnej (hcp). Dla Ni oś łatwa pokrywa się z kierunkiem  $\langle 111 \rangle$ , a oś trudna z kierunkiem  $\langle 100 \rangle$  (Rys. 1.1). W przypadku Co o strukturze heksagonalnej oś łatwego namagnesowania jest zlokalizowana wzdłuż kierunku  $[0001]$  (tj. wzdłuż osi  $c$ ), natomiast wszystkie kierunki leżące w płaszczyźnie ustawionej pod kątem  $90^\circ$  względem kierunku łatwego, są kierunkami trudnymi. Dla materiałów polikrystalicznych, w których nie występuje tekstura (preferowana orientacja krystalograficzna krystalitów) lub materiałów bez uporządkowania



**Rys. 1.1:** Fragmenty krzywych namagnesowania Ni (lewy panel, struktura fcc) i Co (prawy panel, struktura hcp) określone dla pola magnetycznego przykładanego wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych oraz komórki elementarne obu monokryształów [16].

krystalograficznego (materiały amorficzne) anizotropia magnetokrystaliczna może zostać pominięta.

### 1.2.2 Anizotropia kształtu

Anizotropia kształtu związana jest z polem magnetycznym, które otacza namagnesowaną próbkę. Pole to nazywane polem odmagnesowania, jest generowane w wyniku obecności biegunów magnetycznych powstających w miejscach nieciągłości wektora  $\vec{M}$  (np. na brzegach próbki lub wewnątrz materiału magnetycznego, w obszarze który różni się w znaczny sposób od otoczenia) i jest źródłem oddziaływań dipolowych dalekiego zasięgu. Oddziaływania te sprawiają, że gęstość energii anizotropii jest związana z kształtem ferromagnetyka i w ogólnym przypadku może być opisana jako całka po jego objętości:

$$E_{\text{ks}} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int \vec{M} \vec{H}_d dV, \quad (1.4)$$

gdzie  $\mu_0$  jest przenikalnością magnetyczną próżni,  $\vec{H}_d$  jest polem odmagnesowania, natomiast  $V$  oznacza objętość próbki. W przypadku jednorodnie namagnesowanej próbki o elipsoidalnym kształcie, wektor  $\vec{H}_d$  można opisać zależnością:

$$\vec{H}_d = -\hat{N}\vec{M}, \quad (1.5)$$

gdzie  $\hat{N}$  jest tensorem współczynników odmagnesowania opisujących geometrię układu.

Tensor  $\widehat{N}$  wyrażony jest w następujący sposób:

$$\widehat{N} = \begin{pmatrix} N_a & 0 & 0 \\ 0 & N_b & 0 \\ 0 & 0 & N_c \end{pmatrix}, \quad (1.6)$$

gdzie elementy diagonalne  $N_a$ ,  $N_b$ ,  $N_c$  są czynnikami odmagnesowania dla ściśle określonych kierunków. Ślad tensora  $\widehat{N}$  wynosi  $4\pi$ . Dla cienkich warstw, wyrazy  $N_a$  oraz  $N_b$  przyjmują wartość równą zero, natomiast element  $N_c$ , określający kierunek prostopadły do płaszczyzny warstwy jest równy  $4\pi$ . W wyniku tego, wyrażenie (1.4) na energię anizotropii w odniesieniu do jednostkowej objętości przyjmuje postać:

$$E_{ks} = 2\pi\mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta, \quad (1.7)$$

gdzie  $M_s$  jest namagnesowaniem nasycenia, a  $\theta$  jest kątem pomiędzy normalną do warstwy a wektorem namagnesowania. Z powyższej zależności wynikają dwa ważne wnioski dotyczące cienkich warstw: i) anizotropia ta, przy braku innych czynników zewnętrznych, faworyzuje ustawienie  $\vec{M}$  w płaszczyźnie warstwy, ponieważ jej energia przyjmuje wartość minimalną dla  $\theta = \pi/2$ , ii) anizotropia kształtu jest tym silniejsza im większa jest wartość  $M_s$ , co w przypadku warstw wykonanych z metali przejściowych 3d oznacza jej istotny wkład do efektywnej anizotropii magnetycznej.

### 1.2.3 Anizotropia powierzchniowa typu Néela

Dla ultracienkich warstw istotnym wkładem do anizotropii magnetycznej jest anizotropia powierzchniowa. Koncepcję tej anizotropii w swoich rozważaniach teoretycznych przedstawił Néel [17], a eksperymentalnie została ona potwierdzona w pracy Gradmanna [18]. Wykazał on, że wartość jej energii staje się znacząca dla grubości warstw rzędu kilku nanometrów. Natomiast jej źródłem jest złamanie symetrii translacyjnej na powierzchni, co w konsekwencji prowadzi do różnej energii anizotropii dla atomów znajdujących się w objętości materiału względem tych, które zlokalizowane są na powierzchni [17]. Złamanie tej symetrii występuje również w przypadku układów warstwowych, w których warstwa ferromagnetyczna otoczona jest innym materiałem. W takim przypadku również uwzględnia się dodatkowy wkład do anizotropii magnetycznej pochodzący od międzywierzchni (często nazywanych interfejsami).

Złamanie symetrii na interfejsie układu wpływa na ruch orbitalny elektronów. Ze względu na złamanie symetrii w jednym z wymiarów, anizotropia Néela często faworyzuje ustawienie wektora namagnesowania prostopadle do powierzchni układu. Dlatego w układach cienkowarstwowych anizotropia powierzchniowa może zdominować inne wkłady do energii całkowitej.

Energia anizotropii powierzchniowej warstwy ferromagnetycznej silnie zależy od rodzaju materiału otaczającego, który w wyniku złamania symetrii translacyjnej wprowadza modyfikację oddziaływania spin-orbita dla atomów znajdujących się na interfejsie. W przypadku warstwy Co zaobserwowano, że zastosowanie metalu ciężkiego (Pt, Pd, Au) znacząco wzmacnia anizotropię powierzchniową, która jest na tyle duża, że dla cienkich warstw Co można uzyskać PMA [19, 20, 21, 22]. W pracy Nakajimy [20] pokazano, że PMA w wielowarstwach Co/Pt wynika z hybrydyzacji orbitali  $3d$  Co oraz  $5d$  Pt, co skutkuje dużą wartością momentu orbitalnego Co. Do podobnych wniosków doszli autorzy pracy [21], w której badano, między innymi, warstwy Co/Pd. Istotną rolę w indukowaniu PMA odgrywają również warstwy tlenkowe, gdzie hybrydyzacja pomiędzy orbitalami Co  $3d$  oraz O  $2p$  prowadzi do wzmocnienia PMA. Jak zostanie omówione w późniejszej części pracy w przypadku tlenkowych warstw antyferromagnetycznych, źródłem anizotropii powierzchniowej może być również oddziaływanie EB. Należy, jednak podkreślić, że są również takie układy cienkowarstwowe (np. Au/Ni, Cu/Ni), dla których anizotropia powierzchniowa faworyzuje namagnesowanie w płaszczyźnie układu [23, 24].

#### 1.2.4 Anizotropia magnetoelastyczna

Źródłem anizotropii magnetoelastycznej są odkształcenia sieci krystalicznej będące następstwem naprężeń wprowadzonych do układu. Naprężenia te powodują zmianę położenia atomów w sieci krystalicznej, dlatego ten rodzaj anizotropii można traktować jako zmianę anizotropii magnetokrystalicznej. Tym samym jej źródłem jest modyfikacja oddziaływania spin-orbita. Wprowadzone odkształcenia sieci powodują, że anizotropia magnetyczna będzie zależała od kierunku i wartości naprężenia (zjawisko magnetostrykcji), a gęstość energii anizotropii magnetoelastycznej można wyrazić wzorem:

$$E_{me} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\sin^2\epsilon, \quad (1.8)$$

gdzie  $\lambda_s$  jest współczynnikiem magnetostrykcyjnym zależnym od rodzaju ferromagne-

tyka,  $\sigma$  jest przyłożonym naprężeniem, a  $\epsilon$  jest kątem pomiędzy wektorem  $\vec{M}$  i kierunkiem naprężenia [16].

Do pojawienia się naprężeń w układzie może prowadzić wiele różnych efektów. Dwoma najistotniejszymi są: naprężenia powstające w wyniku niedopasowania stałych sieciowych podłoża i warstwy oraz różnice ich współczynników rozszerzalności cieplnej.

### 1.2.5 Efektywna anizotropia magnetyczna

Jak pokazano w rozdziale 1.2.3, anizotropia powierzchniowa wynikająca ze złamania symetrii translacyjnej na interfejsach warstwy ferromagnetycznej, zazwyczaj preferuje kierunek normalny do powierzchni. Jeżeli wkład ten jest dominujący to układ warstwowy wykazuje anizotropię jednoosiową, której energia może być zapisana w następujący sposób:

$$E = -K_1 \cos^2 \theta - K_2 \cos^4 \theta + \dots, \quad (1.9)$$

gdzie  $K_1$ ,  $K_2$  są stałymi anizotropii (indeks oznacza rząd stałej anizotropii). W przypadku cienkich warstw stałe anizotropii wyższych rzędów są zazwyczaj niewielkie, a istotny wkład do energii anizotropii daje człon pierwszego rzędu. Stąd przy zapisie energii anizotropii człony wyższych rzędów mogą zostać pominięte. Ponadto, jak wykazano we wcześniejszej części pracy, istnieją różne wkłady do energii anizotropii, dlatego często wprowadza się efektywną stałą anizotropii ( $K_{\text{eff}}$ ) opisującą te wkłady. Zatem, równanie na energię anizotropii można zapisać w następujący sposób:

$$E = -K_{\text{eff}} \cos^2 \theta. \quad (1.10)$$

Z równania (1.10) wynika, że w zależności od znaku stałej anizotropii energia przyjmuje najniższe wartości, gdy  $\theta = 0$  lub  $\pi$  określając tym samym dwie możliwe orientacje kierunków łatwego namagnesowania. W rozprawie doktorskiej przyjęto, że dodatnia wartość stałej anizotropii ( $K_{\text{eff}} > 0$ ) odpowiada sytuacji, gdy oś łatwa jest ustawiona wzdłuż normalnej do powierzchni. Natomiast jeśli wektor  $\vec{M}$  leży w płaszczyźnie układu, to stała  $K_{\text{eff}}$  przyjmuje wartości ujemne.

Wartość  $K_{\text{eff}}$  w cienkich warstwach można wyznaczyć z zależności:

$$K_{\text{eff}} = \frac{1}{2} H_K \mu_0 M_s, \quad (1.11)$$

gdzie  $H_K$  jest polem anizotropii i określa wartość pola magnetycznego, w którym wektor namagnesowania zostanie ustawiony w kierunku trudnym.

W cienkich warstwach efektywna anizotropia magnetyczna może zostać opisana poprzez wprowadzenie czynnika powierzchniowego  $K_S$  oraz objętościowego  $K_V$  [25], które są związane z różną anizotropią warstwy ferromagnetycznej na interfejsie i w jej objętości. Fenomenologiczny wzór na  $K_{\text{eff}}$  opisujący te wkłady można zapisać:

$$K_{\text{eff}} = K_V + \frac{2K_S}{t_F}. \quad (1.12)$$

Taki zapis oznacza, że  $K_{\text{eff}}$  jest sumą  $K_S$  i  $K_V$ , przy czym człon odnoszący się do anizotropii powierzchniowej uwzględnia dwa interfejsy warstwy ferromagnetycznej i jest odwrotnie proporcjonalny do grubości warstwy ferromagnetycznej  $t_F$ . Często przyjmuje się, że wkłady od obu interfejsów są identyczne ( $2K_S$ ), gdyż trudno wyznaczyć je niezależnie. Stała  $K_V$  zawiera w sobie składowe anizotropii kształtu, anizotropii magnetokrystalicznej oraz często również magnetoelastycznej. Wkład pochodzący od anizotropii magnetoelastycznej może być jednak zależny od grubości warstwy. Przykładem mogą być naprężenia wywołujące odkształcenie warstwy proporcjonalne do  $1/t$ , czasem błędnie interpretowane jako wkład do anizotropii powierzchniowej typu Néela [26].

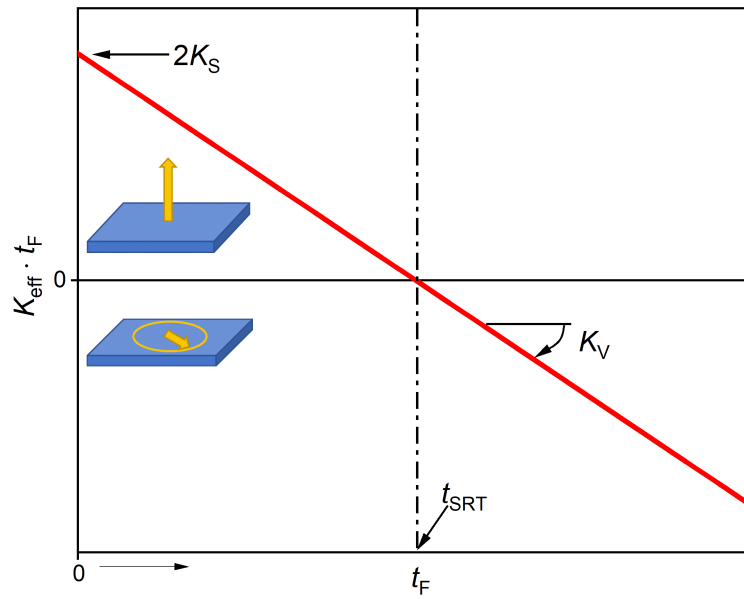
Równanie (1.12), po przekształceniu do postaci liniowej  $K_{\text{eff}} \cdot t_F$  zależnej od  $t_F$  [27] ( $K_{\text{eff}} t_F = K_V t_F + 2K_S$ ) pozwala na wyznaczenie stałych  $K_V$  oraz  $K_S$  z pomiarów zależności  $K_{\text{eff}}$  w funkcji zmian grubości ferromagnetyka.

Rysunek 1.2 przedstawia graficzną interpretację liniowej postaci równania (1.12), z zaznaczonymi stałymi  $2K_S$ , oraz  $K_V$ . Na tym wykresie zaznaczono również krytyczną grubość  $t_{\text{SRT}}$ , dla której  $K_{\text{eff}}$  przyjmuje wartość 0, gdyż wkłady pochodzące od składowej objętościowej i powierzchniowej wzajemnie się znoszą. To oznacza, że  $t_{\text{SRT}}$  określa punkt reorientacji kierunku łatwego namagnesowania (ang. *Spin Reorientation Transition*, SRT) i wyraża się następującą zależnością:

$$t_{\text{SRT}} = -\frac{2K_S}{K_V}. \quad (1.13)$$

Dla  $t_F < t_{\text{SRT}}$  kierunek łatwego namagnesowania ustawiony jest prostopadle do płaszczyzny próbki, a układ warstwowy wykazuje PMA. W przypadku, gdy  $t_F > t_{\text{SRT}}$ , kierunek łatwego namagnesowania skierowany jest w płaszczyźnie warstwy i przy braku wyróżnionego kierunku w płaszczyźnie warstwy nazywany anizotropią magnetyczną typu łatwa





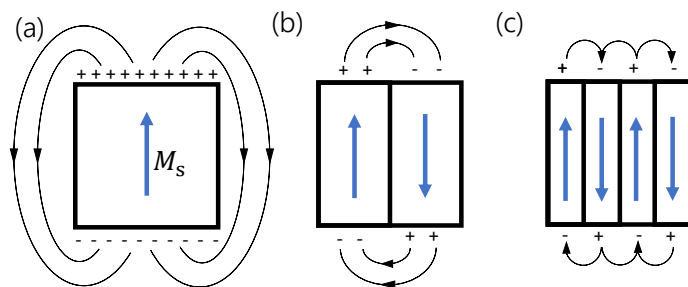
**Rys. 1.2:** Liniowa zależność  $K_{\text{eff}} t_F$  w funkcji grubości warstwy ferromagnetycznej  $t_F$ .

płaszczyzna (ang. *easy-plane magnetic anisotropy*, EPA).

### 1.3 Domeny magnetyczne i ściany domenowe

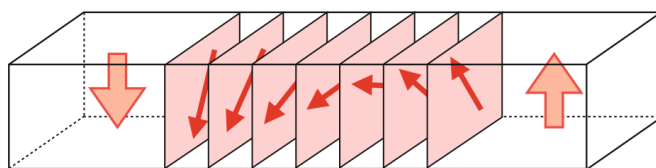
Domena magnetyczna w materiale ferromagnetycznym jest obszarem, w którym momenty magnetyczne uporządkowane są równolegle względem siebie, a wektory namagnesowania w sąsiednich domenach ustawione są w taki sposób, aby zminimalizować całkowitą energię układu.

Wokół ferromagnetyka w stanie jednodomenowym (Rys. 1.3a) powstaje pole magnetyczne, a podział na domeny pozwala zminimalizować energię magnetostatyczną związaną z tym polem (Rys. 1.3b, c). Jednakże, ze względu na oddziaływania wymienne pomiędzy sąsiednimi spinami, kierunek namagnesowania nie może zmienić się gwałtownie na granicy domen. Z tego powodu, między domenami występują ściany domenowe, w których momenty magnetyczne zmieniają orientację w sposób płynny i nie są zorientowane zgodnie z kierunkiem minimalnej energii wymiany i anizotropii (Rozdział 1.1). To powoduje, że obecność ścian domenowych w procesie tworzenia się domen zwiększa energię wymiany i anizotropii, przy jednoczesnym obniżaniu energii magnetostatycznej. Aby zminimalizować energię anizotropii, powstające domeny tworzą się w taki sposób, aby ich momenty

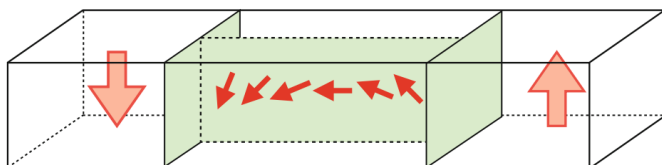


**Rys. 1.3:** Schematyczna ilustracja rozkładu pól rozproszonych w otoczeniu ferromagnetyka bez i z podziałem na domeny.

(a) Ściana Blocha



(b) Ściana Néela

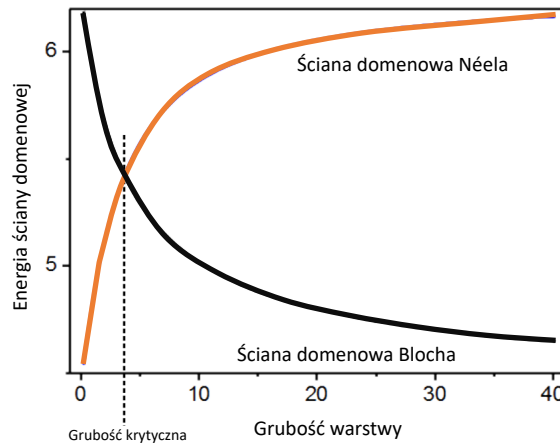


**Rys. 1.4:** Schematyczne przedstawienie ścian domenowych (a) typu Blocha i (b) Néela, wraz z zaznaczeniem kierunku ruchu momentów magnetycznych na granicy domeny i ściany domenowej (na podstawie [28]).

magnetyczne były skierowane wzdłuż łatwych kierunków namagnesowania.

Jak wspomniano wcześniej w ścianach domenowych zachodzi płynna zmiana kierunków momentów magnetycznych (Rys. 1.4). W zależności od tego jak zachodzi rotacja momentów magnetycznych w ścianach domenowych, rozróżnia się ich różne rodzaje. Dwa najprostsze przypadki to ściany domenowe typu Blocha (Rys. 1.4a) oraz Néela (Rys. 1.4b).

W ścianach typu Blocha momenty magnetyczne rotują w płaszczyźnie ściany domenowej. W ścianach domenowych typu Néela, momenty magnetyczne rotują w płaszczyźnie prostopadłej do ściany domenowej. W przypadku cienkich warstw to, z którym rodzajem ścian domenowych mamy do czynienia zależy od grubości warstwy. Rysunek 1.5 przedstawia zależność energii ściany domenowej od grubości warstwy z anizotropią w płaszczyźnie warstwy [29]. Istnieje pewna graniczna grubość, która rozdziela występowanie ściany domenowej typu Néela i Blocha. W przypadku warstw z anizotropią w płaszczyźnie ściany



**Rys. 1.5:** Wykres zależności energii ściany domenowej w funkcji grubości warstwy  $F$  z anizotropią w płaszczyźnie.

domenowe typu Néela są korzystne energetycznie w cienkich warstwach, ponieważ bieguny magnetyczne powstają na powierzchni ściany, a nie na powierzchni warstwy, co przyczynia się do zmniejszenia energii magnetostatycznej. Warstwę definiuje się jako cieką, jeżeli jej grubość jest rzędu grubości ściany Blocha [30]. Odwrotnie jest natomiast w warstwach z PMA, gdyż dla cienkich warstw faworyzowana jest ściana domenowa typu Blocha. Należy jednak dodać, że inne czynniki energetyczne (np. oddziaływanie DM) mogą prowadzić do utworzenia się ściany typu Néela, również dla cienkich warstw, co zostanie szerzej omówione w rozdziale 1.4.1.

Szerokość ściany domenowej określona jest przez energie wymiany oraz anizotropii efektywnej i jest wyrażona zależnością:

$$\delta_{DW} = \sqrt{\frac{A}{K_{\text{eff}}}}, \quad (1.14)$$

gdzie  $A$  jest stałą wymiany. Ze wzoru wynika, że wraz ze wzrostem anizotropii szerokość ściany domenowej maleje, a wzrost stałej wymiany  $A$  przyczynia się do wzrostu jej grubości [31]. Związane jest to z konkurującymi ze sobą wkładami energetycznymi. Energia wymiany będzie najmniejsza, gdy sąsiadujące ze sobą momenty magnetyczne w ścianie są ustawione prawie równolegle. Dla takiej konfiguracji kąt pomiędzy nimi będzie niewielki. Takie ustawienie sprzyja formowaniu się szerokich ścian. Inaczej jest w przypadku anizotropii magnetycznej, która przyjmuje wartość minimalną, gdy momenty są ustawione jak najbliżej osi łatwych namagnesowania. To z kolei sprzyja powstawaniu wąskich ścian.

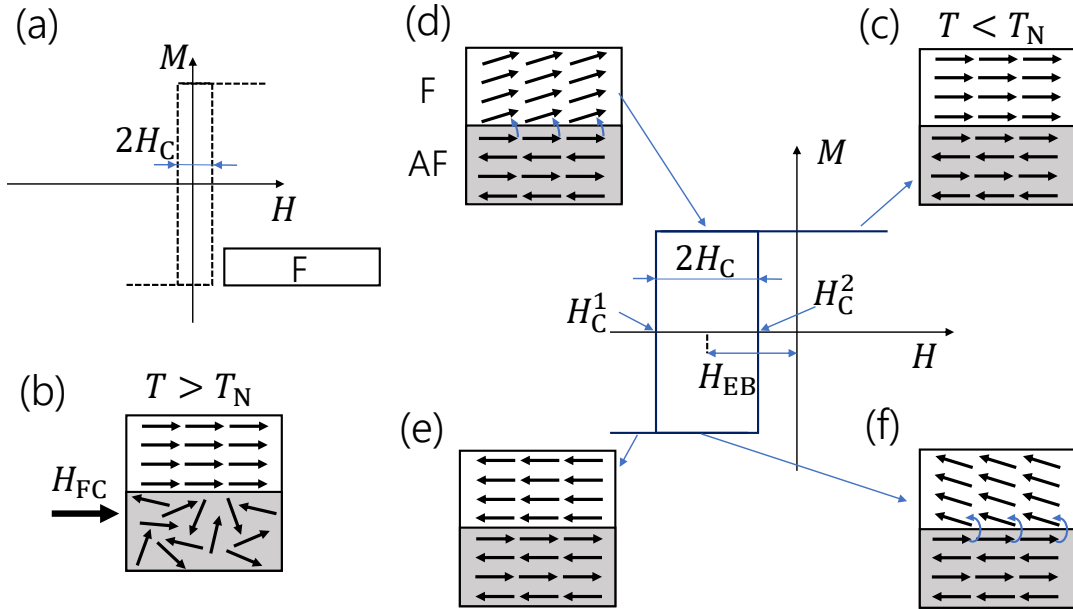
W wyniku tej konkurencji pomiędzy energią wymiany i anizotropii, ściana domenowa ma określoną szerokość, a jej energia jest proporcjonalna do  $\sqrt{AK}$ .

## 1.4 Oddziaływania wymienne typu *exchange bias*

Oddziaływanie wymienne typu *exchange bias* (EB), zostało opisane po raz pierwszy w 1956 roku przez Meiklejohn'a i Bean'a [32, 33]. Badali oni ferromagnetyczne nanocząstki Co poddane procesowi utleniania. Proces ten prowadził do tworzenia się antyferromagnetycznego CoO na powierzchni nanocząstek Co. W ramach swoich badań prowadzili eksperymenty dotyczące wpływu procesu chłodzenia w polu magnetycznym ( $H_{FC}$ , ang. *Field Cooling*, FC) na właściwości magnetyczne tych układów. Zaobserwowali, że pętla histerezy jest przesunięta względem zerowego pola magnetycznego o pole  $H_{EB}$  w kierunku przeciwnym do  $H_{FC}$ . Zauważyli również, że towarzyszy temu wzrost pola koercji. Odkrycie tego efektu miało ogromny wpływ na dalsze badania w dziedzinie magnetyzmu i znalazło zastosowanie np. w głowicach odczytu informacji z dysków twardych czy w pamięciach RAM wykorzystujących efekt TMR [34, 35, 36, 37]. Pomimo, że oddziaływanie to odkryto 66 lat temu nadal jest intensywnie badane, gdyż obserwuje się wiele ciekawych efektów z nim związanych. Można do nich zaliczyć indukowanie PMA w ferromagnetycznej warstwie poprzez oddziaływanie typu EB zarówno w warstwach epitaksjalnych, jak i polikrystalicznych [38, 39, 40]. Innym przykładem jest możliwość wykorzystania oddziaływania EB do stabilizacji skyrmionów w temperaturze pokojowej [41, 42] bez zewnętrznego pola magnetycznego, gdyż to oddziaływanie jest źródłem anizotropii jednozwrotowej (tj. anizotropii, w której reakcja namagnesowania na pole magnetyczne wykazuje preferencje związane nie tylko z kierunkiem tego pola, ale również z jego zwrotem). Dotychczas wiadomo, że oddziaływanie to występuje na interfejsie warstw F/AF i wynika z magnetycznego sprzężenia wymiennego między spinami tych dwóch warstw. Najczęściej obecność tego oddziaływania w układach AF/F wiąże się z pojawieniem  $H_{EB}$  oraz ze wzrostem pola koercji.

Schematycznie proces przemagnesowania układu F/AF został przedstawiony na rysunku 1.6. Po podgrzaniu układu warstwowego do temperatury wyższej niż temperatura Néela ( $T_N$ ), AF traci swoje uporządkowanie i znajduje w stanie paramagnetycznym który nie może „przyszpilić” uporządkowanej magnetycznie warstwy F (Rys. 1.6a) ( $T$  jest mniejsze od temperatury Curie ( $T_C$ ) warstwy F). Ustawienie kierunku namagnesowania ferromagnetyka

odbywa się poprzez przyłożenie do układu F/AF zewnętrznego pola magnetycznego  $H_{FC}$ . Na omawianym rysunku pole to jest skierowane w płaszczyźnie warstwy, a w przypadku



**Rys. 1.6:** (a) Pętla histerezy dla warstwy F nie będącej w kontakcie z AF (b) - (f) schemat mechanizmu oddziaływania *exchange bias* w układzie F/AF z anizotropią w płaszczyźnie warstwy F oraz z nieskompensowanymi spinami warstwy AF. Oddziaływanie EB wyindukowano procesem chłodzenia w zewnętrznym polu magnetycznym  $H_{FC}$ . Na rysunku zaznaczono pole *exchange bias*  $H_{EB}$ , pola koercji  $2H_C$  oraz  $H_C^1$  i  $H_C^2$  (na podstawie [44]).

warstw wykazujących prostopadłą anizotropię magnetyczną [43] pole to będzie skierowane prostopadle do powierzchni warstwy. Podczas chłodzenia ( $T < T_N$ ) momenty magnetyczne na interfejsie AF ulegają porządkowaniu zgodnie z kierunkiem sprzężenia ze spinami F (na rysunku 1.6b spiny AF i F ustawiają się równolegle). W wyniku tego sprzężenia w układzie indukowana jest anizotropia jednozwrotowa. Anizotropia ta powoduje, że w procesie przemagnesowania wartość pola magnetycznego ( $H_C^1$ ) potrzebna do przełączenia kierunku namagnesowania warstwy F, w przypadku, gdy pole skierowane jest przeciwnie do pola  $H_{FC}$ , będzie znacznie większa od pola  $H_C^2$  powodującego przełączenie kierunku namagnesowania w polu o takiej samej orientacji jak pole  $H_{FC}$  (Rys. 1.6c). W wyniku tego, pętla histerezy jest przesunięta o pole  $H_{EB} = \frac{H_C^1 + H_C^2}{2}$ . Pokazano eksperymentalnie [34], że wartość  $H_{EB}$  jest odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy ferromagnetycznej  $t_F$  ( $H_{EB} \sim \frac{1}{t_F}$ ), co świadczy o tym, że oddziaływanie EB jest oddziaływaniem interfejsowym.

## Modele oddziaływania *exchange bias*

Jak dotąd powstało wiele różnych modeli opisujących oddziaływanie EB. Pierwszy model opisany został przez Meiklejohn'a i Bean'a (M&B) [32, 33], a jego założenia opierały się na jednodomenowym stanie warstwy F i AF oraz atomowo gładkiej międzywierzchni AF/F. Model ten zakłada, że momenty magnetyczne AF na międzywierzchni są całkowicie nieskompensowane i nie ulegają obrotowi podczas procesu przemagnesowania warstwy F. Założenia te umożliwiły prawidłowe określenie znaku oddziaływania EB oraz pozwoliły wykazać, że oddziaływanie to jest efektem powierzchniowym, gdyż wartość  $H_{EB}$  jest odwrotnie proporcjonalna do  $t_F$ . W kolejnym modelu, zwanym realistycznym modelem M&B, wprowadzono nowy stopień swobody, który dotyczył możliwości obrotu spinów w AF, jako sztywnej całości, podczas procesu przemagnesowania warstwy F. Takie rozwinięcie modelu umożliwiło dodanie do energii swobodnej układu warstwowego F/AF członu związanego z anizotropią warstwy AF. To pozwoliło, wprowadzić krytyczną wartość grubości warstwy AF,  $t_{AF}^{crit}$ , poniżej której  $H_{EB} = 0$ , a obserwowany jest jedynie wzrost  $H_C$ . Założenia poczynione w tych modelach prowadzą do znacznego przeszacowania eksperymentalnie obserwowanej wartości  $H_{EB}$ . Dlatego w kolejnym modelu nazywanym *Spin Glass* (SG) wprowadzono dwa różne stany spinów: zamrożone i swobodne [44]. Spiny zamrożone nie obracają się w trakcie przemagnesowania warstwy F i są ustawione zgodnie z kierunkiem anizotropii warstwy AF. Natomiast spiny swobodne mogą obracać się razem ze spinami F, gdyż obszar AF, w którym występują, wykazuje słabą anizotropię. Obecność tego obszaru, można uzasadnić, przyjmując, że interfejs pomiędzy warstwą F i AF nigdy nie jest idealnie gładki. Jest to związane np. z procesami mieszania się atomów na interfejsach, które prowadzą do zaburzenia stechiometrii materiałów, czy też wprowadzenia strukturalnych niejednorodności. To prowadzi do powstania obszaru przejściowego od czystego stanu AF do czystego stanu F. Zwykle anizotropia takiego obszaru międzyfazowego jest mniejsza od tej występującej w AF wpływając na pojawienie się sfrustrowanych stanów spinowych. Ten magnetyczny nieporządek w obrębie interfejsu, za który odpowiedzialne są spiny AF rotujące razem z F pozwala opisać wzrost  $H_C$ . Natomiast zamrożone spiny AF odpowiedzialne są za przesunięcie pętli histerezy.

Dotychczas pokazano eksperymentalnie, że pole  $H_{EB}$  nie zawsze występuje w pełnym zakresie temperatur (tj. do  $T_N$ ), pomimo iż warstwa AF jest uporządkowana, co związane jest z jej grubością i anizotropią magnetyczną. Temperatura, w której zanika  $H_{EB}$ , nazywana jest temperaturą blokowania ( $T_B$ ). W przypadku grubych warstw AF  $T_B$  jest nieco mniejsza

lub równa  $T_N$ . Inaczej jest dla cienkich warstw, dla których  $T_B$  jest dużo niższa niż  $T_N$  [34]. Warunek, który musi zostać spełniony, aby  $H_{EB}$  nie było zerowe jest następujący:

$$K_{AF} > \frac{f J_{EB}}{t_{AF}} = K_{AF}^{crit}, \quad (1.15)$$

gdzie  $K_{AF}^{crit}$  jest krytyczną wartością anizotropii AF ( $K_{AF}$ ), dla której pojawia się  $H_{EB}$ ,  $f$  jest współczynnikiem opisującym stopień uporządkowania na interfejsie (wartość  $f = 0$  dla interfejsu uporządkowanego oraz  $f = 1$  dla sytuacji całkowitego nieporządku),  $J_{EB}$  jest energią sprzężenia wymiany międzyfazowej na jednostkę powierzchni, natomiast  $t_{AF}$  grubością antyferromagnetyka. Biorąc pod uwagę, że  $K_{AF}$  maleje wraz ze wzrostem temperatury, warunek określony w równaniu (1.15) jest spełniony w szerszym zakresie temperatury dla grubszych warstw AF. Jednakże, w pewnym zakresie temperatury dla których spełniony jest warunek  $K_{AF} < K_{AF}^{crit}$   $H_{EB} \approx 0$ , pomimo iż warstwa AF nadal wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne. Jej anizotropia jest jednak zbyt słaba, aby układ zachował stabilne uporządkowanie momentów magnetycznych wymuszone procesem chłodzenia w polu. W konsekwencji, pomimo obecności oddziaływania EB, nie jest w stanie „przyszpilić” warstwy F w całym zakresie temperatur poniżej  $T_N$ . W takim przypadku obserwuje się bardzo małą lub zerową wartość  $H_{EB}$  oraz wzrost pola koercji  $H_C$ .

Powstały również modele uwzględniające obecność ścian domenowych w AF w trakcie procesu przemagnesowania warstwy F [45, 46]. Model Mauriego [47] zakłada tworzenie się ścian w warstwie AF równoległej do interfejsu AF/F. Ze względu na fakt, że po procesie PO dwuwarstwy Co/Ni tworzy się bardzo cienka warstwa AF, prawdopodobieństwo utworzenia takiej ściany jest niskie. Dlatego ten model nie będzie szerzej omawiany.

W modelu zaproponowanym przez Malozemoffa [45, 48] ściana domenowa w AF, zorientowana jest prostopadle do międzywierzchni AF/F. W swoich rozważaniach założył, że obecność defektów powoduje lokalnie zmienne oddziaływanie pomiędzy AF i F, co skutkuje powstaniem takich ścian. Pokazał również, że obecność takiej ściany redukuje teoretyczne wartości  $H_{EB}$  oraz to, że dla układów warstwowych, w których występuje całkowite skompensowanie spinów na interfejsie AF, pole  $H_{EB}$  powinno być równe zero. Jednakże, wykazano eksperymentalnie, że dla takich układów obserwuje się duże wartości  $H_{EB}$ . Takie zachowanie próbował wyjaśnić Koon [46], który prowadził obliczenia mikromagnetyczne gęstości energii na międzywierzchni w funkcji kąta między spinami F, a osią łatwą całkowicie skompensowanego AF, na atomowo gładkim interfejsie. Okazało się, że najniższa energia

występuje w przypadku ortogonalnej konfiguracji wektora namagnesowania warstwy F i osi łatwej AF, a w wyniku oddziaływania F z AF, spiny AF są nieznacznie wychylone od osi łatwej. Jednakże Schulthess i Butler [49] pokazali, że takie wychylenia spinów nie mogą prowadzić do obecności  $H_{EB}$ , odpowiedzialne są one jedynie za silny wzrost  $H_C$  poprzez indukowanie anizotropii jednoosiowej. Dopiero wprowadzenie do modelu defektów (w podobny sposób jak w modelu Malozemoffa) pozwoliło uzyskać ten sam rząd wielkości  $H_{EB}$  obserwowany eksperymentalnie dla układów skompensowanych.

Modele zaprezentowane powyżej opisywały układy monokrystaliczne. Warstwy osadzone metodą rozpylania magnetronowego zazwyczaj wykazują strukturę polikrystaliczną [50]. Dla tak wytwarzanych warstw powstało szereg modeli, które zwykle zakładają, że warstwa AF składa się z ziaren, które nie oddziałują ze sobą i mają różną wartość anizotropii magnetycznej. Posiadają one również nieskompensowane momenty magnetyczne na interfejsie AF/F. Pierwszy tego typu model został zaproponowany przez Fulcomera i Charpa [51, 52], zakładał on, że AF posiada ziarna o nieskompensowanych momentach sprzężonych wymiennie z warstwą F. Bazując na modelu Stonera-Wohlfartha [53], stwierdzili oni, że dla danej temperatury przyczynek poszczególnych ziaren warstwy AF do wartości  $H_{EB}$  jest tym większy im większy jest rozmiar ziarna. Inny model zaprezentowano w pracy Harres'a i Geshev'a [54]. Zakłada on, że dla układu, w którym sprzężenie w warstwie F jest mniejsze niż oddziaływanie na interfejsie F/AF, w warstwie F dochodzi do powstania struktury domenowej. Pokazano, że stan znajdujących się na interfejsie F/AF ziaren AF z nieskompensowanymi spinami, zależy nie tylko od ich anizotropii, ale także od oddziaływania z ziarnami F. Z kolei w modelu Kim'a i Stamps'a [55] rozważano efekty wynikające z obecnością defektów w warstwie AF i związane z nimi zmiany energii anizotropii AF. Obszerniejsze opisy zagadnień związanych z modelami EB można znaleźć w rozdziale książki autorstwa Radu i Zabela [44].

## **Efekt treningu**

Efekt treningu jest zjawiskiem polegającym na zmniejszeniu się  $H_{EB}$ ,  $H_C$  i zmianie kształtu pętli histerezy po kilkukrotnym przemagnesowaniu układu warstwowego F/AF w stałej temperaturze. Efekt treningu został po raz pierwszy zauważony przez Paccarda [56] w układach warstwowych wykazujących sprzężenie F/AF z anizotropią jednoosiową. Dzieli się go na dwa etapy: pierwszy, występujący pomiędzy pierwszym i drugim procesem przemagnesowania oraz drugi, obserwowany pomiędzy kolejnymi pomiarami pętli histerezy.



Szczególnie silne są zmiany zachodzące w pierwszym etapie. Wynikają one z zaburzenia nierównowagowej konfiguracji spinów w AF, która generowana jest w procesie chłodzenia w polu magnetycznym. Procesowi temu towarzyszy znaczna redukcja  $H_{EB}$ . Zmiany zachodzące w drugim etapie pokazują, że przesunięcie maleje wraz ze wzrostem liczby kolejnych procesów przemagnesowania [56]. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest rekonfiguracja spinów lub zmiana stanu domenowego AF podczas kolejnych cykli, co powoduje fluktuacje w sprzężeniu F/AF. W modelu opisującym rozcieńczony antyferromagnetyk Isinga [57], zakłada się, że za występowanie oddziaływania EB odpowiedzialne są nie tylko spiny AF znajdujące się na interfejsie, ale także w jego objętości, a tworzące się domeny AF podczas procesu chłodzenia w polu są odpowiedzialne za zmniejszenie  $H_{EB}$  w trakcie kolejnych cykli przemagnesowania, gdyż następuje ich reorganizacja.

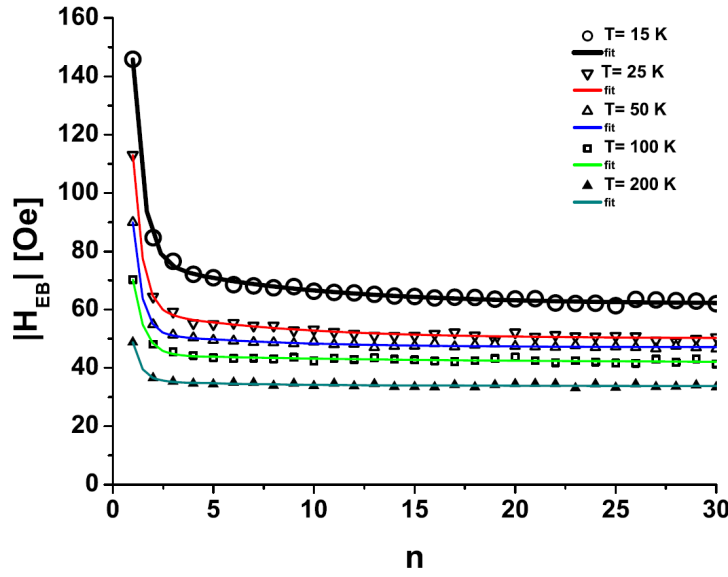
W modelu SG, opisanym wcześniej, ustawienie części zamrożonych spinów może nieznacznie odbiegać od stanu wywołanego procesem chłodzenia w polu, zachowanie to może prowadzić do efektu treningu. Powyższe przykłady pokazują, że nieodwracalne zmiany stanu magnetycznego AF odgrywają kluczową rolę w powstawaniu tego efektu.

Innym ważnym czynnikiem wpływającym na efekt treningu jest temperatura. Wraz z obniżaniem temperatury obserwuje się wyższe wartości pola  $H_{EB}$  oraz silniejszy efekt treningu. Wpływ na te efekty ma także pole magnetyczne obecne w trakcie procesu chłodzenia [44].

Wiele modeli EB zawiera wyrażenia pozwalające opisać zmianę wartości  $H_{EB}$  wraz ze wzrostem liczby procesów przemagnesowania. Wyrażenie, najlepiej korelujące z wynikami eksperymentalnymi, w swoim zapisie uwzględnia współczynniki związane ze zmianami stanów spinów zamrożonych ( $A_f$ ,  $P_f$ ) oraz stanem nieporządku na interfejsie ( $A_i$ ,  $P_i$ ):

$$H_{EB}^n = H_{EB}^\infty + A_f \exp(-n/P_f) + A_i \exp(-n/P_i), \quad (1.16)$$

gdzie  $H_{EB}^n$  jest wartością pola EB dla  $n$ -tej pętli histerezy [44]. Wyrażenie to zakłada, że trzeci człon równania związany z interfejsem ulega gwałtownemu zmniejszeniu wraz ze wzrostem  $n$ , na skutek niskiej anizotropii AF. Natomiast człon drugi związany z zamrożonymi spinami AF, zmienia się niewiele w funkcji  $n$ , ze względu na ich wyższą anizotropię. Zależność tę przedstawia rysunek 1.7.



**Rys. 1.7:** Pole  $H_{EB}$  w funkcji  $n$  oznaczającego liczbę powtórzeń pomiaru pętli histerezy dla temperatur z zakresu 15-200 K [58].

#### 1.4.1 Oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya

W 1958 roku Dzyaloshinskii prowadził teoretyczne badania układów AF wykazujących słaby ferromagnetyzm [59]. Jego badania dotyczyły materiałów  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , które nie wykazywały inwersji symetrii. Na ich podstawie zaproponował model pozwalający opisać energię oddziaływania pomiędzy dwoma sąsiadującymi spinami ( $S_1$  i  $S_2$ ) wykazującymi wzajemnie niekolinearną orientację. Nieco później Moriya pokazał, że mikroskopowy mechanizm tego oddziaływania związany jest z oddziaływaniem spin-orbita [60]. Wyrażenie na energię tego oddziaływania, które od nazwisk odkrywców nazywane jest oddziaływaniem Dzyaloshinskiego-Moriya opisane jest zależnością:

$$E_{DM} = \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2), \quad (1.17)$$

gdzie  $\vec{D}$  jest wektorem oddziaływania DM.

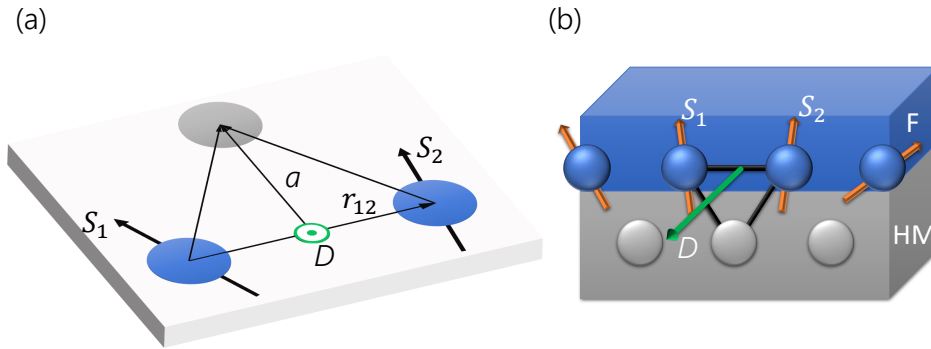
Z tego równania wynika, że energia oddziaływania DM faworyzuje ortogonalne ustawienie sąsiadujących spinów materiału magnetycznego. Jest ono przenoszone poprzez łamiący symetrię układ atom materiału nieferromagnetycznego, który znajduje się w sąsiedztwie atomów ze spinem  $S_1$  i  $S_2$ .

Rysunek 1.8a przedstawia schematycznie oddziaływanie DM w materiale litym, które

jest wynikiem interakcji dwóch sąsiadujących spinów z atomem pośredniczącym (domieszki) posiadającym duże sprzężenie spin-orbita leżącym w tej samej płaszczyźnie co spiny  $S_1$  i  $S_2$ . Kierunek wychylenia tych spinów zależy od zwrotu  $\vec{D}$ , który zorientowany jest prostopadłe do płaszczyzny określonej położeniem atomów biorących udział w oddziaływaniu (Rys. 1.8). Należy również podkreślić, że  $\vec{D}$  jest proporcjonalny do siły sprzężenia spin-orbita ( $\lambda$ ) oraz zależy od odległości pomiędzy atomami ze spinem  $S_1$  i  $S_2$  oraz od ich odległości od atomu pośredniczącego w oddziaływaniu (Rys. 1.8) zgodnie z zależnością:

$$\vec{D} \sim \lambda \cdot (\vec{a} \times \vec{r}_{12}), \quad (1.18)$$

gdzie  $\lambda$  jest stałą oddziaływania spin-orbita, natomiast wektory  $\vec{a}$  i  $\vec{r}_{12}$  odległościami wynikającymi ze struktury krystalicznej układu.



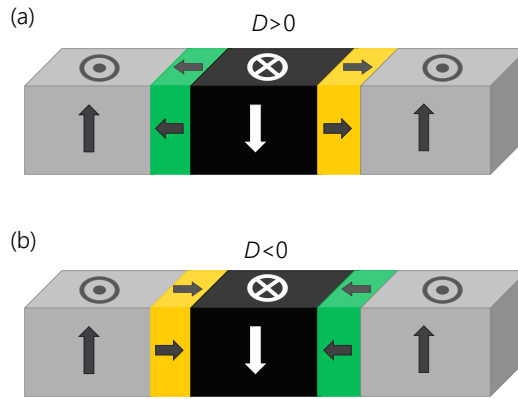
**Rys. 1.8:** Schemat oddziaływania DM (a) w materiale litym oraz (b) w cienkowarstwowym układzie F/HM (na podstawie [61]).

W ostatnich latach, oddziaływanie to stało się szczególnie interesujące w układach cienkich warstw (stąd nazywane powierzchniowym oddziaływaniem DM (ang. *Interfacial Dzyaloshinskii–Moriya interactions*) [62], gdyż jego obecność odpowiedzialna jest za nowo odkryte struktury spinowe - skyrmiony. Złamanie symetrii występuje w układach cienkowarstwowych naturalnie, gdyż jest związane z obecnością interfejsu pomiędzy poszczególnymi warstwami. W przypadku układów wykazujących PMA, ferromagnetyk otoczony jest najczęściej metalem ciężkim (ang. *Heavy Metal*, HM) [61], który pośredniczy w oddziaływaniu, a zarazem wykazuje dużą stałą  $\lambda$  np. Pt oraz Ir [63]. Ważne jest również to, że zwrot  $\vec{D}$  zależy od materiału, który jest w kontakcie z materiałem ferromagnetycznym [64].

Powierzchniowe oddziaływanie DM ma charakter addytywny. To oznacza, że w przypadku układów wielowarstwowych typu HM/F/HM, w których występuje złamanie symetrii

na obu interfejsach warstwy F, to oddziaływanie będzie się wzmacniać lub osłabiać w zależności od zwrotu  $\vec{D}$  jaki jest indukowany na poszczególnych interfejsach. Wzmocnienie powierzchniowego oddziaływania DM występować będzie, gdy użyte materiały HM indukują na takich samych interfejsach przeciwne względem siebie zwroty  $\vec{D}$ . Natomiast, gdy oba interfejsy HM/F i F/HM będą takie same to efektywne oddziaływanie DM zniknie, gdyż wkłady od poszczególnych interfejsów będą się znosić.

Istotną cechą powierzchniowego oddziaływania DM jest to, że dla układów wykazujących PMA, faworyzuje ono ścianę domenową typu Néela o chiralności określonej  $\vec{D}$  (Rys. 1.9), co wynika z zależności (1.17). Należy jednak podkreślić, że w cienkich warstwach ferromagnetycznych wykazujących oddziaływanie DM inne czynniki mogą decydować, który typ ściany domenowej będzie występował.



**Rys. 1.9:** Lewo- (a) i prawoskrętna (b) chiralność w ścianach domenowych typu Néela, zależna od znaku wektora  $\vec{D}$  oddziaływania DM.

Poza układami warstwowymi typu HM/F/HM, w ostatnim czasie zainteresowanie zyskują również układy, w których warstwa ferromagnetyka znajduje się w otoczeniu metalu ciężkiego oraz tlenku metalu [65, 66]. W takich przypadkach obserwuje się wzmocnienie powierzchniowego oddziaływania DM, które powiązane z efektem Rashby [65]. Zastosowanie dielektrycznych warstw tlenkowych umożliwia również przyłożenie pola elektrycznego, które pozwala na kreację i anihilację skyrmionów. Szczególnie ciekawe są te układy tlenkowe, które wykazują właściwości antyferromagnetyczne. Ich obecność oprócz istotnej funkcji izolacyjnej, stabilizuje oddziaływanie EB, które z kolei pozwala stabilizować skyrmiony w temperaturze pokojowej [66, 67, 68].

## Efekty magnetooporowe w układach cienkowarstwowych

Efekt magnetooporu jest zmianą oporu elektrycznego ( $R$ ) materiału (metalu lub półprzewodnika) w zewnętrznym polu magnetycznym. Istnieje wiele rodzajów magnetooporu, za które odpowiedzialne są różne zjawiska fizyczne.

Wartość magnetooporu ( $MR$ ) definiowana jest jako zmiana oporu pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego ( $R_H$ ) względem oporu przy  $H = 0$  ( $R_0$ ) i wyraża się wzorem:

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} \cdot 100\% = \frac{\Delta R}{R_0} \cdot 100\%. \quad (2.1)$$

W przypadku zwykłego efektu magnetooporowego (ang. *Ordinary Magnetoresistance*, *OMR*) opór materiału zmienia się pod wpływem działania pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do przepływającego w nim prądu. Taka konfiguracja pola i ruchu elektronów prowadzi do odchylen nośników ładunku spowodowanych działaniem siły Lorentza. W wyniku działania tej siły zaczynają one poruszać się po orbitach cyklotronowych. Taki ruch powoduje, że doznają większej liczby rozprośnień, a stosunek pola magnetycznego do oporu, określa ilość wykonanych obrotów po orbicie cyklotronowej jakie może wykonać elektron lub dziura pomiędzy rozproszczeniami. W metalu, wzrost oporu spowodowany przyłożonym polem magnetycznym ma postać funkcji zależnej od ilorazu oporu wyjściowego  $\rho_0$  i pola magnetycznego  $H$  ( $MR = f(\frac{H}{\rho_0})$ ). Zależność ta zwana jest zasadą Kohlera [69].

Oprócz OMR wyróżnia się również wiele innych efektów magnetooporowych. Znalazły one szerokie zastosowania np. w czujnikach pola magnetycznego [70], głowicach odczytu

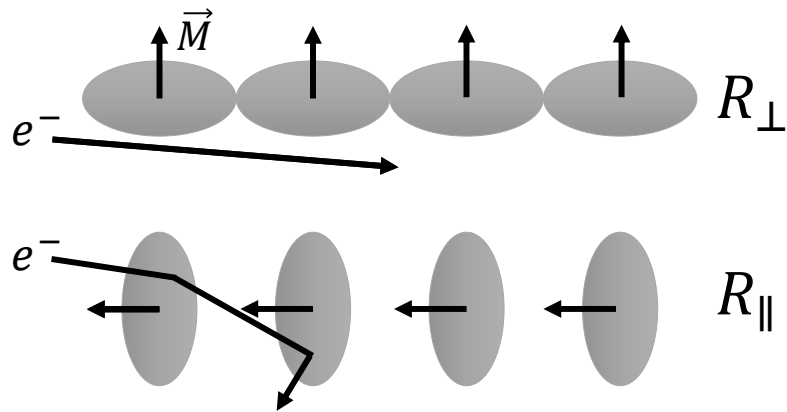
w dyskach twardych [71], pamięciach MRAM [72], a także magnetycznych układach logicznych [73]. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, najistotniejsze są te efekty, dla których niewielkim zmianom pola magnetycznego towarzyszą duże zmiany oporu. Oprócz licznych zastosowań, efekty magnetooporowe doskonale nadają się do określania właściwości magnetycznych cienkich warstw, w szczególności dotyczy to anizotropowego efektu magnetooporowego (ang. *Anisotropic Magnetoresistance*, AMR) oraz gigantycznego magnetooporu (ang. *Giant Magnetoresistance*, GMR). Te dwa efekty stosowane były do opisu procesu przemagnesowania i określenia właściwości magnetycznych dwuwarstw Co/Ni przed i po procesie utleniania plazmowego, dlatego szerzej zostaną omówione w kolejnych podrozdziałach.

## 2.1 Anizotropowy efekt magnetooporowy

Anizotropowy efekt magnetooporowy występuje w metalach ferromagnetycznych takich jak Ni, Co lub Fe oraz stopach ferromagnetycznych i opisuje zmianę oporu, która zależy od orientacji wektora  $\vec{M}$  względem kierunku przepływającego prądu. Zjawisko AMR w metalach ferromagnetycznych można wyjaśnić udziałem elektronów z pasma  $3d$  w przewodnictwie elektrycznym, za które odpowiadają głównie elektrony pasma  $4s$ , oraz obecnością sprzężeniem spin-orbita.

Zmiana ustawienia kierunku wektora magnetyzacji  $\vec{M}$  wywołana zewnętrznym polem magnetycznym, skutkuje deformacją chmury elektronowej  $3d$  wynikającą z obecności oddziaływania spin-orbita. W wyniku tej zmiany, prawdopodobieństwo rozpraszania  $s - d$  elektronów poruszających się wzdłuż kierunku namagnesowania  $\vec{M}$  jest większe niż dla elektronów poruszających się w kierunku prostopadłym do  $\vec{M}$  (Rys. 2.1). To powoduje, że opór układu jest większy, jeśli  $\vec{M}$  jest ustawiony równolegle do kierunku przepływu prądu ( $j$ ) niż w przypadku kiedy  $\vec{M}$  jest prostopadłe do  $j$ .

Pomimo, iż w układach cienkowarstwowych MR wynikający z efektu AMR osiąga wartości rzędu kilku procent, znalazł szereg zastosowań, np. w czujnikach pola magnetycznego. Wynika, to z faktu, że czułość połowa efektu MR jest wysoka, gdyż zmiana oporu może zachodzić w bardzo wąskim zakresie zmian pola magnetycznego.

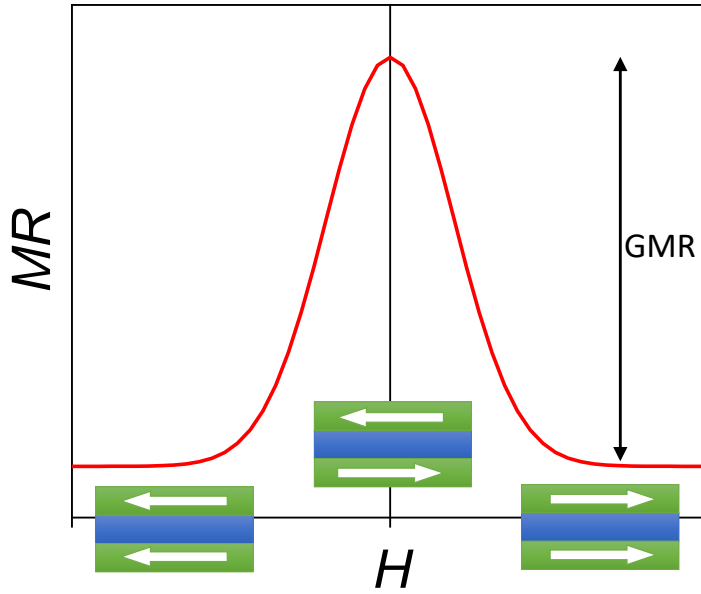


Rys. 2.1: Mechanizm powstawania anizotropowego magnetooporu [74].

## 2.2 Gigantyczny magnetoopór

Gigantyczny magnetoopór jest efektem, który został zaobserwowany po raz pierwszy w 1988 roku w dwóch niezależnych grupach badających warstwy ferromagnetyczne (Fe) rozdzielone niemagnetyczną przekładką (Cr) [75, 76]. W tych układach zaobserwowano zmianę oporu w zależności od wzajemnej konfiguracji magnetycznej warstw Fe. Za to odkrycie A. Fert oraz P. Grünberg w 2007 roku otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Nazwa tego zjawiska wynika ze znacznie wyższej wartości obserwowanego magnetooporu, niż w przypadku efektów magnetooporowych wywołanych siłą Lorentza lub AMR. W wielowarstwach Fe/Cr, wielkość GMR może przekraczać wartość 100% w niskich temperaturach [77]. Zwykle w temperaturze pokojowej są to niższe wartości, które silnie zależą od parametrów materiałowych warstwy ferromagnetycznej i przekładki. Istotną rolę odgrywa również grubość warstwy rozdzielającej.

Zmiana oporu elektrycznego jest następstwem zmiany orientacji momentów magnetycznych w warstwach ferromagnetyka, wykazujących antyferromagnetyczne oddziaływanie. Przy takim oddziaływaniu, jak pokazano schematycznie na rysunku 2.2, przy  $H = 0$  namagnesowanie w warstwach ferromagnetycznych jest wzajemnie antyrównoległe. Przyłożenie pola magnetycznego skutkuje skierowaniem momentów magnetycznych wzdłuż jego kierunku, co zazwyczaj prowadzi do zmniejszenia oporu w układzie (wzrost oporu pod wpływem pola magnetycznego jest możliwy w strukturach złożonych z warstw ferromagnetycznych o przeciwnej polaryzacji spinowej). Wartość GMR wyraża się w postaci zależności:



**Rys. 2.2:** Zależność względnych zmian oporu ( $\frac{\Delta R}{R}$ ) układu warstwowego złożonego z dwóch antyferromagnetycznie sprzężonych warstw ferromagnetycznych. Strzałki pokazują kierunki namagnesowania w warstwach ferromagnetycznych.

$$GMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

gdzie  $R_{\uparrow\downarrow}$  oraz  $R_{\uparrow\uparrow}$  są wartościami oporu dla różnych konfiguracji wektorów  $\vec{M}$  warstw ferromagnetycznych, odpowiednio antyrównoległej ( $\uparrow\downarrow$ ) i równoległej ( $\uparrow\uparrow$ ). W przypadku zmiany konfiguracji magnetycznej z ( $\uparrow\downarrow$ ) na ( $\uparrow\uparrow$ ) wartość GMR osiąga najwyższą wartość. W ogólności, kiedy wektory  $\vec{M}$  nie są zorientowane względem siebie kolinearnie, to GMR można wyrazić jako funkcję kąta  $\phi$  pomiędzy tymi wektorami [78]:

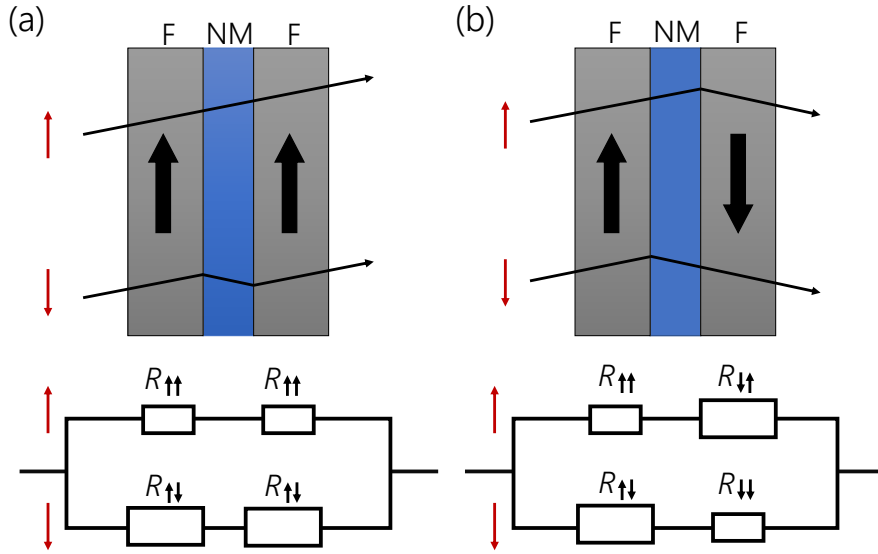
$$\frac{\Delta R_\phi}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \cdot \frac{1 - \cos \phi}{2}. \quad (2.3)$$

Podobnie jak dla efektu AMR, mechanizm fizyczny GMR związany jest z przewodnictwem elektronów z pasma 4s jak i 3d. W metalach przejściowych pasmo 3d rozszczerzone jest na dwa podpasma spinów większościowych i mniejszościowych. Ponieważ, stany 3d na poziomie Fermiego są asymetrycznie obsadzone (inna jest gęstość stanów dla spinów większościowych i mniejszościowych), rozpraszanie elektronów  $s$  odbywa się z różnym prawdopodobieństwem, które jest proporcjonalne do gęstości stanów 3d na poziomie Fermiego. Taki transport elektronowy można opisać dwukanałowym modelem Motta, który uwzględ-



nia rozróżnienie kanałów przewodnictwa ze względu na konfiguracje spinu elektronów [79]. W modelu tym zakłada się, że rozpraszanie dla dwóch kanałów jest znacząco różne, co w materiałach ferromagnetycznych, np. metalach typu  $3d$ , jest spełnione, gdyż elektrony posiadają silną polaryzację spinową, tj. asymetria obsadzeń na poziomie Fermiego jest duża. Warto podkreślić, że w procesach rozpraszania elektronów, które jest odpowiedzialne za opór materiału, zazwyczaj ich spin zostaje zachowany. Wynikiem tego jest znacznie mniejsze prawdopodobieństwo rozpraszania elektronu z jednoczesnym odwróceniem jego spinu, niż w przypadku rozpraszania z zachowaniem spinu elektronu. W konsekwencji transport elektronowy odbywa się poprzez dwa niezależne kanały spinowe: ze spinem w górę ( $\uparrow$ ) i w dół ( $\downarrow$ ) i może być wykorzystany do opisu zmian oporu w układach wielowarstwowych. Na rysunku 2.3 przedstawiono schematycznie rozpraszania elektronów ze spinem  $\uparrow$  i  $\downarrow$  dla równoległego (a) i antyrównoległego (b) ułożenia momentów magnetycznych w dwóch ferromagnetycznych warstwach.

Pomiary GMR w niniejszej rozprawie, prowadzono dla geometrii CIP (ang. *current in-plane*), w której prąd przykładany jest w płaszczyźnie warstwy (szczegóły w rozdz. 6). Wyróżnia się także konfigurację CPP (ang. *current perpendicular to plane*), w której kierunek płynącego prądu jest prostopadły do powierzchni warstwy. Zakładając, że średnia droga swobodna elektronu ( $\ell$ ) oraz długość dyfuzji spinu ( $\bar{\lambda}$ ) (odległość jaką pokonuje elektron, zanim nastąpi odwrócenie jego spinu) jest większa niż grubość poszczególnych warstw, do fizycznego wyjaśnienia pochodzenia efektu GMR w przypadku prądu płynącego w płaszczyźnie (CIP) można użyć prostego modelu, opartego na układzie rezystorów (Rys. 2.3). Chociaż ten model nie jest w stanie zapewnić opisu ilościowego CIP GMR, jest przydatny do zrozumienia tego zjawiska. Uwzględniono w nim dwukanałowy model Motta i rozpatruje się układ odpowiednio połączonych rezystorów (Rys. 2.3), w którym kanały spinowe  $\uparrow$  i  $\downarrow$ , połączone są ze sobą równolegle, natomiast szeregowo połączone są rezystory obrazujące stopień rozpraszania elektronów (wielkość oporników odpowiada stopniom rozpraszania). Dla układu F/NM/F (NM - materiał niemagnetyczny) z równoległym ustawieniem momentów magnetycznych, prawdopodobieństwo rozpraszania elektronów ze spinem  $\uparrow$  jest małe dla obu warstw F, podczas gdy elektrony ze spinem  $\downarrow$  rozpraszane są silniej w obrębie obu warstw F oraz na ich interfejsach graniczących z niemagnetyczną przekładką. Analiza na podstawie układu rezystorów wskazuje na to, że całkowity opór takiego układu jest zdeterminowany przez kanał transportu elektronu ze spinem  $\uparrow$ , a więc jest mały. Dla konfiguracji z antyrównoległym ustawieniem namagnesowania, prawdopodo-



**Rys. 2.3:** Dwukanałowy model Motta dla konfiguracji ferromagnetycznej (a) oraz antyferromagnetycznej (b).

bieństwo rozproszenia elektronów ze spinem  $\uparrow$  i  $\downarrow$  jest takie samo [80]. Przy założeniu, że  $R_{\uparrow\uparrow} = R_{\downarrow\downarrow}$  oraz  $R_{\downarrow\uparrow} = R_{\uparrow\downarrow}$ , taka analiza pozwala porównać wypadkowy opór dla układów w konfiguracji równoległej ( $R_r$ ) i antyrównoległej ( $R_{ar}$ ):

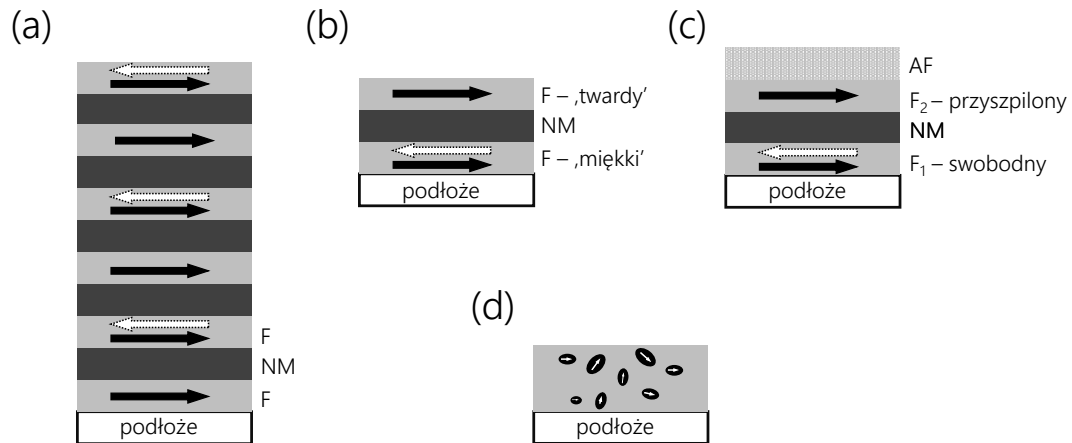
$$R_r = \frac{2R_{\uparrow\uparrow}R_{\uparrow\downarrow}}{(R_{\uparrow\downarrow} + R_{\uparrow\uparrow})}, \quad (2.4)$$

$$R_{ar} = \frac{(R_{\uparrow\uparrow} + R_{\uparrow\downarrow})}{2}. \quad (2.5)$$

Porównując te wzory można pokazać, że w klasycznym efekcie GMR  $R_r < R_{ar}$ .

### Układy warstwowe wykazujące efekt GMR

Zjawisko GMR można zaobserwować w wielu różnych układach, w których wymienione wcześniej warunki są spełnione. Pionierskie badania P. Grünberga i A. Ferta dotyczyły układów wielowarstwowych, w których dwie lub więcej warstw ferromagnetycznych rozdzielono cienką niemagnetyczną przekładką (Rys. 2.4a). Antyferromagnetyczna konfiguracja magnetyczna w sąsiednich warstwach ferromagnetycznych pojawiała się jedynie przy pewnych grubościach przekładki. Wykazano, że było to wynikiem sprzężenia RKKY (ang. *Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida interaction*) między sąsiednimi warstwami ferromagnetycznymi.



**Rys. 2.4:** Rodzaje struktur wykazujących efekt GMR: (a) wielowarstwy F/NM, (b) pseudozawór spinowy, (c) zawór spinowy, (d) granule ferromagnetyczne w niemagnetycznej matrycy (na podstawie [71]).

Tym samym oddziaływanie to umożliwiło uzyskanie konfiguracji namagnesowania warstw ferromagnetycznych zapewniającej dużą wartość GMR. Należy podkreślić, że do obserwacji efektu GMR nie jest konieczne oddziaływanie RKKY. Efekt GMR występuje również w układach, w których antyrównoległa konfiguracja magnetyczna związana jest przemagnesowaniem jednej z dwóch warstw magnetycznych. Ma to miejsce w układach warstwowych nazywanych pseudo zaworami spinowymi (ang. *Pseudo Spin Valve*, Rys. 2.4b). Są one zbudowane z dwóch warstw ferromagnetycznych, oddzielonych cienką nieferromagnetyczną przekładką, w których pola przełączania są różne. Do ich rozróżnienia często używa się określenia miękkiej i twardej ferromagnetyki. Różne wartości pól przełączania kierunku namagnesowania pozwalają na taki dobór pola magnetycznego, które zapewni antyrównoległą orientację namagnesowania warstw ferromagnetycznych (Rys. 2.4b). W układach tych, można zatem zewnętrznym polem magnetycznym zmieniać w sposób odwracalny konfigurację namagnesowania od równoległej do antyrównoległej, czemu towarzyszy zmiana oporu od stanu niskoomowego do wysokoomowego.

Podobna sytuacja zachodzi w zaworach spinowych (ang. *Spin Valve*, SV, Rys. 2.4c). W tym układzie warstwowym, kierunek namagnesowania jednej z warstw ferromagnetycznych ( $F_2$ ) zostaje „przyszpilony” przez antyferromagnetyk, który w wyniku oddziaływania EB przesuwając pętlę histerezy i zwiększając pole koercji (szerzej ten efekt został opisany w rozdziale 1.4). Z kolei druga warstwa ( $F_1$ ), zwana swobodną, ulega przemagnesowaniu w mniejszym polu magnetycznym. W ten sposób warstwy ferromagnetyczne ulegają prze-

łączeniu w różnych polach magnetycznych, co pozwala zrealizować stan antyrównoległy (wysoki opór), polem magnetycznym o odpowiedniej wartości.

Takie struktury SV znalazły zastosowanie w głowicach odczytu informacji zapisanej w twardych dyskach, ponieważ pozwalają one na kontrolę orientacji namagnesowania w poszczególnych bitach. Istotne jest przy tym to, że dzięki wysokiej czułości polowej zaworów spinowych pole rozproszone związane z zapisaną informacją jest dostatecznie duże, by uzyskać zmiany oporu pozwalające jednoznacznie określić orientację namagnesowania w dysku. Zjawisko GMR można zaobserwować także w układzie składającym się z nieferromagnetycznej matrycy, w której znajdują się ziarna (jednodomenowe cząstki, Rys. 2.4d). Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego ziarna charakteryzują się losowym ustawieniem momentów magnetycznych, wypadkowa wartość namagnesowania w całej próbce jest bliska zeru. Pojawienie się pola magnetycznego prowadzi do porządkowania kierunków namagnesowania poszczególnych cząstek zgodnie z jego kierunkiem. W efekcie przy wzroście pola zmniejszeniu ulega średnia wartość kąta pomiędzy kierunkami namagnesowania poszczególnych ziaren, obniżając jednocześnie opór układu, zgodnie z równaniem (2.3).

## Preparatyka i technologia wytwarzania cienkich warstw

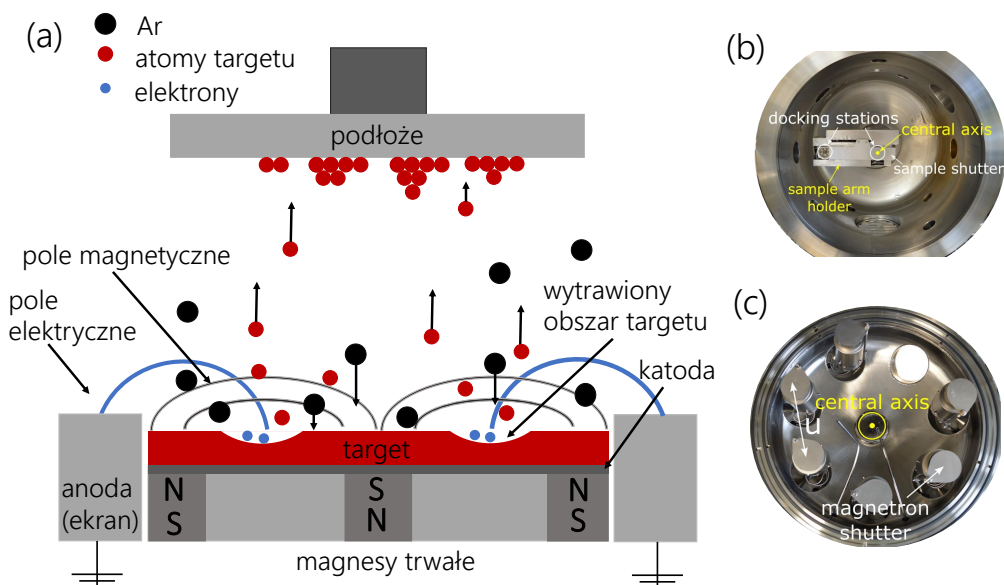
Układy cienkowarstwowe badane w niniejszej pracy doktorskiej wytworzone zostały w Zakładzie Cienkich Warstw Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk (IFM PAN). Do nanoszenia warstw Ti, Au, Co i Ni wykorzystano metodę rozpylania magnetronego, natomiast warstwy NiO wytwarzano stosując impulsową ablację laserową. W celu wykonania strukturyzacji magnetycznej wytworzono maski techniką fotolitografii (stosowano naświetlanie bezpośrednią wiązką światła laserowego (ang. *Direct Laser Writing*)). Proces fotolitografii przeprowadzono z wykorzystaniem aparatury znajdującej się w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza. Tak przygotowane warstwy poddane były procesowi utleniania plazmowego w atmosferze mieszaniny dwóch gazów, azotu i tlenu, w określonym stosunku, który wykonywany był w IFM PAN. Odpowiednio zaprojektowane maski pozwoliły na przeprowadzenie lokalnej modyfikacji właściwości magnetycznych warstw Co/Ni z wykorzystaniem utleniania plazmowego.

Autor niniejszej rozprawy doktorskiej samodzielnie przeprowadzał nanoszenie warstw z wykorzystaniem impulsowej ablacji laserowej oraz wykonał wszystkie procesy utleniania plazmowego badanych układów warstwowych. Ponadto wspólnie z Promotorem rozprawy przygotował podłoża z rezystem i wykonał fotolitografię niezbędną do przeprowadzenia strukturyzacji magnetycznej.

## 3.1 Rozpylanie magnetronowe

W procesie osadzania warstw metodą rozpylania magnetronowego (ang. *Magnetron Sputtering*) wykorzystuje się zderzenia niskoenergetycznych jonów gazów szlachetnych z materiałem targetu, co prowadzi do wybicia atomów z jego powierzchni. Proces ten prowadzony jest w komorach ultra wysokiej próżni (ang. *Ultra High Vacuum, UHV*) natomiast sam proces rozpylania zachodzi w atmosferze gazów szlachetnych. Aby wydajność rozpylania (stosunek wybitych atomów do liczby bombardujących jonów) była duża, stosuje się gazy szlachetne o dużej masie atomowej, takie jak Ar, Kr, Xe. W przypadku nanoszenia dwuwarstw Co/Ni proces prowadzony był w atmosferze Ar. Do nadania odpowiedniej energii jonom Ar stosuje się pole elektryczne. Występuje ono pomiędzy katodą (potencjał ujemny w zakresie 100 - 300 V), której integralną część stanowi tarcza osadzanego materiałem (target), a ekranem katody pełniącym funkcję anody (zerowy potencjał) (Rys. 3.1). W tym polu, dodatnio naładowane jony  $\text{Ar}^+$  są przyspieszane w kierunku targetu, prowadząc do wybicia atomów, które docierając do powierzchni podłoża tworzą warstwę [81]. Ich energia jest istotna z punktu widzenia wzrostu i struktury otrzymywanych warstw, gdyż zapewnia migrację atomów na podłożu. Średnia droga swobodna atomów przy ciśnieniu stosowanym podczas rozpylania jest zazwyczaj większa od odległości pomiędzy targetem a podłożem, dlatego nie ma istotnych strat energii atomów na tej drodze. Oprócz wybijania atomów z targetu, bombardujące jony gazu wywołują emisję elektronów wtórnych, które są przyspieszane w kierunku anody. W wyniku ich oddziaływania z obojętnymi atomami gazu szlachetnego zachodzi jonizacja atomów. W efekcie tworzy się obszar o dużej koncentracji jonów i elektronów, który nazywamy plazmą. Efektywność generowania elektronów wtórnych jest ważna w procesie samoistnego (bez wymuszonej emisji elektronów) wyładowania jarzeniowego (zależność Paschena).

Aby zwiększyć prawdopodobieństwo jonizacji, w katodzie źródła magnetronowego, wbudowane są magnesy trwałe. Pole elektryczne pomiędzy ekranem i katodą wraz z polem magnetycznym, wytwarzanym przez magnesy trwałe zapewnia, dzięki sile Lorentza, ruch elektronów po zakrzywionych trajektoriach i lokalizację plazmy w niewielkiej odległości nad powierzchnią targetu. Dzięki dużej wydajności procesu jonizacji źródła magnetronowe mogą być stosowane przy stosunkowo niskim ciśnieniu parcjalnemu gazu szlachetnego podczas rozpylania. Obniżenie ciśnienia przyczynia się do zwiększenia prędkości osadzania dzięki temu, że maleje prawdopodobieństwo zderzeń atomów rozpylanego materiału z cząstkami



**Rys. 3.1:** (a) Schemat rozmieszczenia elementów źródła magnetronowego w aparaturze do nanoszenia warstw w polu magnetycznym metodą rozpylania magnetronowego, wraz z zaznaczeniem kluczowych elementów; (b) i (c) wnętrze komory z zaznaczonymi elementami aparatury (u - odległość między środkami źródeł magnetronowych) [82].

i jonami gazu co prowadzi do rozmycia rozkładu kąтового i energetycznego atomów. Należy jednak podkreślić, że z punktu widzenia wysokich szybkości osadzania istnieje optymalny zakres ciśnienia parcyjnego gazu roboczego. Przy za dużym ciśnieniu zwiększa się liczba kolizji jonów z atomami prowadząc do silnego efektu wstecznego rozpraszania oraz do zaburzeń rozkładów kątowych, natomiast za mała liczba jonów zmniejsza liczbę wybitych atomów. Szybkość osadzania można również regulować mocą podawaną z układu zasilania źródła, które oprócz zasilania napięciem stałym (DC) może być prowadzone z zasilacza zmiennonapięciowego w zakresie częstotliwości radiowej (RF). Technika rozpylania RF pozwala na rozpylanie materiałów nie przewodzących oraz przy ciśnieniu Ar niższym niż w przypadku zasilania DC.

Przed procesem nanoszenia warstw ciśnienie bazowe osiągało wartość rzędu  $10^{-8}$  mbar. Ciśnienie parcyjne Ar utrzymywane było na poziomie  $10^{-3}$  mbar. Próżnię zapewniał zestaw pomp próżniowych składający się z pompy turbomolekularnej oraz pompy śrubowej (scroll). Warstwy nanoszone były z targetów o czystości większej niż 99.9% na naturalnie utlenione podłoża Si(001). Szybkość procesu osadzania wyznaczono z pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem wagi kwarcowej zarówno dla źródła DC jak i RF, przy określonej mocy zasilania dla poszczególnych źródeł. Grubość warstw kontrolowana była czasem nanoszenia.

Osadzanie warstw klinowych odbywało się przy jednostajnym ruchu przesłony znajdującej się bezpośrednio przy podłożu. Gradient grubości warstwy kontrolowano szybkością ruchu przesłony w odniesieniu do szybkości osadzania.

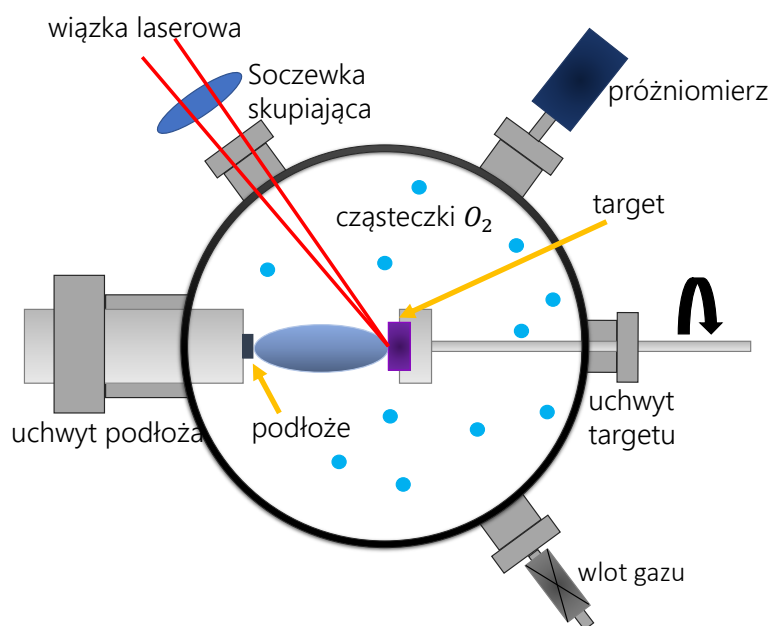
## 3.2 Ablacja laserowa

Warstwy tlenku niklu (NiO) osadzane były z wykorzystaniem procesu odparowania materiału w wyniku jego oddziaływania z wysoko energetycznymi impulsami lasera. Metoda ta nazywana jest impulsową ablacją laserową (ang. *Pulsed Laser Deposition*, PLD). Proces PLD prowadzono w komorze UHV, do której przez okno próżniowe wprowadzona była wiązka światła z impulsowego laser Nd:YAG, o przestrajalnej długości fali. Wiązka światła skierowana była na tarczę (target) odparowywanego materiału (Rys. 3.2). Zastosowany laser ma podstawową długość fali światła 1064 nm o maksymalnej energii impulsu 2.5 J i czasie impulsu 10 ns.

Proces osadzania z wykorzystaniem tej techniki może przebiegać w warunkach ultra-wysokiej próżni jak i w obecności gazu reaktywnego (np. tlenu podczas osadzania warstw tlenków). Zasada działania PLD obejmuje trzy główne etapy: (1) oddziaływanie promieniowania laserowego z targetem, w wyniku którego następuje odparowanie materiału do stanu gazowego lub plazmy z pominięciem fazy ciekłej (może również wystąpić stopienie materiału i jego termiczne odparowanie) (2) powstawanie plazmy w wyniku oddziaływania wiązki laserowej z odparowanym materiałem, (3) anizotropowa adiabatyczna ekspansja chmury cząstek emitowanych z targetu po impulsie laserowym. W pierwszym etapie skupiona wiązka światła przekazuje do targetu energię o dużej gęstości w krótkim czasie trwania impulsu. To powoduje, że atomy na powierzchni targetu osiągają temperaturę niezbędną do zerwania wiązań chemicznych i emisji materiału. Podczas drugiego etapu materiał odparowany z powierzchni targetu, na skutek wzbudzeń wywoływanych przez padającą wiązkę światła, przemieszcza się w kierunku podłoża zgodnie z prawami dynamiki gazów [83] tworząc wysokoenergetyczną plazmę. Rozszerza się ona najszybciej w kierunku prostopadłym do powierzchni, a jej energia cieplna zostaje zamieniona na energię kinetyczną. Część materiału wiązki dociera do podłoża tworząc warstwę, która poza materiałem targetu może zawierać pierwiastki pochodzące z atmosfery gazów reszkowych lub wprowadzonych do komory intencjonalnie w procesie reaktywnego osadzania.

Do czynników odpowiadających za wzrost warstw należą: gęstość plazmy, energia





**Rys. 3.2:** Schemat budowy aparatury do nanoszenia warstw metodą impulsowej ablacji laserowej.

wiązki światła, stopień jonizacji odparowanych atomów i rodzaj osadzanego materiału, a także temperatura i właściwości fizyko-chemiczne podłoża. Rozmiar plamki światła na powierzchni targetu i temperatura plazmy mają znaczący wpływ na jednorodność osadzonej warstwy. Zmniejszenie rozmiaru plamki światła wpływa w znacznym stopniu na poprawę szybkości osadzania, powodując jednak pogorszenie jednorodności rozkładu grubości osadzanych warstw.

W celu zapewnienia właściwej stechiometrii warstw tlenkowych proces ich osadzania prowadzony jest zazwyczaj w atmosferze bogatej w tlen. W układach wielowarstwowych może to powodować niepożądane utlenianie warstw, które zostały osadzone przed warstwą tlenkową, co często powoduje modyfikację właściwości fizycznych tych warstw. Przykładem takiej sytuacji są warstwy Au/Co/NiO, w którym warstwa Co ulega utlenianiu [63].

Proces nanoszenia warstw metodą ablacji laserowej kontrolowany może być poprzez zmianę długości fali światła oraz częstotliwość impulsu laserowego. Z punktu widzenia optymalizacji procesu osadzania istotna jest także odległość podłoża od targetu oraz zakres skanowania wiązki na powierzchni targetu. W celu zachowania odpowiedniej stechiometrii nanoszonej warstwy NiO, do komory próżniowej doprowadzono tlen o ciśnieniu parcjale równym  $3 \times 10^{-5}$  mbar, natomiast ciśnienie bazowe przed procesem osiągało wartość rzędu  $10^{-8}$  mbar. Przeprowadzenie testowych procesów osadzania pozwoliło na wybór

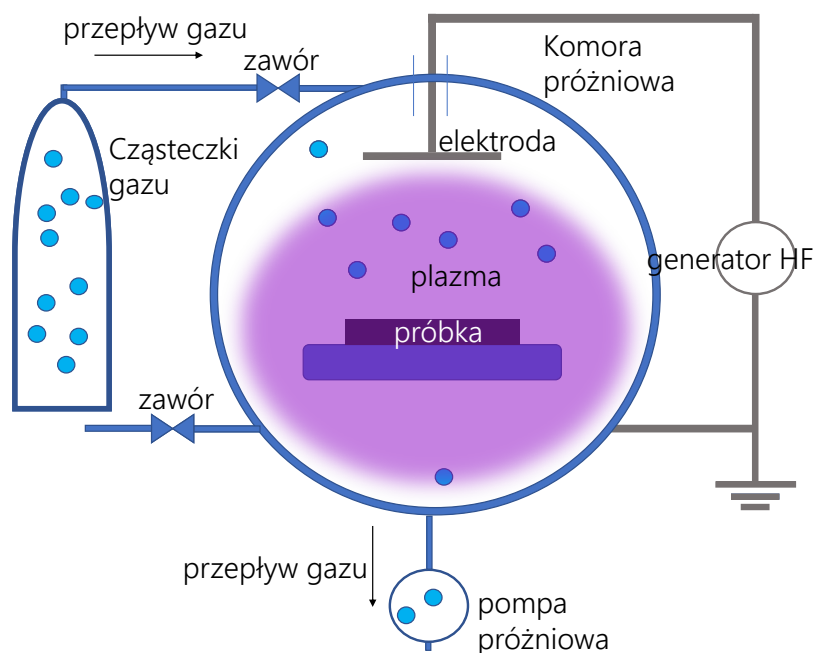
optymalnych, z punktu widzenia stechiometrii NiO i jednorodności otrzymywanych warstw, parametrów osadzania [84]. W celu wyindukowania oddziaływania EB w układach z warstwą tlenku niklu, proces nanoszenia warstw odbywał się na nośniku wyposażonym w magnes trwały, generujący pole magnetyczne o wartości  $H = 1700$  Oe, skierowane prostopadłe do powierzchni podłoża.

### 3.3 Utlenianie plazmowe cienkich warstw

Technologia plazmowa wykorzystywana jest do wielu różnych zastosowań. Pośród nich wyróżnia się m.in: (i) procesy aktywacyjne związane ze zmianą energii powierzchniowej danego materiału, poprawiające właściwości adhezyjne, (ii) trawienie plazmowe polegające na usuwaniu różnych materiałów z powierzchni poprzez takie procesy jak np. oddziaływanie z jonami, procesy chemiczne, (iii) czyszczenie powierzchni realizowane poprzez usuwanie z powierzchni cząstek zanieczyszczeń w wyniku reakcji chemicznych ze zjonizowanymi gazami.

W badaniach przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej do przeprowadzenia procesów utleniania wykorzystano urządzenie przeznaczone głównie do czyszczenia powierzchni. W takich urządzeniach plazma generowana może być z różnych gazów roboczych (np. tlenu, powietrza, mieszaniny wodoru z azotem, czy też argonu lub helu w przypadku łatwo utleniających powierzchni). Proces ten prowadzony jest w komorze próżniowej dla ciśnień rzędu dziesiątych części mbar, a plazma wytwarzana jest przy użyciu napięć o wysokiej częstotliwości (RF) lub napięć o częstotliwości mikrofalowej w celu jonizacji gazu. W zależności od mocy generatora plazmy proces ten może być prowadzony w podwyższonej temperaturze (powyżej temperatury pokojowej), co poprawia efektywność procesu.

W procesie tworzenia plazmy atomy gazu roboczego są wzbudzone do wyższych stanów energetycznych, a także ulegają jonizacji. W wyniku procesów relaksacji do stanów o niższej energii, uwalniane są fotony, w tym również w zakresie promieniowania widzialnego. Fotony z zakresu ultrafioletu skutecznie zrywają wiązania organiczne zanieczyszczeń np. C-H, C-C, C=C, C-O oraz C-N ułatwiając tym samym ich dysocjację oraz usuwanie z powierzchni materiału. Oprócz fotonów, w obszarze plazmy występują atomy, jony, elektrony oraz wolne rodniki. W przypadku stosowania jako gazu roboczego czystego tlenu możemy wyróżnić obecność  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3$ ,  $O$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ , zjonizowany ozon, metastabilny wzbudzony tlen oraz elektrony. Na skutek reakcji chemicznych tlenu z zanieczyszczeniami organicznymi tworzą



**Rys. 3.3:** Schemat budowy aparatury do utleniania plazmowego.

się  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  oraz węglowodory o niskiej masie cząsteczkowej, które ze względu na wysokie ciśnienie parcyjne są łatwo usuwane z komory poprzez system pompowania próżniowego.

Obecność różnych form tlenu podczas procesu czyszczenia może prowadzić do utleniania materiału, który nazywamy utlenianiem plazmowym. Dzieje się tak w wyniku niskoenergetycznych zjawisk dyfuzji i reakcji chemicznych z neutralnymi i naładowanymi cząsteczkami różnych form tlenu oraz podczas bombardowania powierzchni dodatnio naładowanymi cząstkami plazmy. Procesy te wykorzystywane są np. do wzrostu tlenków na warstwach metalicznych i półprzewodnikach [85]. Znalazły one szerokie zastosowanie w technologii złącz Josephsona, w których istotne jest wytworzenie warstw tlenkowych o ściśle określonej grubości i odporności na zmiany temperatury [85]. Są one również szeroko wykorzystywane do tworzenia warstw izolujących w złączach tunelowych, gdyż zastosowanie tej metody pozwala uzyskać duże wartości TMR [86].

W badaniach wykorzystywano generator plazmy Zepto firmy Diener charakteryzujący się częstotliwością pracy 40 kHz, z możliwością prowadzenia procesu z mocą regulowaną w zakresie 0 - 100 W. Rysunek 3.3 przedstawia schemat urządzenia, którego głównymi elementami są układ próżniowy oraz generator fal (w wąskim zakresie częstotliwości rzędu kHz). Proces PO prowadzono pod ciśnieniem 0.5 mbar, stosując mieszaninę azotu i tlenu

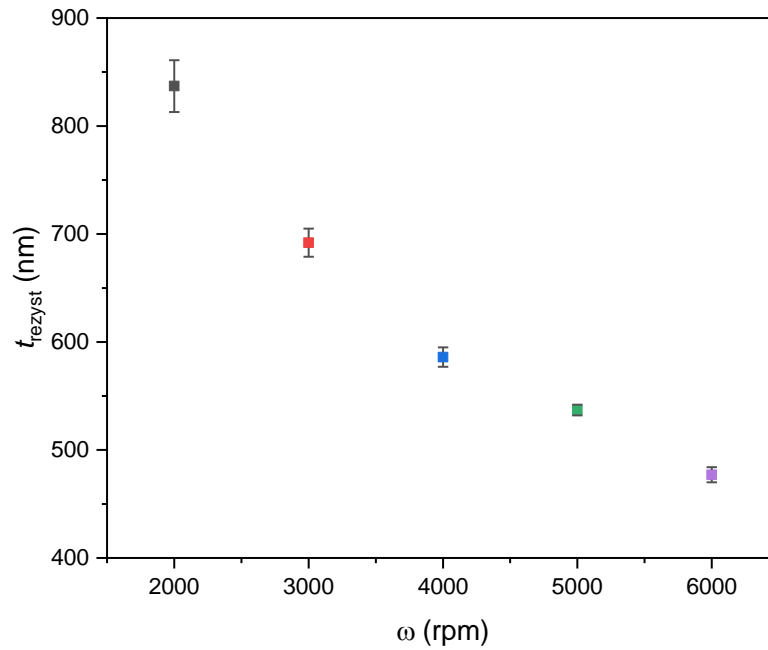
(z zawartością tlenu na poziomie: 36%). Proporcje gazów w mieszaninie kontrolowane były przepływem gazu. Czystość stosowanych gazów wynosiła 99.99%. Grubość warstwy tlenku na powierzchni dwuwarstwy Co/Ni regulowano poprzez zmianę czasu utleniania ( $\tau_{\text{Ox}}$ ), utrzymując stałą moc generatora plazmy (100 W). Łączny czas utleniania wynosił 220 s i był osiągany w sześciu krokach, począwszy od  $\tau_{\text{Ox}} = 15$  s. Czas trwania każdego etapu był zawsze dłuższy od poprzedniego. Łączne czasy utleniania dla poszczególnych etapów wynosiły:  $\tau_{\text{Ox}} = 15, 40, 70, 110, 160$  i 220 s.

### 3.4 Fotolitografia

Litografia jest procesem pozwalającym na wytwarzanie dwuwymiarowych struktur o zróżnicowanych kształtach, których minimalne rozmiary podyktowane są zastosowanym rodzajem wiązki. Do najpopularniejszych metod możemy zaliczyć litografię optyczną (wiązka światła) oraz elektronową (zogniskowana wiązka elektronów).

Do lokalnej modyfikacji magnetycznych właściwości dwuwarstw Co/Ni wykorzystano maski wykonane techniką litografii optycznej. Proces ten przebiega w kilku etapach. Pierwszy z nich jest związany z odpowiednim przygotowaniem czystej powierzchni podłoża (czyszczenie odczynnikami chemicznymi). Roztwór fotorezystu nanoszono na powierzchnię próbki z wykorzystaniem wirówki (ang. *spin coater*), co zapewniało jego równomierne pokrycie. Tak wykonane rezysty zostały następnie wygrzane w celu odparowania resztek rozpuszczalnika oraz wyrównania grubości nałożonej warstwy rezystu. W kolejnym etapie rezyst był naświetlony skupioną wiązką światła. Miejsca naświetlenia są projektowane w specjalnym oprogramowaniu, które umożliwia tworzenie dowolnych wzorów. Po naświetleniu, próbka umieszczana jest na ściśle określony czas w wywoływaczu, który rozpuszcza naświetlone (rezyst pozytywowy) lub nienaświetlone obszary (rezyst negatywowy). Po takim procesie otrzymuje się podłoże z naniesionym rezystem tworzącym zaprojektowany wzór. W zastosowaniach laboratoryjnych fotolitografia umożliwia stosunkowo łatwe, szybkie i powtarzalne tworzenie struktur o dowolnych kształtach. Należy jednak pamiętać, że rozdzielczość tradycyjnej fotolitografii jest ograniczona długością fali używanego światła. Maksymalna rozdzielczość uzyskiwana w laboratoriach może sięgać 100 nm przy zastosowaniu fal w zakresie ultrafioletu [87].

Proces wytwarzania masek niezbędnych do lokalnej modyfikacji właściwości magnetycznych dwuwarstw Co/Ni prowadzono z zastosowaniem, opisanej powyżej litografii optycznej,



**Rys. 3.4:** Wykres zależności grubości rezystu ( $t_{\text{rezyst}}$ ) w funkcji szybkości wirowania ( $\omega$ ). Na wykresie zaznaczono słupki błędów pomiarowych.

wykorzystując do naświetlania urządzenie MicroWriter firmy Durham Magneto Optics. W tej aparaturze wiązka światła o długości fali 405 nm i średnicy plamki  $1\ \mu\text{m}$  jest emitowana przez laser półprzewodnikowy. Jako maskę zastosowano rezyst pozytywny AR-3510 firmy Allresist, odporny na działanie plazmy (dla czasów utleniania plazmowego stosowanych podczas modyfikacji magnetycznej warstw Co/Ni). Parametrem istotnym z punktu widzenia odpowiedniej grubości rezystu, jest jego lepkość kontrolowana stosunkiem objętościowym emulsji światłoczułej oraz rozpuszczalnika (Eter metylowy glikolu propylenowego, ang. *Propylene glycol methyl ether acetate*, PGMEA), który wynosił 1:1. Dla tak przygotowanego roztworu przeprowadzono, z wykorzystaniem profilometru (Dektak XT, firmy Bruker), pomiary grubości rezystu w funkcji prędkości wirowania ( $\omega$ ) (Rys. 3.4). Na podstawie tych wyników oraz danych producenta rezystu dotyczących czasu trawienia jonowego wybrano do dalszych badań  $\omega = 5000$  obrotów/min i czas wirowania 60 s. Te parametry zapewniały bardzo dobrą jednorodność pokrycia warstwą rezystu oraz odpowiednią jego grubość, wystarczającą do przeprowadzania procesów utleniania plazmowego (Rozdział 3.3).

### 3.5 Strukturyzacja magnetyczna cienkich warstw

Magnetycznie strukturyzowane warstwy magnetyczne znajdują wiele różnych zastosowań np. do zapisu informacji z dużą gęstością bitów, w układach spintronicznych i magnonicznych jak również w urządzeniach do realizacji procesu magnetoforezy w układach *lab-on-a-chip*. Szczególnie ważnym wymogiem dla wymienionych zastosowań jest wprowadzenie lokalnych zmian właściwości magnetycznych bez istotnych zmian w ich strukturze (np. szorstkości interfejsów). Taki proces nazywamy strukturyzacją magnetyczną, która może być prowadzona różnymi technikami. W ciągu ostatnich kilku dekad opracowano wiele technik (np. bombardowanie jonowe [88, 89, 90, 91, 92, 93], lokalne grzanie igłą mikroskopu tunelowego [94], lokalne utlenianie [95]) pozwalających na taką modyfikację.

Niezwykle popularną metodą jest bombardowanie jonowe przez maskę lub bezpośrednio z zastosowaniem zogniskowanej wiązki jonów. W tym procesie wykorzystywane są niewielkie przemieszczenia atomów, czego wynikiem jest zmiana właściwości magnetycznych układu. Zwykle prowadzi ona do obniżania anizotropii magnetycznej oraz pola koercji [96], ale pokazano również, że dla odpowiednio dobranych grubości warstw F może także indukować ustawienie wektora namagnesowania prostopadle do powierzchni warstwy [97, 98]. Metoda ta jest również wykorzystywana do zmian oddziaływań wymiennych w układach warstwowych F/AF wykorzystując transfer energii ze zderzeń jonów z atomami oraz oddziaływań pomiędzy warstwami F w układach typu F/NM/F [99, 100]. Istotnym aspektem jest możliwość realizacji tego procesu lokalnie. Do tego celu stosuje się maski, które gwarantują całkowite pochłanianie jonów. Odpowiedni dobór kształtu maski pozwala uzyskać wymagany wzór strukturyzacji. Innym podejściem jest zastosowanie bezpośredniego naświetlania jonowego zogniskowaną wiązką jonów, która może być skupiona do pojedynczych nanometrów. W ten sposób uzyskuje się lokalne zmiany z dużą precyzją. Taka strukturyzacja jest jednak bardzo czasochłonna i kosztowna.

W ostatnim czasie obserwuje się duże zainteresowanie metodami wykorzystującymi proces utleniania, który pozwala tworzyć warstwy tlenkowe silnie modyfikujące właściwości magnetyczne, w szczególności dotyczy to anizotropii magnetycznej [13]. Proces ten może również być prowadzony lokalnie [95], co można wykorzystać do indukowania oddziaływania DM [101, 102]. Lokalne utlenianie wykorzystywane jest także w układach wykazujących oddziaływanie DM ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_x$ ) do zmiany anizotropii magnetycznej i wytworzenia chiral-

nie sprzężonych nanomagnesów [103]. To pokazuje, że lokalne utlenianie jest skuteczną metodą strukturyzacji magnetycznej i pozwala realizować wiele układów warstwowych o zróżnicowanych właściwościach w płaszczyźnie układu warstwowego.

## Metodyka badawcza

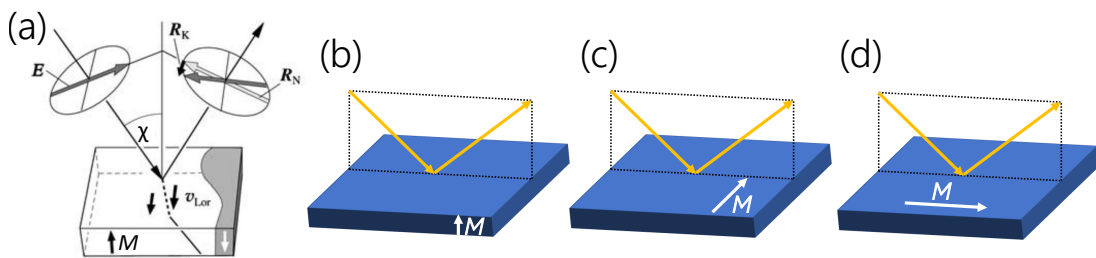
W celu określenia właściwości magnetycznych oraz struktury warstw Co/Ni przed i po procesie utleniania plazmowego zastosowano kilka wzajemnie komplementarnych metod pomiarowych. W IFM PAN przeprowadzono większość pomiarów magnetoptycznych, tj. rejestrację procesu przemagnesowania z wykorzystaniem magnetometru Kerra pracującego w konfiguracji polarnej i polaryzacyjnego mikroskopu magnetoptycznego, który również był stosowany do obrazowania struktury domenowej (w konfiguracji polarnej i podłużnej). W IFM PAN przeprowadzono także pomiary magnetooporowe wykorzystując sondę czteropunktową, oraz pomiary grubości rezystu za pomocą profilometru kontaktowego. W ramach studiów doktoranckich zrealizowano dwa dwumiesięczne staże naukowe w Leibniz Institute for Solid State and Materials Research w Dreźnie w grupie prof. Rudolfa Schäfera oraz na Uniwersytecie w Kassel, w grupie prof. Arno Ehresmanna. Pomogły one uzyskać dodatkowe informacje o procesach przemagnesowania i powierzchni warstw Co/Ni poddanych utlenianiu. W Dreźnie wykonano badania struktury domenowej i procesu przemagnesowania omawianych układów warstwowych w funkcji temperatury z wykorzystaniem polaryzacyjnego mikroskopu Kerra. Natomiast w Kassel przeprowadzono badania z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscope*, AFM) w celu określenia zmian topografii powierzchni układów po procesie utleniania plazmowego. W tym samym ośrodku przeprowadzono część pomiarów magnetycznych realizowanych w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego. Dodatkowo, wraz z Promotorem pomocniczym dr Weroniką Andrzejewską, w grupie dr. hab. Mikołaja Lewandowskiego z Centrum NanoBioMedycznego Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu przeprowadzono analizę składu utlenionych warstw Co/Ni z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS).



Autor niniejszej rozprawy doktorskiej samodzielnie przeprowadzał wszystkie pomiary właściwości magnetycznych, tj. pętli histerez, obrazowania struktury domenowej, pomiarów magnetooporowych. Zrealizował również pomiary topografii powierzchni układów warstwowych z wykorzystaniem AFM, a także pomiary grubości rezystu za pomocą profilometru kontaktowego.

## 4.1 Pomiary magnetoptyczne

Magnetoptyczny efekt Kerra (ang. *Magneto-optic Kerr Effect*, MOKE) polega na skręceniu płaszczyzny polaryzacji światła odbitego od powierzchni materiału magnetycznego. Efekt ten zostanie omówiony dla przypadku gdy wektor namagnesowania ustawiony jest prostopadłe do powierzchni próbki (konfiguracja polarna). Liniowo spolaryzowane światło o amplitudzie pola elektrycznego ( $R_N$ ) padające na próbkę wzbudza do drgań elektrony, które oscylują w kierunku wektora  $E$  (składowa elektryczna fali świetlnej o polaryzacji liniowej) wiązki padającej. W wyniku działania siły Lorentza na poruszające się elektrony, pojawia się dodatkowa składowa prędkości  $v_{Lor}$  wymuszająca ruch elektronów prostopadłe do podstawowego kierunku drgań elektronów i kierunku namagnesowania (Rys. 4.1a). To prowadzi do powstania dodatkowej składowej wektora polaryzacji o amplitudzie  $R_K$  i powoduje skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła odbitego od materiału magnetycznego o pewien niewielki kąt, który nazywany jest kątem Kerra. Jest on proporcjonalny do namagnesowania próbki i dzięki temu pozwala rejestrować proces przemagnesowania.



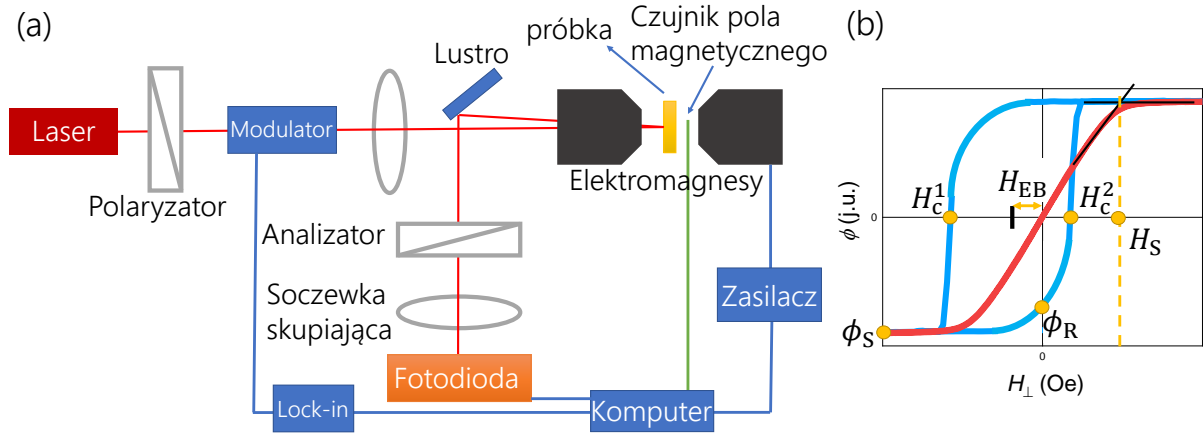
**Rys. 4.1:** (a) Schemat efektu Kerra dla konfiguracji polarnej. Wektor  $E$  oznacza składową elektryczną fali świetlnej wykazującą polaryzację liniową,  $R_N$  jest amplitudą pola elektrycznego odbitej wiązki świetlnej, bez udziału efektu Kerra, natomiast  $R_K$  jest amplitudą pola elektrycznego dodatkowej składowej wektora polaryzacji światła, która powstaje w wyniku działania siły Lorentza ( $v_{Lor}$  – dodatkowa składowa prędkości elektronów wywołana siłą Lorentza).  $\chi$  oznacza kąt padania wiązki świetlnej (na podstawie [30]). Konfiguracje stosowane w pomiarach realizowanych z wykorzystaniem magnetoptycznego efektu Kerra: (b) polarna, (c) poprzeczna, (d) podłużna.

Istnieją trzy konfiguracje pomiaru: polarna, poprzeczna i podłużna (Rys. 4.1a-c). Wynikają one z różnej orientacji wektora namagnesowania względem płaszczyzny padania światła. W przypadku konfiguracji polarnej namagnesowanie ustawione jest równoległe do normalnej powierzchni odbijającej, jak i do płaszczyzny padania. W polarnej konfiguracji (Rys. 4.1b) wiązka światła padającego jest najczęściej odchylona o niewielki kąt od normalnej do powierzchni odbijającej. Dla geometrii poprzecznej (Rys. 4.1c) i podłużnej (Rys. 4.1d) wektor namagnesowania skierowany jest w płaszczyźnie próbki oraz jest odpowiednio prostopadły i równoległy do płaszczyzny padania światła.

Ze względu na anizotropię badanych warstw, w pracy doktorskiej wykorzystywano głównie polarną konfigurację efektu MOKE (PMOKE), zarówno dla pomiarów pętli histerezy jak i obrazowania struktury domenowej.

Powierzchniowa czułość MOKE związana jest z głębokością wnikania światła do próbki metalicznej, zwykle osiągając wartości rzędu kilkunastu nanometrów. Parametr ten zależy od długości fali światła [104] i kąta padania [105] (w przypadku konfiguracji polarnej, kąt ten ma stałą wartość bliską  $0^\circ$ ) oraz od właściwości absorpcyjnych i rozpraszających (szorstkość powierzchni) próbki. Wysoka wartość współczynników absorpcji i rozpraszania w znaczący sposób obniża głębokość próbkowania. W wyniku tego sygnał pochodzący od warstwy położonych głębiej jest słabszy. Powierzchniowy charakter MOKE jest zasadniczym czynnikiem predysponującym pomiary wykorzystujące ten efekt do badania właściwości magnetycznych cienkich warstw.

W przypadku magnetometru PMOKE (Rys. 4.2a) jako źródło światła wykorzystana została dioda laserowa o długości fali  $\lambda = 640$  nm, którego wiązka zogniskowana na powierzchni próbki ma średnicę około 0.3 mm. Pole magnetyczne generowane jest przez elektromagnes podłączony do zasilacza bipolarnego. Próbki montowane są na stoliku, który wyposażony jest w silnik krokowy pozwalający na zautomatyzowaną zmianę położenia próbki względem plamki światła. To pozwala realizować proces przemagnesowania wzdłuż wybranego kierunku próbki. Jest to istotne z punktu widzenia pomiarów układów warstwowych z gradientem grubości subwarstw np. Co/klinowa warstwa Ni. Spolaryzowane liniowo i poddane modulacji światło lasera przechodząc przez otwór w nabiegunniku, trafia na próbkę pod niewielkim kątem względem normalnej do warstwy (dla konfiguracji polarnej wiązka światła skierowana wzdłuż normalnej zapewnia największy sygnał). Niewielkie odchylenie od normalnej zapewnia skierowanie odbitej od próbki wiązki światła na lustro i dalej przez analizator do fotodiody. W celu wzmocnienia sygnału stosuje się wzmac-



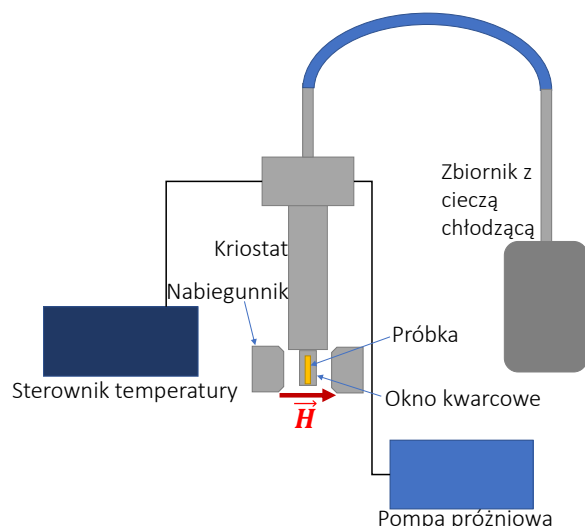
**Rys. 4.2:** (a) Uproszczony schemat budowy stanowiska do pomiarów pętli histerezy - P-MOKE. (b) Przykładowe pętle histerezy wraz z punktami charakterystycznymi:  $\phi_R$  - sygnał MOKE w remanencji ( $H = 0$ ),  $\phi_S$  - sygnał w nasyceniu,  $H_C^1$  i  $H_C^2$  - pola przełączania warstwy,  $H_{EB}$  - pole *exchange bias*,  $H_S$  - pole nasycające. Pętla zaznaczona kolorem niebieskim jest reprezentatywna dla warstw wykazujących PMA i oddziaływanie typu *exchange bias*, natomiast pętla czerwona dla warstwy z anizotropią w płaszczyźnie.

niacz fazoczuły *lock-in*, który pozwala nie tylko na wzmocnienie sygnału, ale również na wyeliminowanie szumu (sygnału o innej częstotliwości niż zadana przez modulator).

Pomiary magnetometryczne pozwalają śledzić proces przemagnesowania i na tej podstawie określić wartości wielu istotnych parametrów. Na rysunku 4.2b pokazano przykładowe pętle, na których zaznaczono punkty odpowiadające sygnałowi MOKE w remanencji ( $H = 0$ ) -  $\phi_R$ , w nasyceniu -  $\phi_S$ , oraz wartości pola przełączania warstwy -  $H_C^1$  i  $H_C^2$ , pola *exchange bias* -  $H_{EB}$  i pola nasycającego -  $H_S$ .

Pomiary MOKE można również prowadzić w funkcji temperatury. Nasz magnetometr (Rys. 4.3) wyposażony jest w kriostat helowo-azotowy, który może pracować w szerokim zakresie temperatury od 4.2 do 500 K. W rozprawie doktorskiej pomiary MOKE w funkcji temperatury przeprowadzono dla wybranych jednorodnych (bez warstw klinowych) układów warstwowych poddanych utlenianiu plazmowemu oraz takich, które pokryte były dodatkową warstwą NiO.

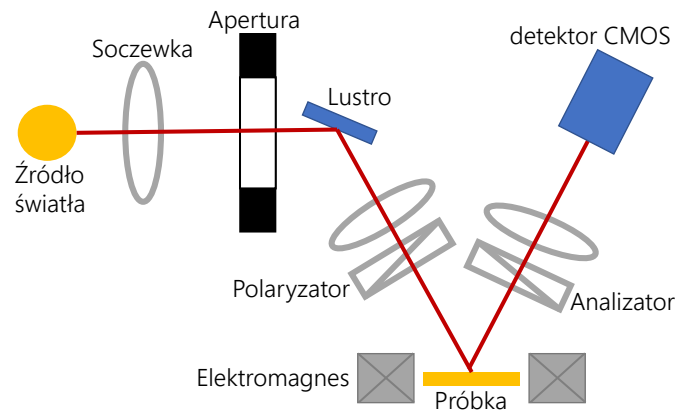
Do zobrazowania struktury domenowej badanych warstw wykorzystano mikroskop polaryzacyjny marki Zeiss, zmodyfikowany przez Evico Magnetics GmbH Dresden. Mikroskop ten, dla wszystkich konfiguracji MOKE (Rys. 4.1a-c) umożliwia obrazowanie struktury domenowej poprzez detekcję lokalnych zmian kąta polaryzacji światła odbitego od próbki. Pozwala to, obrazować strukturę magnetyczną z dużą rozdzielczością przestrzenną w płaszczyźnie próbki. W mikroskopie Kerra światło oświetlające przechodzi najpierw przez filtr



**Rys. 4.3:** Schemat układu do pomiaru pętli histerezy w niskich i wysokich temperaturach.

polaryzacyjny, a następnie odbija się od próbki i przepuszczane jest przez analizator, po czym trafia na detektor CMOS (Rys. 4.4), gdzie rejestrowane są zmiany intensywności tego światła, w funkcji położenia i czasu. W trakcie procesu przemagnesowania zmianie ulega stan magnetyczny warstwy. To powoduje, że intensywność światła docierającego do detektora CMOS po przejściu przez analizator ulega zmianie. Rejestracja tych zmian, w zależności od orientacji namagnesowania względem płaszczyzny wyznaczonej przez wiązkę światła padającego i odbitego, pozwala uzyskać informacje o poszczególnych składowych namagnesowania.

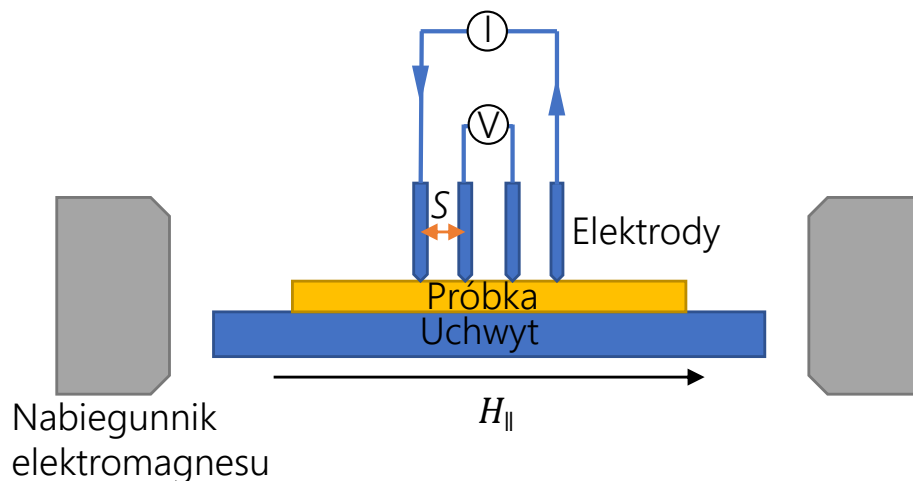
Do rejestracji struktury domenowej i procesu przemagnesowania korzystano głównie z konfiguracji PMOKE. Dla układów magnetycznie strukturyzowanych (rozdział 6.3) wykonano również pomiary w konfiguracji podłużnej (LMOKE). Struktura magnetyczna dla danego pola magnetycznego  $H$  obrazowana była poprzez odjęcie obrazu referencyjnego zarejestrowanego dla pola magnetycznego w konfiguracji polarnej  $H_{\text{ref}} = 7$  kOe, a dla konfiguracji podłużnej  $H_{\text{ref}} = 1.5$  kOe, od obrazów uzyskanych przy danej wartości  $H$ . Dla badanych warstw pola te zapewniały stan jednodomenowy. Taka procedura pozwoliła wyeliminować artefakty (np. defekty w strukturze powierzchniowej), które nie są związane z kontrastem magnetycznym. Pętle histerezy wyznaczono z serii obrazów MOKE zarejestrowanych podczas zmian pola odpowiadających procesowi pełnego przemagnesowania układu warstwowego [106].



**Rys. 4.4:** Uproszczony schemat budowy mikroskopu z kontrastem MOKE jaki był wykorzystany do obserwacji ewolucji struktury domenowej pod wpływem pola magnetycznego (na podstawie [30]).

## 4.2 Pomiar oporu metodą czteropunktową

Magnetoopór mierzono z wykorzystaniem liniowej czteropunktowej sondy (Rys. 4.5). Składa się ona z czterech elektrod, z których dwie zewnętrzne podłączone są do stabilizowanego źródła prądowego o dużej impedancji, natomiast dwie wewnętrzne do woltomierza. Z zależności zmian napięcia przy stałej wartości prądu  $I = 3$  mA wyznaczono zmiany oporu w funkcji  $H$ . Liniowa konfiguracja elektrod minimalizuje wpływ efektu Halla na opór w badanych warstwach.



**Rys. 4.5:** Schemat aparatury do pomiaru magnetooporu dla konfiguracji pola magnetycznego w płaszczyźnie próbki.  $S$  oznacza odległość między elektrodami.

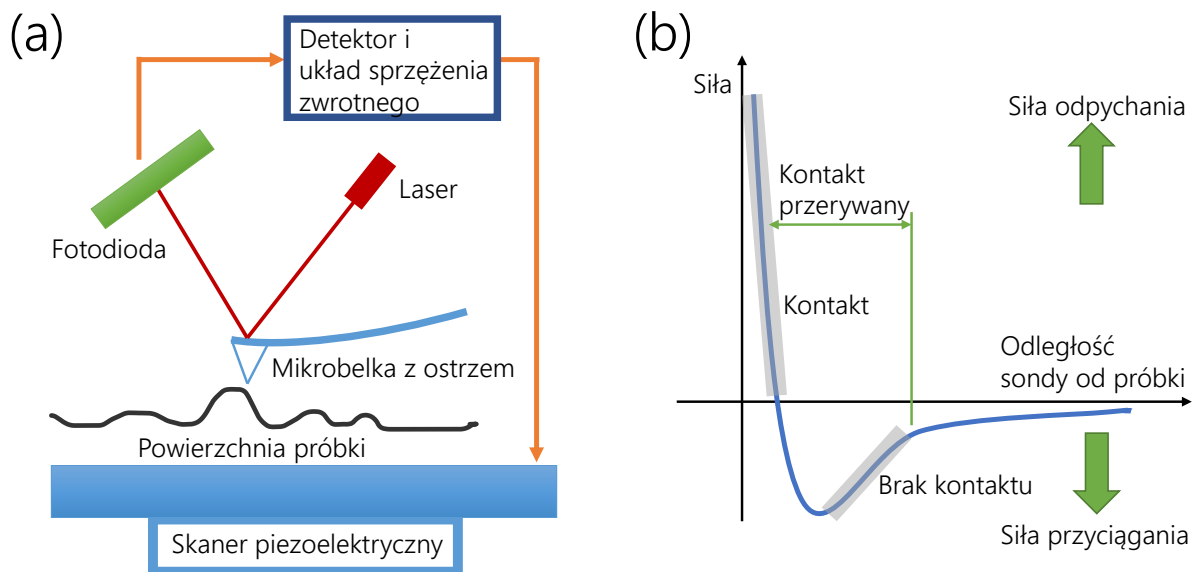
Pomiar magnetooporu prowadzono dla dwóch konfiguracji pola magnetycznego: w płaszczyźnie warstwy ( $H_{\parallel}$ ) oraz prostopadle do niej ( $H_{\perp}$ ). Odległość między elektrodami wynosiła  $S = 2.5$  mm. Wszystkie pomiary prowadzone były w temperaturze pokojowej. Wartość magnetooporu określano zgodnie ze wzorem  $\Delta R/R_S$ , gdzie  $\Delta R = R(H) - R_S$ ,  $R(H)$  jest oporem mierzonym dla danej wartości zewnętrznego pola magnetycznego, a  $R_S$  określa opór w maksymalnym polu magnetycznym.

### 4.3 Mikroskopia sił atomowych

Mikroskop sił atomowych należy do grupy mikroskopów ze skanującą sondą (ang. *Scanning Probe Microscope*, SPM), które służą do badań powierzchni materiału z atomową rozdzielczością. Do pomiarów AFM wykorzystuje się sprężystą dźwignię, na końcu której umieszczone jest ostrze. W zależności od trybu pomiarowego wykorzystuje się dźwignię sondy o różnych kształtach i rozmiarach na końcach których umieszczone są specjalnie zaprojektowane ostrza. Istotną cechą ostrza jest średnica jego zakończenia, która decyduje o rozdzielczości pomiarów. W wyniku oddziaływania ostrza dźwigni z powierzchnią próbki następuje skrócenie lub ugięcie dźwigni. Optyczna detekcja zmian położenia dźwigni pozwala określić topografię powierzchni, a w przypadku polikrystalicznych cienkich warstw również rozmiar kryształitów. Położenie dźwigni mierzone jest przy pomocy układu optycznego złożonego z diody laserowej emitującej wiązkę światła odbijającą się od dźwigni, oraz czterosegmentowego fotodetektora, na który pada odbita wiązka. Podczas ugięcia dźwigni, pozycja wiązki światła na detektorze ulega przesunięciu. AFM może być stosowany do badań materiałów przewodzących i nieprzewodzących. Rysunek 4.6a przedstawia schemat budowy mikroskopu sił atomowych [107].

Mikroskop może pracować w dwóch trybach: (1) w trybie stałej wysokości, gdzie sygnał z detektora mierzony w różnych miejscach na powierzchni jest bezpośrednio wykorzystywany do tworzenia obrazu topograficznego. Tryb ten najczęściej stosowany jest do obrazowania płaskich powierzchni w skali atomowej; (2) w trybie stałej siły, gdzie ugięcie sondy jest kompensowane przez zmianę odległości próbka-ostrze, co jest realizowane z wykorzystaniem układu sprzężenia zwrotnego i piezoceramicznego transduktora (skanera). W tym przypadku sygnał podawany do transduktora jest wykorzystywany do rejestracji topografii powierzchni.

Zasada działania AFM oparta jest na zależności potencjału Lennarda-Jonesa, opi-



**Rys. 4.6:** (a) Schemat budowy mikroskopu sił atomowych; (b) Zależność siły oddziaływania od odległości między atomami.

sującego wartość siły oddziaływania w funkcji odległości między atomami ostrza oraz próbki (Rys. 4.6b). Gdy atomy te znajdują się w znacznej odległości siły oddziaływania są niewielkie (prawa strona wykresu). W wyniku ich zbliżania początkowo zaczynają działać międzyatomowe siły przyciągania (siły van der Waalsa), które rosną do momentu, gdy chmury elektronowe atomów są tak blisko siebie, że zaczynają się wzajemnie elektrostatycznie odpychać (siły Coulomba). Odpychanie to nasila się wraz ze zmniejszaniem odległości między atomami, a w kontakcie ostrza z próbką wypadkowa siła jest dodatnia. Podczas pomiaru w trybie kontaktowym, gdy dźwigienka o danej stałej sprężystości, dociska igłę do powierzchni próbki, prawdopodobieństwo dalszego zmniejszania odległości między atomami jest bardzo małe, a działające siły prowadzą do ugięcia dźwigienki. W przypadku, gdy dźwignia ma dużą stałą sprężystości może dojść do deformacji badanej powierzchni lub uszkodzenia ostrza.

Bazując na omówionych krótko- i dalekozasięgowych oddziaływaniach ostrze-próbka, wyróżnia się następujące tryby pracy mikroskopu (Rys. 4.6b):

- Tryb kontaktowy – igła znajduje się w delikatnym kontakcie z próbką. Dźwignia charakteryzuje się stałą sprężystości niższą, niż wartość siły utrzymującej atomy próbki razem. Siły kontaktowe podczas skanowania powierzchni prowadzą do wychyleń dźwigni, proporcjonalnych do zmian topografii próbki. Tryb ten ogranicza

wpływ potencjalnych zanieczyszczeń, na odwzorowanie topografii badanej próbki. Może jednak prowadzić do uszkodzeń powierzchni próbki lub szybkiej degradacji ostrza.

- Tryb bezkontaktowy – dźwigienka drga blisko powierzchni próbki (drżania bliskie częstotliwości rezonansowej dźwigni). Amplituda drgań dźwigienki jest tak dobrana, aby zmieniała się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, co wynika bezpośrednio z zależności potencjału Lennarda-Jonesa. W trybie tym, prowadzone są badania topografii próbki w zakresie sił przyciągania dalekiego zasięgu. Zaletą tego trybu jest brak kontaktu ostrza z badaną powierzchnią (odległość ostrze-próbka wynosi od 1 do 10 nm), który nie naraża jej na degradację, co jest szczególnie ważne w przypadku delikatnych i elastycznych materiałów. Niewielkie siły (działające między ostrzem a próbką) i znacznie wyższa stała sztywności dźwigni niż dla trybu kontaktowego powodują, że otrzymywany sygnał jest słaby i trudno mierzalny. Dlatego, stosuje się wzmacniacz *lock-in*. Mierzy on zmiany częstotliwości rezonansowej i amplitudę drgań dźwigienki.
- Tryb przerywanego kontaktu (ang. *tapping mode*) – podobny do bezkontaktowego, jednakże drgająca dźwigienka znajduje się znacznie bliżej powierzchni próbki. Kontakt z nią następuje w krótkim okresie czasu. W odpowiedzi na zmiany odległości sonda-próbka może dochodzić do zmian amplitudy i częstości drgań dźwigienki. Na podstawie tych zmian można uzyskać informację o topografii powierzchni i jej właściwościach fizycznych (mechanicznych, magnetycznych jeśli ostrze jest magnetyczne). Tryb ten pozwala na uniknięcie uszkodzeń próbki związanych z tarciem oraz lepkością. Jest znacznie szybszy od trybu kontaktowego przy większych i bardziej zróżnicowanych powierzchniach.

Zmiany topografii powierzchni przed i po procesie utleniania dwuwarstw Co/Ni zostały określone na podstawie pomiarów AFM (mikroskop FlexAFM firmy Nanosurf) w trybie przerywanego kontaktu, z wykorzystaniem ostrza o średnicy zakończenia około 25 - 30 nm. Powierzchnia skanowania podczas rejestracji obrazów wynosiła  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  ( $256 \times 256$  piksel<sup>2</sup>). Analizę obrazów przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Gwyddion 2.6 [108]. Chropowatość wyznaczoną z obrazów AFM wyrażono jako odchylenie kwadratowe (ang. *Root Mean Square*, RMS), uzyskane z profilu grubości poprowadzonego w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach dla stu pojedynczych ziaren. Z uzyskanych



wyników wyznaczono medianę RMS zarówno dla próbek w stanie po naniesieniu jak i po utlenianiu plazmowym.

## 4.4 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

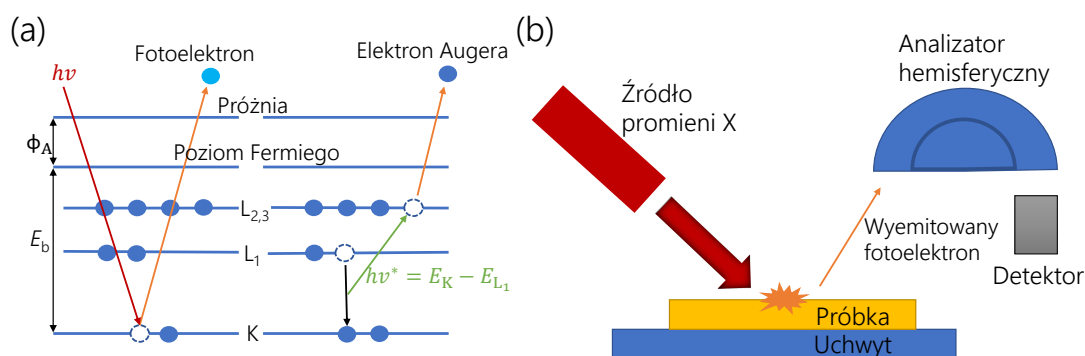
Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów jest techniką pomiarową szeroko wykorzystywaną w badaniach właściwości fizycznych i chemicznych powierzchni. W technice tej analizuje się rozkład energetyczny elektronów emitowanych z próbki w wyniku oddziaływania materiału z wiązką promieniowania rentgenowskiego. Energia tych elektronów zawiera informację o strukturze elektronowej materiału, a tym samym umożliwia analizę chemiczną materiału. Zasada działania XPS oparta jest na efekcie fotoelektrycznym. W tym procesie materiał absorbując foton o określonej energii  $h\nu$  uwalnia elektron z powłok leżących najbliżej jądra atomu, który może opuścić materiał i dotrzeć do detektora (Rys. 4.7a) [109]. Liczba emitowanych elektronów zależy od natężenia promieniowania X, a ich energia kinetyczna określona jest równaniem:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_A, \quad (4.1)$$

gdzie,  $\phi_A$  oznacza pracę wyjścia materiału analizatora (spektrometru),  $E_b$  energię wiązania. Zgodnie z mechaniką kwantową stanów elektronowych w ciałach stałych, każdemu poziomowi elektronowemu można przypisać określoną energię wiązania kalibrowaną zwykle w odniesieniu do poziomu Fermiego. Emisji fotoelektronów towarzyszą również procesy generowania elektronów wtórnych. Proces ten zachodzi, gdy elektron z wewnętrznej powłoki (np. z powłoki K) jest usuwany z atomu w wyniku absorpcji fotonu. Powstałe w ten sposób wolne miejsce w powłoce wewnętrznej jest następnie wypełniane przez elektron z powłoki zewnętrznej (np.  $L_1$ ). W wyniku tego przejścia uwalniana jest energia w postaci promieniowania charakterystycznego, które może uwolnić elektron z wyższej powłoki (np.  $L_{2,3}$ ). Ten wyemitowany elektron nazywany jest elektronem Augera, a jego energia kinetyczna opisywana jest przez energię trzech poziomów uczestniczących w tym procesie (Rys. 4.7a):

$$E_k = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \phi_A, \quad (4.2)$$

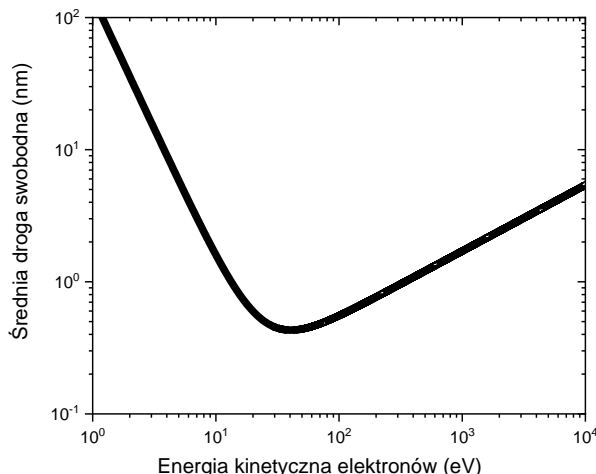
gdzie,  $E_K$ ,  $E_{L_1}$ ,  $E_{L_{2,3}}$  oznacza energię konkretnego poziomu energetycznego.



**Rys. 4.7:** (a) Zjawisko emisji fotoelektronu wywołane promieniowaniem rentgenowskim oraz emisji elektronu Augera; (b) Schemat budowy rentgenowskiego spektrometru fotoelektronów.

Rysunek 4.7b przedstawia schemat budowy spektrometru XPS. Detekcja elektronów odbywa się w analizatorze hemisferycznym, gdzie wprowadzone elektrony są selekcjonowane według ich energii kinetycznej. Odbywa się to poprzez przyłożenie napięcia do dwóch hemisferycznych płytek tak, aby przepuszczane były tylko fotoelektrony o określonej energii. Prąd fotoelektronów jest wzmacniany (w naszym przypadku z wykorzystaniem siedmiu channeltronów). Zmiany intensywności tego sygnału w funkcji energii fotoelektronów rejestrowane są z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania. W efekcie uzyskuje się spektrum rozkładu natężenia prądu fotoelektronów w funkcji ich energii kinetycznej. W spektroskopii XPS ważne są te elektrony, które dotarły do detektora bez utraty energii kinetycznej (posiadają energię określoną równaniem (4.1)). Średnia droga swobodna elektronów określająca drogę elektronu pomiędzy zderzeniami nieelastycznymi zależy od ich energii kinetycznej (Rys. 4.8). Z tej zależności widać, że w zakresie badanych energii kinetycznych elektronów ( $\approx 10 - 1000$  eV) średnia droga swobodna wynosi  $\approx 0.4 - 1$  nm. W przypadku elektronów o niższych energiach nie są one w stanie pokonać pracy wyjścia materiału i nie docierają do detektora. Pomimo iż, promieniowanie X wnika na głębokość kilku mikrometrów powodując fotoemisję, tylko elektrony blisko powierzchni są w stanie dotrzeć do detektora bez strat energii, co czyni XPS metodą powierzchniowo czułą.

Rejestrowane widma zawierają piki pochodzące od fotoelektronów (w tym piki związane z elektronami Augera). Aby odróżnić sygnał pochodzący od elektronów Augera od sygnału pozostałych fotoelektronów, stosuje się inną energię promieniowania wzbudzającego. W wyniku tego obserwuje się zmianę energii kinetycznej fotoelektronów (równanie 4.1). Natomiast energia kinetyczna elektronów Augera nie ulega zmianie, ponieważ nie zależy ona od energii promieniowania wzbudzającego (równanie 4.2). W omawianych pomiarach



**Rys. 4.8:** Wykres zależności średniej drogi swobodnej elektronów dla zderzeń nieelastycznych w funkcji energii elektronów (na podstawie [111]).

poza fotoelektronami (o określonej energii kinetycznej) i elektronami Augerowskimi rejestrowane są fotoelektrony ulegające rozproszeniom niesprężystym [110]. Ze względu na szeroki rozkład energii tych fotoelektronów stanowią one tło w rejestrowanych widmach. Oprócz wyżej wymienionych linii charakterystycznych, w przypadku metali przejściowych można zaobserwować rozszczepienie multipletowe, wynikające z oddziaływania spin-orbita pomiędzy elektronem z powłok wewnętrznych a elektronem na niezapełnionej powłoce.

Każdy pierwiastek ma swoje charakterystyczne widmo. Widmo mieszaniny pierwiastków jest w przybliżeniu sumą pików poszczególnych składników, co pozwala na analizę składu chemicznego badanych materiałów. Ilościowa analiza składu chemicznego może być prowadzona w oparciu o wyznaczone pola powierzchni pod poszczególnymi pikami (pole to musi być podzielone przez względny współczynnik emisji (ang. *relative sensitivity factors*, RSF)) albo o wysokość pików w widmie po jego zrózniczkowaniu. Ze względu na to, że analizy ilościowe nie były realizowane w ramach doktoratu zagadnienie to nie jest szczegółowo omawiane.

Badania XPS przeprowadzono w ultra-wysokopróżniowej aparaturze firmy Omicron, przy ciśnieniu bazowym  $5 \times 10^{-10}$  mbar. Pomiary przeprowadzono przy użyciu źródła promieniowania rentgenowskiego Al  $K_{\alpha}$  (1486.6 eV) oraz hemisferycznego analizatora energii elektronów rejestrowanych z wykorzystaniem siedmiu channeltronów. Widma zostały zarejestrowane przy energii przejścia o wartości 50 i 20 eV. Dane były kalibrowane względem położenia pików Au  $4f_{7/2}$  [112]. Wybór złota jako wzorca był związany z jego wysoką stabilnością chemiczną i małą podatnością na utlenianie (w badanych próbkach

Au stanowiło warstwę buforową). Wszystkie widma były analizowane przy użyciu programu komputerowego CasaXPS (Casa Software Ltd). Do dopasowania sygnałów Ni  $2p_{3/2}$  zastosowano tło Shirley i ważony (30%) kształt linii Gaussa-Lorentza.

## 4.5 Profilometria kontaktowa

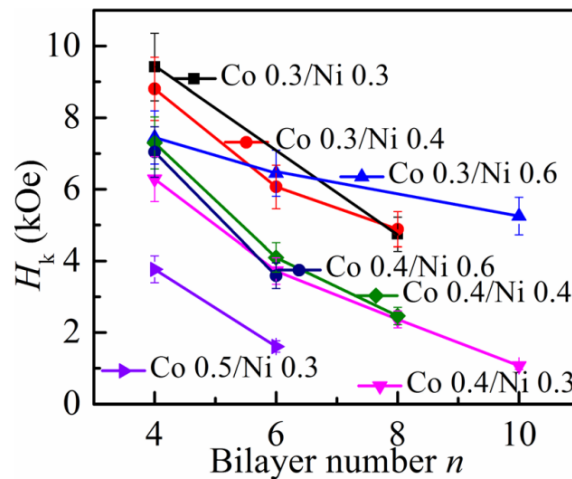
Do pomiaru profilu powierzchni stosuje się różne technologie, takie jak optyczne, laserowe lub mechaniczne. Profilometr kontaktowy jest urządzeniem, służącym do pomiaru profilu powierzchni w wyniku jej kontaktu z głowicą pomiarową. Profilometry te mogą być wykorzystywane do pomiaru powierzchni o różnej geometrii (np. wypukłe, wklęsłe). W zależności od konkretnego zastosowania, mogą one mieć różne rozmiary i stopnie dokładności pomiaru. W profilometrach mechanicznych zasada działania polega na tym, że głowica pomiarowa jest przesuwana po powierzchni próbki, a zmiany położenia elementu są rejestrowane przez specjalny czujnik. Zmiana położenia czujnika jest rejestrowana przez układ elektroniczny, który generuje sygnał elektryczny proporcjonalny do zmiany położenia elementu. Na podstawie tych zmian możliwe jest określenie kształtu powierzchni, a dla pokryć na płaskich powierzchniach, przesuwając igłę w kierunku prostopadłym do pokrycia można określić jego grubość. Dzięki temu profilometr może być wykorzystany do pomiaru grubości cienkich warstw lub grubości rezystów stosowanych w fotolitografii (patrz rozdział 3.4). Zakres pomiaru grubości pokryć zawiera się w przedziale od 10 nm do 1 mm. Zdolność rozdzielczą profilometru, określa promień stosowanej igły.

W badaniach wykorzystano profilometr Dektak XT firmy Bruker. Promień igły wynosił 2  $\mu\text{m}$ , natomiast siła nacisku była równoważna 2 mg. Służył on do pomiaru zmian grubości fotorezystu w wyniku procesu PO.

## Właściwości magnetyczne układów warstwowych Co/Ni i ich zastosowania

Układy warstwowe Co/Ni są badane od wielu lat, w szczególności pod kątem możliwości sterowania ich anizotropią magnetyczną. W ostatnich latach pokazano również, że wykazują one wiele atrakcyjnych aplikacyjnie właściwości, które zostaną omówione w tym rozdziale.

Intensywne badania układów Co/Ni wynikają z możliwości uzyskania silnej PMA (nawet do 5 MJ/m<sup>3</sup>) [1]. Daalderop [113] przedstawił dwa źródła stabilizujące ten typ anizotropii. Pierwszym z nich jest anizotropia powierzchniowa występująca na interfejsie warstw Co/Ni. Natomiast drugie źródło PMA związane jest ze strukturą elektronową układów Co/Ni. Z wyliczeń teoretycznych wynika, że dla odpowiednio dobranych grubości warstw Co i Ni, orbitale  $x^2 - y^2$  oraz  $xy$  znajdują się blisko poziomu Fermiego, a ich obsadzenie faworyzuje PMA [113]. Czynniki te powodują, że anizotropię magnetyczną wielowarstw (Co/Ni)<sub>N</sub> można w łatwy sposób kontrolować grubością warstw Co i Ni [1, 114, 115], jak również liczbą powtórzeń N [116]. Pokazano to na rysunku 5.1, na którym widać, że modyfikując te parametry pole anizotropii może być kontrolowane w szerokim zakresie. Należy dodać, że najsilniejszą anizotropię uzyskuje się dla wielowarstw (Co/Ni)<sub>N</sub>, w których występują ultracienkie warstwy Co i Ni [115]. Silna anizotropia powierzchniowa jest również wykorzystywana do uzyskania PMA dla stosunkowo dużej grubości całkowitej wielowarstw (Co/Ni)<sub>N</sub> [115]. Wielokrotnie wykazano, że określone powyżej dwa wkłady mają dominujący wpływ na występowanie PMA [27, 116, 117, 118]. Należy jednak dodać, że innym źródłem PMA jest wkład pochodzący od anizotropii magnetoelastycznej [119, 120] (patrz podrozdz. 1.2.4). Jej źródłem są naprężenia wynikające z defektów powstałych w warstwie podczas jej osadzania np. wakanse oraz dyslokacje [119] i niedopasowania



**Rys. 5.1:** Zmiany pola anizotropii ( $H_k$ ) w funkcji liczby powtórzeń  $n$ , dla warstwy Ta 3 nm/Pt 20 nm/(Co  $t_1$ /Ni  $t_2$ ) $_n$ /Ta 3 nm/Pt 3 nm.  $t_1$  oraz  $t_2$  odpowiadają poszczególnym grubością warstw Co i Ni przedstawionym na rysunku. Dodatnie wartości  $H_k$  odpowiadają PMA [115].

stałych sieci Co/Ni względem podłoża lub warstw buforowych, na które są nanoszone [119]. Obecność PMA jest również silnie związana z temperaturą nanoszenia warstw. Obserwuje się zmniejszenie zakresu występowania PMA, gdy proces nanoszenia odbywa się w wysokich temperaturach lub w temperaturze RT przy niskiej prędkości nanoszenia [2].

Ważną cechą warstw Co/Ni jest ich odporność na działanie relatywnie wysokich temperatur przy zachowaniu kluczowych właściwości magnetycznych. Pokazano, że w przypadku wygrzewania wielowarstw Co/Ni (w czasie 15 min do  $T = 500^\circ\text{C}$ ), ich anizotropia magnetyczna nie ulega dużym zmianom aż do  $400^\circ\text{C}$  [2]. Z kolei wartość  $H_C$  rośnie w zakresie temperatur od 200 do  $400^\circ\text{C}$  i dopiero po przekroczeniu  $T = 400^\circ\text{C}$  następuje gwałtowne zmniejszenie  $H_C$ .

Ponadto w przypadku warstw epitaksjalnych [117, 121] i polikrystalicznych Co/Ni [122, 123] zaobserwowano stosunkowo niski poziom tłumienia ( $\alpha = 0.01 - 0.04$ ). Pokazano, również że stała tłumienia jest niezależna od zmian całkowitej grubości wielowarstwy Co/Ni [122]. Z kolei w pracy Kato, wynik ten, powiązano z oddziaływaniem spin-orbita, które w istotny sposób wpływa na anizotropię magnetokrystaliczną jak i na tłumienie [124]. Niskie tłumienie w warstwach z PMA jest niezwykle pożądane, gdyż pozwala obniżyć gęstość prądu niezbędną do przełączenia kierunku namagnesowania przy zapisie informacji, a tym samym znacząco obniżyć zapotrzebowanie na energię. Niskie tłumienie ma również kluczowe znaczenie w materiałach magnonicznych, w których informacja przenoszona jest przez fale spinowe.

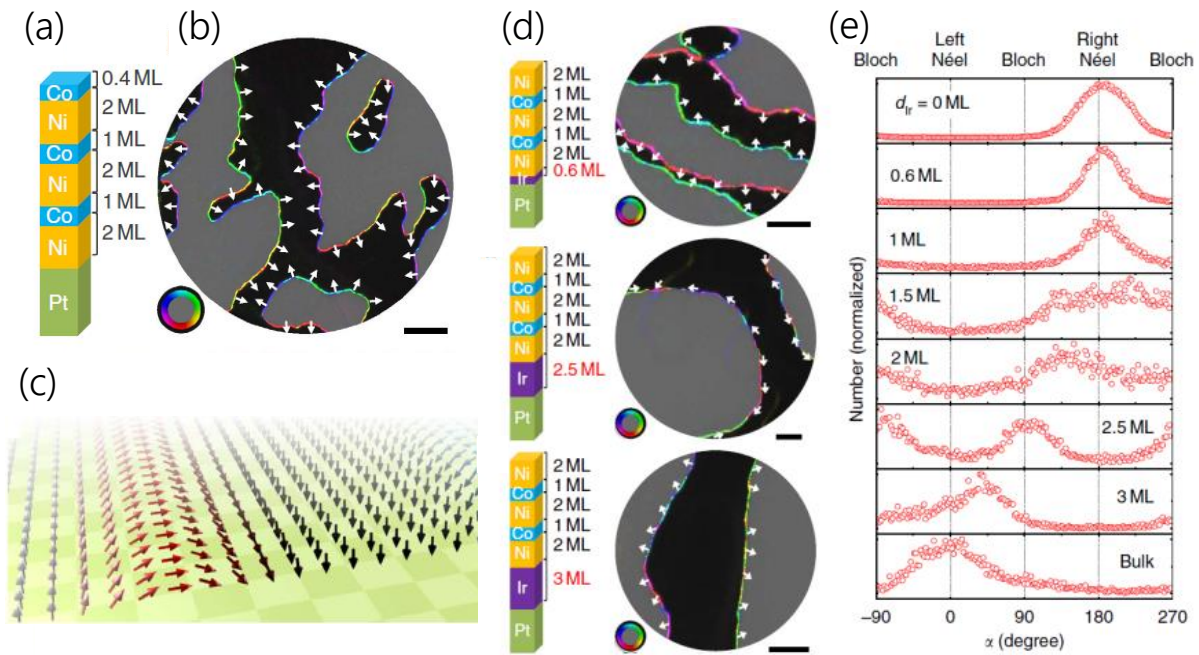
Z punktu widzenia zastosowań spintronicznych istotną rolę odgrywa również polaryzacja spinowa. W przypadku warstw Co/Ni wykazano, że przy odpowiednio dobranych grubościach warstw Co i Ni może wynosić nawet 90 % [1].

W ostatnim czasie zaprezentowano, że wielowarstwy Co/Ni, osadzone na metalu ciężkim, tj. Ir lub Pt, wykazują obecność oddziaływania DM, które prowadzi do stabilizacji lewo- (dla Ir) lub prawoskrętnych (dla Pt) ścian domenowych typu Néela [125] (Rys. 5.2). Wykazano ponadto, że wprowadzenie do układu Pt(111)/[Co/Ni]<sub>2</sub>/Ni dodatkowej warstwy Ir pomiędzy warstwami Pt i Co/Ni powoduje zmianę chiralności układu warstwowego. Wyniki te zaprezentowano na rysunku 5.2e, na którym pokazano statystyczny rozkład momentów magnetycznych w ścianach domenowych w zależności od grubości dodatkowej warstwy Ir. Z tego histogramu wynika, że wraz ze wzrostem grubości dodatkowej warstwy Ir prawoskrętna chiralność zmienia się w lewoskrętną.

Oddziaływanie DM badane było również dla warstw Co/Ni naniesionych na monokryształ W(110) nie pokryty i pokryty warstwą buforową Pd o różnej grubości [126]. Wykazano, że w przypadku W(110) stabilizowana jest prawoskrętna chiralność, która przechodzi w chiralność lewoskrętną wraz ze wzrostem grubości Pd. W pracy tej wykazano również, że adsorpcja tlenu na powierzchni niklu wymusza zmianę chiralności układu, tak aby momenty miały lewoskrętną chiralność. To pokazuje, że badania procesu utleniania układów Co/Ni są również istotne z punktu widzenia dostrajania wartości i znaku oddziaływania DM, co stwarza możliwość stabilizowania skyrmionów w układach Co/Ni [127].

Przedstawione powyżej możliwości regulowania, w szerokim zakresie, podstawowych właściwości magnetycznych warstw Co/Ni przyczynia się do tego, że jest to ważny materiał dla wielu zastosowań, obejmujących również urządzenia spintroniczne i magnoniczne.

W pracy Chiby [128] zaprezentowano możliwość kontrolowanego przesuwania ścian domenowych za pomocą prądu w nanodrucie wykonanym z Co/Ni wykazującym PMA. Wykazano, że ściany domenowe mogą być w powtarzalny sposób przesuwane, w tym samym kierunku, utrzymując prawie taką samą odległość między nimi. To umożliwia ich zastosowanie w pamięciach bazujących na ruchu ścian domenowych [129, 130]. Innym przykładem zastosowania są pamięci oparte na złączach tunelowych (ang. *Magnetic Tunnel Junction*, MTJ), w których elementem aktywnym są warstwy Co/Ni. Złącza tunelowe zbudowane na bazie warstw magnetycznych z osią łatwą namagnesowania skierowaną prostopadle do płaszczyzny warstwy, charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami w porównaniu ze złączami typu *in-plane*, tj. większą wartością magnetooporu, stabilnością



**Rys. 5.2:** Oddziaływanie DM w warstwach Co/Ni. a) schemat układu warstwowego Co/Ni na warstwie Pt; b) obraz struktury magnetycznej uzyskany mikroskopem SPLEEM (ang. *Spin Polarized Low Energy Electron Microscope*). Skala szarości na obrazach reprezentuje składową namagnesowania prostopadłą do powierzchni, kierunki płaszczyzn x oraz y, oznaczone są przez skalę barw przedstawioną na rysunku. Białe strzałki reprezentują prawoskrętną chiralność układu. c) schematyczne przedstawienie struktury spinowej dla prawoskrętnych ścian domenowych typu Néela; d) Schematy układów warstwowych oraz obrazy SPLEEM dla różnych grubości warstwy Ir; e) statystyczny rozkład namagnesowania w ścianach domenowych w zależności od grubości warstwy Ir.  $\alpha$  określa kąt pomiędzy wektorem namagnesowania w centrum ściany domenowej, a wektorem normalnym do ściany domenowej [125].

termiczną oraz mniejszym rozmiarem [13, 131].

Z kolei w pracy Han'a [132] pokazano eksperymentalnie, stosując wielowarstwowe układy Co/Ni, że ściany domenowe, o nanometrowej szerokości, mogą być wykorzystywane do manipulowania fazą i amplitudą koherentnych fal spinowych. Pokazano również sytuację, w której fala spinowa, może być wykorzystana do zmiany położenia ściany domenowej wykorzystując efekt STT. Ta wzajemna zależność pomiędzy falami spinowymi i ścianami domenowymi otwiera możliwość realizacji magnonowych urządzeń spintronicznych.

W niektórych z tych zastosowań pojawia się jednak problem dotyczący znalezienia odpowiedniej bariery izolacyjnej niezbędnej do uzyskania dużego magnetooporu w złączach tunelowych opartych na układach warstwowych Co/Ni [10, 133]. Jedną z metod wytwarzania takich barier jest utlenianie plazmowe [85], jednakże dotychczas badania



wpływu tego procesu na właściwości magnetyczne warstw Co/Ni nie były prowadzone.

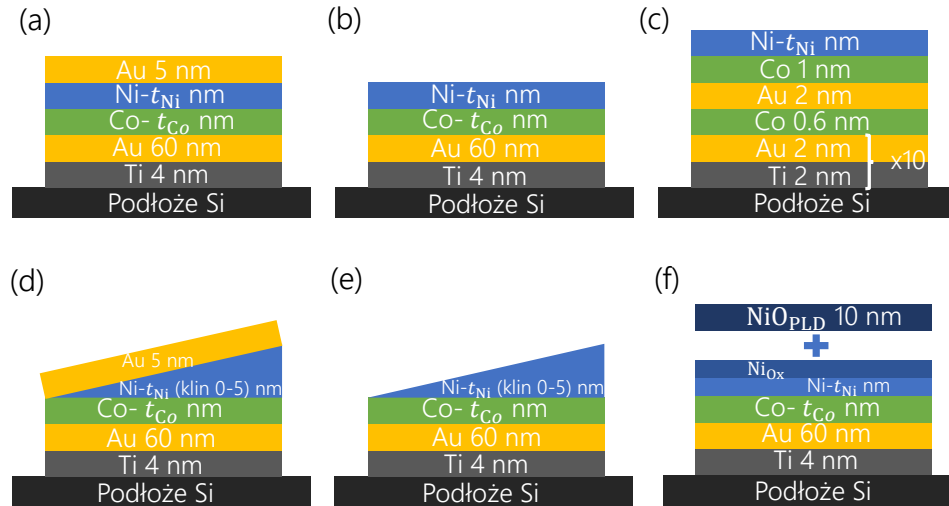
Prowadzone były natomiast badania procesu naturalnego utleniania epitaksjalnych warstw Co/Ni ze stałą grubością warstwy Co (10 ML) (ML - monowarstwa, ang. *Monolayer*) i zmienną grubością warstwy niklu (do 6 ML) [134]. Warstwy te zostały poddane utlenianiu w atmosferze tlenu o ciśnieniu parcjale  $p = 1 \times 10^{-6}$  mbar. Pokazano że, w takim procesie utleniają się tylko 3 ML Ni, tworząc warstwę NiO. To powoduje, że dla cieńszych warstw Ni utlenieniu ulega także warstwa Co, natomiast powyżej tej grubości warstwa NiO pełni rolę warstwy pasywacyjnej (ponieważ ograniczona zostaje aktywność chemiczna powierzchni próbek, chroniąc ją przed reakcjami z otoczeniem), a warstwy Ni położone głębiej nie ulegają utlenieniu. Identyfikację poszczególnych przypadków przeprowadzono badając zmiany w oddziaływaniu EB, wykazując, że po takim procesie utleniania  $T_B$  dla cienkiej warstwy NiO nie przekracza  $200^\circ\text{C}$ , a  $T_N$  jest większa niż  $T_B$  ale nie przekracza  $300^\circ\text{C}$ .

## Wyniki badań

W tym rozdziale zaprezentowane zostaną wyniki eksperymentalne dotyczące wpływu utleniania plazmowego na właściwości magnetyczne, chemiczne i strukturalne dwuwarstw Co/Ni. Badania realizowano zarówno dla jednorodnych układów warstwowych ze stałymi grubościami Co i Ni, a także warstw ze stałą grubością Co i klinowymi warstwami Ni. Do badań wykorzystano metody badawcze opisane w rozdziale 4. Zastosowanie tych metod pozwoliło określić zmiany anizotropii magnetycznej w funkcji czasu utleniania oraz określić mechanizm odpowiedzialny za te zmiany. Przeprowadzono również badania chiralności ścian domenowych w funkcji temperatury przed i po procesie utleniania. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano technikę lokalnej modyfikacji, którą omówiono szczegółowo na końcu tego rozdziału. Metoda ta pozwoliła wytworzyć periodyczną dwuwymiarową sieć obszarów o odmiennych od matrycy właściwościach magnetycznych. Właściwości modyfikowanych magnetycznie obszarów dwuwarstwy Co/Ni mogą być kontrolowane grubością warstwy Ni i czasem utleniania.

### 6.1 Badane układy warstwowe

W celu określenia wpływu procesu PO na właściwości dwuwarstwy Co/Ni przygotowano szereg różnych układów warstwowych (Rys. 6.1). Próbki nanoszono na warstwę buforową Ti 4 nm/Au 60 nm (za wyjątkiem próbek do pomiarów GMR, gdzie wykorzystano warstwę buforową (Ti/Au)<sub>x10</sub>; Rys. 6.1c), dla której podłoże stanowił naturalnie utleniony krzem. W celu określenia zmian anizotropii magnetycznej w funkcji grubości warstw Ni, badania realizowano dla układu warstwowego bufor/Co- $t_{Co}$ /klinowa warstwa Ni z i bez ochronnej warstwy Au. Badania te pozwoliły określić wpływ warstwy Au i naturalnie

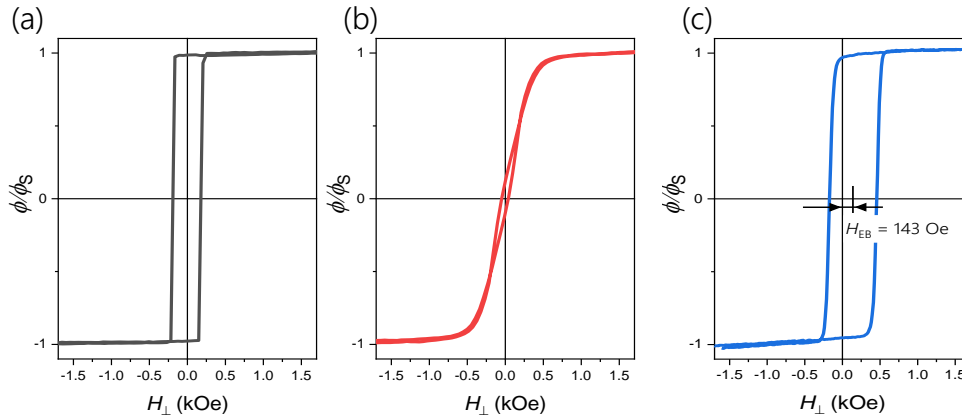


**Rys. 6.1:** Schematyczna ilustracja morfologii badanych układów warstwowych (a), (b) bufor/Co/Ni, odpowiednio z i bez warstwy ochronnej Au; (c) bufor/Co/Au/Co/Ni; (d), (e) bufor/Co/klinowa warstwa Ni, odpowiednio z i bez warstwy ochronnej Au; (f) układ bufor/Co/Ni po procesie PO, pokryty dodatkową warstwą NiO.

utlenionego Ni na anizotropię dwuwarstwy Co/Ni. Na podstawie uzyskanych wyników wykonano serię jednorodnych układów warstwowych bufor/Co/Ni. Warstwy niepokryte ochronną warstwą Au zostały poddane procesowi PO w celu określenia zmian anizotropii po tym procesie. Część z tych warstw, po procesie PO, została dodatkowo pokryta warstwą NiO o grubości 10 nm, aby wykazać obecność oddziaływania EB pomiędzy Co i utlenionym Ni. Realizowane badania uzupełniono o pomiary GMR dla układów warstwowych bufor/Co/Au/Co/Ni, które pozwoliły określić zmianę pola anizotropii oraz redukcję grubości warstwy Ni spowodowaną PO.

Strukturyzację magnetyczną przeprowadzono dla układu warstwowego Co 1.4 nm z klinową warstwą Ni, której grubość zmieniała się w zakresie od 0 do 5 nm, wzdłuż dłuższego boku podłoża o wymiarach 15 x 20 mm<sup>2</sup>. Badania te miały na celu zaprezentowanie możliwości wytwarzania struktur 2D, w których właściwości magnetyczne w obszarach modyfikowanych przez PO są inne, niż w obszarach chronionych przed utlenianiem.

Jak zostało przedstawione w rozdziale 5, właściwości magnetyczne dwuwarstwy Co/Ni, w szczególności anizotropia magnetyczna, silnie zależą od wzajemnego stosunku grubości  $t_{Co}$  i  $t_{Ni}$ . Dlatego w niniejszej pracy skupiono się na dwóch stałych grubościach Co ( $t_{Co} = 1$  i 1.4 nm), jednocześnie zmieniając grubość Ni. Wybór tych konkretnych grubości Co, podyktowany był tym, że w układzie warstwowym Au/Co- $t_{Co}$ /Au, PMA występuje dla  $t_{Co}$



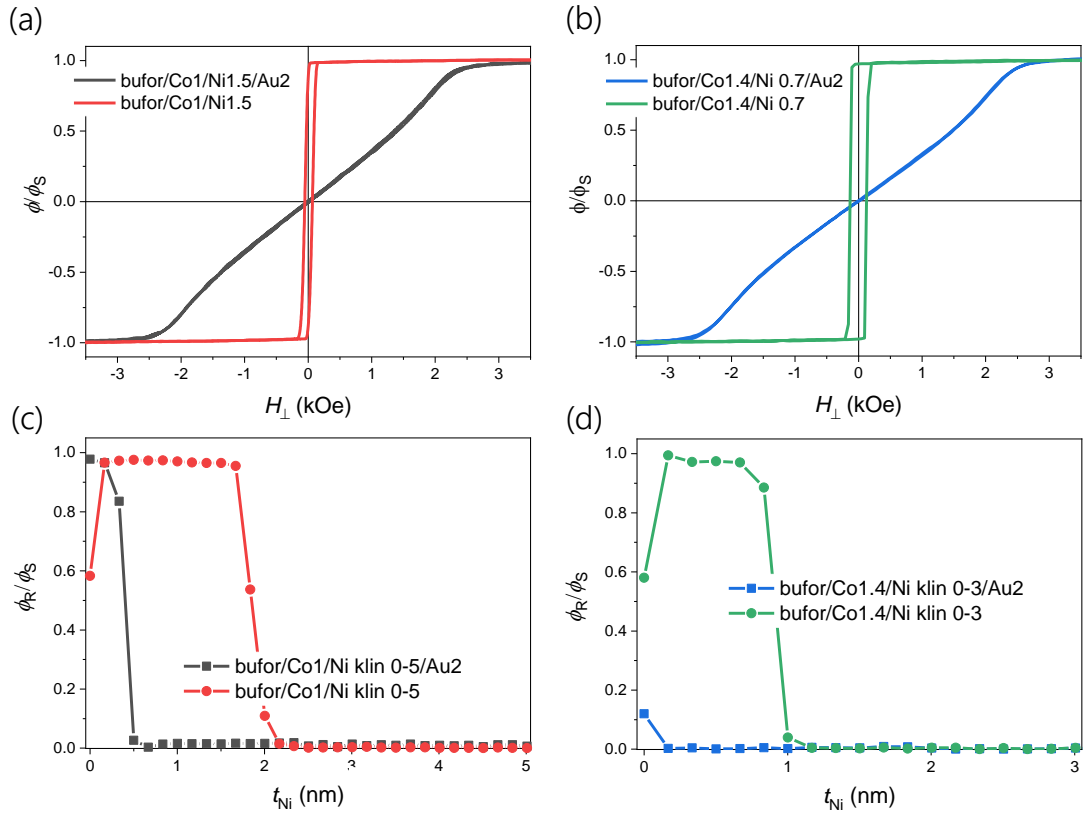
**Rys. 6.2:** Pętle histerezy PMOKE dla układów warstwowych: (a) bufor/Co 1 nm/Au 2 nm oraz (b) bufor/Co 1.4 nm/Au 2 nm), gdzie bufor stanowi Ti 4 nm/Au 60 nm; (c) Ti 4 nm/Au 30 nm/Co 1.4 nm/NiO 10 nm/Au 2 nm z zaznaczonym polem  $H_{EB}$ . (c) na podstawie [63].

= 1 nm, a EPA dla  $t_{Co} = 1.4$  nm [63] (Rys. 6.2a, b). W sytuacji gdy, wierzchnia warstwa złota zostaje zastąpiona NiO, następuje wzmocnienie prostopadłej anizotropii i układ warstwowy Au/Co 1.4 nm/NiO (Rys. 6.2c) wykazuje PMA.

## 6.2 Jednorodne utlenianie warstw

### 6.2.1 Wpływ naturalnego utleniania na właściwości warstw Co/Ni

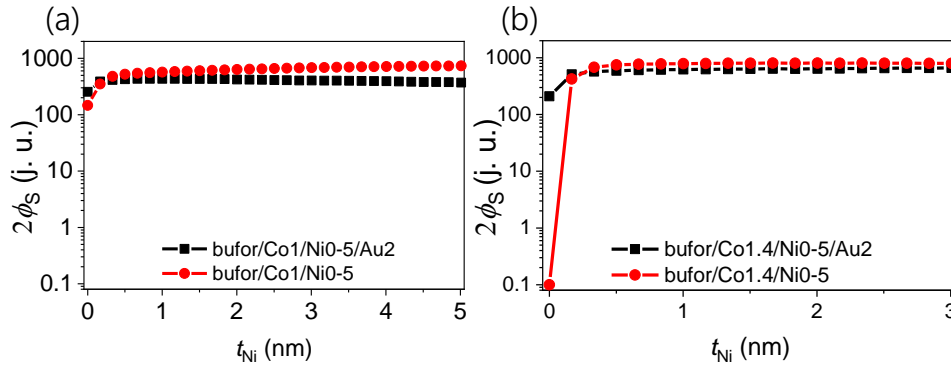
W celu określenia wpływu naturalnego utleniania na właściwości magnetyczne dwuwarstw Co/Ni przeanalizowano pomiary pętli histerezy dla dwuwarstw pokrytych i niepokrytych warstwą Au. Na rysunku 6.3 porównano przykładowe pętle histerezy PMOKE dla Co 1 nm/Ni 1.5 nm i Co 1.4 nm/Ni 0.7 nm. Z prezentowanych pomiarów wynika, że w tych przypadkach PMA uzyskuje się tylko dla układów niepokrytych warstwą Au (Rys. 6.3 a, b). To wskazuje, że górny interfejs Ni, istotnie wpływa na anizotropię magnetyczną dwuwarstwy Co/Ni. Ważne jest to, że obecność cienkiej warstwy tlenku, która powstaje w wyniku naturalnego utleniania, faworyzuje PMA. Porównując wyniki pomiarów PMOKE w całym zakresie  $t_{Ni}$  (Rys. 6.3 c, d) widać, że reorientacja łatwego kierunku namagnesowania od osi łatwej prostopadłej do powierzchni próbki, do kierunku łatwej płaszczyzny występuje dla  $t_{SRT}^{Ni} \approx 1.9$  nm i  $t_{SRT}^{Ni} \approx 0.9$  nm odpowiednio w warstwach z  $t_{Co} = 1$  i 1.4 nm. Dla układów pokrytych dodatkową warstwą Au zakres występowania PMA jest znacznie mniejszy, gdyż SRT jest przesunięty w kierunku mniejszych grubości Ni. Dla  $t_{Co} = 1$  nm  $t_{SRT}^{Ni} \approx 0.5$  nm,



**Rys. 6.3:** Pętle histerezy PMOKE dla układów warstwowych (a) bufor/Co 1 nm/Ni 1.5 nm oraz (b) bufor/Co 1.4 nm/Ni 0.7 nm z i bez dodatkowej warstwy ochronnej Au (2nm). Stosunek sygnału PMOKE w remanencji do sygnału w nasyceniu ( $\phi_R/\phi_S$ ) w funkcji grubości Ni ( $t_{Ni}$ ) dla (c) bufor/Co 1 nm/klin Ni 0-5 nm oraz (d) bufor/Co 1.4 nm/klin Ni 0-5 nm.

podczas gdy dla  $t_{Co} = 1.4$  nm obserwuje się tylko anizotropię w płaszczyźnie warstwy. To pokazuje, że wierzchnia warstwa Au w porównaniu do naturalnego tlenku, silnie obniża przyczynę faworyzujący PMA. Warto zaznaczyć, że ze względu na silne oddziaływanie wymienne między warstwą Co i Ni, proces ich przemagnesowania zachodzi równocześnie.

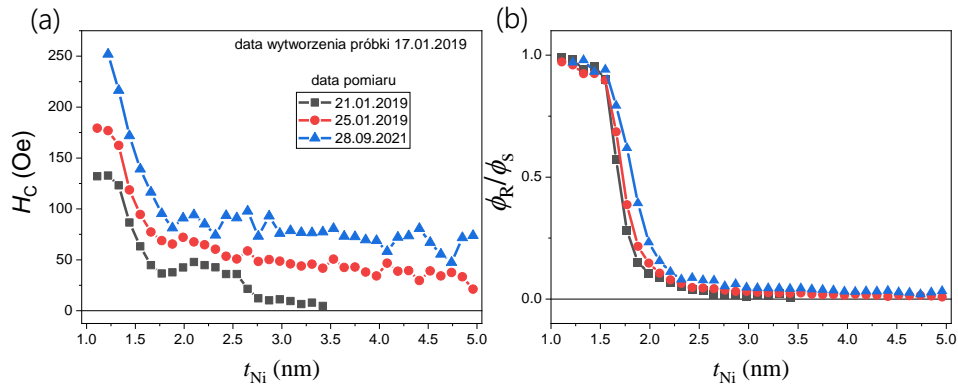
Należy zwrócić uwagę, że naturalne utlenianie warstwy Ni, prowadzi do redukcji grubości warstwy ferromagnetycznej. To z kolei może być dodatkowym źródłem silniejszej anizotropii prostopadłej, dla dwuwarstwy Co/Ni nie przykrytej warstwą Au, zgodnie ze wzorem (1.12). Sygnał PMOKE w nasyceniu ( $\phi_S$ ), wykazuje znaczące zmiany jedynie dla bardzo małych grubości warstwy Ni (Rys. 6.4). W tym zakresie  $\phi_S$  maleje, co wskazuje, że jedynie niewielka grubości ferromagnetyka ulega naturalnemu utlenieniu. Należy jednak wspomnieć, że obecność wierzchniej warstwy tlenku może prowadzić do wzrostu sygnału PMOKE, co widać wyraźnie na rysunku 6.4. Ponadto w zakresie bardzo cienkich warstw Ni, utlenieniu



**Rys. 6.4:** Całkowity sygnał PMOKE w nasyceniu ( $2\phi_s$ ) w funkcji grubości subwarstwy Ni ( $t_{Ni}$ ) dla układów (a) bufor/Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm oraz (b) bufor/Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 3 nm/Au 2 nm z i bez warstwy ochronnej Au.

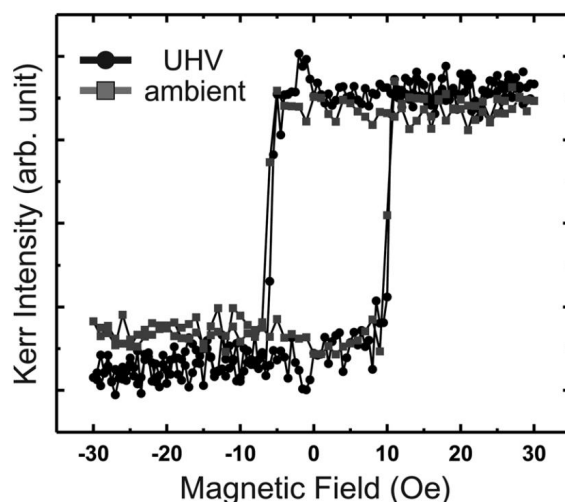
ulegnie również warstwa Co. Dlatego dokładne wyznaczenie grubości naturalnie utlenionego Ni jest trudne. Bazując na wynikach dla warstw epitaksjalnych, można wnioskować, że na skutek pasywacji warstwy Ni grubość ta jest bardzo mała [134]. To oznacza, że ten niewielki ubytek metalicznego Ni, co potwierdziły również pomiary XPS (patrz rozdział 6.2.5, omówienie rysunku 6.26), nie może tłumaczyć znacznie szerszego zakresu grubości Ni, dla których obserwuje się PMA w próbkach niepokrytych warstwą ochronną. Biorąc pod uwagę, że zakres występowania PMA jest większy dla cieńszej warstwy Co przy niezmiennych interfejsach Au/Co i Co/Ni, istotną rolę w indukowaniu PMA odgrywa górny interfejs Ni. Z doniesień literaturowych wynika, że interfejs Ni/Au ma ujemną stałą  $K_S^{Ni/Au}$  ( $= -0.15 \text{ mJm}^{-2}$ ) [116] i obniża efektywną anizotropię powierzchniową. To oznacza, że przykrycie dwuwarstwy Co/Ni warstwą Au osłabia PMA. Inaczej jest w przypadku interfejsu Ni/NiO, który poprzez dodatni przyczynek  $K_S$  [135] wspiera PMA. Obecność tlenku Ni na warstwie Ni wprowadza odkształcenia [136], wynikające z rozszerzenia sieci atomowej, co może być źródłem wkładu magnetoelastycznego do efektywnej anizotropii [116]. Warstwa Au charakteryzuje się większą stałą sieciową niż Ni, dlatego będzie wprowadzać odkształcenia rozciągające podobne do tych wynikających z obecności tlenu w warstwie Ni. W związku z tym można przyjąć, że tak znacząca różnica w SRT pomiędzy Co/Ni+NiO, a układami Co/Ni/Au, pochodzi raczej od wkładu anizotropii powierzchniowej, niż od anizotropii wywołanej naprężeniami.

Trzeba podkreślić, że dla metali 3d istotne zmiany właściwości magnetycznych, wywołane naturalnym utlenianiem występują do kilku dni po osadzeniu [137, 138]. Jednakże największe zmiany pojawiają się natychmiast po zapowietrzeniu komory, czyli bezpośrednio



**Rys. 6.5:** Właściwości magnetyczne warstwy bufor/Co 1 nm/Ni klin 0 - 5 nm mierzonej po różnym czasie przechowywania próbki po jej naniesieniu: a)  $H_C$ , oraz b)  $\phi_R/\phi_S$ .

po kontakcie warstwy z tlenem zawartym w atmosferze. Zmiany te będą tym silniejsze im cieńsza jest warstwa poddana utlenianiu. W przypadku epitaksjalnych warstw Ni pokazano, że ulega on pasywacji, a naturalne utlenianie nie zwiększa grubości tlenku niklu po dłuższej ekspozycji na działanie tlenu zawartego w atmosferze. Ta stabilność układu odgrywa istotną rolę z punktu widzenia aplikacyjnego. Aby porównać zmiany właściwości magnetycznych dwuwarstw Co/Ni w funkcji czasu przechowywania próbek w warunkach normalnych, wykonano pomiary PMOKE dla warstw Co 1 nm /Ni klin 0 - 5 nm w różnych okresach czasu od ich wytworzenia (Rys. 6.5). Pomiary wykonane po 4 i 8 dniach od osadzenia, pokazują, że właściwości magnetyczne są bardzo podobne. Stwierdzono niewielki wzrost  $H_C$  i zbliżoną wartość grubości  $t_{Ni}$ , dla której występuje SRT. W przypadku pomiarów po 2 latach i 8 miesiącach od osadzenia, zaobserwowano nieco wyższe  $H_C$  oraz  $t_{SRT}^{Ni}$  przesunięte o 0.15 nm w kierunku wyższych grubości Ni. To oznacza, że cienka warstwa utlenionego Ni, która pojawia się po wyjęciu z komory, tworzy skuteczną warstwę ochronną przed dalszym silnym utlenianiem w warunkach normalnych, a niewielkie zmiany dla długich okresów przechowywania mogą wynikać z migracji tlenu po granicach ziaren. Podobne badania przeprowadzono na epitaksjalnych warstwach Ni, naniesionych na monokryształ Cu(100) [139], które zostały poddane działaniu tlenu o ciśnieniu parcjale  $10^{-6}$  mbar, w czasie 30 min. Z analizy sygnału MOKE w remanencji wywnioskowano, że następuje redukcja efektywnej grubości warstwy Ni i tworzy się cienka warstwa NiO, co potwierdzono badaniami XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*). Ponowny pomiar próbki, przechowywanej w warunkach atmosferycznych, przeprowadzono po 30 dniach od wyjęcia jej z komory preparacyjnej. Nie zaobserwowano znaczących zmian w pętli histerezy



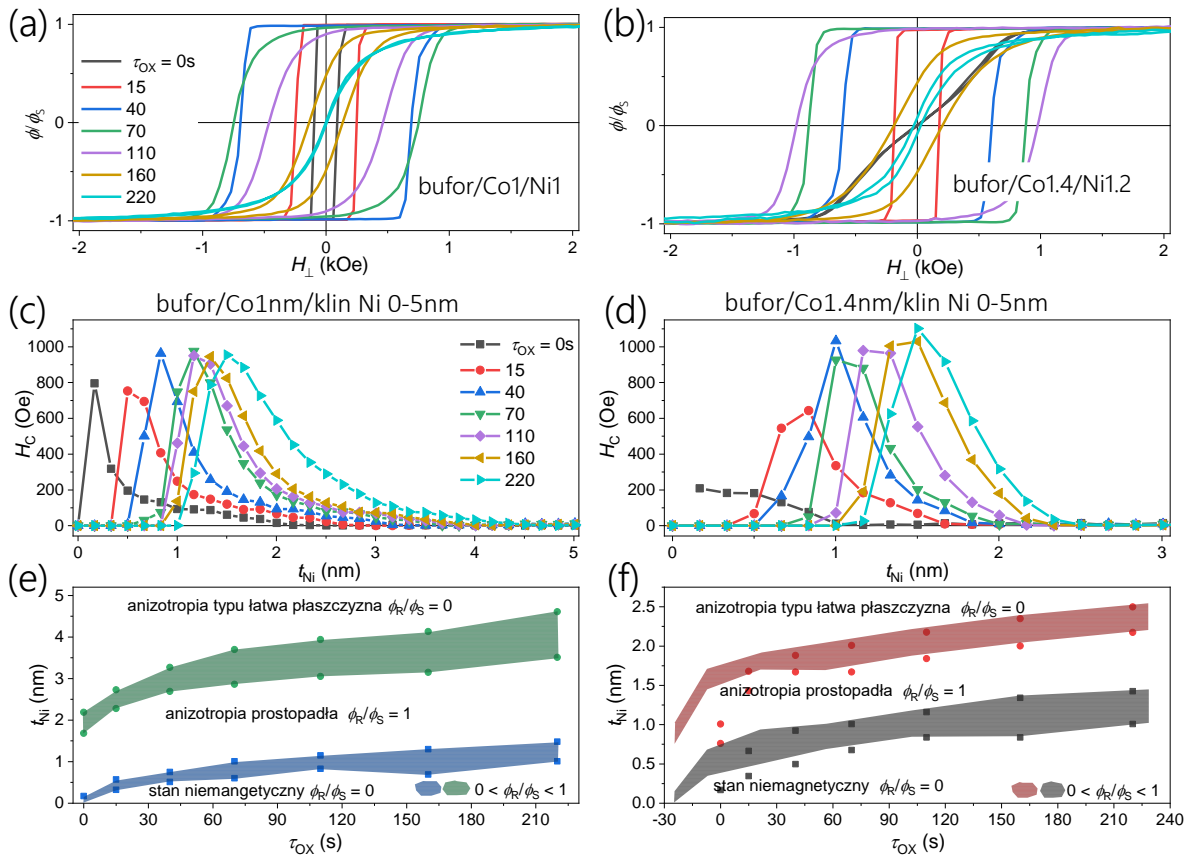
**Rys. 6.6:** Porównanie pętli histerezy dla układu Cu/Ni utlenionego w komorze UHV oraz pozostawionego na 30 dni w warunkach atmosferycznych [139].

(Rys. 6.6) co wskazuje, że warstwa NiO dobrze spełnia funkcję warstwy pasywacyjnej.

### 6.2.2 Wpływ utleniania plazmowego na właściwości warstw Co/Ni

W poprzednim podrozdziale wykazano, że proces naturalnego utleniania dla warstw niepokrytych prowadzony nawet przez długi czas nie pozwala na zwiększenie grubości warstwy tlenku. Dlatego podjęto badania związane z utlenianiem plazmowym. W pierwszej kolejności przeprowadzono utlenianie dwuwarstw Co- $t_{\text{Co}}$ /Ni-klin (0 - 3 lub 5 nm), gdzie  $t_{\text{Co}} = 1$  i 1.4 nm, w funkcji czasu utleniania ( $\tau_{\text{Ox}}$ ). Szeroki zakres grubości  $t_{\text{Ni}}$  pozwolił określić zmiany charakterystycznych parametrów magnetycznych, wyznaczonych z pomiarów pętli PMOKE. Reprezentatywne pętle PMOKE dla układów Co 1 nm/Ni 1 nm i Co 1.4 nm/Ni 1.2 nm przed i po procesie PO przedstawiono na rysunku 6.7a, b. W stanie po naniesieniu ( $\tau_{\text{Ox}} = 0$ ), układ warstwowy Co 1 nm/Ni 1 nm wykazuje PMA z polem koercji  $H_C = 92$  Oe, natomiast dla grubszych warstw Co, tj. Co 1.4 nm/Ni 1.2 nm charakteryzuje się anizotropią typu łatwa płaszczyzna. Dla dwuwarstwy Co 1 nm/Ni 1 nm, pole  $H_C$  rośnie dla najkrótszych  $\tau_{\text{Ox}}$ , a maksymalną wartość  $H_C = 750$  Oe uzyskuje się dla  $\tau_{\text{Ox}} = 70$  s. Dla dłuższych czasów  $H_C$  zaczyna maleć, a dla  $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s kształt pętli histerezy wskazuje, że dwuwarstwa Co/Ni wykazuje właściwości superparamagnetyczne. W przypadku dwuwarstwy Co 1.4 nm/Ni 1.2 nm już po pierwszym kroku procesu PO ( $\tau_{\text{Ox}} = 15$  s) efektywna anizotropia magnetyczna zmienia się z EPA do PMA, a wraz



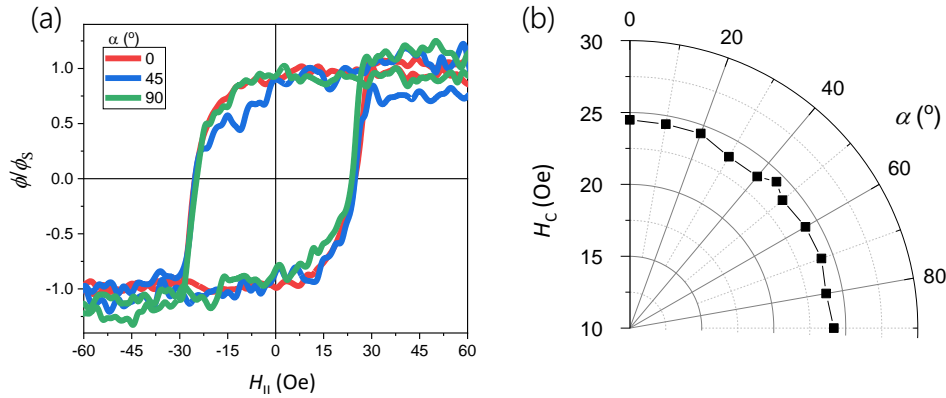


**Rys. 6.7:** Zmiany właściwości magnetycznych wyznaczone z pętli histerezy PMOKE dla dwóch układów warstwowych: bufor/Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm (lewa kolumna) i bufor/Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 5 nm (prawa kolumna); (bufor = Ti 4 nm/Au 60 nm); (a), (b) pętli histerezy PMOKE zmierzone dla różnych czasów utleniania ( $\tau_{Ox}$ ); (c), (d) pole koercji ( $H_C$ ) w funkcji  $\tau_{Ox}$ ; (e), (f) diagram fazowy zmian anizotropii magnetycznej w funkcji czasu utleniania ( $\tau_{Ox}$ ) oraz grubości subwarstwy Ni ( $t_{Ni}$ ). Przestrzeń pomiędzy punktami pomiarowymi oznacza  $0 < \phi_R/\phi_S < 1$ .

ze wzrostem czasu utleniania znacząco rośnie  $H_C$ . To pokazuje, że utlenianie plazmowe silnie zmienia właściwości magnetyczne dwuwarstw Co/Ni, przy czym zakres tych zmian zależy od grubości Co i Ni oraz czasu utleniania. Dlatego pomiary przeprowadzono dla dwóch grubości Co (1, 1.4 nm) i dla  $0 < t_{Ni} < 5$  nm w funkcji  $\tau_{Ox}$  zmienianego w zakresie do 220 s.

Z analizy tych pomiarów widać, że wraz ze wzrostem  $\tau_{Ox}$ ,  $t_{Ni}^{SRT}$  przesuwają się w kierunku wyższych wartości  $t_{Ni}$ , jednocześnie można zauważyć, że dla mniejszych  $t_{Ni}$ , PO silnie wpływa na właściwości ferromagnetyczne dwuwarstw Co/Ni (Rys. 6.7e, f). Kształt pętli PMOKE wskazuje, że przejście od właściwości ferromagnetycznych do nieferromagnetycznych przebiega poprzez stan superparamagnetyczny. Aby potwierdzić rodzaj anizotropii

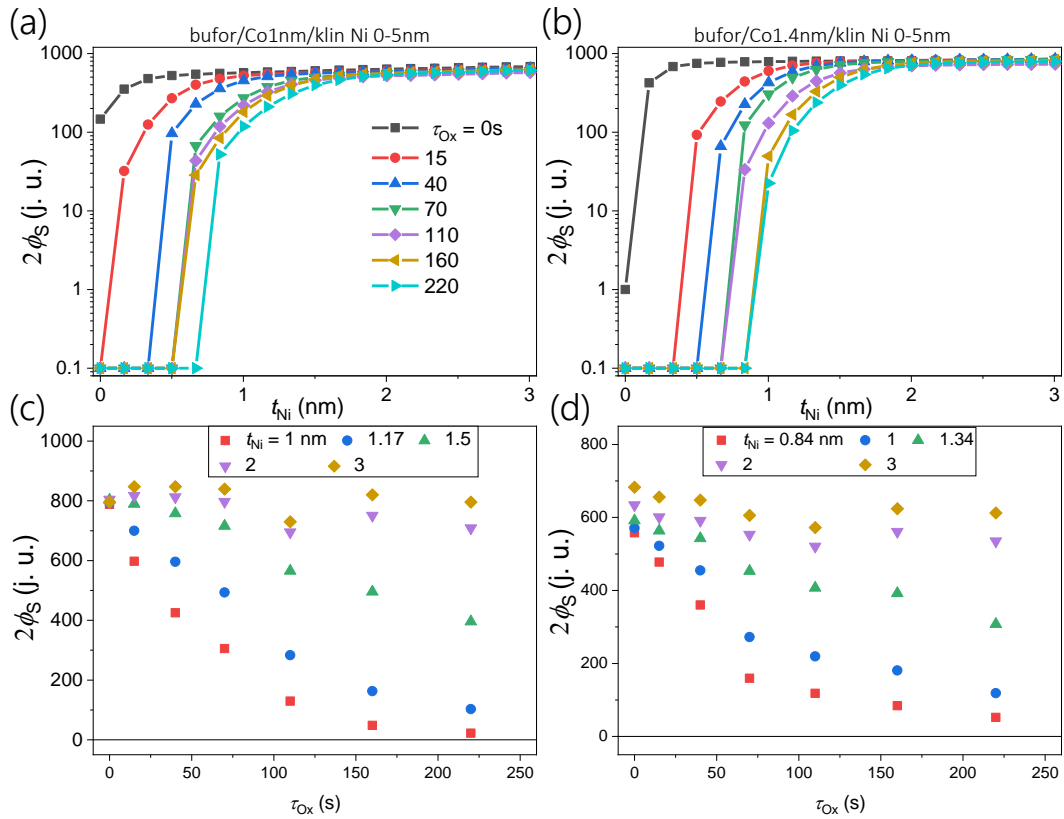
magnetycznej po przejściu przez SRT, przeprowadzono pomiary w konfiguracji LMOKE dla dwuwarstwy Co 1 nm/Ni 3 nm po utlenieniu w czasie  $\tau_{\text{Ox}} = 70$  s (Rys. 6.8). Pomiary przeprowadzono w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie próbki ( $H_{\parallel}$ ) pod różnym kątem  $\alpha$ . Uzyskane wyniki nie wykazały wyróżnionego kierunku namagnesowania w płaszczyźnie próbki, dlatego stwierdzono, że powyżej  $t_{\text{Ni}}^{\text{SRT}}$  dwuwarstwa wykazuje anizotropię typu łatwa płaszczyzna.



**Rys. 6.8:** (a) Pętle histerezy LMOKE dla układu bufor/Co 1 nm/Ni 3 nm po przejściu przez SRT w temperaturze pokojowej dla trzech kątów azymutalnych  $\alpha = 0, 45$  oraz  $90^\circ$  oraz (b) zależność pola koercji względem kąta  $\alpha$ .

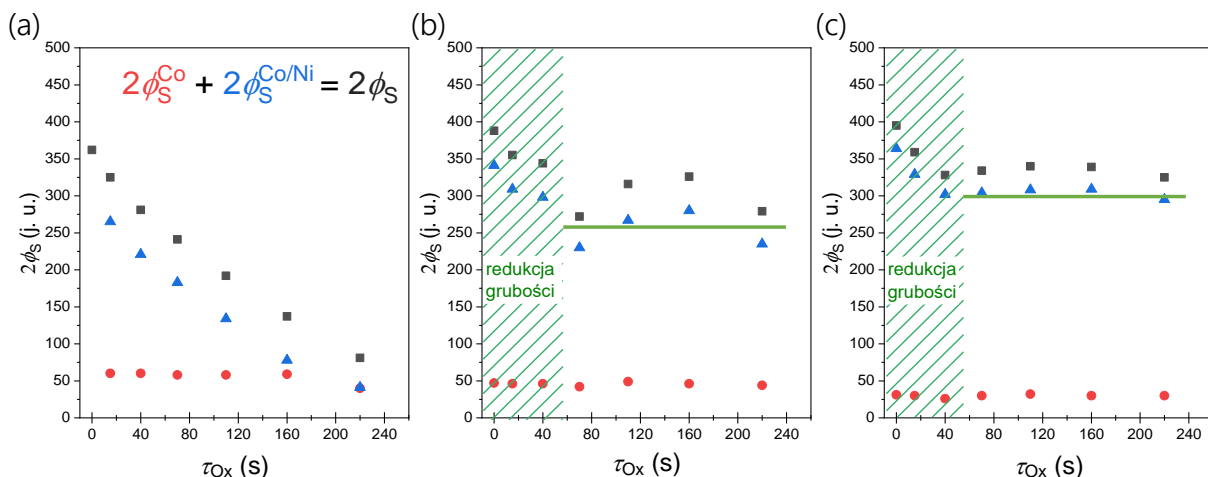
Obok zmian anizotropii, zaobserwowano również silny wpływ utleniania na wartości  $H_C$  (Rys. 6.7c, d). Wartość maksymalna  $H_C$  rośnie wraz z kolejnymi etapami utleniania i przesuwają się w kierunku wyższych wartości  $t_{\text{Ni}}$ . Zaobserwowano również, że największe zmiany  $\phi_S$  zachodzą dla grubości  $t_{\text{Ni}} < 2$  nm (Rys. 6.9). W tym zakresie dłuższy czas utleniania powoduje silne zmniejszenie sygnału PMOKE. To może wskazywać, że utlenianiu ulega również warstwa Co, co w konsekwencji prowadzi do zaniku właściwości ferromagnetycznych całego układu warstwowego. Sytuacja jest inna dla  $t_{\text{Ni}} > 2$  nm, gdzie jedynie niewielką redukcję sygnału obserwuje się dla krótkich czasów utleniania, a dłuższy czas procesu utleniania nie prowadzi do znaczących zmian  $\phi_S$ . Na podstawie tej obserwacji można wnioskować, że dla  $t_{\text{Ni}} > 2$  nm dłuższe utlenianie nie powoduje silniejszej redukcji grubości warstwy Ni. Należy, jednak zaznaczyć, że sygnał PMOKE może ulegać zmianie również pod wpływem tworzenia się na powierzchni Co/Ni warstwy dielektrycznej [140].

W celu dokładniejszego zbadania redukcji grubości Ni po procesie PO, wykonano warstwy typu pseudo zawór spinowy bufor/Co/Au/Co/Ni (Rys. 6.1c), gdzie warstwa Co otoczona Au stanowi warstwę referencyjną w pomiarach PMOKE oraz umożliwia wykonanie pomiarów magnetooporowych, które pozwalają śledzić zmiany pola anizotropii



**Rys. 6.9:** Całkowity sygnał PMOKE w nasyceniu ( $2\phi_S$ ) w funkcji grubości ( $t_{Ni}$ ) subwarstwy Ni dla różnego czasu utleniania ( $\tau_{Ox}$ ) dla układów (a) Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm, (b) Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 5 nm (bufor = Ti 4 nm/Au 60 nm).  $2\phi_S$  w funkcji czasu utleniania  $\tau_{Ox}$  dla układów (c) Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm, (d) Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 5 nm.

w funkcji  $\tau_{Ox}$ . Takie podejście umożliwia również korelację zmian anizotropii i efektywnej grubości Ni (Co) w zależności od czasu utleniania. Badania przeprowadzono na trzech próbkach z różnymi grubościami Ni, tj. bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni- $t_{Ni}$  ( $t_{Ni} = 1, 2, 3$  nm). Dla tych warstw wykonano pomiary PMOKE i MR (pomiary MR przeprowadzono zarówno dla równoległej ( $H_{||}$ ) jak i prostopadłej ( $H_{\perp}$ ) konfiguracji pola magnetycznego). Z uzyskanych pętli histerezy PMOKE, można wyodrębnić sygnał w nasyceniu pochodzący od dolnej warstwy Co ( $\phi_S^{Co}$ ) oraz Co/Ni ( $\phi_S^{Co/Ni}$ ) dla różnych grubości  $t_{Ni}$  w funkcji czasu utleniania. (Rys. 6.10a-c). Wyniki te wskazują, że  $\phi_S^{Co}$  nie zmienia się w kolejnych etapach utleniania, ponieważ grubość tej warstwy nie zmienia się w trakcie PO i dlatego stanowi dobry sygnał referencyjny dla analizy sygnałów ( $\phi_S^{Co/Ni}$ ). Warto jednak zauważyć, że sygnał ten zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości  $t_{Ni}$ , co wynika z powierzchniowej czułości metody magnetoptycznej. Warstwy położone dalej od powierzchni wnoszą mniejszy wkład



**Rys. 6.10:** Całkowity sygnał PMOKE ( $2\phi_S$ ) oraz sygnały pochodzące od warstw Co oraz Co/Ni ( $\phi_S^{\text{Co/Ni}}$ ,  $\phi_S^{\text{Co}}$ ) w funkcji czasu utleniania ( $\tau_{\text{Ox}}$ ) układu bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni- $t_{\text{Ni}}$  dla (a)  $t_{\text{Ni}} = 1$  nm, (b)  $t_{\text{Ni}} = 2$  nm, oraz (c)  $t_{\text{Ni}} = 3$  nm.

do sygnału MOKE, co tłumaczy zmniejszenie sygnału dla warstwy Co pokrytej grubszą warstwą Ni. Analizując zmianę sygnału PMOKE dla warstwy Co/Ni ( $\phi_S^{\text{Co/Ni}}$ ) w funkcji  $\tau_{\text{Ox}}$  widać, że dla  $t_{\text{Ni}} = 1$  nm, sygnał maleje po wszystkich kolejnych etapach utleniania, natomiast dla  $t_{\text{Ni}} = 2$  i 3 nm  $\phi_S^{\text{Co/Ni}}$  stabilizuje się pomiędzy  $\tau_{\text{Ox}} = 40$  a 70 s i pozostaje prawie niezmienny dla dłuższych czasów utleniania, co wskazuje, że redukcja grubości obserwowana jest tylko dla początkowych etapów utleniania (Rys. 6.10b, c).

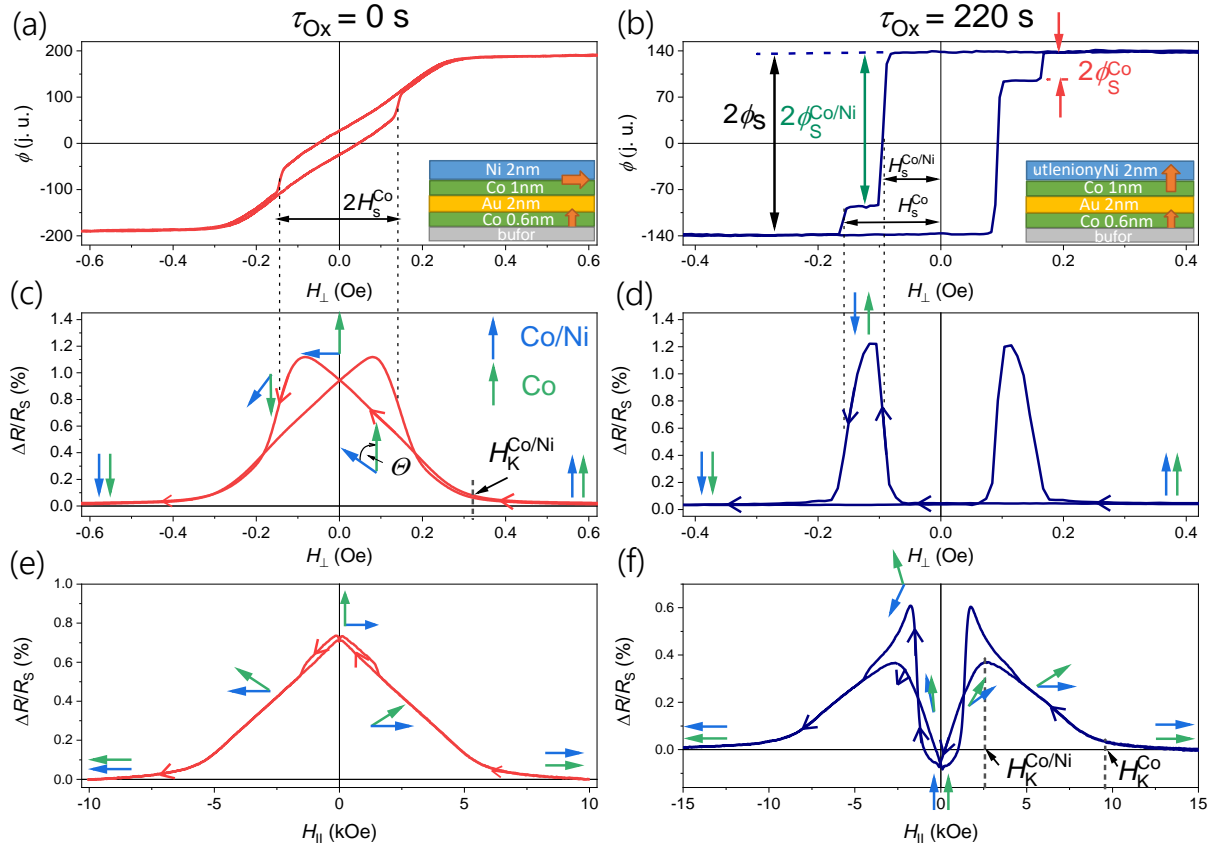
Dla przypadku wielowarstw zawierających Co 1 nm/Ni 1 nm zauważono, że dla  $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s, sygnały pochodzące od dolnej warstwy Co oraz dwuwarstwy Co/Ni są równe. Można zatem postulować, że proces PO zredukował grubość dwuwarstwy Co 1 nm/Ni 1 nm o około 1.4 nm. Tym samym redukcja grubości objęła nie tylko warstwę Ni, ale również warstwę Co znajdującą się bezpośrednio pod nią. Podobna analiza przeprowadzona została dla dwóch pozostałych układów warstwowych. Widoczne jest, że sygnał PMOKE pochodzący od warstwy Co/Ni ( $\phi_S^{\text{Co/Ni}}$ ), dla układu warstwowego zawierającego Co 1 nm/Ni 3 nm po utlenieniu (obszar gdzie  $2\phi_S$  wykazuje plateau) jest zbliżony do sygnału przed utlenianiem dla warstwy Co 1 nm/Ni 1 nm (Rys. 6.10a i c). To sugeruje, że grubość ferromagnetycznej warstwy Ni zmniejszyła się o około 2 nm. Na podstawie tych wyników widać, że po utlenianiu wielowarstw zawierających Co 1 nm/Ni 2 nm sygnał ( $\phi_S^{\text{Co/Ni}}$ ) zmniejszył się o podobną wartość jak dla warstwy Co 1 nm/Ni 3 nm, co wskazuje że podobna grubość Ni utleniła się również w przypadku tych warstw. Taki rezultat jest w dobrej zgodności, z wynikami dla próbek z klinową warstwą Ni

(Rys. 6.9), które pokazały, że w wyniku procesu PO dla dostatecznie grubych warstw Ni ( $t_{\text{Ni}} > 2$  nm) utlenieniu ulega tylko 2 nm Ni, a dla cieńszych warstw Ni utlenianiu ulega również warstwa Co. Uzyskane wyniki pokazują, że w procesie PO tworzy się znacznie grubsza warstwa tlenku niklu niż ma to miejsce w przypadku ekspozycji na atmosferyczny tlen.

Jak pokazano wcześniej, zmniejszenie sygnału związanego z redukcją grubości występuje tylko w pewnym zakresie procesu PO, natomiast w całym zakresie czasu utleniania obserwowane są silne zmiany właściwości magnetycznych. W celu określenia zmian tych właściwości, w szczególności anizotropii magnetycznej, przeprowadzono badania wpływu procesu PO na właściwości magnetooporowe dwuwarstw Co/Ni.

W badanych warstwach, dominujący wkład do MR związany jest z efektem GMR, który zależy od cosinusa kąta  $\Theta$  ( $\Delta R \propto \cos\Theta$ ) pomiędzy wektorem namagnesowania warstw ferromagnetycznych (w tym przypadku  $M^{\text{Co}}$  i  $M^{\text{Co/Ni}}$ ). Zatem pomiary MR, dostarczają ważnych informacji o procesach przemagnesowania [141], zarówno warstwy Co jak i dwuwarstwy Co/Ni, które mogą być opisane niezależnie (Rys. 6.11). W szczególności dotyczy to pól przełączania ( $H_S$ ) subwarstw z PMA (odpowiednio na rysunku 6.11a, c i rysunku 6.11b, d zaznaczono  $H_S^{\text{Co}}$  dla  $\tau_{\text{Ox}} = 0$ ;  $H_S^{\text{Co}}$  i  $H_S^{\text{Co/Ni}}$  dla  $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s), które mogą być wyznaczone zarówno z pomiarów PMOKE jak i pomiarów MR ( $\Delta R(H_{\perp})/R_s$ ). Z prezentowanych na rysunku 6.11a-d pomiarów, wyznaczano pola przełączania poszczególnych warstw. Wartości  $H_S$ , ze względu na oddziaływanie pomiędzy warstwami Co i Co/Ni mogą różnić się od pól  $H_C$  charakterystycznych dla nieoddziałujących warstw. Z pomiarów PMOKE, nie można natomiast wyznaczyć pól anizotropii ( $H_K$ ) tych warstw, pozwala na to jednak pomiar zmiany MR rejestrowanego w  $H_{\parallel}$  (na rysunku 6.11e, f zaznaczono  $H_K^{\text{Co}} = 0$ ;  $H_S^{\text{Co}}$  i  $H_S^{\text{Co/Ni}}$  dla  $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s). Wyznaczenie tego parametru jest możliwe, gdyż wektor  $M^{\text{Co/Ni}}$  jest zorientowany w płaszczyźnie próbki w pełnym zakresie  $H_{\parallel}$  (z wyłączeniem wartości  $H_{\parallel}$ , w których występuje niewielka histereza). W tej sytuacji w  $|H_{\parallel}|$ , które zmniejsza się z nasycenia do  $H_{\parallel} = 0$ , obrót  $M^{\text{Co}}$  rozpoczyna się w polu  $|H_{\parallel}| = H_K^{\text{Co}}$  (Rys. 6.11e). Natomiast, w sytuacji gdy obie podwarstwy ferromagnetyczne (Co i Co/Ni) wykazują PMA (np. dla  $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s, Rys. 6.11b) w  $|H_{\parallel}|$  zachodzi zarówno rotacja wektora  $M^{\text{Co}}$ , jak i  $M^{\text{Co/Ni}}$ , co umożliwia określenie pól anizotropii tych warstw z pomiarów  $\Delta R/R_s(H_{\parallel})$  (Rys. 6.11f).

Na rysunku 6.11f widać, że zależność  $\Delta R(H_{\parallel})/R_s$  wykazuje histerezę, która jest konsekwencją asymetrii tej zależności dla dodatnich i ujemnych pól magnetycznych. Biorąc



**Rys. 6.11:** Pętle histerez PMOKE oraz zależności  $\Delta R/R_S$  dla układu bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm ((bufor = (Ti 2 nm/Au 2 nm)<sub>10</sub>) w stanie po naniesieniu (a), (c), (e) oraz po procesie utleniania w czasie  $\tau_{Ox} = 220$  s (b), (d), (f). Pomiary GMR przeprowadzono w zewnętrznym polu magnetycznym prostopadłym do powierzchni próbki dla (c) i (d) oraz w równoległym dla (e) i (f). Pola przełączania ( $H_S^{Co}$ ,  $H_S^{Co/Ni}$ ) oraz pola anizotropii magnetycznej ( $H_K^{Co}$ ,  $H_K^{Co/Ni}$ ) dla dwuwarstwy Co/Ni oraz warstwy Co, zostały zaznaczone na rysunkach.

pod uwagę, że w tych pomiarach występuje zarówno efekt GMR, jak i efekt AMR, zależność  $\Delta R(H_{\parallel})/R_S$  nie powinna wykazywać zachowania histerezy dla pól magnetycznych przyłożonych wzdłuż osi trudnej układu warstwowego Co/Au/Co/Ni magnetycznego.

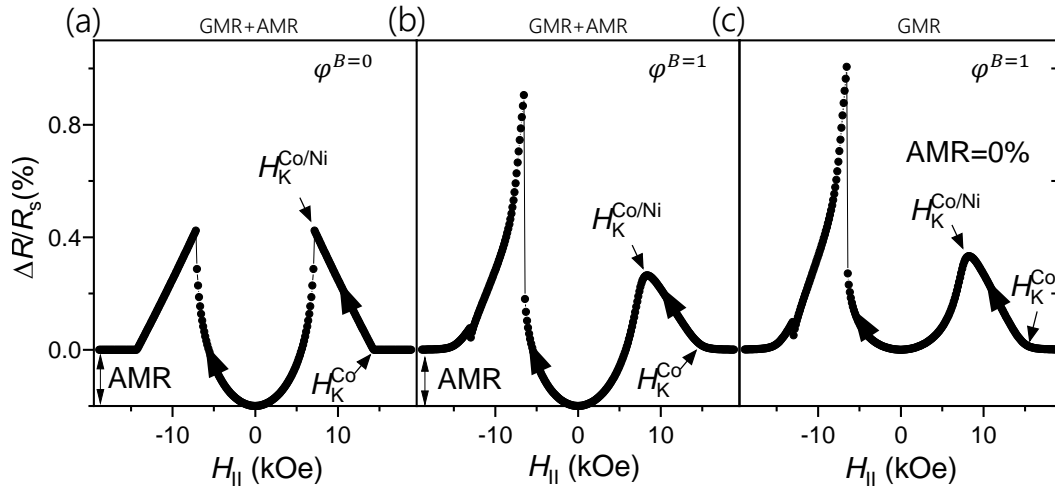
Aby wyjaśnić to zachowanie do wysymulowania zależności MR wykorzystano model makrospinu (tzn. przyjęto, że momenty magnetyczne podwarstw magnetycznych są stałe co do wartości), którego opracowanie przygotował dr hab. Maciej Urbaniak (IFM PAN). Energia układu była opisana następującym wyrażeniem:

$$\begin{aligned}
 E = & K_{Co}^2 t_{Co} \cos^2(\varphi_{Co}) - K_{Co/Ni}^2 t_{Co/Ni} \cos^2(\varphi_{Co/Ni}) \\
 & - M_{Co}^S t_{Co} \cos(\varphi_{Co}^B) - M_{Co/Ni}^S t_{Co/Ni} \cos(\varphi_{Co/Ni}^B),
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

gdzie  $\varphi$  to kąty pomiędzy kierunkiem namagnesowania danej warstwy a normalną do powierzchni próbki,  $\varphi^B$  określa orientację powierzchni próbki względem kierunku zewnętrznego pola magnetycznego,  $M^S$  oznacza namagnesowanie nasycenia poszczególnych warstw,  $K$  ich stałe anizotropii jednoosiowej, a  $t$  ich grubości. Konfiguracja o minimalnej energii dla danej wartości i kierunku pola zewnętrznego została znaleziona z wykorzystaniem iteracyjnego algorytmu sympleksowego [142] przy założeniu, że żadne dwa wierzchołki sympleksu nie są oddalone od siebie o więcej niż  $10^{-8}$  rad. Do obliczenia wkładu AMR przyjęto, że prąd płynie w kierunku  $x$ , a pole zewnętrzne pozostaje w płaszczyźnie  $xz$ , co odpowiada warunkom eksperymentalnym. Amplituda AMR dla każdej pojedynczej warstwy magnetycznej została ustawiona na 0.1. GMR układu wyznaczono z cosinusa kąta  $\Theta$  pomiędzy momentami magnetycznymi  $M$ , a jego amplitudę  $\Delta R$  ustalono na 1 ( $R_{\text{GMR}} = 1 - \Delta R \cos(\Theta)$ ). Symulacje prowadzono dla trzech założeń: (a) uwzględnione są efekty GMR i AMR, a pole magnetyczne  $H$  jest zorientowane w płaszczyźnie próbki (Rys. 6.12a), (b) uwzględnione są efekty GMR i AMR, ale pole magnetyczne jest odchylone o  $1^\circ$  od orientacji w płaszczyźnie próbki (Rys. 6.12b), (c) uwzględniony jest tylko efekt GMR z odchylonym polem magnetycznym  $H$  jak w (b) (Rys. 6.12c).

Omówione zostaną najpierw zależności (Rys. 6.11f) uzyskane z modelowania bazującego na wyrażeniu 6.1. Wyniki obliczeń  $\Delta R(H_{\parallel})/R_S$  można podsumować następująco: 1) krzywe  $\Delta R/R_S(H_{\parallel})$  nie mają histerezy dla orientacji pola wzdłuż osi trudnej układu (Rys. 6.12a). Dla tego kierunku pola, proces przemagnesowania prowadzony od pola nasycającego, zaczyna się od rotacji  $M^{\text{Co}}$ , ponieważ warstwa Co ma wyższe pole  $H_K$ , podczas gdy  $M^{\text{Co/Ni}}$  nie zmienia orientacji. Stąd  $\Delta R$  rośnie wraz ze wzrostem kąta  $\Theta$  w wyniku zmiany kierunku  $M^{\text{Co}}$ . W przypadku, gdy  $|H_{\parallel}| = H_K^{\text{Co/Ni}}$ , rozpoczyna się dodatkowo rotacja  $M^{\text{Co/Ni}}$  prowadząc do zmniejszenia kąta  $\Theta$ , co z kolei prowadzi do zmniejszenia  $\Delta R$ ; 2) Obserwowane w eksperymencie ujemne wartości  $\Delta R$  w pobliżu  $|H_{\parallel}| = 0$  związane są z efektem AMR; 3) dla pól magnetycznych odchylonych od orientacji w płaszczyźnie warstwy pojawia się asymetria w histerezie zależności  $\Delta R(H_{\parallel})/R_S$ . Efekt ten związany jest z przełączaniem  $M^{\text{Co/Ni}}$  przez składową pola magnetycznego, która jest równoległa do osi łatwej. Warto zauważyć, że obserwowana asymetria może być konsekwencją nie tylko niewielkiego odchylenia kierunku pola magnetycznego, ale także niewielkich odchylenia osi łatwej od orientacji prostopadłej.

Aby zweryfikować dokładność ustawienia próbki względem pola magnetycznego zorientowanego w płaszczyźnie warstwy, przeprowadzono kilka pomiarów z kierunkiem  $H$



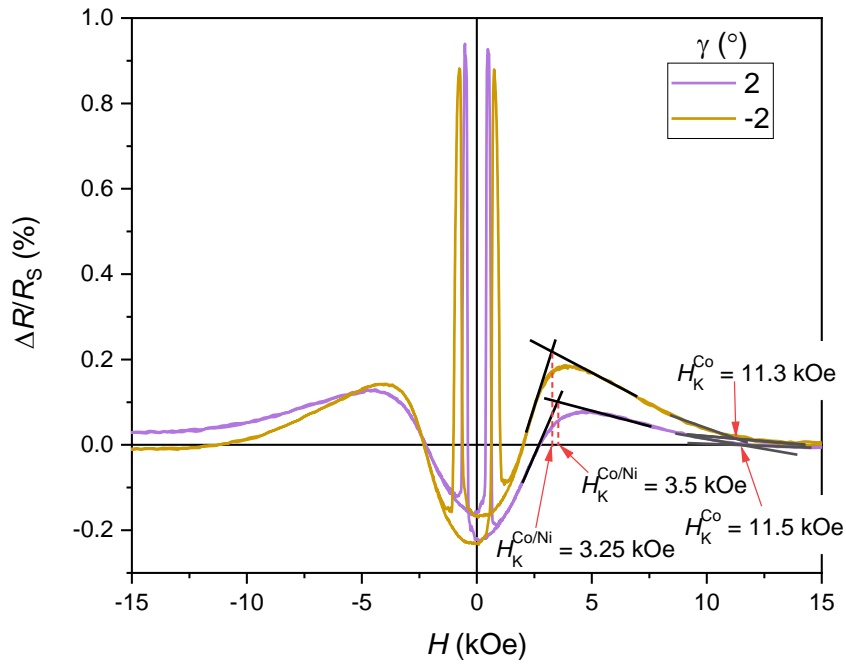
**Rys. 6.12:** Modelowane zależności  $R(H)$  uzyskane dla trzech różnych założeń: (a) uwzględnione są efekty GMR i AMR, a pole magnetyczne  $H$  jest zorientowane w płaszczyźnie próbki, (b) uwzględnione są efekty GMR i AMR, ale pole magnetyczne jest odchylone o  $1^\circ$  od orientacji w płaszczyźnie próbki, (c) uwzględniony jest tylko efekt GMR z odchylonym polem magnetycznym  $H$  jak w (b). Na wykresach zaznaczono kierunek przemiatań zewnętrznego pola magnetycznego oraz pola anizotropii magnetycznej ( $H_K^{\text{Co}}$ ,  $H_K^{\text{Co/Ni}}$ ) odpowiednio dla dwuwarstw Co/Ni i warstw Co.

odchylonym od płaszczyzny próbki w różnych kierunkach o kąt  $\gamma$  nie większy niż  $2^\circ$  (Rys. 6.13). Wykazały one, że zmiany orientacji pola powodują silne zmiany MR dla ujemnych wartości  $H$ , w pomiarach wykonanych po nasyceniu próbki polem dodatnim. Odchylenie to jednak nie wpłynęło znacząco na określone wartości  $H_K^{\text{Co}}$  i  $H_K^{\text{Co/Ni}}$ . Przeprowadzona dyskusja dotycząca interpretacji zależności MR z rysunku 6.11f wskazuje, że metoda ta pozwala wyznaczyć wartości pól  $H_K$ , które są niezbędne do określenia wpływu procesu utleniania na anizotropię warstwy Co/Ni.

Pola anizotropii  $H_K^{\text{Co/Ni}}$  zostały wyznaczone dla trzech układów warstwowych Co/Au/Co/Ni dla  $t_{\text{Ni}} = 1, 2, \text{ i } 3 \text{ nm}$ , z pomiarów MR w całym zakresie stosowanego  $\tau_{\text{Ox}}$ , oraz z pomiarów PMOKE w zakresie  $\tau_{\text{Ox}}$ , w którym układ warstwowy wykazuje EPA (Rys. 6.14a-c). Wraz ze wzrostem  $\tau_{\text{Ox}}$  rośnie wartość  $H_K^{\text{Co/Ni}}$  dla wszystkich trzech próbek.

W przypadku próbki z  $t_{\text{Ni}} = 1 \text{ nm}$ , tak silna zmiana anizotropii może być korelowana ze zmniejszeniem grubości Ni, ponieważ zgodnie z równaniem 1.12 zmniejszenie grubości warstwy ferromagnetycznej przyczynia się do wzrostu  $K_{\text{eff}}$ . Tutaj również nie można wykluczyć migracji tlenu wzdłuż granic ziaren, która prowadzi do tworzenia się wiązań Co-O, mogących wspierać PMA [143, 144]. Jednakże, w przypadku  $t_{\text{Ni}} = 2 \text{ i } 3 \text{ nm}$  wzrost

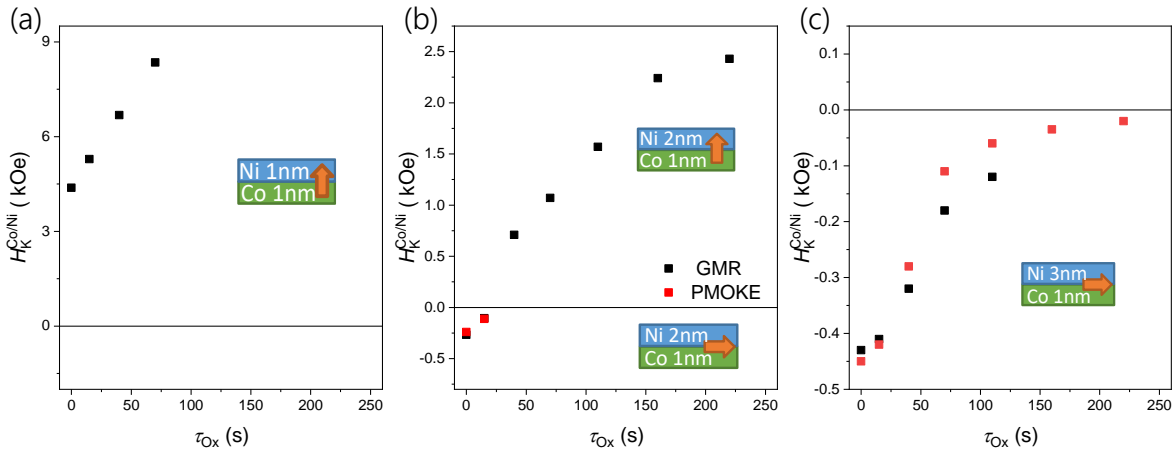




**Rys. 6.13:** Zależność GMR dla układu bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm z kierunkiem  $H$  odchylonym od płaszczyzny próbki o kąt  $\gamma$  nie większy niż  $2^\circ$ .

anizotropii w całym zakresie  $\tau_{\text{Ox}}$  nie może być związany jedynie z redukcją grubości Ni, gdyż wykazano, że grubość czystego Ni zmniejsza się tylko w przypadku krótkiego czasu utleniania. To wskazuje, że redukcja grubości warstwy Ni nie jest jedynym mechanizmem odpowiedzialnym za PMA warstwy Co/Ni po procesie PO. Nie zaobserwowano również istotnych zmian w sygnale PMOKE dla dłuższych czasów utleniania (Rys. 6.10), co sugeruje, że nie dochodzi do istotnego utleniania warstwy Co przykrytej warstwą Ni, a tym samym tworzenie wiązań Co-O nie jest kluczowe do wzmocnienia PMA.

Istotnym źródłem PMA warstw Co/Ni, poddanych procesowi PO, może być obecność warstwy antyferromagnetycznej, która w kontakcie z warstwą ferromagnetyczną przyczynia się do wzmocnienia PMA. Takie zachowanie zaobserwowano dla epitaksjalnych warstw Fe/Mn, w których wykazano, że nieskompensowane momenty magnetyczne atomów Mn na interfejsie Fe/Mn wymuszają prostopadłe ustawienie namagnesowania warstwy Fe [145]. Prostopadła anizotropia magnetyczna jest również indukowana w warstwach FM poprzez kontakt z tlenkami antyferromagnetycznymi (AFO). W tym przypadku wykazano, że źródłem jednoosiowej anizotropii magnetycznej warstw F jest oddziaływanie EB pomiędzy AFO i F [46]. Dotyczy to zarówno warstw epitaksjalnych [146] i polikrystalicznych [63, 147], w których w przypadku wielowarstw Co/NiO [63], Ni/CoO [146] i CoNi/(Co,Ni)O [147],

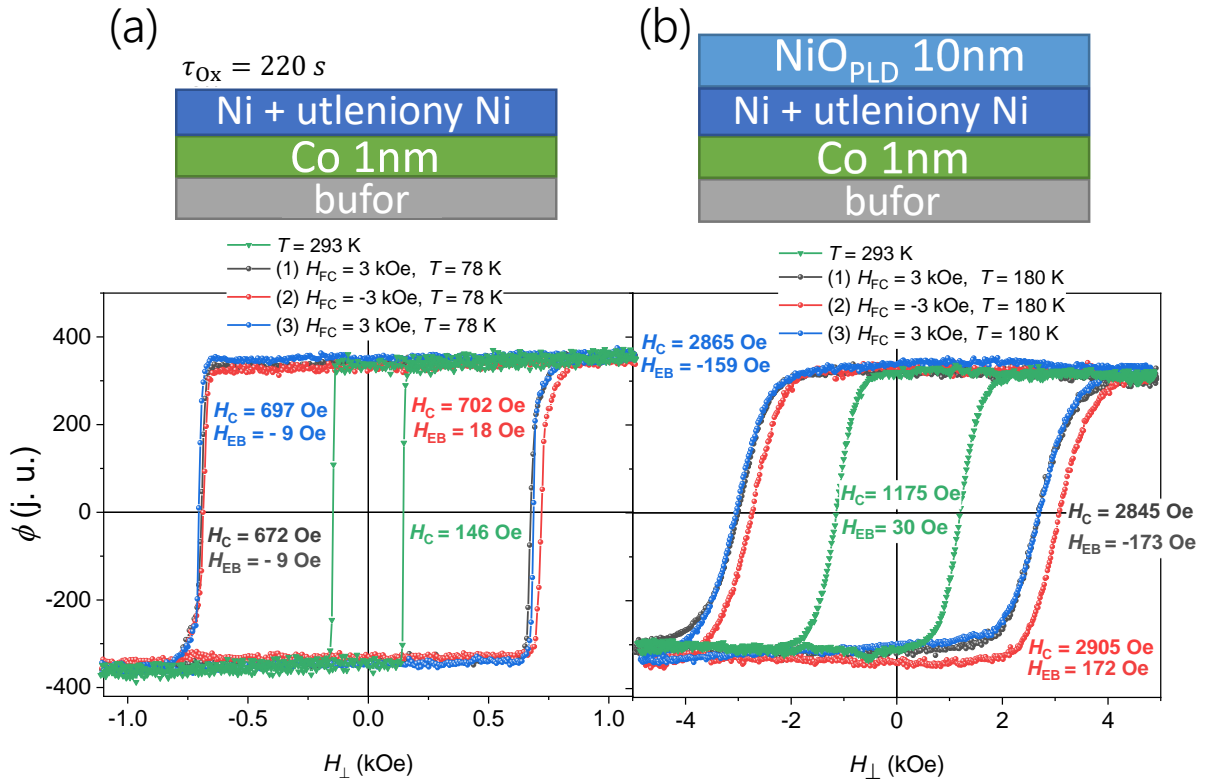


**Rys. 6.14:** Pola anizotropii magnetycznej  $H_K^{Co/Ni}$ , dla warstw bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni- $t_{Ni}$ , otrzymane z pomiarów GMR oraz PMOKE dla  $t_{Ni} = 1, 2$  i 3 nm (bufor = (Ti 2 nm/Au 2 nm)<sub>10</sub>), odpowiednio (a), (b) i (c).

sprężenie to indukuje PMA poprzez silny wkład powierzchniowy do efektywnej anizotropii magnetycznej (Rozdział 1.2.5). W przypadku warstw epitaksjalnych Ni/CoO [146], źródłem PMA było ortogonalne oddziaływanie EB pomiędzy Ni i CoO, które pozwoliło uzyskać szerszy zakres grubości występowania PMA w warstwie Co. Należy, podkreślić, że efekt ten występował jedynie poniżej temperatury Néela warstwy CoO. Podobne wyniki uzyskano również dla epitaksjalnych warstw Ni/NiO [148] oraz polikrystalicznych Au/Co/NiO [93, 149].

W celu określenia czy w warstwach Co/Ni poddanych PO występuje oddziaływanie EB, które może być dodatkowym źródłem PMA, wykonano pomiary temperaturowe PMOKE dla jednorodnej próbki Co 1 nm/Ni 2 nm po procesie PO z  $\tau_{Ox} = 220$  s (Rys. 6.15a). W temperaturze pokojowej nie stwierdzono przesunięcia pętli histerezy, które jednoznacznie mogłoby potwierdzić obecność oddziaływania EB. Wiadomo jednak, że  $H_{EB}$  pojawia się dopiero dla  $t_{AF}$ , dla której spełniony jest warunek  $K_{AF}t_{AF} > J_{EB}$  (patrz równanie 1.15) [44]. Zatem w układach warstwowych wykazujących oddziaływanie EB,  $H_{EB}$  jest często zerowe dla bardzo cienkich warstw AF, a obecność tego sprzężenia objawia się jedynie podwyższoną wartością  $H_C$ . W przypadku badanych warstw Co/Ni po PO obserwowany jest wzrost  $H_C$  (Rys. 6.7c, d). To może wskazywać, że przy tak cienkich warstwach utlenionego Ni anizotropia tej warstwy jest za słaba, aby warstwa była w stanie przyszpilić spiny F (Co/Ni).

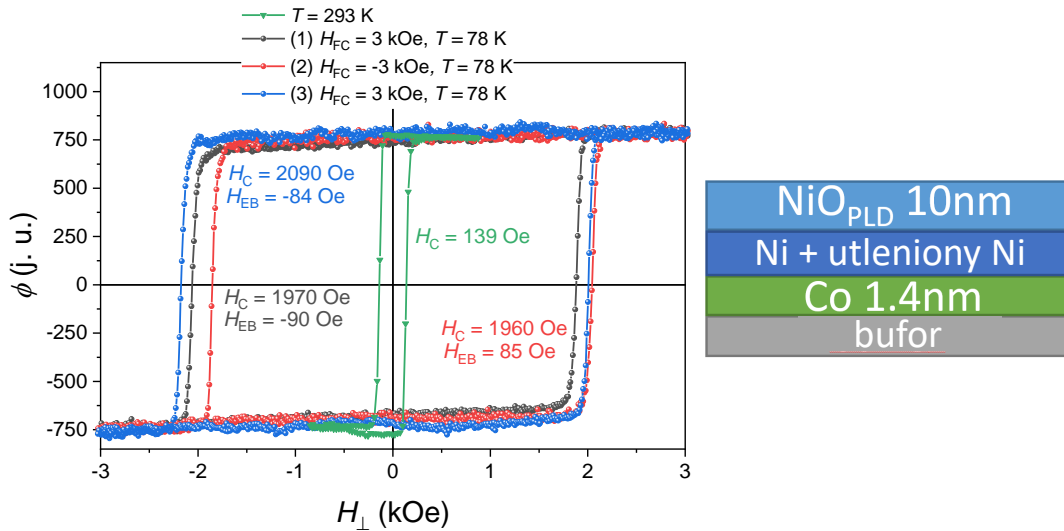
Wiadomo, że wartość  $K_{AF}$  dla warstw AFO rośnie wraz z obniżaniem temperatury



**Rys. 6.15:** Pętle histerezy PMOKE zmierzone przed FC i po FC z różnym kierunkiem  $H_{FC}$  dla (a) układu bufor/Co 1 nm/Ni 2 nm (bufor = Ti 4 nm/Au 60 nm) po PO z  $\tau_{Ox} = 220$  s i (b) tej samej próbki, co pokazana w (a), ale z warstwą NiO o grubości 10 nm osadzoną na jej wierzchu. Na wykresie podano wartość  $H_C$  i  $H_{EB}$  po każdym procesie FC.

[150], tym samym można oczekiwać, że w niskich temperaturach wartość  $K_{AF}$  utlenionej warstwy Ni będzie wystarczająco duża, aby spełnić warunek na pojawienie się  $H_{EB}$ . Aby to sprawdzić przeprowadzono procedurę FC. Pierwszym etapem procesu FC było ogrzanie próbki od temperatury pokojowej (ang. *Room Temperature*, RT) do temperatury  $T_{FC} = 420$  K. Po osiągnięciu zadanej temperatury próbkę utrzymywano w prostopadłym zewnętrznym polu magnetycznym  $H_{FC}$  o wartości 3 kOe przez około 10 min. Następnie układ schładzano do temperatury 78 K w obecności  $H_{FC}$ . Proces FC powtarzano trzykrotnie dla przeciwnych kierunków  $H_{FC}$ , zachowując pozostałe parametry niezmienione. Na rysunku 6.15a przedstawiono wyniki pomiarów PMOKE w temperaturze  $T = 78$  K. Pokazują one, że po procesie FC, pętle histerezy przesunięte są względem  $H_{\perp} = 0$  zawsze w kierunku przeciwnym do  $H_{FC}$ , przy czym wartości tego przesunięcia są bardzo małe. Ta korelacja z kierunkiem  $H_{FC}$  pokazuje, że te przesunięcia jednoznacznie związane są z obecnością oddziaływania EB, które podąża za zmianą kierunku namagnesowania warstwy Co/Ni

podczas chłodzenia w polu. Z uzyskanych wcześniej wyników wiadomo, że Ni nie utlenia się więcej niż 2 nm, a tym samym grubość warstwy tego tlenku jest niewielka. Dla tak cienkich warstw spodziewamy się znacznie zredukowanej temperatury Néela [151], a tym samym obniżonej wartości  $K_{AF}$  [152]. Aby podnieść tę temperaturę oraz wartość  $K_{AF}$ , która pozwoliłaby wyindukować  $H_{EB}$  w RT, osadzono dodatkowe 10 nm warstwy NiO metodą ablacji laserowej, zwiększając całkowitą grubość warstwy AF. W takim układzie, po przeprowadzeniu procesu FC opisanego wcześniej, pole EB występuje również w RT i wynosi  $H_{EB} = 30$  Oe, a w niższych temperaturach ( $T = 180$  K) jest znacznie większe i osiąga wartości 150 - 170 Oe, a jego znak zmienia się w zależności od kierunku pola  $H_{FC}$ , w taki sam sposób jak w przypadku próbek bez dodatkowej warstwy NiO (Rys. 6.15b). Należy podkreślić, że pomiary wykonano w  $T = 180$  K, ponieważ dla niższych temperatur nie można było zarejestrować procesu przemagnesowania, gdyż najprawdopodobniej pole koercji było większe, niż pole magnetyczne dostępne w pomiarach temperaturowych PMOKE (patrz rozdział 4). Aby to sprawdzić, przygotowano układ warstwowy z grubszą warstwą Co ( $t_{Co} = 1.4$  nm), która po procesie PO pokryta została warstwą NiO. Taki układ wykazuje słabszą anizotropię, a tym samym mniejsze pole koercji i umożliwia rejestrację pętli histerezy w 78 K (Rys. 6.16). Uzyskane wyniki są zbieżne z tymi otrzymanymi

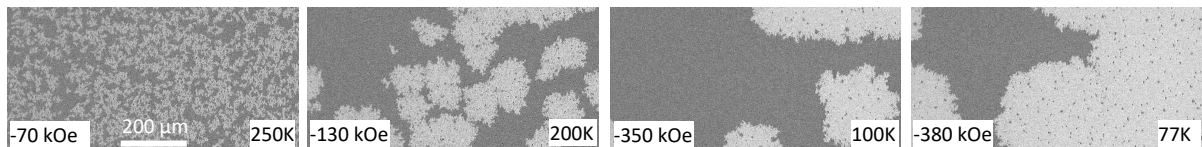


**Rys. 6.16:** Pętli histerezy PMOKE dla układu warstwowego bufor/Co 1.4 nm/Ni 2 nm po utlenianiu plazmowym dla czasu  $\tau_{Ox} = 220$  s oraz po osadzeniu dodatkowej 10 nm warstwy NiO (bufor = Ti 4 nm/Au 60 nm). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 78 K i RT po procesach chłodzenia w polu (FC) przy różnym kierunku prostopadłego pola magnetycznego ( $H_{FC}$ ). Podano wartości  $H_C$  i  $H_{EB}$  po każdym procesie FC.

dla warstw z cieńszym Co. Zaobserwowano jednakże mniejsze pole  $H_{EB}$ , co w przypadku grubszych warstw F można wytłumaczyć powierzchniowym charakterem oddziaływania EB. To również może być powodem braku  $H_{EB}$  w temperaturze pokojowej. Warto podkreślić, że w badanych układach warstwowych oddziaływanie EB zachodzi na interfejsie pomiędzy Co/Ni a utlenionym w procesie PO Ni, gdzie dodatkowa warstwa NiO zwiększa jedynie grubość już istniejącego antyferromagnetyka. To wskazuje, że tworzący się tlenek niklu jest stechiometryczną fazą NiO, która w postaci litej ma właściwości antyferromagnetyczne w RT. Obecność tej fazy została potwierdzona w badaniach XPS (Rozdział 6.2.5), dzięki czemu zmiany anizotropii można przypisać oddziaływaniu EB.

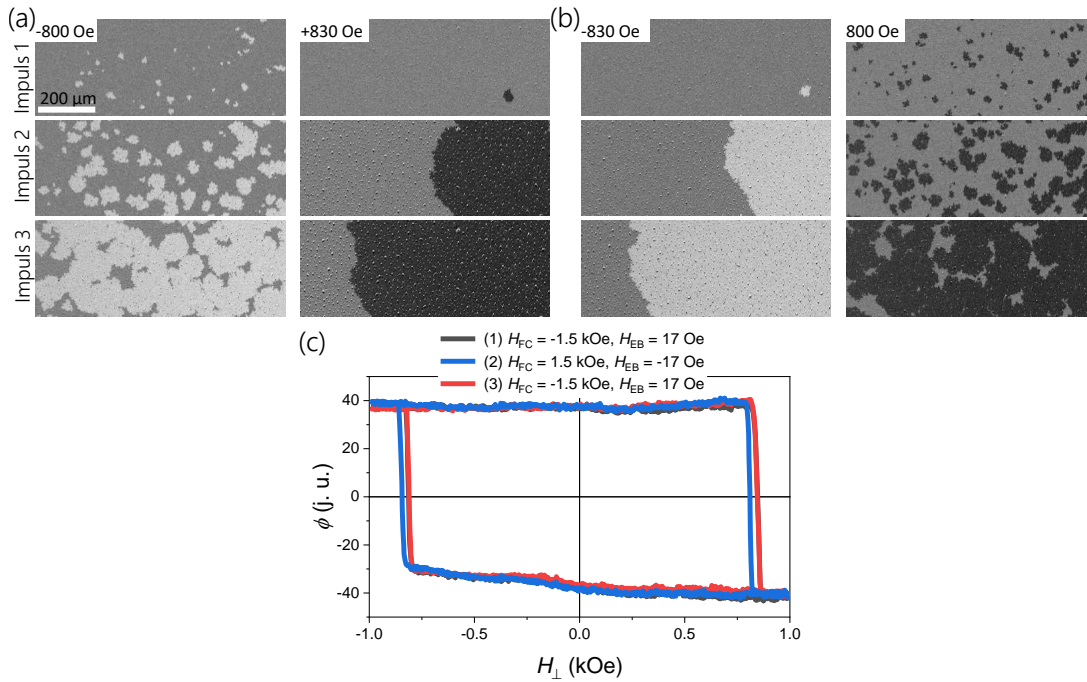
### Analiza ewolucji struktury domenowej

Pomiary temperaturowe wykonywane były również z wykorzystaniem mikroskopu MOKE i kriostatu. Badania realizowano w zakresie temperatur od 78 K do RT, gdyż jako czynnik chłodzący stosowano ciekły azot. Pomiary struktury domenowej w niskich temperaturach pokazały zmiany w procesie nukleacji domen oraz ich gęstość w funkcji temperatury. Dla układu warstwowego Co 1 nm/Ni 2 nm (Rys. 6.17), wraz z obniżeniem temperatury zaobserwowano zmniejszenie się gęstości centrów nukleacji, co spowodowało również wzrost rozmiaru domen. Należy jednak zauważyć, że rozmiar domen i liczba centrów nukleacji



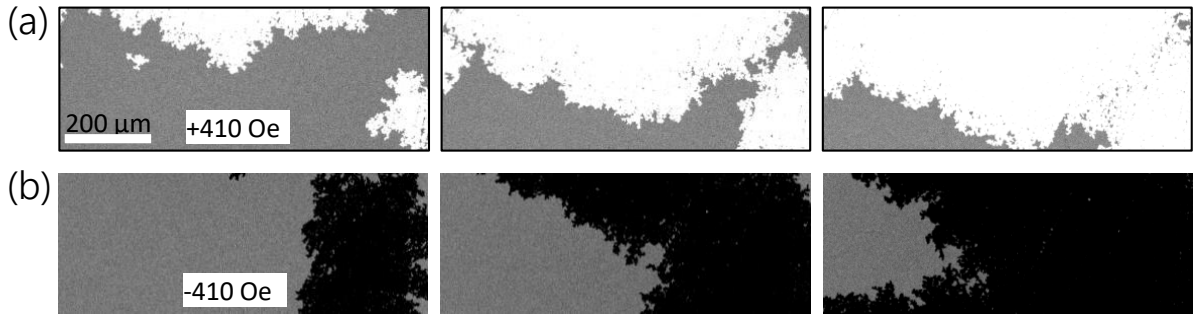
**Rys. 6.17:** Ewolucja struktury domenowej warstw Co 1 nm/Ni 2 nm w funkcji temperatury dla  $\tau_{Ox} = 220$  s. Na obrazach zaznaczono zewnętrzne pole magnetyczne oraz temperatury przy których rejestrowano obrazy.

może zmieniać się również w zależności od kierunku zmian pola w układach warstwowych z oddziaływaniem EB [153], co zaobserwowano zarówno dla układów z anizotropią w płaszczyźnie próbki [154] jak i z PMA [155]. Dlatego przeprowadzono pomiary struktury domenowej w  $T = 78$  K po procesie FC z przyłożonym prostopadle polem  $H_{FC}$  w dwóch kierunkach (Rys. 6.18a, b). Większa gęstość wynukleowanych domen pojawia się w przypadku, gdy proces przemagnesowania prowadzony jest zgodnie z kierunkiem przyszpilenia wymuszony polem magnetycznym podczas procesu FC. Efekt ten występuje zarówno dla



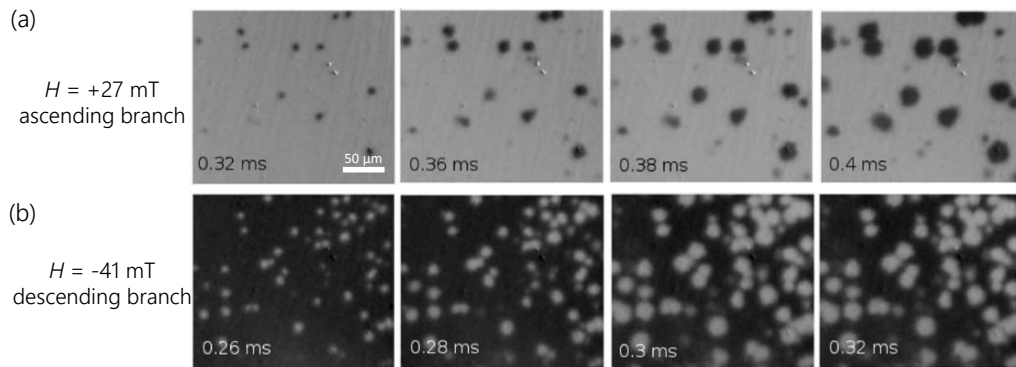
**Rys. 6.18:** Pomiary niskotemperaturowe układów warstwowych Co/Ni: (a), (b) ewolucja struktury domenowej warstw Co 1 nm/Ni 1 nm po utlenianiu w czasie  $\tau_{\text{Ox}} = 110$  s, w temperaturze  $T = 78\text{K}$  dla dwóch kierunków zewnętrznego pola magnetycznego, w zależności od kierunku pola  $H_{FC}$  (a)  $H_{FC} = -1.5$  kOe, b)  $H_{FC} = 1.5$  kOe), (c) pętle histerez dla pomiarów przeprowadzonych po procesach chłodzenia w polu (FC) przy różnym kierunku prostopadłego pola magnetycznego ( $H_{FC}$ ). Kolory pętli histerez odpowiadają obrazom struktury domenowej (ciemny szary – (a), niebieski – (b)).

procesu FC prowadzonego w polu  $+H_{FC}$  (6.18a) jak i  $-H_{FC}$  (6.18b)), po którym nastąpiło odwrócenie kierunku oddziaływania EB. Tutaj należy podkreślić, że dla dwuwarstw Co/Ni niepoddanych PO, tej asymetrycznej nukleacji domen nie zaobserwowano (Rys. 6.19), co oznacza, że ta asymetria jest związana z oddziaływaniem EB potwierdzając wcześniejsze przypuszczenia o formowaniu się, w wyniku utleniania plazmowego, antyferromagnetycznej warstwy NiO, która w niskich temperaturach jest w stanie przyszpilić warstwę Co/Ni. Z zarejestrowanych obrazów widać, że proces przemagnesowania jest inicjowany poprzez niewielką liczbę wynukleowanych domen (pokonana została bariera energetyczna nukleacji), a następnie odbywa się poprzez szybką propagację ścian domenowych. To oznacza, że proces przemagnesowania zdeterminowany jest barierą energetyczną związaną z ich propagacją. W przypadku układów z oddziaływaniem EB, pole  $H_{EB}$  przesunęło energię nukleacji i propagacji w kierunku zgodnym z kierunkiem przyszpilenia [155]. Takie przesunięcie nie tłumaczy jednak pojawienia się asymetrii w procesie nukleacji domen przy



**Rys. 6.19:** Ewolucja struktury domenowej dla układu warstwowego Co 1.4 nm/Ni 1 nm w  $T = 78$  K (przed procesem PO) dla dwóch kierunków pola magnetycznego (a) -410 Oe, (b) 410 Oe, po procesie FC.

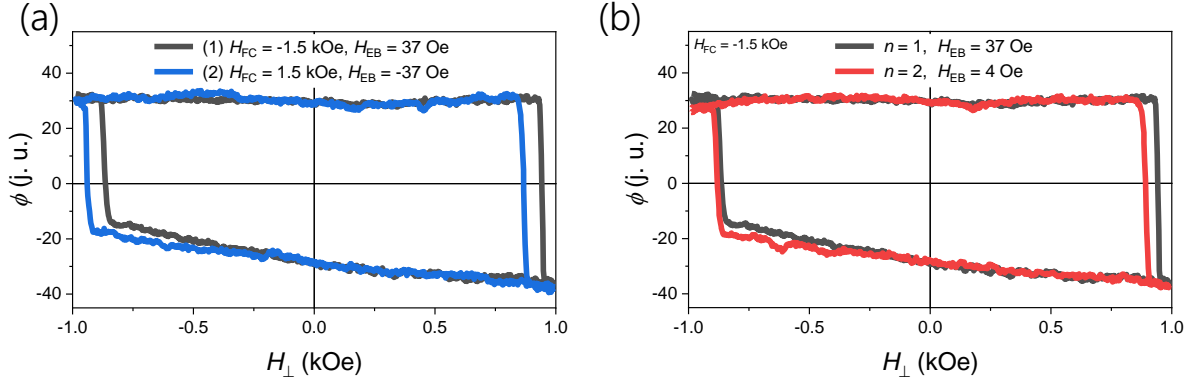
przemiataniu polem magnetycznym w dwóch kierunkach. Jak pokazano w pracy [155] (Rys. 6.20), ten efekt należy wiązać z lokalnymi niejednorodnościami pola  $H_{EB}$ . W tej pracy założono, że lokalnie  $H_{EB}$  może być obniżone w wyniku obecności defektów powodując, że nukleacja domen będzie zachodzić łatwiej w tych miejscach. W konsekwencji proces przemagnesowania prowadzony w kierunku przeciwnym do kierunku oddziaływania EB prowadzi do większej gęstości centrów nukleacji, co wynika z lokalnego obniżenia energii nukleacji. W przypadku układów Co/Ni sytuacja jest odwrotna, co może wskazywać, że  $H_{EB}$  jest lokalnie zwiększone. Taka sytuacja może mieć miejsce, gdy weźmiemy pod uwagę, że proces utleniania plazmowego skutkuje utlenianiem po granicy ziaren. W ten sposób niektóre z ziaren mogą być silniej utlenione, dając większe oddziaływanie EB. Dodatkowo niewielkie utlenienie Co może również lokalnie zwiększyć oddziaływanie EB, gdyż  $K_{AF}^{CoO}$  jest znacznie większe od  $K_{AF}^{NiO}$  [156].



**Rys. 6.20:** Ewolucja struktury domenowej w warstwie (Pt 2 nm/Co 0.4 nm)<sub>5</sub>/Pt 0.4 nm/IrMn 5 nm w czasie, dla dwóch kierunków dla dwóch kierunków przemagnesowania: (a) w kierunku dodatniego  $H$  oraz (b) w kierunku ujemnego  $H$  [155].



Warto również podkreślić, że w badanych warstwach występuje bardzo silny efekt treningu, w wyniku którego, obserwuje się znaczące zmniejszenie  $H_{EB}$ , już dla drugiego procesu przemagnesowania układu (Rys. 6.21).

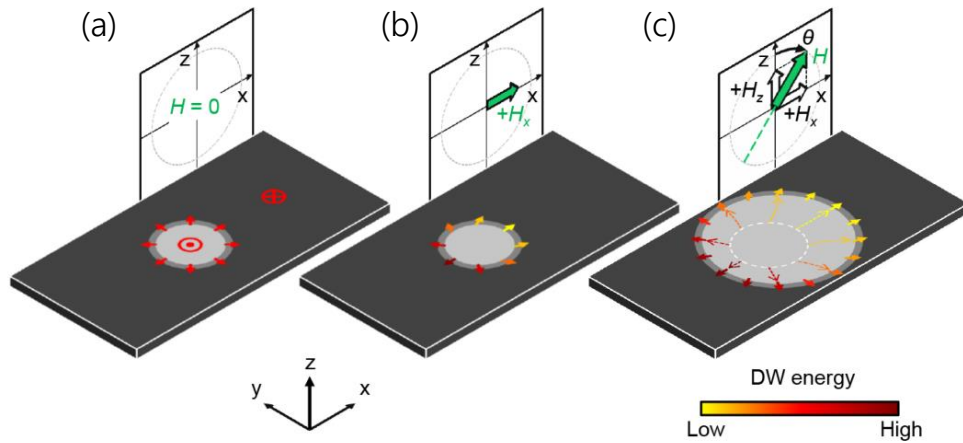


**Rys. 6.21:** Pętle histerezy dla układu Co 1.4 nm/Ni 1.5 nm po utlenianiu w czasie  $\tau_{Ox} = 160$  s, w temperaturze  $T = 78$  K (a) dla dwóch kierunków pola  $H_{FC}$ , (b) dla  $H_{FC} = -1.5$  kOe.  $n$  oznacza kolejne procesy przemagnesowania.

### 6.2.3 Badanie chiralności ścian domenowych

W ostatnim czasie coraz większe zainteresowanie zyskują układy typu HM/F/AFO, gdyż występuje w nich silne oddziaływanie DM (Rozdział 1.4.1). Przedstawione wcześniej w rozprawie badania dotyczyły, wpływu warstwy NiO, która tworzy się po procesie PO, na anizotropię magnetyczną oraz oddziaływania EB w warstwach Co/Ni. Ponieważ w ostatnim czasie wykazano, że taka warstwa może być odpowiedzialna za obecność oddziaływania DM przeprowadzono pomiary chiralności ścian domenowych warstw Co/Ni po utlenianiu plazmowym. Część pomiarów wykonano w zakresie niskich temperatur. Jedną z metod pozwalających na określenie chiralności w układach warstwowych jest technika związana z asymetrycznym ruchem ściany domenowej pod wpływem działania dwóch pól magnetycznych przyłożonych prostopadle do powierzchni warstwy ( $H_Z$ ) oraz w jej płaszczyźnie ( $H_X$ ). W przypadku ścian domenowych typu Néela, które stabilizuje oddziaływanie DM, dla  $H = 0$  lokalne momenty magnetyczne w ścianie domenowej rotują w płaszczyźnie prostopadłej do ściany domenowej. Na rysunku 6.22a) pokazano składowe namagnesowania w ścianie domenowej, która w przypadku tej chiralności jest skierowana na zewnątrz, gdy wektor namagnesowania wynukleowanej domeny ustawiony jest w górę. Przyłożenie pola  $H_Z$ , skierowanego zgodnie z kierunkiem namagnesowania wewnątrz



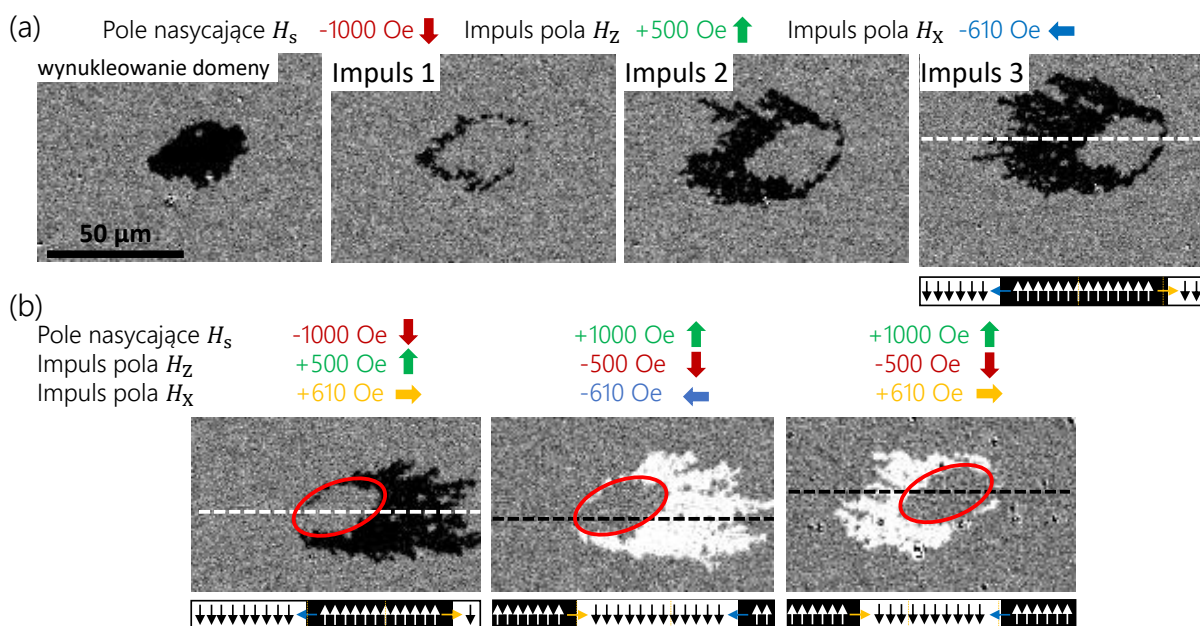


**Rys. 6.22:** Schematyczne przedstawienie ruchu pojedynczej domeny cylindrycznej w warstwie wykazującej PMA oraz oddziaływanie DM stabilizujące ścianę domenową typu Néela: (a) domena magnetyczna wynukleowana w polu  $H_z$  z zaznaczeniem ściany domenowej, (b) asymetria rozkładu energii w wyniku działania pola  $H_x$ , (c) wzrost domeny magnetycznej w obecności pola  $H_x$  oraz  $H_z$  [157].

domeny skutkuje zwiększeniem średnicy domeny, poprzez symetryczną propagację ściany domenowej. Jeżeli w takim procesie zostanie przyłożone pole w płaszczyźnie  $H_x$ , następuje obniżenie energii ściany domenowej w obszarze, gdzie lokalne momenty w ścianie skierowane są zgodnie z tym polem. To skutkuje złamaniem symetrii propagacji ściany (Rys. 6.22b) powodując, że część ściany domenowej o niższej energii propaguje z większą prędkością (Rys. 6.22c). Dzięki temu można wyznaczyć kierunki lokalnych momentów w ścianach domenowych i określić ich kierunek rotacji (chiralność).

Korzystając z tej metody przeprowadzono pomiary chiralności. Próbkę nasyciono w polu magnetycznym a następnie impulsem pola  $+H_z$  nukleowana była domena. W kolejnym kroku przykładano jednoczesny impuls (1 s) pola  $H_z$  oraz  $H_x$ . Na rysunku 6.23a przedstawiono taki ruch ścian domenowych dla układu Co 1.4 nm/Ni 1 nm po procesie PO  $\tau_{Ox} = 160$  s. Należy zauważyć, że w badanym układzie obecna jest silna asymetria prędkości propagacji ścian domenowych. Analizując tę asymetrię dla różnych kierunków  $H_z$  i  $H_x$ , widoczne jest, że we wszystkich przypadkach chiralność jest prawoskrętna (Rys. 6.23).

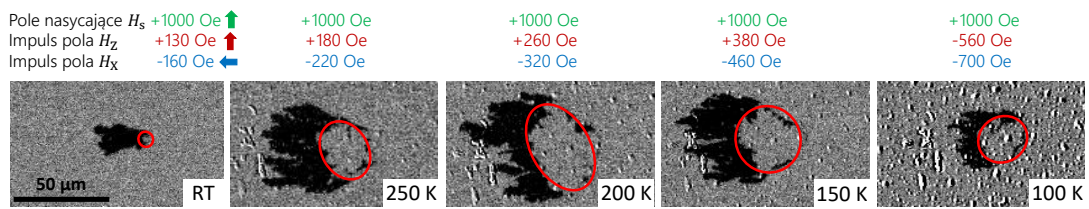
To oznacza, że w takich warstwach występuje oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya z ujemną efektywną stałą  $D$  oddziaływania DM [158]. Taką samą chiralność uzyskano, dla warstw Au/Co/NiO, gdzie główną rolę w indukowaniu oddziaływania DM przypisano interfejsowi Co/NiO. W ostatnim czasie pokazano, że kluczową rolę w indukowaniu tego oddziaływania odgrywa antyferromagnetyczna stechiometryczna faza NiO [159], która jak



**Rys. 6.23:** Pomiary chiralności struktury domenowej dla różnych kombinacji pola magnetycznego w płaszczyźnie  $H_X$  oraz pola prostopadłego  $H_Z$  dla układu Co 1.4 nm/Ni 1 nm w temperaturze pokojowej, dla  $\tau_{Ox} = 160$  s. (a) wynukleowanie pojedynczej domeny magnetycznej (obraz referencyjny dla impulsów pól  $H_X$  i  $H_Z$ ) oraz obrazy różnicowe dla kolejnych impulsów pola  $H_Z$ , (b) propagacja ściany domenowej po trzecim impulsie pola  $H_Z$  dla pozostałych konfiguracji pola magnetycznego. Dla (b) na obrazach zaznaczono (kolorem czerwonym) wynuklewną domenę magnetyczną dla każdej konfiguracji pól magnetycznych. Kierunki i wartości poszczególnych pól zaznaczone na rysunku. Poniżej pokazane są schematycznie zmiany orientacji namagnesowania wzdłuż białej/czarnej linii przerywanej. Orientacja namagnesowania w ścianie domenowej oznaczona jest niebieską i pomarańczową strzałką. Układ wykazuje chiralność prawoskrętną.

pokazują wyniki XPS tworzy się podczas procesu PO. Warto zwrócić uwagę, że w pracach [159, 160], warstwy wytwarzane były metodą ablacji laserowej.

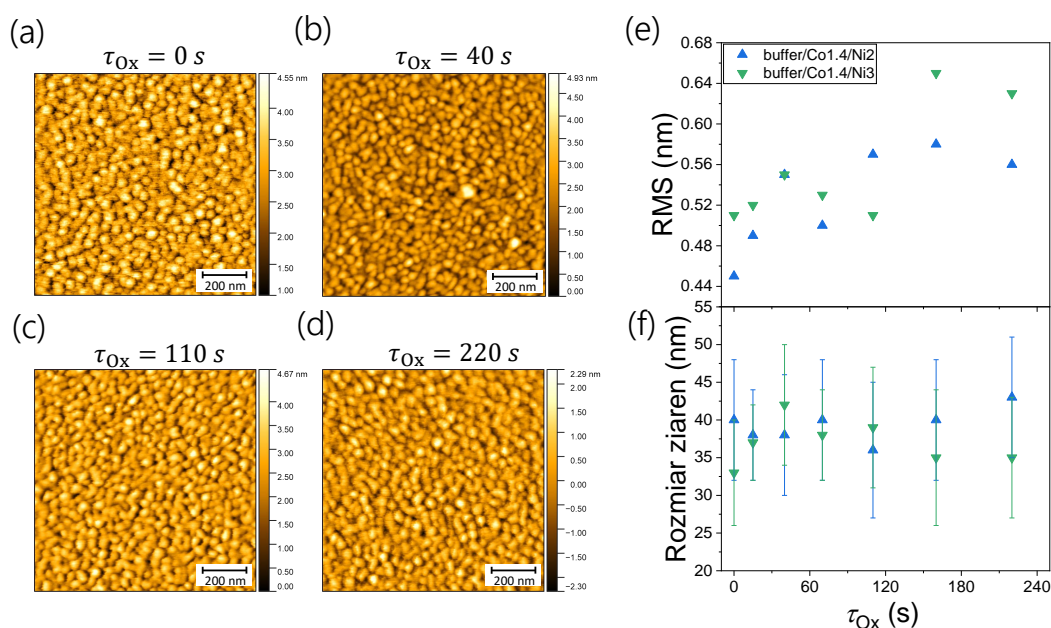
Dla układu warstwowego Co 1 nm/Ni 1.5 nm, dodatkowo przeprowadzono pomiary chiralności struktury domenowej w funkcji temperatury, w zakresie od 100 K do RT (Rys. 6.24). Nie zauważono wpływu na chiralność badanych układów, co powiązano z obecnością właściwości antyferromagnetycznych NiO w tym zakresie temperatur. Dogłębniejsza analiza tego oddziaływania, w szczególności określenie jego siły, wymaga rozszerzonych badań np. z wykorzystaniem techniki BLS (ang. *Brillouin Light Scattering*).



**Rys. 6.24:** Obrazy różnicowe PMOKE pojedynczej domeny magnetycznej dla różnych kombinacji pola magnetycznego w płaszczyźnie  $H_Z$  oraz pola prostopadłego  $H_X$  dla układu Co 1 nm/Ni 1.5 nm w zakresie temperatur od RT do 100K, dla  $\tau_{Ox} = 110$  s po trzecim impulsie pola  $H_X$ . Kolorem czerwonym zaznaczono pojedyncze domeny wynukleowane w polu  $H_Z$ . Kierunki i wartości poszczególnych pól zaznaczone na rysunku.

#### 6.2.4 Określenie zmian topografii warstw wywołanych utlenianiem plazmowym

W celu sprawdzenia jak proces PO wpływa na topografię powierzchni dwuwarstwy Co/Ni, wykonano pomiary AFM dla dwóch różnych próbek: Co 1.4 nm/Ni 2 nm oraz Co 1.4 nm/Ni 3 nm. Badania te są istotne, gdyż w wielu zastosowaniach wymaga się, aby powierzchnia warstwy była gładka nawet po zakończeniu procesu jej modyfikacji. Topografię powierzchni w stanie po naniesieniu oraz po utlenieniu z różnym  $\tau_{Ox}$  dla układu Co 1.4 nm/Ni 2 nm pokazano na rysunku 6.25a-d. W stanie po naniesieniu chropowatość powierzchni wyrażona jako średnia kwadratowa odchyłeń wysokości profilu (RMS) dla układów Co 1.4 nm/Ni 2 nm i Co 1.4 nm/Ni 3 nm wynosi odpowiednio 0.5 i 0.45 nm. W obu warstwach wielkość ziaren mieści się w zakresie 30 - 50 nm. Wyniki te są w dobrej zgodności z danymi uzyskanymi dla układu warstwowego Co/Au/Co/Au osadzonego na buforze Ti 4 nm/Au 60 nm, gdzie chropowatość RMS wynosiła 0.65 nm, przy rozmiarze krystalitów rzędu 40 nm [50]. Stosując osadzanie metodą rozpylania magnetronowego, często obserwuje się wzrost kolumnowy, w którym wielkość ziaren rośnie wraz ze wzrostem grubości [161] warstwy buforowej. W przypadku grubych warstw buforowych (w porównaniu do grubości pozostałych warstw), warstwa ta będzie miała dominujący wpływ na wielkość ziaren i chropowatość warstw Co/Ni. Biorąc pod uwagę, że tego typu bufor osadzony metodą napyłania magnetronowego jest polikrystaliczny z silną teksturą (111) [50], można założyć, że warstwa Co/Ni jest również polikrystaliczna z dobrze widocznymi ziarnami. Porównując obrazy AFM dla wszystkich próbek przed i po procesie PO nie zaobserwowano istotnych zmian w topografii powierzchni. Pomiary przeprowadzone dla wszystkich czasów utleniania pozwoliły na wyznaczenie RMS chropowatości i rozmiar ziaren, w funkcji  $\tau_{Ox}$



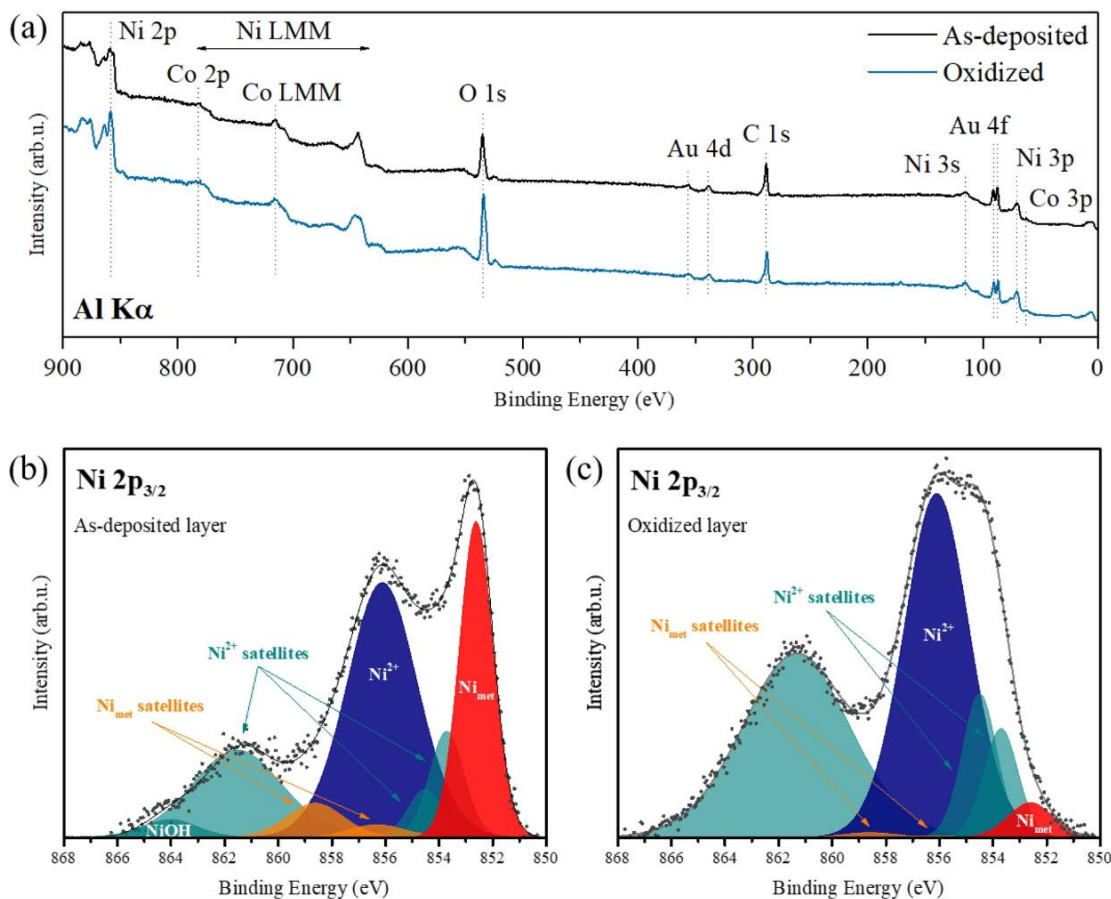
**Rys. 6.25:** Wyniki AFM uzyskane dla układów bufor/Co 1.4 nm/Ni 2 nm oraz bufor/Co 1.4 nm/Ni 3 nm: (a), (b), (c), (d) topografia powierzchni układu bufor/Co 1.4 nm/Ni 2 nm dla różnych czasów utleniania, odpowiednio  $\tau_{Ox} = 0$  (stan po naniesieniu), 40, 110 i 220 s; (e) chropowatość warstw i (f) rozkład wielkości ziaren w funkcji  $\tau_{Ox}$ .

(Rys. 6.25e, f). Zależności te wskazują na jedynie niewielki wzrost chropowatości, przy zachowaniu niezmięnionej wielkości ziaren. Można zatem stwierdzić, że proces PO nie wpływa na topografię powierzchni, która pozostaje bardzo gładka.

### 6.2.5 Analiza zmian właściwości chemicznych

Analiza pomiarów magnetycznych wskazywała na możliwość tworzenia się antyferromagnetycznej warstwy NiO. Aby to potwierdzić przeprowadzono badania składu chemicznego po procesie utleniania plazmowego wykorzystując metodę XPS. Technika ta pozwala określić stan chemiczny tlenków, w szczególności na jakim stopniu utlenienia jest warstwa Ni po procesie PO [162]. Widma uzyskane dla próbki w stanie po naniesieniu i procesie PO przedstawiono na rysunku 6.26a. Na obu widmach widoczna jest obecność Au, Co i Ni, a także śladowe ilości C i O (typowe zanieczyszczenia obserwowane w próbkach poddanych działaniu powietrza). Warto zauważyć, że intensywność sygnału tlenu jest znacznie wyższa dla próbki utlenionej. Sygnał Co jest niski, ponieważ pierwiastek ten znajduje się pod warstwą Ni/NiO, a energia kinetyczna fotoelektronów Co 2p jest stosunkowo niska (około 820 eV). W efekcie emisja tych fotoelektronów, bez straty energii, silnie maleje





**Rys. 6.26:** Widma XPS (a) i szczegółowe  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  (b), (c) zarejestrowane dla naniesionej warstwy Ti 4 nm/Au 60 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm oraz warstwy poddanej utlenianiu plazmowemu  $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s.

wraz ze wzrostem odległości od powierzchni warstwy. Ponadto, sygnał Co 2p nakłada się na piki pochodzące od elektronów Augera dla Ni (przejście LMM). Inaczej jest dla Au, które znajduje się poniżej warstw Ni/NiO i Co, wysoka energia kinetyczna fotoelektronów Au 4f pozwalała na ich ucieczkę z próbki i detekcję stosunkowo intensywnego sygnału. Sygnał ten (pik Au  $4f_{7/2}$ ) posłużył do kalibracji energii wiązania (BE). Z badań AFM wiadomo, że warstwa wierzchnia próbki ma ziarnistą strukturę. Założono więc, że również warstwa buforowa Au ma strukturę polikrystaliczną z nanometrycznymi ziarnami [50], i charakteryzuje się typową dla nanocząstek Au  $4f_{7/2}$  wartością BE = 84.3 eV [163, 164]. W rzeczywistości tylko przy takim założeniu skalibrowane widma wykazywały właściwe wartości BE dla takich pików jak O 1s czy C 1s.

Różnice w stanie chemicznym Ni w warstwie po naniesieniu i po procesie PO określono

na podstawie analizy sygnałów XPS Ni  $2p_{3/2}$ . Wyniki przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6.26b, c. Obie linie wykazują złożone kształty, wskazujące na obecność utlenionego Ni. Widmo otrzymane dla warstwy po naniesieniu (Rys. 6.26b) można było dobrze dopasować wykorzystując osiem składowych widma odpowiadających metalicznemu Ni (składowa dominująca skupiona przy 852.6 eV oraz charakterystyczne piki satelitarne przy 856.3 i 858.6 eV), Ni w stopniu utlenienia  $Ni^{2+}$  (piki położone przy 853.7, 854.5, 856.1, 861.3 eV) oraz chemisorbowanym grupom OH (864.0 eV). Wierzchnia warstwa próbki w stanie po naniesieniu nie była chroniona przez warstwę przykrywającą, dlatego ekspozycja na działanie powietrza prowadzi do utworzenia powierzchniowej warstwy NiO oraz obecności grup OH [165, 166, 167]. Pozycje składowych oraz wartości szerokości połówkowej (ang. *Full Width at Half Maximum*, FWHM) zestawione w tabeli 6.1, zostały zaczerpnięte z [168, 169]. Większość pików została ustalona dokładnie w pozycjach literaturowych i z podaną wartością FWHM (z wyjątkiem pików położonych przy BE równym: 852.6, 856.1, 861.3 i 864.0 eV, których szerokość była dopasowywana). Ponadto, na podstawie pracy [168], ustalono stałą relację stosunku intensywności pomiędzy składowymi, których BE wynosi: 852.6, 856.3 i 858.6 eV. Zastosowanie tej procedury pozwoliło na uzyskanie niewielkiej wartości rezydualnego odchylenia standardowego (STD) na poziomie 1.5, która oczekiwana jest na podstawie liniowego dopasowania tła, dlatego nie rozważano obecności Ni w stanie  $Ni^{3+}$ . Proporcja pomiędzy intensywnością pików  $Ni_{met}$  a  $Ni^{2+}$  wynosiła ok. 36%:64%. Wynik ten potwierdza obecność cienkiej warstwy NiO [171, 172] na powierzchni metalicznego Ni.

Dla warstw Co/Ni poddanych procesowi PO zaobserwowano znaczące zmiany w widmie XPS. Zmienił się kształt linii Ni  $2p_{3/2}$  (Rys. 6.26). Widmo nadal można było dopasować przy użyciu tych samych składników, co w przypadku warstwy po naniesieniu (z wyjątkiem piku związanego z grupami OH), jednak proporcje pomiędzy  $Ni_{met}$  a  $Ni^{2+}$  były drastycznie różne (6.6%:93.4%). To wskazuje, że praktycznie cała warstwa Ni uległa utlenianiu tworząc fazę NiO. Jest to zgodne z wynikami PMOKE, z których wynika (Rozdział 6.2.2), że proces PO z  $\tau_{Ox} = 220$  s prowadzi do utlenienia 2 nm Ni, a antyferromagnetyczna faza NiO daje wkład do oddziaływania EB faworyzując PMA. Biorąc pod uwagę ten wniosek oraz uzyskanie wysokiej jakości dopasowania (niska wartość STD) można sądzić, że w badanych warstwach nie występuje Ni w stopniu utlenienia  $Ni^{3+}$  (choć nie można tego w pełni wykluczyć, gdyż charakterystyczne piki  $Ni^{3+}$  pokrywają się z pikami  $Ni_{met}$  i  $Ni^{2+}$  [173, 174]).

Z pomiarów XPS wiadomo, że PO redukuje grubość metalicznego Ni i prowadzi do tworzenia się warstwy NiO. Natomiast pomiary magnetoptyczne wykazały, że w przypadku

Tab. 6.1: Wartości energii wiązania (BE) oraz szerokość połówkowa (FWHM) różnych składowych  $\text{Ni}_{\text{met}}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  użytych do dopasowania widm  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  otrzymanych dla warstwy w stanie po naniesieniu Ti 4 nm/Au 60 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm oraz warstwy poddanej utlenianiu plazmowemu.

	próbka w stanie po naniesieniu		próbka po utlenianiu	
	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM
Pik główny $\text{Ni}_{\text{met}}$	852.6	1.47	852.6	1.99
pik satelitarny $\text{Ni}^{2+}$ [169]	853.7	1.50	853.7	1.50
pik satelitarny $\text{Ni}^{2+}$ [162]	854.5	1.50	854.5	1.50
pik satelitarny $\text{Ni}^{2+}$ [169]	-	-	855.4	1.50
Pik główny $\text{Ni}^{2+}$	856.1	3.22	856.1	2.88
pik satelitarny <i>shake-up</i> $\text{Ni}_{\text{met}}$ [169]	856.3	2.50	856.3	2.50
pik satelitarny <i>shake-up</i> $\text{Ni}_{\text{met}}$ [169]	858.6	2.50	858.6	2.50
pik satelitarny $\text{Ni}^{2+}$ [170]	861.3	3.24	861.3	4.74
pik NiOH [175]	864.0	2.37	-	-

warstw Co/Ni z  $t_{\text{Ni}} = 1$  nm, utlenieniu ulega również Co, dlatego zależność  $H_{\text{K}}^{\text{Co/Ni}}(\tau_{\text{Ox}})$  (Rys. 6.14a) jest związana głównie z redukcją grubości warstwy Ni i Co. W przypadku grubszych warstw Ni, wkład do PMA rośnie wraz z czasem utleniania, nawet w zakresie, w którym grubość nieutlenionego Ni pozostaje niezmienną (Rys. 6.10b, c). Można zatem sądzić, że głównym źródłem PMA jest w tym przypadku obecność stechiometrycznej warstwy NiO, która jak pokazały pomiary XPS, tworzy się po dłuższych czasach utleniania. Jako, że do wytworzenia takiej warstwy niezbędna jest odpowiednia ilość tlenu, jej formowanie jest bezpośrednio skorelowane z czasem utleniania. Ten scenariusz mógłby tłumaczyć zależność  $H_{\text{K}}^{\text{Co/Ni}}(\tau_{\text{Ox}})$ , która ma tendencję do nasycenia dla  $t_{\text{Ni}} = 2$  i 3 nm po dłuższym utlenianiu (Rys. 6.11b, c). Tym samym, można rozważać źródła PMA dla zakresu  $t_{\text{Ni}}$ , w którym część warstwy Ni pozostaje nieutleniona i jest w kontakcie z antyferromagnetycznym NiO. Pierwszym z nich może być ortogonalne sprzężenie pomiędzy w pełni skompensowanymi spinami AF i F [46]. Teoria przewiduje, że ten rodzaj sprzężenia może być źródłem jednoosiowej anizotropii magnetycznej, co zostało potwierdzone eksperymentalnie zarówno dla warstw ferromagnetycznych z anizotropią prostopadłą jak i w płaszczyźnie warstwy [146, 150]. W tych przypadkach spiny w warstwie AF zorientowane były w płaszczyźnie układu. Pokazano również, że prostopadle zorientowane nieprzyszpilone momenty magnetyczne warstwy AF zlokalizowane na interfejsie AF/F również indukują PMA [145]. Nie można więc wykluczyć, że oba efekty występują jednocześnie, gdyż ortogonalne sprzę-

żenie pomiędzy AFO i F z PMA, było obserwowane [146, 176], wykazując jednocześnie niewielką ilość nieprzyszpilonych prostopadłych momentów AF [176]. To sugeruje, że przyszpilone momenty magnetyczne w warstwie AF nie są konieczne do wyidukowania PMA, co mogło mieć miejsce w przypadku warstw Co/Ni wykazujących po utlenieniu  $H_{EB} = 0$ . Formowanie się warstwy NiO może wprowadzać naprężenia, które mogą być dodatkowym źródłem anizotropii magnetycznej. Z uwagi na silniejszy wzrost anizotropii zaobserwowany dla cieńszej warstwy Co/Ni, przyjęto, że PMA indukowane jest raczej przez efekty powierzchniowe, aniżeli przez wkład objętościowy związany z anizotropią magnetokrystaliczną.

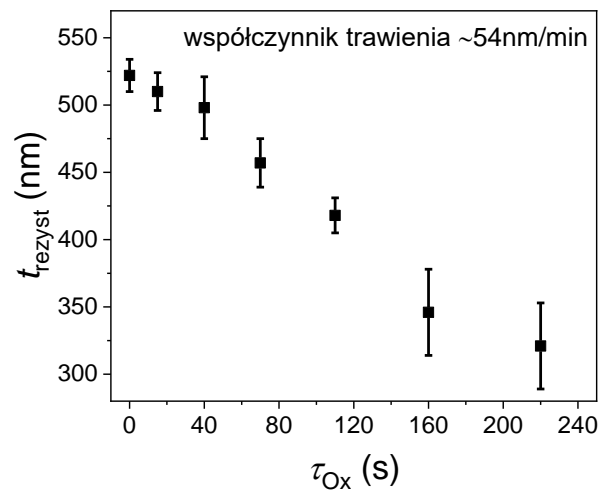
### 6.3 Lokalne utlenianie warstw

Lokalną modyfikację właściwości magnetycznych przeprowadzono dla warstwy Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 3 nm z  $\tau_{Ox} = 110$  s, w celu wykazania, że ta metoda może być wykorzystana do strukturyzacji magnetycznej pozwalającej tworzyć heterostrukтуры 2D, w których właściwości magnetyczne w obszarach modyfikowanych przez PO (kwadraty) są inne, niż w obszarach chronionych przed utlenianiem (matryca).

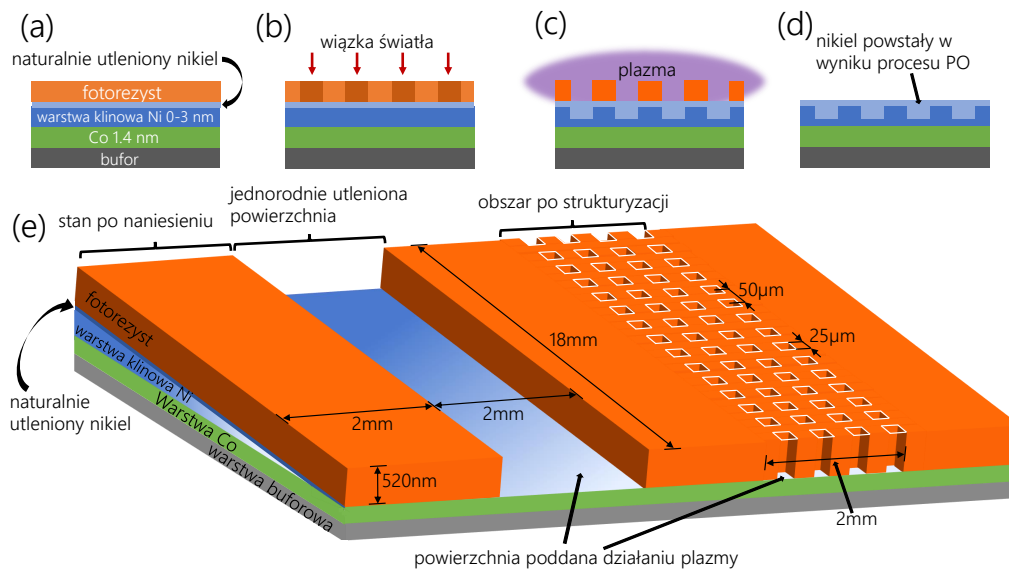
Do tego typu modyfikacji wykorzystano maskę wykonaną z fotorezystu. W tym celu konieczne było dobranie odpowiedniego rodzaju rezystu, który byłby odporny na utlenianie plazmowe. Karta katalogowa wykorzystywanego rezystu (AP-3510) wskazywała, że jest on odporny na trawienie plazmowe, a szybkość trawienia dla czystego tlenu wynosi 165 nm/min [177]. W prowadzonych eksperymentach używano mieszaniny azotu i tlenu (z zawartością tlenu: 36%), dlatego spodziewano się, że ta szybkość będzie około 3 razy mniejsza. Aby to zweryfikować przygotowano rezyst, który poddany był procesowi PO w szerokim zakresie  $\tau_{Ox}$ . Po każdym etapie procesu PO mierzona była jego grubość z wykorzystaniem profilometru kontaktowego. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rysunku 6.27. Wyznaczono z nich szybkość trawienia, która wynosi 54 nm/min, co zapewnia dostatecznie szerokie okno czasowe dla procesu lokalnego utleniania przez maskę wykonaną z fotorezystu. Aby mieć pewność, że rezyst całkowicie zabezpiecza wybrane obszary próbki Co/Ni przed utlenianiem, nałożono warstwę fotorezystu o grubości 520 nm.

Na dwuwarstwach Co/Ni pokrytych rezystem przeprowadzono proces fotolitografii, aby wytworzyć dwa odrębne obszary (Rys. 6.28). Pierwszy z nich składał się z periodycznych sieci kwadratów o boku  $a = 25 \mu\text{m}$ , przy czym środki sąsiednich kwadratów oddzielone





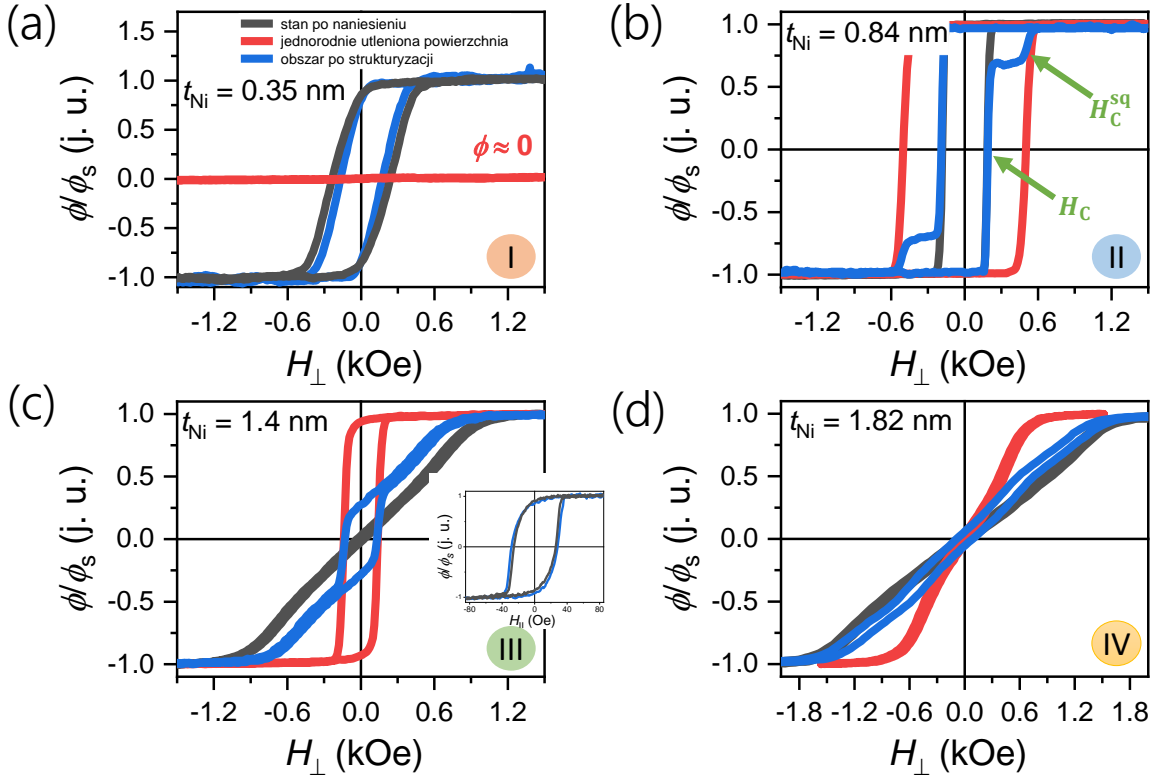
**Rys. 6.27:** Redukcja grubości warstwy rezystu wraz ze słupkami błędów w funkcji czasu utleniania ( $\tau_{Ox}$ ). Szybkość trawienia oszacowano na 54 nm/min.



**Rys. 6.28:** Schemat procesu strukturyzacji magnetycznej układu warstwowego z Co/Ni (a) obejmującego fotolitografię (b) oraz proces PO (c). Stan końcowy próbki pokazano na panelu (d). Na panelu (e) przedstawiono projekt maski z uwzględnieniem istotnych informacji.

były od siebie o 50  $\mu\text{m}$ . Drugi obszar obejmował powierzchnię z całkowicie usuniętym rezystem, stanowiąc referencyjny obszar pokazujący zmiany właściwości magnetycznych dla jednorodnego utleniania plazmowego (to pozwoliło porównać wyniki uzyskane w rozdziale 6.2.2 i sprawdzić powtarzalność procesu PO). Oba obszary obejmują 18 mm próbki (warstwa klinowa rozpoczyna się od 2 mm próbki) i mają szerokość 2 mm. Te wymiary

umożliwiają pomiary pętli histerezy przy użyciu magnetometru PMOKE, tak aby plamka światła z lasera była zlokalizowana w określonym obszarze. Pętle histerezy PMOKE były mierzone wzdłuż gradientu  $t_{\text{Ni}}$  próbki klinowej dla trzech obszarów (obszar jednorodnie utleniony, obszar z lokalnym utlenieniem, obszar chroniony przez rezyst) (Rys. 6.29). Wszystkie pomiary wykonywane były po usunięciu warstwy rezystu.



**Rys. 6.29:** Znormalizowane ( $\phi/\phi_s$ ) pętle histerezy PMOKE dla układu bufor/Co 1.4 nm/Ni- $t_{\text{Ni}}$  klin 0 - 3 nm (a)  $t_{\text{Ni}} = 0.35$  nm, (b)  $t_{\text{Ni}} = 0.84$  nm, (c)  $t_{\text{Ni}} = 1.4$  nm, (d)  $t_{\text{Ni}} = 1.82$  nm. Kolory histerezy oznaczają stany próbki: czarny (matryca) - próbka w stanie po naniesieniu; czerwony (obszar jednolicie utleniony) - próbka po utlenieniu plazmowym z  $\tau_{\text{Ox}} = 110$  s; niebieski (obszar strukturyzowany) - matryca chroniona przez fotorezyst zachowująca swój stan pierwotny, kwadraty poddane utlenianiu. Na rysunku (b) zaznaczono pole koercji  $H_C$  oraz pole koercji pochodzące od kwadratów  $H_C^{\text{sq}}$ . Wstawka w (c) przedstawia pętlę histerezy LMOKE dla  $t_{\text{Ni}} = 1.4$  nm dla obszarów chronionych. Liczby w kółkach odpowiadają konkretnym zakresom  $t_{\text{Ni}}$  na rys. 6.30.

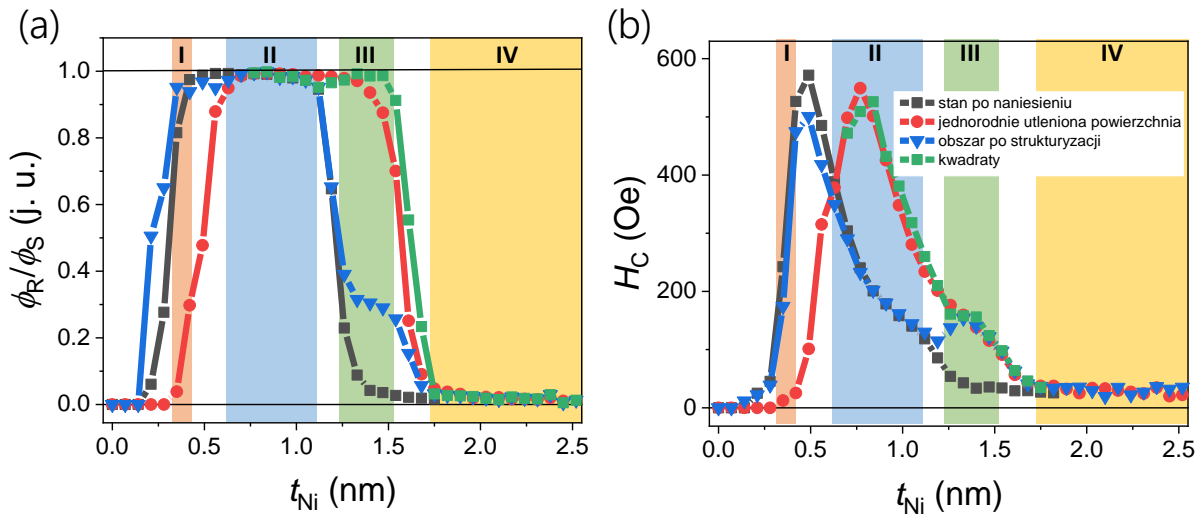
Porównując wyniki dla tych obszarów można zauważyć (Rys. 6.29), że pętla histerezy dla obszaru po strukturyzacji jest w przybliżeniu superpozycją pętli dla matrycy (obszar chroniony) i obszaru jednolicie utlenionego, przy czym wkład od obszarów lokalnie modyfikowanych jest trzykrotnie mniejszy niż chronionych przez rezyst. Proporcja ta wynika

ze wzoru maski, gdyż powierzchnia matrycy jest trzykrotnie większa od sumarycznej powierzchni kwadratów. Oznacza to, że obszary położone pod rezystem są dobrze chronione przed utlenianiem i tylko niezabezpieczona część próbki zmienia właściwości w taki sam sposób, jak w przypadku jednolitego obszaru utleniania. To pozwala na niezależną kontrolę właściwości magnetycznych kwadratów (właściwości zależą odpowiednio od  $\tau_{Ox}$  i  $t_{Ni}$ ) i matrycy (właściwości są zdeterminowane stanem przed utlenieniem i wynikają z doboru grubości  $t_{Ni}$ ). Warto zauważyć, że właściwości kwadratów i matrycy mogą być również kontrolowane grubością warstwy Co, co zostało pokazane w rozdziale 6.2.2 na rysunku 6.7, stwarzając możliwość szerszej kontroli właściwości magnetycznych matrycy i kwadratów.

Ze zmierzonych pętli histerezy PMOKE wyznaczono podstawowe parametry magnetyczne, tj.  $\phi_R, \phi_S, H_C$  dla warstwy bufor/Co 1.4 nm/Ni- $t_{Ni}$  (klin 0-3 nm) w trzech omawianych różnych obszarach (Rys. 6.30).

Dla dwuwarstwy Co/Ni chronionej przez rezyst, widać trzy wyraźne zakresy  $t_{Ni}$  z różnymi właściwościami magnetycznymi, które są w dobrej zgodności z danymi przedstawionymi w rozdziale 6.2.2. Dla małych grubości ( $t_{Ni} < 0.25$  nm) dwuwarstwa Co/Ni nie wykazuje właściwości ferromagnetycznych. Wraz ze wzrostem grubości Ni pojawia się PMA aż do  $t_{Ni} = 1.2$  nm. Powyżej tej grubości obserwuje się obszar reorientacji spinowej z PMA do EPA. Dla większych  $t_{Ni}$ , namagnesowanie leży w płaszczyźnie próbki. To pokazuje dobrą powtarzalność procesu nanoszenia oraz to, że zastosowana technologia nanoszenia rezystu oraz strukturyzacji z wykorzystaniem PO nie wpływa na właściwości tych obszarów układu warstwowego, które są chronione przez rezyst. Wymienione powyżej zakresy  $t_{Ni}$  są również obecne dla jednorodnie utlenionego obszaru z  $\tau_{Ox} = 110$  s. Występują one jednak przy większych grubościach warstw Ni, co jest zgodne z wynikami przedstawionymi w rozdziale 6.2.2.

Obserwowanym zmianom anizotropii towarzyszy również przesunięcie maksymalnej wartości  $H_C$  z  $t_{Ni} = 0.5$  do  $0.77$  nm (Rys. 6.30b). Zmiany te nie są widoczne dla obszaru po strukturyzacji. Widać to wyraźnie na rysunku 6.29b, gdzie matryca i kwadraty wykazują PMA. W tym przypadku wartość  $H_C$  (wartość pola magnetycznego, przy którym sygnał PMOKE równa się 0) obszaru strukturyzowanego odpowiada wartości dla matrycy ( $H_C = H_C^{matrix}$ ). Jednak powyżej  $t_{Ni} = 1.2$  nm następuje reorientacja spinów, a sygnał PMOKE związany z przemagnesowaniem matrycy silnie maleje dla słabych pól magnetycznych (Rys. 6.31). Zatem dla  $t_{Ni} > 1.2$  nm zmiany  $H_C$  dla obszaru po strukturyzacji

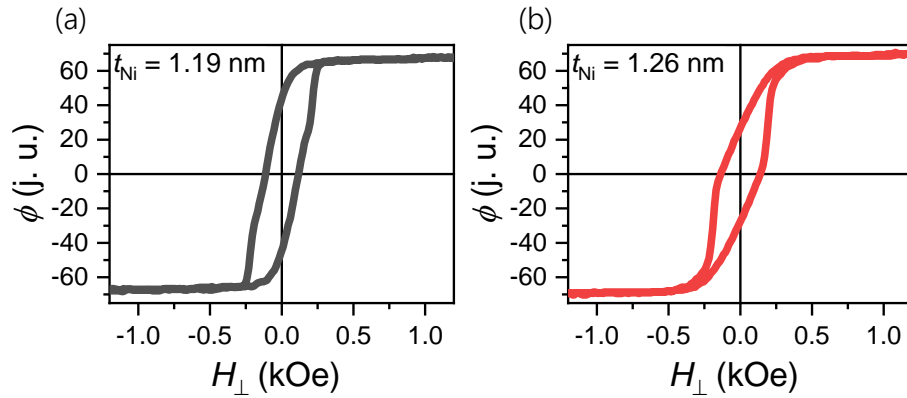


**Rys. 6.30:** Zmiany właściwości magnetycznych wyznaczone z pętli histerezy PMOKE zarejestrowane dla trzech różnych obszarów: próbki przed PO, po jednorodnym PO, po lokalnym PO: (a) stosunek remanencji do nasycenia ( $\phi_R/\phi_S$ ) sygnału PMOKE w funkcji grubości Ni ( $t_{Ni}$ ). Numery poszczególnych obszarów  $t_{Ni}$  odpowiadają różnym stanom magnetycznym matrycy i kwadratów, odpowiednio: 1) PMA i stan nieferromagnetyczny; 2) PMA i PMA, oba z różnym polem koercji; 3) EPA i PMA; 4) EPA i EPA z różnymi polami nasycenia; (b) pole koercji ( $H_C$ ) w funkcji grubości podwarstwy Ni ( $t_{Ni}$ ).

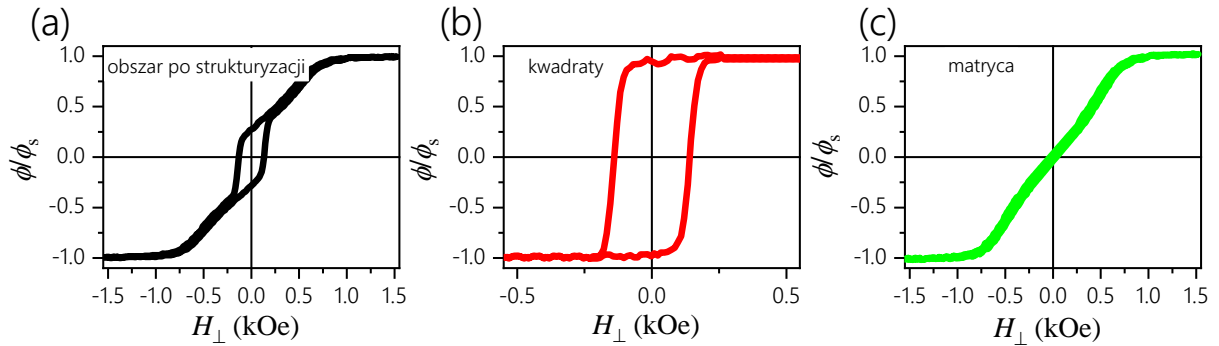
odzwierciedlają zmiany pól koercji kwadratów.

Aby sprawdzić tę interpretację, z pętli histerezy zmierzonych w obszarach po strukturyzacji wyznaczono pole koercji kwadratów  $H_C^{sq}$  oraz  $\phi_R/\phi_S$  tylko dla kwadratów znajdujących się w matrycy. Dla obszaru w zakresie  $t_{Ni}$  (obszar II na Rys. 6.30), w którym matryca i kwadraty wykazują PMA (patrz Rys. 6.29b) oba parametry można wyznaczyć bezpośrednio z pętli histerezy. Dla większych  $t_{Ni}$  (obszar III i IV na Rys. 6.30) matryca charakteryzuje się anizotropią w płaszczyźnie warstwy, dlatego sygnał PMOKE odpowiadający przemagnesowaniu matrycy można odjąć od pętli histerezy obszaru strukturyzowanego, uzyskując pętli histerezy charakterystyczne dla kwadratów (Rys. 6.32). W ten sposób wyznaczono wartości  $H_C^{sq}$  oraz  $\phi_R/\phi_S$  odpowiadające kwadratowi dla obszarów II oraz III (zielone punkty na Rys. 6.30).

Uzyskane wyniki wskazują na doskonałą zgodność pomiędzy właściwościami magnetycznymi układu po jednorodnym utlenianiu, a właściwościami obszarów nie chronionych podczas lokalnej modyfikacji. To kolejny raz potwierdza, że rezyst został odpowiednio dobrany i chroni próbkę przed działaniem tlenu, a modyfikacji ulega tylko niezabezpieczona część próbki, której właściwości zmieniają się w taki sam sposób jak obszaru jednorodnie



**Rys. 6.31:** Pętla histerezy PMOKE dla warstwy bufor/Co 1.4 nm/ klin Ni- $t_{\text{Ni}}$  0 - 3 nm a)  $t_{\text{Ni}} = 1.19$  nm, b)  $t_{\text{Ni}} = 1.26$  nm.

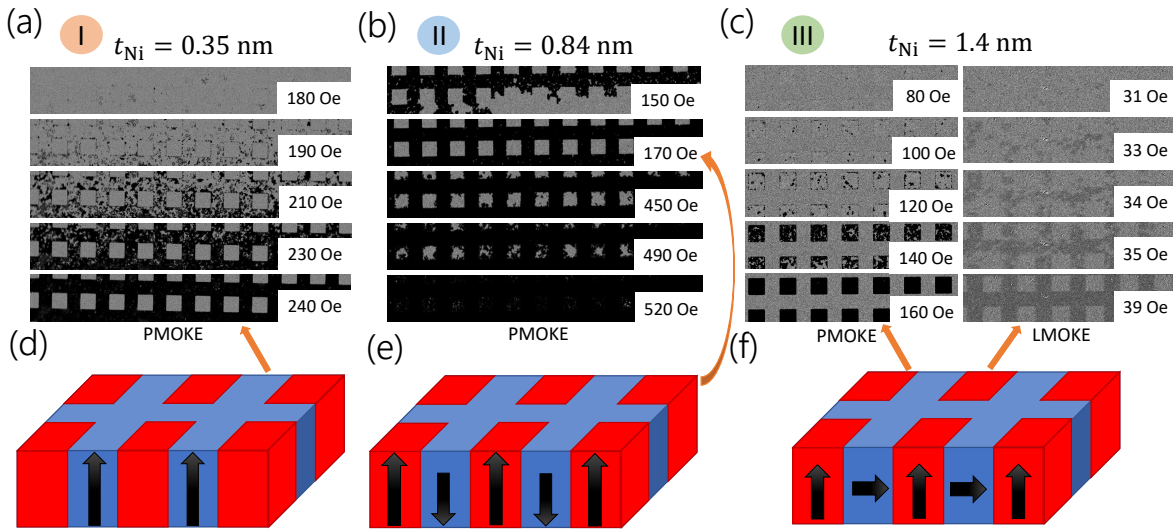


**Rys. 6.32:** Reprezentatywne znormalizowane pętla histerezy PMOKE dla układu bufor/Co 1.4 nm/ klin Ni- $t_{\text{Ni}}$  0 - 3 nm, dla  $t_{\text{Ni}} = 1.4$  nm: a) obszar po strukturyzacji (matryca i kwadraty); b) kwadraty, wydzielone z a) poprzez odjęcie sygnału odpowiadającego matrycy; c) matryca, uzyskana poprzez odjęcie b) od a).

utlenionego.

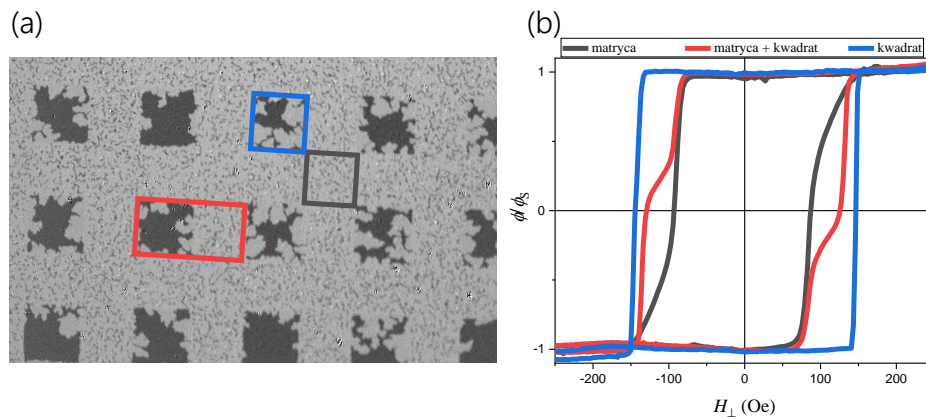
Wyniki prezentowane na Rys. 6.30a i b wskazują, że odpowiedni dobór  $t_{\text{Ni}}$  pozwala uzyskać struktury 2D z czterema różnymi stanami magnetycznymi:

- I) kwadraty wykazujące nieferromagnetyczne właściwości umieszczone w matrycy PMA,
- II) kwadraty i matryca mają PMA o znacząco różnych polach koercji,
- III) kwadraty mają PMA i są umieszczone w matrycy z anizotropią w płaszczyźnie,
- IV) zarówno kwadraty jak i matryca wykazują anizotropię w płaszczyźnie z różnymi polami nasycenia.



**Rys. 6.33:** Strukturyzacja magnetyczna poprzez utlenianie plazmowe układu warstwowego bufor /Co 1.4 nm/ klin Ni- $t_{\text{Ni}}$  0 - 5 nm: a), b), c) ewolucja struktury domen magnetycznych matrycy i kwadratów po utlenianiu plazmowym z  $\tau_{\text{Ox}} = 110$  s, odpowiednio dla  $t_{\text{Ni}} = 0.35$  nm; 0.84 nm i 1.4 nm. c) obrazy PMOKE domen magnetycznych dla kwadratów i LMOKE dla matrycy. Liczby opisują różne stany magnetyczne matrycy i obszarów modyfikowanych, zgodnie z rys. 6.30. Schematyczny obraz stanów magnetycznych odpowiednio dla matrycy (niebieski) i kwadratów (czerwony): d) stan nieferromagnetyczny i PMA; e) PMA i PMA; f) EPA i PMA (dwie strzałki w przeciwnym kierunku (matryca) opisują możliwe konfiguracje pozycji spinu w warstwie). Pomarańczowe strzałki wskazują obrazy, do których odnoszą się diagramy.

Badania struktury domenowej dla stanów I-III przeprowadzono przy użyciu mikroskopu MOKE w konfiguracji podłużnej i polarnej (Rys. 6.33). Wykazały one, że w określonym polu magnetycznym większy rozmiar domen obserwowany jest w obszarach poddanych lokalnej modyfikacji, aniżeli w obszarach chronionych przed utlenianiem (Rys. 6.34a), co świadczy o różnicach w polach  $H_C$  tych obszarów (Rys. 6.34b). W stanie I przemagnesowanie zachodzi tylko w obrębie matrycy, gdyż kwadraty nie wykazują właściwości ferromagnetycznych (Rys. 6.33a, d). Wynika to z prawie całkowitego utlenienia zarówno Co jak i Ni, ponieważ Ni jest zbyt cienki, aby chronić warstwę Co przed utlenieniem. W przypadku nieco grubszych warstw Ni ( $0.6 < t_{\text{Ni}} < 1.1$  nm), PO wzmacnia PMA, co powoduje, że pole koercji w kwadratach rośnie i jest wyższe niż w matrycy ( $H_C^{\text{matrix}}$ ). W konsekwencji proces przemagnesowania rozpoczyna się od obszarów matrycy, a dla wyższych pól następuje przemagnesowanie kwadratów. (Rys. 6.33b). Pozwala to na tworzenie sztucznych domen magnetycznych (Rys. 6.33e) w zakresie pola magnetycznego  $H_C^{\text{matrix}} \leq H \leq H_C^{\text{sq}}$ . Należy zauważyć, że zakres ten może być szerszy dla dłuższych czasów



**Rys. 6.34:** a) Struktura domenowa strukturyzowanego układu warstwowego Co 1/Ni 2 po utlenianiu plazmowym ( $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s) wraz z zaznaczonymi obszarami wyznaczającymi powierzchnię matrycy, kwadratu oraz matrycy i kwadratu; b) pętle histerezy z mikroskopu MOKE dla obszarów zaznaczonych na a).

utleniania, ponieważ wkład do PMA wzrasta wraz z czasem utleniania.

Powyżej  $t_{\text{Ni}} = 1.25$  nm, PO pozwala zmienić anizotropię z EPA na PMA. Dzięki temu w tym zakresie  $t_{\text{Ni}}$  kwadraty wykazują PMA, podczas gdy namagnesowanie w matrycy leży w płaszczyźnie próbki (badania wykonywano na próbce klinowej, dlatego trudno jest odróżnić anizotropię *easy-plane* i *in-plane*), jednak biorąc pod uwagę wcześniejsze wyniki badań można założyć, że warstwa ma anizotropię EPA. Sygnał PMOKE jest znacznie silniejszy od sygnału LMOKE, dlatego obserwuje się znacznie lepszy kontrast magnetoptyczny w kwadratach. Aby potwierdzić, że namagnesowanie w matrycy leży w płaszczyźnie warstwy, zmierzono strukturę domenową (Rys. 6.33c) oraz pętlę histerezy (wstawka na Rys. 6.29c) metodą LMOKE (rejestracja sygnału od składowej namagnesowania w płaszczyźnie próbki) z czułością na składową podłużną. Pomimo, iż kontrast w tym obszarze jest znacząco słabszy niż w obszarach z PMA, widać wyraźne domeny magnetyczne, które pojawiają się w polach rzędu 30 Oe. W tych obszarach zmierzono również pętlę histerezy, która potwierdza, że namagnesowane leży w płaszczyźnie warstwy (wstawka na Rys. 6.29c).

Prezentowane wyniki pokazują, że właściwości magnetyczne kwadratów mogą być zmodyfikowane w taki sposób, aby ich właściwości magnetyczne znacząco różniły się od tych jakie wykazuje matryca. Dlatego opisana metoda może być bardzo atrakcyjna do zastosowań, które wymagają silnego kontrastu pomiędzy właściwościami magnetycznymi obszarów zmodyfikowanych oraz matrycy. Dobrym przykładem takich zastosowań, mogą być kryształy magnoniczne, które są zbudowane z materiałów magnetycznych z periodycz-

nie zmieniającymi się właściwościami. Te okresowe zmiany parametrów magnetycznych pozwalają kontrolować propagację fal spinowych poprzez obecność pasm dozwolonych i wzbronionych. Jako, że dwuwarstwa Co/Ni ma stosunkowo niskie tłumienie [3, 5] umożliwiające efektywną propagację fal spinowych [132], zaproponowana metoda modyfikacji właściwości magnetycznych może być wykorzystana do sterowania magnonową strukturą pasmową [178, 179].

Innym zastosowaniem strukturyzowanych w procesie PO warstw Co/Ni może być transport kulek (najczęściej super- lub paramagnetycznych) z wykorzystaniem procesu magnetoforezy. W tym przypadku strukturyzowana warstwa stanowi platformę generującą modulowane w przestrzeni pole magnetyczne, które przy udziale zmiennego w czasie zewnętrznego pola magnetycznego umożliwia kontrolowany ruch kulek [180, 181, 182, 183]. To oznacza, że taka struktura magnetyczna powinna być stabilna i nie zmieniać się pod wpływem działania zmiennego pola magnetycznego. W przypadku strukturyzacji topologicznej (bez zmian topografii próbki) warstw z PMA wartości pól koercji sąsiadujących ze sobą obszarów powinny być znacząco różne i wykazywać możliwie jak największe wartości. Spełnienie tych warunków umożliwia generację sztucznej sieci domen, które będą stabilne w zmiennym zewnątrznie polu magnetycznym, a powstające w pobliżu ścian domenowych silne pola rozproszone są wystarczające do realizacji transportu kulek. Najnowsze wyniki badań pokazują, że w wielowarstwach Au/Co strukturyzowanych bombardowaniem jonowym zrealizowano kontrolowany transport cząstek magnetycznych [180, 181]. W tych warstwach pole koercji wynosiło 300 Oe i 80 Oe dla dwóch różnych obszarów [184]. Te niewielkie wartości pól koercji powodują ograniczenia w stosowaniu większych zmiennych pól magnetycznych, które mogłyby zniszczyć strukturę domenową. W przypadku strukturyzowanych w procesie PO układów Co/Ni wartości pól koercji mogą być znacznie wyższe i dopasowywane w stosunkowo dużych zakresach.

Biorąc pod uwagę fakt, że utlenianie plazmowe jest techniką łatwą w użyciu, tanią i powszechnie stosowaną w przemyśle, może stanowić atrakcyjną i konkurencyjną względem innych metod technikę strukturyzacji magnetycznej, istotnym jest przy tym to, że utlenianie plazmowe nie wprowadza silnych modyfikacji topografii powierzchni.



## Podsumowanie

W ramach rozprawy doktorskiej zbadano wpływ procesu utleniania plazmowego na strukturę, właściwości chemiczne i magnetyczne dwuwarstw Co/Ni o różnych grubościach subwarstw. Pokazano, że w wyniku tego procesu następuje redukcja grubości Ni i tworzenie się stechiometrycznej warstwy NiO, co zostało potwierdzone w pomiarach magneto optycznych oraz XPS. Co ważne, proces utleniania plazmowego nie wpływa znacząco na chropowatość powierzchni i wielkość ziaren. Wykazano, że oddziaływanie typu *exchange bias* pomiędzy antyferromagnetyczną warstwą NiO i dwuwarstwą Co/Ni przyczynia się do wzmocnienia anizotropii powierzchniowej, która faworyzuje prostopadłe ustawienie namagnesowania dwuwarstwy Co/Ni. Tym samym pokazano, że właściwości magnetyczne, a w szczególności anizotropia magnetyczna, mogą być kontrolowane poprzez odpowiedni dobór grubości subwarstw Co i Ni, jak również czas utleniania plazmowego. Wykazano ponadto, że w utlenionych plazmowo warstwach Co/Ni występuje oddziaływanie Dzyaloshinskiego-Moriya faworyzujące prawoskrętną chiralność, która nie zmienia się w zakresie temperatury  $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$ . Występowanie tej chiralności powiązane z obecnością warstwy NiO.

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano metodę strukturyzacji magnetycznej wykorzystującą maskę wykonaną z odpowiednio dobranego fotorezystu. Taka maska pozwoliła na lokalną modyfikację dwuwarstwy Co/Ni i wytwarzanie struktur 2D z różnymi kombinacjami właściwości magnetycznych w obszarach zmodyfikowanych utlenianiem plazmowym oraz w obszarach chronionych przed utlenianiem. Biorąc pod uwagę, że proces utleniania plazmowego jest szybki i stosowany w przemyśle, zaproponowana metoda może stanowić alternatywną technikę do stosowanych obecnie metod strukturyzacji magnetycznej.

# Bibliografia

- [1] Andrieu S., Hauet T., Gottwald M., Rajanikanth A., Calmels L., Bataille A. M., Montaigne F., Mangin S., Otero E., Ohresser P., Le Fèvre P., Bertran F., Resta A., Vlad A., Coati A., Garreau Y., *Co/Ni multilayers for spintronics: High spin polarization and tunable magnetic anisotropy*, Physical Review Materials, 2, 064410, (2018), doi:10.1103/PhysRevMaterials.2.064410.
- [2] den Broeder F. J. A., Janssen E., Mud A., Kerkhof J. M., *Co/Ni multilayers with perpendicular magnetic anisotropy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 126, 563-568, (1993), doi:10.1016/0304-8853(93)90688-X.
- [3] Mangin S., Ravelosona D., Katine J. A., Carey M. J., Terris B. D., Fullerton E. E., *Current-induced magnetization reversal in nanopillars with perpendicular anisotropy*, Nature Materials, 5, 3, 210-215, (2006), doi:10.1038/nmat1595.
- [4] Shaw J. M., Nembach H. T., Silva T. J., *Roughness induced magnetic inhomogeneity in Co/Ni multilayers: Ferromagnetic resonance and switching properties in nanostructures* Journal of Applied Physics, 108, 093922, (2010), doi:10.1063/1.3506688.
- [5] Devolder T., Liu E., Swerts J., Couet S., Lin T., Mertens S., Furnemont A., Kar G., de Boeck J., *Ferromagnetic resonance study of composite Co/Ni - FeCoB free layers with perpendicular anisotropy*, Applied Physics Letters, 109, 142408, (2016), doi:10.1063/1.4964423.
- [6] Mangin S., Henry Y., Ravelosona D., Katine J. A., Fullerton E. E., *Reducing the critical current for spin-transfer switching of perpendicularly magnetized nanomagnets*, Applied Physics Letters, 94, 012502, (2009), doi:10.1063/1.3058680.
- [7] Bernstein D. P., Bräuer B., Kukreja R., Stöhr J., Hauet T., Cuchiaro J., Mangin S., Katine J. A., Tyliczszak T., Chou K. W., Acremann Y., *Nonuniform switching of the*

- perpendicular magnetization in a spin-torque-driven magnetic nanopillar*, Physical Review B, 83, 180410, (2011), doi:10.1103/PhysRevB.83.180410.
- [8] Tanigawa H., Koyama T., Yamada G., Chiba D., Kasai S., Fukami S., Suzuki T., Ohshima N., Ishiwata N., Nakatani Y., Ono T., *Domain Wall Motion Induced by Electric Current in a Perpendicularly Magnetized Co/Ni Nano-Wire*, Applied Physics Express, 2, 053002, (2009), doi:10.1143/APEX.2.053002.
- [9] Le Gall S., Vernier N., Montaigne F., Gottwald M., Lacour D., Hehn M., Ravelosona D., Mangin S., Andrieu S., Hauet T., *Effect of spin transfer torque on domain wall motion regimes in [Co/Ni] superlattice wires*, Applied Physics Letters, 106, 062406, (2015), doi:10.1103/PhysRevB.95.184419.
- [10] Lytvynenko Ia., Deranlot C., Andrieu S., Hauet T., *Magnetic tunnel junctions using Co/Ni multilayer electrodes with perpendicular magnetic anisotropy*, Journal of Applied Physics 117, 053906, (2015), doi:10.1063/1.4906843.
- [11] Knechten C. A. M., Ph.D. Thesis, *Plasma oxidation for magnetic tunnel junctions*, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, (2005), <https://research.tue.nl/en/publications/plasma-oxidation-for-magnetic-tunnel-junctions>.
- [12] Kuiper A. E. T., Gillies M. F., Kottler V., 't Hooft G. W., van Berkum J. G. M., van der Marel C., Tamminga Y., Snijders J. H. M., *Plasma oxidation of thin aluminum layers for magnetic spin-tunnel junctions*, Journal of Applied Physics, 89, 1965, (2001), doi.org/10.1063/1.1334644.
- [13] Dieny B., Chshiev M., *Perpendicular magnetic anisotropy at transition metal/oxide interfaces and applications*, Reviews of Modern Physics, 89, 025008, (2017), doi:10.1103/RevModPhys.89.025008.
- [14] Morrish A. H., *Fizyczne podstawy magnetyzmu*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, (1970).
- [15] Aharoni A., *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, International Series of Monographs on Physics, Clarendon Press, (2000).

- [16] Cullity B. D., Graham C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley-IEEE Press, (2008).
- [17] Néel L., *Magnetic Surface Anisotropy and Superlattice Formation by Orientation*, Journal de Physique et Le Radium, 15, 225-239, (1954), doi:10.1051/jphysrad:01954001504022500.
- [18] Gradmann U., *Magnetic surface anisotropies*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 733, 54-57, (1986), doi:10.1016/0304-8853(86)90230-1.
- [19] Naik V. M., Hameed S., Naik R., Pust L., Wenger L. E., Dunifer G. L., Auner G. W., *Effect of [111] texture on the perpendicular magnetic anisotropy of Co/Ni multilayers*, Journal of Applied Physics 84, 3273 (1998), doi:10.1063/1.368482.
- [20] Nakajima N., Koide T., Shidara T., Miyauchi H., Fukutani H., Fujimori A., Iio K., Katayama T., Nyvlt M., Suzuki Y., *Perpendicular magnetic anisotropy caused by interfacial hybridization via enhanced orbital moment in Co/Pt multilayers: magnetic circular x-ray dichroism study*, Physical Review Letters, 81, 5229, (1998), doi:10.1103/PhysRevLett.81.5229.
- [21] Daalderop G. H. O., Kelly P. J., Schuurmans M. F. H., *Magnetic anisotropy of a free-standing Co monolayer and of multilayers which contain Co monolayers*, Physical Review B, 50, 9989, (1994), doi:10.1103/PhysRevB.50.9989.
- [22] Allenspach R., Stampanoni M., Bischof A., *Magnetic domains in thin epitaxial Co/Au (111) films*, Physical Review Letters, 65, 3344, (1990), doi:10.1103/PhysRevLett.65.3344.
- [23] Gubbiotti G., Carlotti G., Socino G., D'Orazio F., Lucari F., Bernardini R., De Crescenzi M., *Perpendicular and in-plane magnetic anisotropy in epitaxial Cu/Ni/Cu/Si(111) ultrathin films*, Physical Review B, 56, 17, (1997), doi:10.1103/PhysRevB.56.11073.
- [24] Bruno P., Renard J.-P., *Magnetic surface anisotropy of transition metal ultrathin films*, Applied Physics A, 49, 499-506 (1989), doi:10.1007/BF00617016.
- [25] Du Trémolet de Lacheisserie E., Gignoux D., Schlenker M., *Magnetism. Vol. 2, Materials and Applications*, Springer, (2005).

- [26] Sander D., *The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films*, Journal of Physics: Condensed Matter 16, R603–R636, (2004), doi:10.1088/0953-8984/16/20/R01.
- [27] Johnson M. T., Bloemen P. J. H., den Broeder F. J. A., de Vries J. J., *Magnetic anisotropy in metallic multilayers*, Reports on Progress in Physics, 59, 1409, (1996), doi:10.1088/0034-4885/59/11/002.
- [28] Seki S., Mochizuki M., *Skyrmions in Magnetic Materials, chapter 2: Observation of Skyrmions in Magnetic Materials*, SpringerBriefs in Physics, (2015), doi:10.1007/978-3-319-24651-2\_2.
- [29] Middelhoek S., *Domain Walls in Thin Ni-Fe Films*, Journal of Applied Physics 34, 1054 (1963), doi:10.1063/1.1729367.
- [30] Hubert A., Schäfer R., *Magnetic Domains. The analysis of magnetic microstructures*, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, (1999).
- [31] A. Szewczyk, H. Szymczak, R. Puźniak, A. Wiśniewski, *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, (2017).
- [32] Meiklejohn W. H., Bean C. P., *New Magnetic Anisotropy*, Physical Review, 102, 5, 1413-1414, (1956), doi:10.1103/PhysRev.102.1413.
- [33] Meiklejohn W. H., *Exchange Anisotropy - a review*, 33, 3, 1328-1335, (1962), doi:10.1063/1.1728716.
- [34] Nogués J., Schuller I. K., *Exchange Bias*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 192, 2, 203-232, (1999), doi:10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
- [35] Berkowitz A. E., Takano K., *Exchange anisotropy — a review*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200, 1, 552-570, 1999, doi:10.1016/S0304-8853(99)00453-9.
- [36] Song T., Cai X., Tu M. W.-Y., Zhang X., Huang B., Wilson N. P., Seyler K. L., Zhu L., Taniguchi T., Watanabe K., McGuire M. A., Cobden D. H., Xiao D., Yao W., Xu X., *Giant tunneling magnetoresistance in spin-filter van der Waals heterostructures*, Science, 360, 1214–1218 (2018), doi:10.1126/science.aar4851.

- [37] Fernandez-Pacheco A., Steubel R., Fruchart O., Hertel R., Fischer P., Cowburn R. P., *Three-dimensional nanomagnetism*, Nature Communications, 8:15756, (2017), doi:10.1038/ncomms15756.
- [38] Kowacz M., Anastaziak B., Schmidt M., Stobiecki F., Kuświk P., *Strong Interfacial Perpendicular Magnetic Anisotropy in Exchange-Biased NiO/Co/Au and NiO/Co/NiO Layered Systems*, Materials, 14, 1237, (2021), doi:10.3390/ma14051237.
- [39] Ouyang H., Han Y.-H., Lo S.-Ch., Su C.-H., Shiu Y.-R., Lin K.-W., Desautels R. D., van Lierop J., *Tailoring perpendicular magnetic anisotropy in ultrathin Co/Pt multilayers coupled to NiO*, Physical Review B, Condensed matter 81(22), 2010, doi:10.1103/PhysRevB.81.224412.
- [40] Xi H., Ambrose T. F., Klemmer T. J., van der Veerdonk R., Howard J. K., White R. M., *Perpendicular magnetization and exchange bias in epitaxial Cu/Ni/Fe<sub>50</sub>/Mn<sub>50</sub> thin films*, Physical Review B, 72, 024447, 2005, doi:10.1103/PhysRevB.72.024447.
- [41] Gaurav Rana K., Finco A., Fabre F., Chouaieb S., Haykal A., Buda-Prejbeanu L. D., Fruchart O., Le Denmat S., David P., Belmeguenai M., Denneulin T., Dunin-Borkowski R. E., Gaudin G., Jacques V., Boule O., *Room-Temperature Skyrmions at Zero Field in Exchange-Biased Ultrathin Films*, Physical Review Applied, 13, 044079 (2020), doi:10.1103/PhysRevApplied.13.044079.
- [42] Yu G., Jenkins A., Ma X., Razavi S. A., He C., Yin G., Shao Q., Lin He Q., Wu H., Li W., Jiang W., Han X., Li X., Bleszynski Jayich A. C., Khalili Amiri P., Wang K. L., *Room-Temperature Skyrmions in an Antiferromagnet-Based Heterostructure*, Nano Letters, 18, 980-986, (2018), doi:10.1021/acs.nanolett.7b04400.
- [43] Maat S., Takano K., Parkin S. S. P., Fullerton E. E., *Perpendicular Exchange Bias of Co/Pt Multilayers*, Physical Review Letters, 87, 87202, (2001), doi:10.1103/PhysRevLett.87.087202.
- [44] Radu F., Zabel H., *Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterostructures*, STMP, 227, 97–184 (2007), doi:10.1007/978-3-540-73462-8\_3.

- [45] Malozemoff A. P., *Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces*, Physical Review B, 35, 3679–3682, (1987), doi:10.1103/PhysRevB.35.3679.
- [46] Koon N.C., *Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces*, Physical Review Letters, 78, 4865, (1997), doi:10.1103/PhysRevLett.78.4865.
- [47] Mauri D., Siegmann H. C., Bagus P. S., Kay E., *Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate*, Journal of Applied Physics, 62, 3047 (1987), doi:10.1063/1.339367.
- [48] Malozemoff A. P., *Mechanisms of exchange anisotropy (invited)*, Journal of Applied Physics, 63, 3874, (1988), doi:10.1063/1.340591.
- [49] Schulthess T. C., Butler W. H., *Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films*, Physical Review Letters, 81, 4516 (1998), doi:10.1103/PhysRevLett.81.4516.
- [50] Matczak M., Szymański B., Urbaniak M., Nowicki M., Głowiński H., *Antiferromagnetic magnetostatic coupling in Co/Au/Co films with perpendicular anisotropy*, Journal of Applied Physics, 114, 093911, (2013), doi:10.1063/1.4819380.
- [51] Fulcomer E., *Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling*, Journal of Applied Physics, 43, 4190, (1972), doi:10.1063/1.1660894.
- [52] Fulcomer E., Charap S. H., *Temperature and frequency dependence of exchange anisotropy effects in oxidized NiFe films* Journal of Applied Physics, 43, 4184, (1972), doi:10.1063/1.1660893.
- [53] Stoner E.C., Wohlfarth E.P., *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 240, 599–642, (1948), doi:10.1098/rsta.1948.0007.
- [54] Harres A., Geshev J., *A polycrystalline model for magnetic exchange bias*, Journal of Physics: Condensed Matter, 24, 326004, (2012), doi:10.1088/0953-8984/24/32/326004.

- [55] Kim J.-V., Stamps R. L., McGrath B. V., Camley R. E., *Angular dependence and interfacial roughness in exchange-biased ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers*, Physical Review B, 61, 8888 (2000), doi:10.1103/PhysRevB.61.8888.
- [56] Paccard D., Schlenker C., Massenet O., Montmory R., Yelon A., *A New Property of Ferromagnetic-Antiferromagnetic Coupling*, physica status solidi (b), 16, 301, (1966), doi:10.1002/pssb.19660160131.
- [57] Nowak U., Usadel K. D., Keller J., Miltenyi P., Beschoten B., Guntherodt G., *Domain state model for exchange bias. I. Theory*. Physical Review B, 66, 014430, (2002), doi:10.1103/PhysRevB.66.014430.
- [58] Wang B.-Y., Hsiao Ch.-H., Liao B.-X., Hsu Ch.-Y., Li T.-H., Hsu Y.-L., Lai Y.-M., Tsai M.-S., Chuang T.-H., Wei D.-H., *Perpendicular magnetic anisotropy induced by NiMn-based antiferromagnetic films with in-plane spin orientations: Roles of interfacial and volume antiferromagnetic moments*, Physical Review B, 104, 024424, (2021), doi:10.1103/PhysRevB.104.024424.
- [59] Dzyaloshinsky I., *A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 4, 4, 241-255, (1958), doi:10.1016/0022-3697(58)90076-3.
- [60] Moriya T., *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*, Physical Review, 120, 1, 91-98, (1960), doi:10.1103/PhysRev.120.91.
- [61] Fert A., Cros V., Sampaio J., *Skyrmions on the track*, Nature Nanotechnology, 8, 3, 152-156, (2013), doi:10.1038/nnano.2013.29.
- [62] Moreau-Luchaire C., Moutafis C., Reyren N., Sampaio J., Vaz C. A. F., Horne N. V., Bouzehouane K., Garcia K., Deranlot C., Warnicke P., Wohlhüter P., George J.-M., Weigand M., Raabe J., Cros V., Fert A., Nature Nanotechnology, 11(5):444-8, (2016), doi:10.1038/nnano.2015.313.
- [63] Kuświk P., Szymański B., Anastaziak B., Matczak M., Urbaniak M., Ehresmann A., Stobiecki F., *Enhancement of perpendicular magnetic anisotropy of Co layer in exchange-biased Au/Co/NiO/Au polycrystalline system*, Journal of Applied Physics, 119, 21, 215307, (2016), doi:10.1063/1.4952706.



- [64] Fert A., Reyren N., Cros V., *Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications*, Nature Reviews Materials, 2, 17031, (2017), doi:10.1038/natrevmats.2017.31.
- [65] Yang H., Boulle O., Cros V., Fert A., Chshiev M., *Controlling Dzyaloshinskii-Moriya Interaction via Chirality Dependent Atomic-Layer Stacking, Insulator Capping and Electric Field*, Scientific Reports, 8:12356, (2018), doi:10.1038/s41598-018-30063-y.
- [66] Boulle O., Vogel J., Yang H., Pizzini S., de Souza Chaves D., Locatelli A., Montes T. O., Sala A., Buda-Prejbeanu L. D., Klein O., Belmeguenai M., Roussinge Y., Stashkevich A., Cherif S. M., Aballe L., Foerster M., Chshiev M., Auffret S., Miron I. M., Gaudin G., *Room-temperature chiral magnetic skyrmions in ultrathin magnetic nanostructures*, Nature Nanotechnology, 11, 449–454 (2016), doi:org/10.1038/nnano.2015.315.
- [67] Woo S., Litzius K., Krüger B., Im M.-Y., Caretta L., Ritcher K., Mann M., Krone A., Reeve R. M., Weigand M., Agrawal P., Lemesch I., Mawass M.-A., Fischer P., Kläui M., Beach G. S. D., *Observation of room-temperature magnetic skyrmions and their current-driven dynamics in ultrathin metallic ferromagnets*, Nature Materials, 15, 501–506 (2016), doi:10.1038/nmat4593.
- [68] Yu. G., Upadhyaya P., Li X., Li W., Kim S.-K., Fan Y., Wong K. L., Tserkovnyak Y., Khalili Amiri P., Wang K. L., *Room-Temperature Creation and Spin–Orbit Torque Manipulation of Skyrmions in Thin Films with Engineered Asymmetry*, Nano Letters, 16, 1981–1988, (2016), doi:10.1021/acs.nanolett.5b05257.
- [69] O’Handley R. C., *Modern magnetic materials: principles and applications*, John Wiley and Sons, New York, 2000.
- [70] Barnaś J., Dugaev V. K., *Magnetism of Surfaces, Interfaces, and Nanoscale Materials*, Elsevier Science, 5, 371–419, (2015).
- [71] Tsymbal E.Y. and D. Pettifor, *Perspectives of Giant Magnetoresistance*, Solid State Physics, 56, 113–237, (2001), <https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1049&context=physicstsymbol>.

- [72] Chappert C., Fert A., Nguyen van Dau F. *The emergence of spin electronics in data storage*, Nature Materials, 6, 11, 813-823, (2007), doi:10.1038/nmat2024.
- [73] Black W. C., Das B., *Programmable logic using giant-magnetoresistance and spin-dependent tunneling devices (invited)*, Journal of Applied Physics, 87, 6674, (2000), doi:10.1063/1.372806.
- [74] Spaldin N. A., *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, (2010), doi:10.1017/CB09780511781599.
- [75] Binash G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W., *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Physical Review B, 13, 51, 325-422, (1964), doi:10.1103/PhysRevB.39.4828.
- [76] Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen van Dau F., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friedrich A., Chazelas J., *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Physical Review Letters, 61, 21, 2472-2475, (1988), doi:10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- [77] Reig C., Cubells-Beltran M. D., Munoz D. R., *Magnetic Field Sensors Based on Giant Magnetoresistance (GMR) Technology: Applications in Electrical Current Sensing*, Sensors, 9, 10, 7919-7942, (2009), doi:10.3390/s91007919.
- [78] Stobiecki F., Szymański B., Luciński T., Dubowik J., Urbaniak M., Röhl K., *Magnetoresistance of layered structures with alternating in-plane and perpendicular anisotropies*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 282, 32-38, (2004), doi:10.1016/j.jmmm.2004.04.008.
- [79] Mott N.F., *Electrons in transition metals*, Advances in Physics, 13, 51, 325-422, (1964), doi:10.1080/00018736400101041.
- [80] Rizal C., PhD Thesis, *Giant Magnetoresistance and Magnetic Properties of Ferromagnetic Hybrid Nanostructures*, The University Of British Columbia, (2012) <https://open.library.ubc.ca/soa/cIRcle/collections/ubctheses/24/items/1.0072672>.

- [81] Kelly P.J., Arnell R.D., *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Vacuum, 56, 3, 159-172, (2000), doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [82] Frąckowiak Ł., Stobiecki F., Urbaniak M., Matczak M., Chaves-O'Flynn G. D., Bilski M., Glenz A., Kuświk P., *Magnetic properties of Co-Tb alloy films and Tb/Co multilayers as a function of concentration and thickness (supplementary materials)*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 544, 168682, (2022), doi:10.1016/j.jmmm.2021.168682.
- [83] Namiki A., Kawai T., Ichige K., *Angle-resolved time-of-flight spectra of neutral particles desorbed from laser irradiated CdS*, Surface Science, 166, 1, 129-140, (1986), doi:10.1016/0039-6028(86)90536-4.
- [84] Chambers S. A., *Epitaxial growth and properties of thin film oxides*, Surface Science Reports, 39, 105-180, (2000), doi:10.1016/S0167-5729(00)00005-4.
- [85] Chang R. P. H., *Passivity of Metals and Semiconductors*, edited by M. Froment., *Plasma oxidation of semiconductor and metal surfaces*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1983), doi:10.1016/b978-0-444-42252-1.50070-9.
- [86] Song O., Lee Y. M., Lee K., Yoon C. S., Kim C. K., *Tunnel Magnetoresistance with Plasma Oxidation Time in Doubly Oxidized Barrier Process*, Metals and Materials International, 9, 4, 421-425, (2003), doi:10.1007/BF03027198.
- [87] Xu L.-C., Siedlecki C. A., *Comprehensive Biomaterials II*, Elsevier, 4, 303-320, (2017).
- [88] Devolder T., *Light ion irradiation of Co/Pt systems: Structural origin of the decrease in magnetic anisotropy*, Physical Review B, 62, 5794, (2000), doi:10.1103/PhysRevB.62.5794.
- [89] Ehresmann A., Krug I., Kronberger A., Ehlers A., Engel D., *In-plane magnetic pattern separation in NiFe/NiO and Co/NiO exchange biased bilayers investigated by magnetic force microscopy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 280, 369-376 (2004), doi:10.1016/j.jmmm.2004.03.048.
- [90] Ehresmann A., Engel D., Weis T., Schindler A., Junk D., Schmalhorst J., Höink V., Sacher M. D., Reiss G., *Fundamentals for magnetic patterning by ion bombardment*

- of exchange bias layer systems*, physica status solidi (b), 243, 1, 29-36, (2006), doi:10.1002/pssb.200562442.
- [91] Fassbender J., McCord J., *Magnetic patterning by means of ion irradiation and implantation*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320, 3–4, 579-596, (2008), doi:10.1016/j.jmmm.2007.07.032.
- [92] de la Fuente O. R., *Modification of Oxide Thin Films with Low-Energy Ion Bombardment*, IntechOpen, (2017), doi:10.5772/66651.
- [93] Kuświk P., Gaul A., Urbaniak M., Schmidt M., Aleksiejew J., Ehresmann A., Stobiecki F., *Tailoring Perpendicular Exchange Bias Coupling in Au/Co/NiO Systems by Ion Bombardment*, Nanomaterials, 8(10), 813, (2018), doi:10.3390/nano8100813.
- [94] Albisetti, E., Petti D., Pancaldi M., Madami M., Tacchi S., Curtis J., King W. P., Papp A., G. Csaba, Porod W., Vavassori P., Riedo E., Bertacco R., *Nanopatterning reconfigurable magnetic landscapes via thermally assisted scanning probe lithography*, Nature Nanotechnology, 11, 545–551 (2016), doi:10.1038/nnano.2016.25.
- [95] Wang W.-H., Pan Ch.-Y., Liu Ch.-M., Lin W.-Ch., Jiang P.-h., *Chirality-Induced Noncollinear Magnetization and Asymmetric Domain-Wall Propagation in Hydrogenated CoPd Thin Films*, ACS Applied Materials Interfaces, 14, 20151-20158, (2022), doi:10.1021/acsami.1c23276.
- [96] Kuświk P., Ehresmann A., Tekielak M., Szymański B., Sveklo I., Mazalski P., Engel D., Kisielewski J., Lengemann D., Urbaniak M., Schmidt Ch., Maziewski A., Stobiecki F., *Colloidal domain lithography for regularly arranged artificial magnetic out-of-plane monodomains in Au/Co/Au layers*, Nanotechnology, 22, 095302, (2011), doi:10.1088/0957-4484/22/9/095302.
- [97] Jaworowicz J., Maziewski A., Mazalski P., Kisielewski M., Sveklo I., Tekielak M., Zablotskii V., Ferré J., Vernier N., Mougin A., Henschke A., Fassbender J., *Spin reorientation transitions in Pt/Co/Pt films under low dose Ga<sup>+</sup> ion irradiation*, Applied Physics Letters, 95, 022502, (2009), doi:10.1063/1.3179147.
- [98] Mazalski P., Kurant Z., Sveklo I., Dobrogowski W., Fassbender J., Wawro A., Maziewski A., *Ion irradiation driven changes of magnetic anisotropy in ultrathin*

- Co films sandwiched between Au or Pt covers*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 479, 332-336, (2019), doi:10.1016/j.jmmm.2019.02.030.
- [99] Wawro A., Kurant Z., Tekielak M., Jakubowski M., Pietruczik A., Bottger R., Maziewski A., *Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga<sup>+</sup> ion irradiation*, Applied Physics Letters, 110, 252405, (2017), doi:10.1063/1.4987142.
- [100] Demokritov S. O., Bayer C., Poppe S., Rickart M., Fassbender J., Hillebrands B., Kholin D. I., Kreines N. M., Liedke O. M., *Control of interlayer exchange coupling in Fe/Cr/Fe trilayers by ion beam irradiation*, Physical Review Letters, 7, 90(9), 097201. doi:10.1103/PhysRevLett.90.097201.
- [101] de Souza Chaves D., Ajejas F., Křižáková V., Vogel J., Pizzini S., *Oxidation dependence of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in Pt/Co/MOx trilayers (M = Al or Gd)*, Physical Review B, 99, 144404 (2019), doi:10.1103/PhysRevB.99.144404.
- [102] Arora M., Shaw J. M., Nembach H. T., *Variation of sign and magnitude of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction of a ferromagnet with an oxide interface*, Physical Review B, 101, 054421, (2020), doi:10.1103/PhysRevB.101.054421.
- [103] Luo Z., Dao T. P., Hrabec A., Vijayakumar J., Kleibert A., Baumgartner M., Kirk E., Cui J., Savchenko T., Krishnaswamy G., Heyderman L. J., Gambardella P., *Chirally coupled nanomagnets*, Science, 363, 1435–1439, (2019), doi:10.1126/science.aau7913.
- [104] Prod'homme P., Maroun F., Cortés R., Allongue P., *Preparation, characterization and magneto-optical investigations of electrodeposited Co/Au films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 315(1):26-38, (2007), doi:10.1016/j.jmmm.2007.02.199.
- [105] Pufall M. R., Platt C., Berger A., *Layer-resolved magnetometry of a magnetic bilayer using the magneto-optical Kerr effect with varying angle of incidence*, Journal of Applied Physics, 85, 4818 (1999), doi:10.1063/1.370492.
- [106] Soldatov I. V., Schäfer R., *Advanced MOKE magnetometry in wide-field Kerr-microscopy*, Journal of Applied Physics 122, 153906, (2017), doi:10.1063/1.5003719.

- [107] Hiesgen R., Haiber J., *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier Sciences, Pages 696-717, (2009).
- [108] Necas D., Klapetek P., *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*, Central European Journal of Physics, 10(1), 181-188, (2012), doi:10.2478/s11534-011-0096-2.
- [109] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, (1995).
- [110] Nunney T., White R., *Characterizing Materials for Energy Generation Using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, Microscopy Today, 19, 22-28, (2011), doi:10.1017/S1551929511000022.
- [111] Seah M. P., Dench W. A., *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surface and Interface Analysis, 1, 1, 2-11, (1979), doi:10.1002/sia.740010103.
- [112] Dobler D., Oswald S., Wetzig K., *Calibration of XPS - energy scale for determination of the oxidation states of doping elements in SnO<sub>2</sub> powders*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 374, 646-649, (2002), doi:10.1007/s00216-002-1448-y.
- [113] Daalderop G. H. O., Kelly P. J., den Broeder F. J. A., *Prediction and confirmation of perpendicular magnetic anisotropy in Co/Ni multilayers*, Physical Review Letters, 68, 682, (1992), doi:10.1103/PhysRevLett.68.682.
- [114] Zhang Y., Woollam J., Shan Z., Shen J., Sellmyer D., *Anisotropy And Magneto-optical Properties of Sputtered Co/Ni Multilayer Thin-Films*, IEEE Transactions On Magnetism, 30 (6), 4440-4442, (1994), doi:10.1109/20.334113.
- [115] You L., Sousa R. C., Bandiera S., Rodmaca B., Dieny B., *Co/Ni multilayers with perpendicular anisotropy for spintronic device applications*, Applied Physics Letters, 100, 172411, (2012), doi:10.1063/1.4704184.
- [116] Arora M., Hübner R., Suess D., Heinrich B., Girt E., *Origin of perpendicular magnetic anisotropy in Co/Ni multilayers*, Physical Review B, 96, 024401, (2017), doi:10.1103/PhysRevB.96.024401.

- [117] Gottwald M., Andrieu S., Gimbert F., Shipton E., Calmels L., Magen C., Snoeck E., Liberati M., Hauet T., Arenholz E., Mangin S., Fullerton E. E., *Co/Ni(111) superlattices studied by microscopy, x-ray absorption, and ab initio calculations*, Physical Review B, 86, 014425 (2012), doi:10.1103/PhysRevB.86.014425.
- [118] Zhang W., He W., Zhang X.-Q., Cheng Z. H., Teng J., Fahnle M., *Unifying ultrafast demagnetization and intrinsic Gilbert damping in Co/Ni bilayers with electronic relaxation near the Fermi surface*, Physical Review B, 96, 220415(R), (2017), doi:10.1103/PhysRevB.96.220415.
- [119] den Broeder F. J. A., Janssen E., Hoving W., Zeper W. B., *Perpendicular magnetic anisotropy and coercivity of Co/Ni multilayers*, IEEE Transactions on Magnetics, 28, 5, 2760-2765, (1992), doi:10.1109/20.179619.
- [120] Johnson M. T., de Vries J. J., McGee N. W. E., aan de Stegge J., den Broeder F. J. A., *Orientational Dependence of the Interface Magnetic-Anisotropy In Epitaxial Ni/Co/Ni Sandwiches*, Physical Review Letters, 69 (24), 3575-3578, (1992), doi:10.1103/PhysRevLett.69.3575.
- [121] Seki T., Shimada J., Iihama S., Tsujikawa M., Kohanezawa T., Shioda A., Tashiro T., Zhou W., Mizukami S., Shirai M., Takanashi K., *Magnetic Anisotropy and Damping for Monolayer-Controlled Co/Ni Epitaxial Multilayer*, Journal of the Physical Society of Japan, 86, 074710 (2017), doi:10.7566/JPSJ.86.074710.
- [122] Kato T., Matsumoto Y., Okamoto S., Kikuchi N., Kitakami O., Nishizawa N., Tsunashima S., Iwata S., *Time-Resolved Magnetization Dynamics and Damping Constant of Sputtered Co/Ni Multilayers*, IEEE Transactions on Magnetics, 47, 10, (2011), doi:10.1109/TMAG.2011.2158082.
- [123] Rai A., Sapkota A., Pokhrel A., Li M., De Graef M., Mewes C., Sokalski V., Mewes T., *Higher-order perpendicular magnetic anisotropy and interfacial damping of Co/Ni multilayers*, Physical Review B, 102, 174421 (2020), doi:10.1103/PhysRevB.102.174421.
- [124] Heinrich B., Urban R., Woltersdorf G., *Magnetic Relaxations in Metallic Multilayers*, IEEE Transactions on Magnetics, 47, 10, (2011), doi:10.1109/TMAG.2002.801906.

- [125] Chen G., Ma T., N'Diaye A. T., Kwon H., Won Ch., Wu Y., Schmid A. K., *Tailoring the chirality of magnetic domain walls by interface engineering*, Nature Communications, 4, 2671, (2013), doi:10.1038/ncomms3671.
- [126] Chen G., Mascaraque A., Jia H., Zimmermann B., Robertson M., Conte R. L., Hoffmann M., González Barrio M. A., Ding H., Wiesendanger R., Michel E. G., Blügel S., Schmid A. K., Liu K., *Large Dzyaloshinskii-Moriya interaction induced by chemisorbed oxygen on a ferromagnet surface* Science Advances, 6, 33, eaba4924, (2020), doi:10.1126/sciadv.aba4924.
- [127] Brock J. A., Montoya S. A., Im M.-Y., Fullerton E. E., *Energy-efficient generation of skyrmion phases in Co/Ni/Pt-based multilayers using Joule heating*, Physical Review Materials, 4, 104409, (2020), doi:10.1103/PhysRevMaterials.4.104409.
- [128] Chiba D., Yamada G., Koyama T., Ueda K., Tanigawa H., Fukami S., Suzuki T., Ohsima N., Ishiwata N., Nakatani Y., Ono T., *Control of Multiple Magnetic Domain Walls by Current in a Co/Ni Nano-Wire*, Applied Physics Express, 3, 073004, (2010), doi:10.1143/APEX.3.073004.
- [129] Koyama T., Yamada G., Tanigawa H., Kasai S., Ohshima N., Fukami S., Ishiwata N., Nakatani Y., Ono T., *Control of Domain Wall Position by Electrical Current in Structured Co/Ni Wire with Perpendicular Magnetic Anisotropy*, Applied Physics Express, 1, 101303, (2008), doi:10.1143/APEX.1.101303.
- [130] Parkin S. S. P., Hayashi M., Thomas L., *Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory*, Science, 320, 5873, 190-194, (2008), doi:10.1126/science.1145799.
- [131] Kang, D.H., Shin, M. *Critical switching current density of magnetic tunnel junction with shape perpendicular magnetic anisotropy through the combination of spin-transfer and spin-orbit torques*, Scientific Reports, 11, 22842, (2021), doi:10.1038/s41598-021-02185-3.
- [132] Han J., Zhang P., Hou J. T., Siddiqui S. A., Liu L., *Mutual control of coherent spin waves and magnetic domain walls in a magnonic device*, Science, 366(6469), 1121-1125, (2019), doi:10.1126/science.aau2610.



- [133] Moriyama T, Gudmundsen T. J., Huang P. Y., Liu L., Muller D. A., Ralph D. C., Buhrman R. A., *Tunnel magnetoresistance and spin torque switching in MgO-based magnetic tunnel junctions with a Co/Ni multilayer electrode*, Applied Physics Letters, 97, 072513, (2010), doi:10.1063/1.3481798.
- [134] Shih Y.-T., Su Ch.-Y., Tsai Ch.-W., Pan W., *Thickness and ordering temperature of surface NiO/Ni systems*, AIP Advances, 4, 027117, (2014), doi:10.1063/1.4866980.
- [135] Poulopoulos P., Kapaklis V., Jönsson P. E., Papaioannou E. T., Delimitis A., Pappas S. D., Trachylis D., Politis C., *Positive surface and perpendicular magnetic anisotropy in natural nanomorphous Ni/NiO multilayers*, Applied Physics Letters, 96, 202503, (2010), doi:10.1063/1.3428791.
- [136] Hong J., Wu R. Q., Lindner J., Kosubek E., Baberschke K., *Manipulation of Spin Reorientation Transition by Oxygen Surfactant Growth: A Combined Theoretical and Experimental Approach*, Physical Review Letters, 92, 147202, (2004), doi:10.1103/PhysRevLett.92.147202.
- [137] Smardz L., Köbler U., Zinn W., *Oxidation kinetics of thin and ultrathin cobalt films*, Journal of Applied Physics, 71, 5199, (1992), doi:10.1063/1.351378.
- [138] Marczyńska A., Skoryna J., Lewandowski M., Smardz L., *Oxidation kinetics of thin and ultra-thin Fe films*, Acta Physica Polonica A, 127, 549-551, (2015), doi:10.12693/APhysPolA.127.549.
- [139] Pan W., Shih Y.-T., Lee K.-L., Shen W.-H., Tsai Ch.-W., Wei D.-H., Chan Y.-L., Chang H.-Ch., *Perpendicular magnetic anisotropy of Ni/Cu(001) films with surface passivation*, Journal of Applied Physics, 111, 07C113 (2012), doi:/10.1063/1.3676227.
- [140] Kim D.-H., *Magneto-Optical Kerr Effect Enhancement Methods for Nanostructures*, Journal of Magnetism, 14(1), 31-35, (2009), doi:10.4283/JMAG.2009.14.1.031.
- [141] Kuświk P., Stobiecki F., Szymański B., Urbaniak M. , Falkowski M., Jagielski J., Mazalski P., *Effect of He ions irradiation on anisotropy and magnetoresistance of (NiFe/Au/Co/Au)<sub>10</sub> multilayers*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 272, 88, (2012), doi:10.1016/j.nimb.2011.01.038.

- [142] Wit R., *Metody programowanie nieliniowego*, Wydawnictwo Techniczne, Warszawa (1985).
- [143] Bai H., Hao Y., Zhou X., Zhu W., Pan F., Song C., *Plasma Etching-Assisted Perpendicular Magnetic Anisotropy*, *physica status solidi a*, 218, 2100368, (2021), doi:10.1002/pssa.202100368.
- [144] Manchon A., Pizzini S., Vogel J., Uhlir V., Lombard L., Ducruet C., Auffret S., Rodmacq B., Dieny B., Hochstrasser M., Panaccione G., *X-ray analysis of the magnetic influence of oxygen in Pt/Co/AlO<sub>x</sub> trilayers*, *Journal of Applied Physics*, 103, 07A912, (2008), doi:10.1063/1.2829896.
- [145] Wang B.-Y., Hong J.-Y., Yang K.-H. O., Chan Y.-L., Wei D.-H., Lin H.-J., Lin M.-T., *How Antiferromagnetism Drives the Magnetization of a Ferromagnetic Thin Film to Align Out of Plane*, *Physical Review Letters*, 110, 117203, (2013), doi:10.1103/PhysRevLett.110.117203.
- [146] Kuświk P., Gastelois P. L., Soares M. M., Tolentino H. C. N., Santis M. D., Ramos A. Y., Lamirand A. D., Przybylski M., Kirschner J., *Effect of CoO/Ni orthogonal exchange coupling on perpendicular anisotropy of Ni films on Pd(001)*, *Physical Review B*, 91, 134413, (2015), doi:10.1103/PhysRevB.91.134413.
- [147] Gao H., Harumoto T., Luo W., Lan R., Feng H., Du Y., Nakamura Y., Shi J., *Room temperature perpendicular exchange bias in CoNi/(Co,Ni)O multilayers with perpendicular magnetic anisotropy directly induced by FM/AFM interface*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 473, 490, (2019), doi:10.1016/j.jmmm.2018.10.102.
- [148] Lukaszew R. A., Mitra M., Zhang Z., Yeadon M., *Exchange bias on epitaxial Ni films due to ultrathin NiO layer*, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 45, 181–184, (2005), doi:10.1140/epjb/e2005-00183-6.
- [149] Mazalski P., Anastaziak B., Kuświk P., Kurant Z., Sveklo I., Maziewski A., *Demagnetization of an ultrathin Co/NiO bilayer with creation of submicrometer domains controlled by temperature-induced changes of magnetic anisotropy*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 508, 166871, (2020), doi:10.1016/j.jmmm.2020.166871.

- [150] J. Li, M. Przybylski, F. Yildiz, X. L. Fu, Y. Z. Wu, *In-plane spin reorientation transition in Fe/NiO bilayers on Ag(1,1,10)*, Physical Review B, 83, 094436, (2011), doi:10.1103/PhysRevB.83.094436.
- [151] Alders D., Tjeng L. H., Voogt F. C., Hibma T., Sawatzky G. A., Chen C. T., Vogel J., Sacchi M., Iacobucci S., *Temperature and thickness dependence of magnetic moments in NiO epitaxial films*, Physical Review B, 57, 11623, (1997), doi:10.1103/PhysRevB.57.11623.
- [152] Carey M. J., Berkowitz A. E., *Exchange anisotropy in coupled films of  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  with NiO and  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$* , Applied Physics Letters, 60, 3060, (1992), doi:10.1063/1.106756.
- [153] Fassatoui A., Belhi R., Vogel J., Pizzini S., David P., Abdelmoula K., *Asymmetry of nucleation density and its variation with Pt spacer thickness in exchange-biased  $[\text{Pt}/\text{Co}]_5/\text{Pt}/\text{FeMn}$  multilayers*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 449, 475–481, (2018), doi:10.1016/j.jmmm.2017.10.050.
- [154] Camarero J., Sort J., Hoffmann A., García-Martín J. M., Dieny B., Miranda R., Nogués J., *Origin of the Asymmetric Magnetization Reversal Behavior in Exchange-Biased Systems: Competing Anisotropies*, Physical Review Letters, 95, 057204, (2005), doi:10.1103/PhysRevLett.95.057204.
- [155] Romanens F., Pizzini S., Yokaichiya F., Bonfim M., Pennec Y., Camarero J., Vogel J., Sort J., Garcia F., Rodmacq B., Dieny B., *Magnetic relaxation of exchange biased Pt/Co multilayers studied by time-resolved Kerr microscopy*, Physical Review B, 72, 134410, (2005), doi:10.1103/PhysRevB.72.134410.
- [156] Carey M. J., Berkowitz A. E., *CoO-NiO superlattices: Interlayer interactions and exchange anisotropy with  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (invited)*, Journal of Applied Physics, 73, 6892, (1993), doi:10.1063/1.352426.
- [157] Moon K.-W., Kim D.-H., Yoo S.-Ch., Je S.-G., Chun B. S., Kim W., Min B.-Ch., Hwang Ch., Choe S.-B., *Magnetic bubblecade memory based on chiral domain walls*, Scientific Reports, 5, 9166, (2015), doi:10.1038/srep09166.

- [158] Yang H., Thiaville A., Rohart S., Fert A., Chshiev M., *Anatomy of Dzyaloshinskii-Moriya Interaction at Co/Pt Interfaces*, Physical Review Letters, 115, 267210, (2015), doi:10.1103/PhysRevLett.115.267210.
- [159] Kowacz M., Mazalski P., Sveklo I., Matczak M., Anastaziak B., Guzowska U., Dhiman A. K., Madej E., Maziewski A., Kuświk P., *Strong interfacial Dzyaloshinskii-Moriya induced in Co due to contact with NiO*, Scientific Reports, 12(1), (2022), doi:10.1038/s41598-022-16997-4.
- [160] P. Kuświk, M. Matczak, M. Kowacz, K. Szuba-Jabłoński, N. Michalak, B. Szymański, A. Ehresmann, F. Stobiecki, *Asymmetric domain wall propagation caused by interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction in exchange biased Au/Co/NiO layered system*, Physical Review B., 97, 024404, (2018), doi:10.1103/PhysRevB.97.024404.
- [161] Shaw J. M., Nembach H. T., Silva T. J., Russek S. E., Geiss R., Jones Ch., Clark N., Leo T., Smith D. J., *Effect of microstructure on magnetic properties and anisotropy distributions in Co/Pd thin films and nanostructures*, Physical Review B, 80, 184419, (2019), doi:10.1103/PhysRevB.80.184419.
- [162] Oswald S., Brückner W., *XPS depth profile analysis of non-stoichiometric NiO films*, Surface and Interface Analysis, 36, 1, 17-22, (2004), doi:10.1002/sia.1640.
- [163] Barreca D., Bovo A., Gasparotto A., Tondello E., *Au/SiO<sub>2</sub> Nanosystems by XPS*, Surface Science Spectra, 10, 21–31 (2003), doi:10.1116/11.20040101.
- [164] Caporali S., Muniz-Miranda F., Pedone A., Muniz-Miranda M., *SERS, XPS and DFT Study of Xanthine Adsorbed on Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles*, Sensors, 19, 2700, 19, (2019), doi:10.3390/S19122700.
- [165] Wang C. M., Baer D. R., Bruemmer S. M., Engelhard M. H., Bowden M. E., Sundararajan J. A., Qiang Y., *Microstructure of the native oxide layer on Ni and Cr-doped Ni nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11, 8488–8497 (2011), doi:10.1166/JNN.2011.4964.
- [166] Larsson A., D’Acunto G., Vorobyova M., Abbondanza G., Lienert U., Hegedüs Z., Preobrajenski A., Merte L. R., Eidhagen J., Delblanc A., Pan J., Lundgren E., *Thickness and composition of native oxides and near-surface regions of Ni superalloys*,

- Journal of Alloys and Compounds, 895, 162657, (2022), doi:10.1016/j.jallcom.2021.162657.
- [167] Wang Z., Carrière C., Seyeux A., Zanna S., Mercier D., Marcus P., *XPS and ToF-SIMS Investigation of Native Oxides and Passive Films Formed on Nickel Alloys Containing Chromium and Molybdenum*, Journal of The Electrochemical Society, 168, 041503, (2021), doi:10.1149/1945-7111/abf308.
- [168] Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. S. C., *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides, Cr, Mn, Fe, Co and Ni*, Applied Surface Science, 257, 7, 2717–2730, (2011), doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [169] Grosvenor A. P., Biesinger M. C., Smart R. S. C., McIntyre N.S., *New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides*, Surface Science, 600, 9, 1771–1779, (2006), doi:10.1016/j.susc.2006.01.041.
- [170] Mossaneck R. J. O., Domínguez-Cañizares G., Gutiérrez A., Abbate M., Díaz-Fernández D., Soriano L., *Effects of Ni vacancies and crystallite size on the O 1s and Ni 2p x-ray absorption spectra of nanocrystalline NiO*, Journal of Physics: Condensed Matter, 25, 495506, (2013), doi:10.1088/0953-8984/25/49/495506.
- [171] Dlubak B., Martin M. B., Weatherup R. S., Yang H., Deranlot C., Blume R., Schloegl R., Fert A., Anane A., Hofmann S., Seneor P., Robertson J., *Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics*, ACS Nano, 6, 10930–10934, (2012), doi:10.1021/nn304424x.
- [172] Coste F., Ridlova M., Gallienne N., Quintard J., Bert G., *Surface oxidation of nickel base alloys and stainless steel under pure oxygen atmosphere: Application to oxygen safety*, Journal of Laser Applications, 31, 022518, (2019), doi:10.2351/1.5096149.
- [173] Chen Y. S., Kang J. F., Chen B., Gao B., Liu L. F., Liu X. Y., Wang Y. Y., Wu L., Yu H. Y., Wang J. Y., Chen Q., Wang E. G., *Microscopic mechanism for unipolar resistive switching behaviour of nickel oxides*, Journal of Physics D: Applied Physics, 45, 065303, (2012), doi:10.1088/0022-3727/45/6/065303.

- [174] Chakraborty T., Das M., Lin C.Y., Salunkhe P., Muhammed A. A., Kekuda D., *Investigation on tailoring physical properties of Nickel Oxide thin films grown by dc magnetron sputtering*, Materials Research Express, 7, 016427, (2020), doi:10.1088/2053-1591/AB69C5.
- [175] Ramesh S., Karuppasamy K., Yadav H. M., Lee J.-J., Kim H.-S., Kim H.-S., Kim J.-H., *Ni(OH)<sub>2</sub>-decorated nitrogen doped MWCNT nanosheets as an efficient electrode for high performance supercapacitors*, Scientific Reports, 9, 6034, (2019), doi:10.1038/s41598-019-42281-z.
- [176] Lamirand A. D., Soares M. M., Ramos A. Y., Tolentino H. C. N., De Santis M., Cezar J. C., de Siervo A., Jamet M., *Robust perpendicular exchange coupling in an ultrathin CoO/PtFe double layer: Strain and spin orientation*, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics (1998-2015), 88, 140401, (2013), doi:10.1103/PhysRevB.88.140401.
- [177] [https://www.allresist.com/wp-content/uploads/sites/2/2020/03/ARP3500\\_3500T\\_english\\_Allresist\\_product\\_information.pdf](https://www.allresist.com/wp-content/uploads/sites/2/2020/03/ARP3500_3500T_english_Allresist_product_information.pdf)
- [178] Chumak A. V., Serga A. A., Hillebrands B., *Magnonic crystals for data processing*, Journal of Physics D: Applied Physics, 50, 244001, (2017), doi:10.1088/1361-6463/aa6a65.
- [179] Tacchi S., Gruszecki P., Madami M., Carlotti G., Kłos J. W., Krawczyk M., Adeyeye A., Gubbiotti G., *Universal dependence of the spin wave band structure on the geometrical characteristics of two-dimensional magnonic crystals*, Scientific Reports, 5, 10367, (2015), doi:10.1038/srep10367.
- [180] Loehr J., de las Heras D., Jarosz A., Urbaniak M., Stobiecki F., Tomita A., Huhnstock R., Koch I., Ehresmann A., Holzinger D., Fischer T. M., *Colloidal topological insulators*, Communications Physics, 1, 4, (2018), doi:10.1038/S42005-017-0004-1.
- [181] Mirzaee-Kakhki M., Ernst A., de las Heras D., Urbaniak M., Stobiecki F., Gordes J., Reginka M., Ehresmann A., Fischer T. M., *Simultaneous polydirectional transport of colloidal bipeds*, Nature Communications, 4670, (2020), doi:10.1038/s41467-020-18467-9.

- 
- [182] Urbaniak M., Holzinger D., Ehresmann A., Stobiecki F., *Magnetophoretic lensing by concentric topographic cylinders of perpendicular magnetic anisotropy multilayers*, *Biomicrofluidics*, 12, 044117 (2018), doi:10.1063/1.5034516.
- [183] Jarosz A., Holzinger D., Urbaniak M., Ehresmann A., Stobiecki F., *Manipulation of superparamagnetic beads on patterned Au/Co/Au multilayers with perpendicular magnetic anisotropy*, *Journal of Applied Physics*, 120, 084506 (2016), doi:10.1063/1.4961496.
- [184] Loehr J., de las Heras D., Loenne M., Bugase J., Jarosz A., Urbaniak M., Stobiecki F., Tomita A., Huhnstock R., Koch I., Ehresmann A., Holzinger D., Fischer T. M., *Lattice symmetries and the topologically protected transport of colloidal particles*, *Soft Matter*, 13, 5044-5075, (2017), doi:10.1039/C7SM00983F.

# Spis rysunków

1.1	Fragmenty krzywych namagnesowania Ni (lewy panel, struktura fcc) i Co (prawy panel, struktura hcp) określone dla pola magnetycznego przykładanego wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych oraz komórki elementarne obu monokryształów [16]. . . . .	8
1.2	Liniowa zależność $K_{\text{eff}}t_F$ w funkcji grubości warstwy ferromagnetycznej $t_F$ . . . . .	13
1.3	Schematyczna ilustracja rozkładu pól rozproszonych w otoczeniu ferromagnetyka bez i z podziałem na domeny. . . . .	14
1.4	Schematyczne przedstawienie ścian domenowych (a) typu Blocha i (b) Néela, wraz z zaznaczeniem kierunku ruchu momentów magnetycznych na granicy domeny i ściany domenowej (na podstawie [28]). . . . .	14
1.5	Wykres zależności energii ściany domenowej w funkcji grubości warstwy F z anizotropią w płaszczyźnie. . . . .	15
1.6	(a) Pętla histerezy dla warstwy F nie będącej w kontakcie z AF (b) - (f) schemat mechanizmu oddziaływania <i>exchange bias</i> w układzie F/AF z anizotropią w płaszczyźnie warstwy F oraz z nieskompensowanymi spinami warstwy AF. . . . .	17
1.7	Pole $H_{\text{EB}}$ w funkcji $n$ oznaczającego liczbę powtórzeń pomiaru pętli histerezy dla temperatur z zakresu 15-200 K [58]. . . . .	22
1.8	Schemat oddziaływania DM (a) w materiale litym oraz (b) w cienkowarstwowym układzie F/HM (na podstawie [61]). . . . .	23
1.9	Lewo- (a) i prawoskrętna (b) chiralność w ścianach domenowych typu Néela, zależna od znaku wektora $\vec{D}$ oddziaływania DM. . . . .	24
2.1	Mechanizm powstawania anizotropowego magnetooporu [74]. . . . .	27



2.2	Zależność względnych zmian oporu ( $\frac{\Delta R}{R}$ ) układu warstwowego złożonego z dwóch antyferromagnetycznie sprzężonych warstw ferromagnetycznych. Strzałki pokazują kierunki namagnesowania w warstwach ferromagnetycznych.	28
2.3	Dwukanałowy model Motta dla konfiguracji ferromagnetycznej (a) oraz antyferromagnetycznej (b).	30
2.4	Rodzaje struktur wykazujących efekt GMR: (a) wielowarstwy F/NM, (b) pseudozawór spinowy, (c) zawór spinowy, (d) granule ferromagnetyczne w niemagnetycznej matrycy (na podstawie [71]).	31
3.1	(a) Schemat rozmieszczenia elementów źródła magnetronowego w aparaturze do nanoszenia warstw w polu magnetycznym metodą rozpylania magnetronowego; (b) i (c) wewnątrz komory z zaznaczonymi elementami aparatury [82].	35
3.2	Schemat budowy aparatury do nanoszenia warstw metodą impulsowej ablacji laserowej.	37
3.3	Schemat budowy aparatury do utleniania plazmowego.	39
3.4	Wykres zależności grubości rezystu ( $t_{rezyst}$ ) w funkcji szybkości wirowania ( $\omega$ ). Na wykresie zaznaczono słupki błędów pomiarowych.	41
4.1	(a) Schemat efektu Kerra dla konfiguracji polarnej (na podstawie [30]). Konfiguracje stosowane w pomiarach realizowanych z wykorzystaniem magnetooptycznego efektu Kerra: (b) polarna, (c) poprzeczna, (d) podłużna.	45
4.2	(a) Uproszczony schemat budowy stanowiska do pomiarów pętli histerezy - P-MOKE. (b) Przykładowe pętle histerezy wraz z punktami charakterystycznymi.	47
4.3	Schemat układu do pomiaru pętli histerezy w niskich i wysokich temperaturach.	48
4.4	Uproszczony schemat budowy mikroskopu z kontrastem MOKE jaki był wykorzystany do obserwacji ewolucji struktury domenowej pod wpływem pola magnetycznego (na podstawie [30]).	49
4.5	Schemat aparatury do pomiaru magnetooporu dla konfiguracji pola magnetycznego w płaszczyźnie próbki. $S$ oznacza odległość między elektrodami.	49
4.6	(a) Schemat budowy mikroskopu sił atomowych; (b) Zależność siły oddziaływania od odległości między atomami.	51

4.7	(a) Zjawisko emisji fotoelektronu wywołane promieniowaniem rentgenowskim oraz emisji elektronu Augera; (b) Schemat budowy rentgenowskiego spektrometru fotoelektronów. . . . .	54
4.8	Wykres zależności średniej drogi swobodnej elektronów dla zderzeń nieelastycznych w funkcji energii elektronów (na podstawie [111]). . . . .	55
5.1	Zmiany pola anizotropii ( $H_k$ ) w funkcji liczby powtórzeń $n$ , dla warstwy Ta 3 nm/Pt 20 nm/(Co $t_1$ /Ni $t_2$ ) <sub>n</sub> /Ta 3 nm/Pt 3 nm. $t_1$ oraz $t_2$ odpowiadają poszczególnym grubościami warstw Co i Ni przedstawionym na rysunku. Dodatkowo wartości $H_k$ odpowiadają PMA [115]. . . . .	58
5.2	Oddziaływanie DM w warstwach Co/Ni. (a) schemat układu warstwowego Co/Ni na warstwie Pt; (b) obraz struktury magnetycznej uzyskany mikroskopem SPLEEM, (c) schematyczne przedstawienie struktury spinowej dla prawoskrętnych ścian domenowych typu Néela; (d) Schematy układów warstwowych oraz obrazy SPLEEM dla różnych grubości warstwy Ir; (e) statystyczny rozkład namagnesowania w ścianach domenowych w zależności od grubości warstwy Ir. . . . .	60
6.1	Schematyczna ilustracja morfologii badanych układów warstwowych. . . . .	63
6.2	Pętle histerezy PMOKE dla układów warstwowych: (a) bufor/Co 1 nm/Au 2 nm oraz (b) bufor/Co 1.4 nm/Au 2 nm), gdzie bufor stanowi Ti 4 nm/Au 60 nm; (c) Ti 4nm/Au 30 nm/ Co 1.4 nm/NiO 10 nm/Au 2nm z zaznaczonym polem $H_{EB}$ . (c) na podstawie [63]. . . . .	64
6.3	Pętle histerezy PMOKE dla układów warstwowych (a) bufor/Co 1 nm/Ni 1.5 nm oraz (b) bufor/Co 1.4 nm/Ni 0.7 nm z i bez dodatkowej warstwy ochronnej Au (2nm). $\phi_R/\phi_S$ w funkcji $t_{Ni}$ dla (c) bufor/Co 1 nm/klin Ni 0-5 nm oraz (d) bufor/Co 1.4 nm/klin Ni 0-5 nm. . . . .	65
6.4	Całkowity sygnał PMOKE w nasyceniu ( $2\phi_S$ ) w funkcji grubości subwarstwy Ni ( $t_{Ni}$ ) dla układów (a) bufor/Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm oraz (b) bufor/Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 3 nm/Au 2 nm z i bez warstwy ochronnej Au. . . . .	66
6.5	Właściwości magnetyczne warstwy bufor/Co 1 nm/Ni klin 0 - 5 nm mierzonej po różnym czasie przechowywania próbki po jej naniesieniu: a) $H_C$ , oraz b) $\phi_R/\phi_S$ . . . . .	67

- 6.6 Porównanie pętli histerezy dla układu Cu/Ni utlenionego w komorze UHV oraz pozostawionego na 30 dni w warunkach atmosferycznych [139]. . . . . 68
- 6.7 Zmiany właściwości magnetycznych wyznaczone z pętli histerezy PMOKE dla dwóch układów warstwowych: bufor/Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm (lewa kolumna) i bufor/Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 5 nm (prawa kolumna); (a), (b) pętłe histerez PMOKE zmierzone dla różnych czasów utleniania ( $\tau_{\text{Ox}}$ ); (c), (d) pole koercji ( $H_C$ ) w funkcji  $\tau_{\text{Ox}}$ ; (e), (f) diagram fazowy zmian anizotropii magnetycznej w funkcji  $\tau_{\text{Ox}}$  oraz  $t_{\text{Ni}}$  . . . . . 69
- 6.8 (a) Pętłe histerezy LMOKE dla układu bufor/Co 1 nm/Ni 3 nm po przejściu przez SRT w temperaturze pokojowej dla trzech kątów azymutalnych  $\alpha = 0, 45$  oraz  $90^\circ$  oraz (b) zależność pola koercji względem kąta  $\alpha$ . . . . . 70
- 6.9 Całkowity sygnał  $2\phi_S$  w funkcji  $t_{\text{Ni}}$  subwarstwy Ni dla różnego  $\tau_{\text{Ox}}$  dla układów (a) Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm, (b) Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 5 nm.  $2\phi_S$  w funkcji  $\tau_{\text{Ox}}$  dla układów (c) Co 1 nm/klin Ni 0 - 5 nm, (d) Co 1.4 nm/klin Ni 0 - 5 nm. . . . . 71
- 6.10 Całkowity sygnał PMOKE ( $2\phi_S$ ) oraz sygnały pochodzące od warstw Co oraz Co/Ni ( $\phi_S^{\text{Co/Ni}}$ ,  $\phi_S^{\text{Co}}$ ) w funkcji czasu utleniania ( $\tau_{\text{Ox}}$ ) układu bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni- $t_{\text{Ni}}$  dla (a)  $t_{\text{Ni}} = 1$  nm, (b)  $t_{\text{Ni}} = 2$  nm, oraz (c)  $t_{\text{Ni}} = 3$  nm. . . . . 72
- 6.11 Pętłe histerez PMOKE oraz zależności  $\Delta R/R_S$  dla układu bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm ((bufor = (Ti 2 nm/Au 2 nm)<sub>10</sub>) w stanie po naniesieniu (a), (c), (e) oraz po procesie utleniania w czasie  $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s (b), (d), (f). . . . . 74
- 6.12 Modelowane zależności  $R(H)$  uzyskane dla trzech różnych założeń: (a) uwzględnione są efekty GMR i AMR, a pole magnetyczne  $H$  jest zorientowane w płaszczyźnie próbki, (b) uwzględnione są efekty GMR i AMR, ale pole magnetyczne jest odchylone o  $1^\circ$  od orientacji w płaszczyźnie próbki, (c) uwzględniony jest tylko efekt GMR z odchylonym polem magnetycznym  $H$  jak w (b). . . . . 76
- 6.13 Zależność GMR dla układu bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm z kierunkiem  $H$  odchylonym od płaszczyzny próbki o kąt  $\gamma$  nie większy niż  $2^\circ$ . 77

- 6.14 Pola anizotropii magnetycznej  $H_K^{\text{Co/Ni}}$ , dla warstw bufor/Co 0.6 nm/Au 2 nm/Co 1 nm/Ni- $t_{\text{Ni}}$ , otrzymane z pomiarów GMR oraz PMOKE dla  $t_{\text{Ni}} = 1, 2$  i 3 nm (bufor = (Ti 2 nm/Au 2 nm)<sub>10</sub>), odpowiednio (a), (b) i (c). . . . 78
- 6.15 Pętle histerezy PMOKE zmierzone przed FC i po FC z różnym kierunkiem  $H_{\text{FC}}$  dla (a) układu bufor/Co 1 nm/Ni 2 nm po PO z  $\tau_{\text{Ox}} = 220\text{s}$  i (b) tej samej próbki, co pokazana w (a), ale z warstwą NiO o grubości 10 nm osadzoną na jej wierzchu. . . . . 79
- 6.16 Pętle histerezy PMOKE dla układu warstwowego bufor/Co 1.4 nm/Ni 2 nm po utlenianiu plazmowym dla czasu  $\tau_{\text{Ox}} = 220\text{ s}$  oraz po osadzeniu dodatkowej 10 nm warstwy NiO (bufor = Ti 4 nm/Au 60 nm). . . . . 80
- 6.17 Ewolucja struktury domenowej warstw Co 1 nm/Ni 2 nm w funkcji temperatury dla  $\tau_{\text{Ox}} = 220\text{ s}$ . Na obrazach zaznaczono zewnętrzne pole magnetyczne oraz temperatury przy których rejestrowano obrazy. . . . . 81
- 6.18 Pomiary niskotemperaturowe układów warstwowych z Co/Ni: (a), (b) ewolucja struktury domenowej warstw Co 1 nm/Ni 1 nm po utlenianiu w czasie  $\tau_{\text{Ox}} = 110\text{ s}$ , w temperaturze  $T = 78\text{K}$  dla dwóch kierunków zewnętrznego pola magnetycznego, (c) pętle histerez dla pomiarów przeprowadzonych po procesach chłodzenia w polu (FC) przy różnym kierunku  $H_{\text{FC}}$ . . . . . 82
- 6.19 Ewolucja struktury domenowej dla układu warstwowego Co 1.4 nm/Ni 1 nm w  $T = 78\text{ K}$  (przed procesem PO) dla dwóch kierunków pola magnetycznego (a) -410 Oe, (b) 410 Oe, po procesie FC. . . . . 83
- 6.20 Ewolucja struktury domenowej w warstwie (Pt 2 nm/Co 0.4 nm)<sub>5</sub>/Pt 0.4 nm/IrMn 5 nm w czasie, dla dwóch kierunków dla dwóch kierunków przemagnesowania: (a) w kierunku dodatniego  $H$  oraz (b) w kierunku ujemnego  $H$  [155]. . . . . 83
- 6.21 Pętle histerezy dla układu Co 1.4 nm/Ni 1.5 nm po utlenianiu w czasie  $\tau_{\text{Ox}} = 160\text{ s}$ , w temperaturze  $T = 78\text{ K}$  (a) dla dwóch kierunków pola  $H_{\text{FC}}$ , (b) dla  $H_{\text{FC}} = -1.5\text{ kOe}$ .  $n$  oznacza kolejne procesy przemagnesowania. . . . . 84
- 6.22 Schematyczne przedstawienie ruchu pojedynczej domeny cylindrycznej w warstwie wykazującej PMA oraz oddziaływanie DM stabilizujące ścianę domenową typu Néela . . . . . 85

- 6.23 Pomiary chiralności struktury domenowej dla różnych kombinacji pola magnetycznego w płaszczyźnie  $H_X$  oraz pola prostopadłego  $H_Z$  dla układu Co 1.4 nm/Ni 1 nm w temperaturze pokojowej, dla  $\tau_{Ox} = 160$  s. . . . . 86
- 6.24 Obrazy różnicowe PMOKE pojedynczej domeny magnetycznej dla różnych kombinacji pola magnetycznego w płaszczyźnie  $H_Z$  oraz pola prostopadłego  $H_X$  dla układu Co 1 nm/Ni 1.5 nm w zakresie temperatur od RT do 100K, dla  $\tau_{Ox} = 110$  s po trzecim impulsie pola  $H_X$ . . . . . 87
- 6.25 Wyniki AFM uzyskane dla układów bufor/Co 1.4 nm/Ni 2 nm oraz bufor/Co 1.4 nm/Ni 3 nm: (a), (b), (c), (d) topografia powierzchni układu bufor/Co 1.4 nm/Ni 2 nm; (e) chropowatość warstw i (f) rozkład wielkości ziaren w funkcji  $\tau_{Ox}$  . . . . . 88
- 6.26 Widma XPS (a) i szczegółowe Ni  $2p_{3/2}$  (b), (c) zarejestrowane dla naniesionej warstwy Ti 4 nm/Au 60 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm oraz warstwy poddanej utlenianiu plazmowemu  $\tau_{Ox} = 220$  s. . . . . 89
- 6.27 Redukcja grubości warstwy rezystu wraz ze słupkami błędów w funkcji czasu utleniania ( $\tau_{Ox}$ ). Szybkość trawienia oszacowano na 54 nm/min. . . . 93
- 6.28 Schemat procesu strukturyzacji magnetycznej układu warstwowego z Co/Ni (a) obejmującego fotolitografię (b) oraz proces PO (c). Stan końcowy próbki pokazano na panelu (d). Na panelu (e) przedstawiono projekt maski z uwzględnieniem istotnych informacji. . . . . 93
- 6.29 Znormalizowane ( $\phi/\phi_S$ ) pętle histerezy PMOKE dla układu bufor/Co 1.4 nm/Ni- $t_{Ni}$  klin 0 - 3 nm (a)  $t_{Ni} = 0.35$  nm, (b)  $t_{Ni} = 0.84$  nm, (c)  $t_{Ni} = 1.4$  nm, (d)  $t_{Ni} = 1.82$  nm. . . . . 94
- 6.30 Zmiany właściwości magnetycznych wyznaczone z pętli histerezy PMOKE zarejestrowane dla trzech różnych obszarów: próbki przed PO, po jednorodnym PO, po lokalnym PO: (a) stosunek remanencji do nasycenia ( $\phi_R/\phi_S$ ) sygnału PMOKE w funkcji grubości Ni ( $t_{Ni}$ ); (b) pole koercji ( $H_C$ ) w funkcji grubości podwarstwy Ni ( $t_{Ni}$ ). . . . . 96
- 6.31 Pętla histerezy PMOKE dla warstwy bufor/Co 1.4 nm/ klin Ni- $t_{Ni}$  0 - 3 nm a)  $t_{Ni} = 1.19$  nm, b)  $t_{Ni} = 1.26$  nm. . . . . 97

- 6.32 Reprezentatywne znormalizowane pętle histerezy PMOKE dla układu bufor/Co 1.4 nm/ klin Ni- $t_{\text{Ni}}$  0 - 3 nm, dla  $t_{\text{Ni}} = 1.4$  nm: a) obszar po strukturyzacji (matryca i kwadraty); b) kwadraty, wyodrębnione z a) poprzez odjęcie sygnału odpowiadającego matrycy; c) matryca, uzyskana poprzez odjęcie b) od a). . . . . 97
- 6.33 Strukturyzacja magnetyczna poprzez utlenianie plazmowe układu warstwowego bufor /Co 1.4 nm/ klin Ni- $t_{\text{Ni}}$  0 - 5 nm: a), b), c) ewolucja struktury domen magnetycznych matrycy i kwadratów po procesie PO z  $\tau_{\text{Ox}} = 110$  s, odpowiednio dla  $t_{\text{Ni}} = 0.35$  nm; 0.84 nm i 1.4 nm. c) obrazy PMOKE domen magnetycznych dla kwadratów i LMOKE dla matrycy. Schematyczny obraz stanów magnetycznych odpowiednio dla matrycy (niebieski) i kwadratów (czerwony) . . . . . 98
- 6.34 a) Struktura domenowa strukturyzowanego układu warstwowego Co 1/Ni 2 po utlenianiu plazmowym ( $\tau_{\text{Ox}} = 220$  s) wraz z zaznaczonymi obszarami wyznaczającymi powierzchnię matrycy, kwadratu oraz matrycy i kwadratu; b) pętle histerez z mikroskopu MOKE dla obszarów zaznaczonych na a). . . 99

## Spis tabel

6.1	Wartości energii wiązania (BE) oraz szerokość połówkowa (FWHM) różnych składowych $\text{Ni}_{\text{met}}$ i $\text{Ni}^{2+}$ użytych do dopasowania widm $\text{Ni } 2p_{3/2}$ otrzymanych dla warstwy w stanie po naniesieniu Ti 4 nm/Au 60 nm/Co 1 nm/Ni 2 nm oraz warstwy poddanej utlenianiu plazmowemu. . . . .	91
-----	---	----