



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**DZIEDZINA Nauki ścisłe i przyrodnicze**

DYSCYPLINA Nauki Fizyczne

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Modulacja właściwości magnetycznych nanostruktur  
antyferromagnetycznych sterowana zmianą naprężenia

Autor: mgr inż. Weronika Janus

Promotor rozprawy: dr hab. Anna Koziół-Rachwał

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Kraków, 2023



**Oświadczenie autora rozprawy:**

Oświadczam, świadoma odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałam osobiście i samodzielnie, i że nie korzystałam ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora rozprawy

**Oświadczenie promotorów rozprawy:**

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy



# ***Podziękowania***

*Dziękuję mojej Promotorce dr hab. Annie Koziół-Rachwał za poświęcony mi czas, przekazaną wiedzę i wszechstronną pomoc przy realizacji niniejszej rozprawy.*

*Prof. dr hab. Tomaszowi Ślęzakowi dziękuję za dzielenie się wiedzą i doświadczeniem oraz wsparcie merytoryczne.*

*Podziękowania należą się również współpracownikom z Katedry Fizyki Ciała Stałego, a w szczególności dr hab. Michałowi Ślęzakowi, mgr inż. Marcinowi Szpytmie, dr inż. Piotrkowi Dróżdżowi i mgr inż. Hashimowi Nayyef za wszelką pomoc w czasie realizacji badań i liczne dyskusje naukowe.*

*Dziękuję dr Marcinowi Zajęcowi za pomoc w trakcie pomiarów XAS.*

*Dr Dorocie Wilgockiej-Ślęzak oraz dr Annie Mandziak dziękuję za pomoc w realizacji eksperymentu X-PEEM.*

*Dr hab. Jarosławowi Kanakowi dziękuję za pomoc w wykonaniu i opracowaniu pomiarów XRD.*

*Dziękuję moim Bliskim, a w szczególności Beacie, Krzysztofowi i Tomkowi za nieustające wsparcie.*

Niniejsza praca powstała w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki Grant No. 2020/38/E/ST3/00086 oraz w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego: „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” AGH.



# Streszczenie

Celem niniejszej pracy było wykorzystanie naprężeń do kontroli właściwości magnetycznych warstw antyferromagnetycznych. Badania układu  $\text{Fe/NiO/Cr}(d_{\text{Cr}})/\text{MgO}(001)$  dowiodły, że wraz ze zmianą grubości warstwy buforowej Cr w antyferromagnetycznym NiO zachodzi zjawisko ciągłej reorientacji spinowej. Źródłem obserwowanej reorientacji jest zmiana naprężeń epitaksjalnych wywieranych w warstwie NiO. Naprężenie rozciągające generowane przez podłoże MgO stabilizuje kierunek momentów magnetycznych o dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej, natomiast naprężenie ściskające wywierane przez bufor Cr stabilizuje płaszczyznową orientację momentów magnetycznych NiO. Dodatkowo badania płaszczyznowej anizotropii magnetycznej antyferromagnetyka w układzie  $\text{Fe/NiO}(d_{\text{NiO}})/\text{Cr/MgO}(001)$  dowiodły, że momenty magnetyczne w ultracienkich warstwach NiO są ortogonalnie sprzężone z momentami magnetycznymi Fe. Zaobserwowano, że sprzężenie to zanika dla grubszych warstw antyferromagnetyka.

Dla układu  $(\text{Fe})/\text{NiO/MgO}(d_{\text{MgO}})/\text{Cr/MgO}(001)$  wykazano, że zmiana naprężeń ze ściskających na rozciągające zachodząca wraz ze wzrostem grubości przekładki MgO ( $d_{\text{MgO}}$ ) prowadzi do odwrotnej niż w układzie  $\text{Fe/NiO/Cr}(d_{\text{Cr}})/\text{MgO}(001)$  reorientacji momentów magnetycznych w NiO. Pokazano, że połączenie odpowiedniego stanu naprężenia w warstwie NiO ze sprzężeniem ferromagnetyk/antyferromagnetyk prowadzi do powstania wielodomenowego stanu magnetycznego w NiO. Dodatkowo zademonstrowano, że nie tylko zmiany grubości przekładki MgO, ale także zmiany grubości wierzchniej warstwy Fe mogą prowadzić do repopulacji antyferromagnetycznych domen w NiO.

W układzie  $\text{Fe/CoO/PMN-PT}(001)$  zaprezentowano możliwość kontroli właściwości magnetycznych dwuwarstwy Fe/CoO za pomocą naprężeń generowanych w piezoelektrycznym podłożu PMN-PT. Wywołane przyłożonym do podłoża napięciem zmiany w wartościach pól koercji dwuwarstwy Fe/CoO zostały powiązane ze zmianami właściwości magnetycznych antyferromagnetycznego CoO.





# Abstract

The aim of this work was to use strain to manipulate magnetic properties in antiferromagnetic layers. It was shown that in Fe/NiO/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001) system a change in Cr buffer thickness leads to a continuous spin reorientation transition in NiO. The observed effect originates from epitaxial strain exerted on NiO layer by Cr buffer. Whereas the tensile strain exerted by MgO substrate on NiO layer stabilizes out-of-plane component of NiO spins, the NiO spins prefer an in-plane orientation under compressive strain exerted by Cr buffer. Additionally, for ultrathin NiO films in Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr/MgO(001) system, the analysis of in-plane magnetic anisotropy of antiferromagnet revealed an orthogonal coupling between NiO and Fe spins. The orthogonal coupling dissipated with an increase in NiO thickness.

It was found that the insertion of an MgO layer between NiO and Cr buffer in (Fe)/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) system strongly influences the magnetic state of NiO. Together with an increase in MgO interlayer thickness, a rotation of the NiO spins towards the out-of-plane direction occurs. The reorientation can be understood in terms of epitaxial strain exerted by MgO interlayer on NiO film. The combination of strain engineering and ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling was used to create a multidomain state in the NiO layer. Furthermore, it was demonstrated that the repopulation of NiO domains could be induced by modifying the Fe layers thickness.

The piezoelectric strain was used to modulate the magnetic state of Fe/CoO bilayers grown on PMN-PT(001) piezoelectric substrate. It was shown that the voltage-induced changes in coercivity of Fe/CoO bilayers are related to the piezoelectric strain-induced modification of magnetic state of CoO.



# Spis treści

Wstęp .....	13
<b>1. Antyferromagnetyki .....</b>	<b>15</b>
1.1. Uporządkowanie antyferromagnetyczne.....	15
1.2. Tlenek niklu .....	18
1.3. Tlenek kobaltu.....	21
<b>2. Sposoby kontroli stanu magnetycznego antyferromagnetyków .....</b>	<b>22</b>
2.1. Modulacja właściwości magnetycznych AFM za pomocą pola magnetycznego oraz sprzężenia z warstwą ferromagnetyka .....	22
2.1.1. Zjawisko exchange bias.....	24
2.1.2. Sprzężenie typu spin-flop.....	26
2.2. Prądowo-indukowane przełączenia wektora Néela .....	27
2.3. Reorientacja wektora Néela poprzez wzbudzenia optyczne .....	33
2.4. Zmiana kierunku wektora Néela przy użyciu inżynierii naprężeń .....	34
<b>3. Podłoże piezoelektryczne - <math>\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3</math> (PMN-PT) .....</b>	<b>40</b>
<b>4. Metody eksperymentalne .....</b>	<b>43</b>
4.1. Wzrost warstw epitaksjalnych .....	43
4.1.1. Epitaksja .....	43
4.1.2. Epitaksja z wiązki molekularnej.....	45
4.2. Charakterystyka właściwości strukturalnych.....	46
4.2.1. Dyfrakcja rentgenowska - XRD .....	46
4.2.2. Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED) .....	48
4.3. Charakterystyka właściwości magnetycznych.....	49
4.3.1. Magnetoptyczny efekt Kerra (MOKE).....	49
4.3.2. Metody Synchrotronowe .....	52
4.3.2.1. Spektroskopia absorpcyjna promieniowania X (XAS).....	53
4.3.2.2. Magnetyczny dichroizm kołowy promieniowania X (XMCD).....	56
4.3.2.3. Magnetyczny dichroizm liniowy promieniowania X (XMLD).....	59
4.3.2.4. Rentgenowska mikroskopia fotoelektronów (X-PEEM).....	63
<b>5. Właściwości magnetyczne NiO w układzie Fe/NiO/Cr/MgO(001) .....</b>	<b>65</b>
5.1. Preparatyka warstw .....	65
5.2. Wykluczenie wpływu pola krystalicznego na efekt XLD w warstwach NiO.....	66

5.3. Analiza pomiarów XMLD i LEED przeprowadzonych dla układu Fe/NiO/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001) .....	71
5.4. Płaszczyznowa anizotropia magnetyczna NiO w układzie Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr/MgO(001).....	76
5.5. Symulacje kątowych zależności stosunku $RL_2$ .....	81
5.6. Wpływ anizotropii magnetycznej w NiO na proces przemagnesowania Fe .....	83
5.7. Podsumowanie.....	85
<b>6. Właściwości magnetyczne NiO w układzie (Fe)/NiO/MgO/Cr/MgO(001).....</b>	<b>87</b>
6.1 Preparatyka .....	87
6.2. Struktura magnetyczna w NiO w układzie NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001).....	88
6.3. Analiza polarnych i azymutalnych zależności stosunku $RL_2$ .....	92
6.4. Analiza obrazów XMCD-, XMLD-PEEM.....	97
6.5. Pomiary XMLD dla Fe( $d_{Fe}$ )/NiO/MgO/Cr/MgO(001) .....	100
6.6. Podsumowanie.....	104
<b>7. Piezoelektryczna kontrola magnetycznych właściwości układu Fe/CoO/PMN-PT</b>	<b>105</b>
7.1 Preparatyka układu oraz charakterystyka właściwości strukturalnych .....	105
7.2 Analiza właściwości magnetycznych układu - pomiary MOKE.....	106
7.3. Wpływ pola elektrycznego na parametry sieciowe podłoża .....	111
7.4. Podsumowanie.....	113
<b>Wnioski .....</b>	<b>114</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>115</b>

# Wstęp

Spintronika to dziedzina nauki, która zajmuje się badaniami nad wykorzystaniem spinu elektronu do magnetycznego zapisu informacji [1]. W konwencjonalnych układach spintronicznych zapis informacji realizowany jest poprzez prądowo indukowaną zmianę kierunku namagnesowania ferromagnetyka (FM), a do odczytu stanu magnetycznego wykorzystuje się efekt magnetorezystancji [2]. Podczas gdy FM pełnią aktywną rolę w magnetycznym zapisie danych, antyferromagnetyki (AFM) do tej pory stanowiły pasywny element układów spintronicznych, a ich zastosowanie miało na celu głównie „mocowanie” warstwy FM w zaworach spinowych poprzez tzw. efekt *exchange bias*. Jednakże ostatnie doniesienia ukazujące magnetotransportowe właściwości AFM pokazały, że materiały te mogą zostać wykorzystane jako aktywne elementy pamięci w przyszłych urządzeniach spintronicznych [3]. Nasuwającym się pytaniem jest: „dlaczego użycie AFM może być lepszym rozwiązaniem dla magnetycznego zapisu danych niż zastosowanie materiałów FM?”. Jedną z zalet AFM w tym kontekście jest ich niewrażliwość na działanie zewnętrznych pól magnetycznych, co w praktyce przyczynia się do zmniejszenia ryzyka utraty zapisanych w nich informacji. Równie cennym aspektem jest to, że AFM nie generują magnetycznych pól rozproszonych, co wpływa na zwiększenie gęstości zapisu danych w pamięciach magnetycznych wykorzystujących AFM. Co więcej, w związku z terahertzową dynamiką spinową, AFM dają możliwość znacznego przyspieszenia procesu zapisu informacji [3]. Pojawienie się licznych pomysłów angażujących AFM jako aktywne elementy urządzeń spintronicznych doprowadziło do wzmożonego zainteresowania badaczy właściwościami magnetycznymi AFM, a nawet przyczyniło się do powstania dziedziny zwanej spintroniką antyferromagnetyków [4]. W związku z powyższym, kontrola stanu magnetycznego i anizotropii magnetycznej AFM jest tematem istotnym zarówno z powodu zastosowań aplikacyjnych, jak i z powodu znaczenia fundamentalnego.

Wśród metod służących modyfikacji struktury magnetycznej antyferromagnetyków można wyróżnić cztery grupy [4]. Pierwsza grupa metod do kontroli magnetycznych właściwości AFM wykorzystuje względnie duże pola magnetyczne [5], [6] lub sprzężenie wymienne z sąsiadującą warstwą ferromagnetyka w układach FM/AFM [7], [8]. Kolejne sposoby modyfikacji właściwości magnetycznych AFM to metody optyczne [9], [10], [11], metody elektryczne [12], [13], [14] oraz modyfikacja naprężenia warstwy [15], [16], [17], [18], [19]. W przypadku cienkich warstw AFM źródłem naprężenia może być niedopasowanie sieciowe pomiędzy warstwą AFM a podłożem [15], [16], naprężenia mechaniczne [19], [20]

lub, w przypadku AFM naniesionych na podłoża piezoelektryczne, odwrotny efekt piezoelektryczny wywołany w podłożu [21], [18].

Celem przeprowadzonych w niniejszej pracy badań było wykorzystanie naprężeń do modyfikacji struktury magnetycznej w antyferromagnetycznych warstwach NiO i CoO. W pierwszym etapie badań do kontroli magnetycznego stanu AFM oprócz naprężania epitaksjalnego wykorzystano interfejsowe sprzężenie wymienne FM/AFM. W układach Fe/NiO/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001) oraz (Fe)/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) zbadano jak zmiana grubości buforowych warstw Cr ( $d_{Cr}$ ) oraz MgO ( $d_{MgO}$ ) wpływa na magnetyczne właściwości NiO. Do charakteryzacji magnetycznych właściwości wymienionych układów wykorzystano techniki takie jak: magnetyczny dichroizm liniowy i kołowy promieniowania X (XMLD, XMCD), rentgenowska mikroskopia fotoemisyjna (X-PEEM) oraz magnetoptyczny efekt Kerra (MOKE). Większość wyników badań dotyczących układów Fe/NiO/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001) oraz (Fe)/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) została opublikowana w pracach [22] i [23], których autor niniejszej rozprawy jest współautorem. W drugim etapie pracy do kontroli magnetycznego stanu dwuwarstw Fe/CoO naniesionych na piezoelektryczne podłożo PMN-PT(001) użyto naprężeń piezoelektrycznych. Właściwości magnetyczne układu Fe/CoO/PMN-PT scharakteryzowano za pomocą metody MOKE.

W rozdziale 1 niniejszej pracy opisano uporządkowanie antyferromagnetyczne oraz wprowadzono wybrane, ważne w kontekście pracy, zagadnienia związane z antyferromagnetyzmem. Dodatkowo scharakteryzowano tlenek niklu i tlenek kobaltu, których właściwości magnetyczne badano w części eksperymentalnej. W rozdziale 2 zaprezentowano selektywny przegląd sposobów kontroli magnetycznego stanu AFM. Sposoby te zostały podzielone na cztery główne grupy, z których każda stanowi osobny podrozdział. Rozdział 3 dotyczy właściwości strukturalnych piezoelektrycznych podłoży PMN-PT. Rozdział 4 poświęcono opisowi metod eksperymentalnych jakie zastosowano w celu wytworzenia oraz strukturalnego i magnetycznego scharakteryzowania prezentowanych w pracy układów magnetycznych. Kolejne rozdziały stanowią opis wyników badań dotyczących układów Fe/NiO/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001) (rozdział 5), (Fe)/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) (rozdział 6) oraz Fe/CoO/PMN-PT(001) (rozdział 7). Rozprawę kończy podsumowanie najważniejszych wyników osiągniętych w pracy.

# 1. Antyferromagnetyki

## 1.1. Uporządkowanie antyferromagnetyczne

Materiały wykazujące uporządkowanie magnetyczne można podzielić na trzy grupy: ferromagnetyki, ferrimagnetyki oraz antyferromagnetyki. Za uporządkowanie momentów magnetycznych odpowiedzialne jest oddziaływanie wymienne (*ang. exchange interaction*), które jest rezultatem elektrostatycznego odpychania się elektronów, wynikającego z prawa Coulomba, oraz zasady Pauliego [24]. Jak wiadomo, elektrony oddziałują ze sobą poprzez przestrzenne nakładanie się orbitali. Zgodnie z zasadą Pauliego wypadkowa funkcja falowa układu jednakowych fermionów, na którą składa się część spinowa oraz część przestrzenna, powinna być nieparzysta, z czego wynika, że dwa elektrony nie mogą być w takim samym stanie kwantowym. Oznacza to, że dla dwóch elektronów o przeciwnym kierunku spinów  $\downarrow\uparrow$  (spin całkowity  $S = 0$ ) przestrzenna część funkcji falowej musi być parzysta, natomiast dla dwóch elektronów o zgodnym kierunku spinów  $\uparrow\uparrow$  (spin całkowity  $S = 1$ ), przestrzenna część funkcji falowej musi być nieparzysta. Stan, w którym dwa elektrony mają zerowy spin całkowity nazywamy stanem singletowym, natomiast stan, w którym całkowity spin dwóch elektronów  $S = 1$  nazywamy stanem trypletowym.

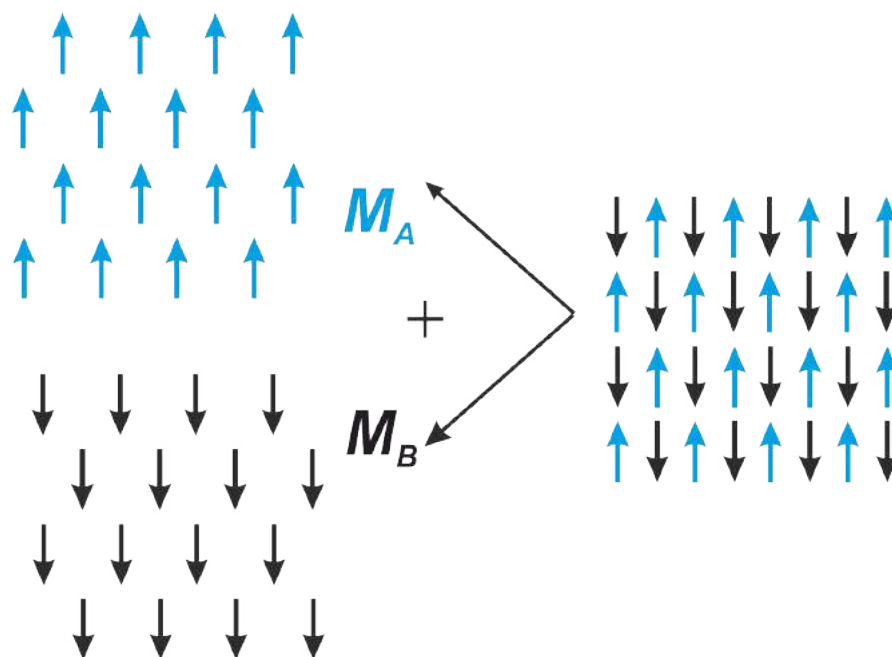
Sprężenie wymienne można wyrazić za pomocą Hamiltonianu Heisenberga, który przyjmuje postać:

$$H = -2JS_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

gdzie  $S_1$  i  $S_2$  są operatorami spinu obu elektronów, a  $J$  całką wymiany. Całka wymiany jest miarą różnicy energii pomiędzy stanem singletowym i trypletowym. W związku z tym, że oddziaływanie wymienne jest oddziaływaniem bliskiego zasięgu, to w modelu Heisenberga zwykle wystarczające jest uwzględnienie jedynie oddziaływania pomiędzy najbliższymi sąsiednimi węzłami sieci. Znak całki wymiany determinuje rodzaj uporządkowania. Gdy  $J > 0$  ustawienie spinów jest równoległe, co skutkuje uporządkowaniem ferromagnetycznym, a dla  $J < 0$  faworyzowane jest antyrównoległe ustawienie spinów, co jest charakterystyczne dla ferri- i antyferromagnetyków [24].

Antyferromagnetyki (AFM) zostały po raz pierwszy opisane przez Louisa Néela na początku lat 30-tych ubiegłego wieku. W najprostszym opisie uporządkowania antyferromagnetycznego, sieć krystalograficzną AFM można podzielić na dwie magnetyczne

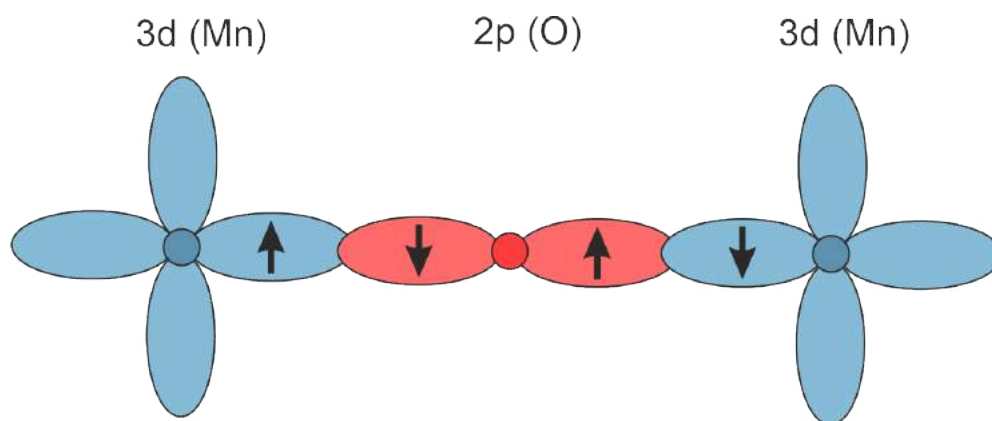
podsioci:  $A$  i  $B$  (rys. 1.1). W obrębie każdej podsioci momenty magnetyczne są ułożone w tym samym kierunku, przy czym momenty magnetyczne podsioci  $A$  są skierowane antyrównoległe do momentów magnetycznych podsioci  $B$ . Ponieważ namagnesowanie każdej z podsioci jest równe co do wartości ( $|M_A| = |M_B| \equiv M$ ), wypadkowy moment magnetyczny AFM wynosi zero. Należy jednak wspomnieć, że istnieją antyferromagnetyki o bardziej skomplikowanej strukturze magnetycznej, jak np.  $\text{IrMn}_3$  [25].



Rysunek 1.1 Uproszczony model uporządkowania antyferromagnetycznego.

W tlenkach metali przejściowych takich jak np.  $\text{NiO}$  i  $\text{CoO}$  jony magnetyczne są od siebie rozdzielone poprzez niemagnetyczne atomy tlenu. Odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadującymi jonami magnetycznymi są na tyle duże, że bezpośrednie oddziaływanie wymienne jest praktycznie niemożliwe. Za oddziaływanie pomiędzy magnetycznymi jonami odpowiedzialne jest dalekozasięgowe oddziaływanie pośrednie, nazywane oddziaływaniem nadwymiany (*ang. superexchange interaction*). Oddziaływanie to zostało po raz pierwszy opisane dla antyferromagnetycznego  $\text{MnO}$  [26], w którym hybrydyzacja orbitali  $3d$  jonu  $\text{Mn}$  i  $2p$  tlenu prowadzi do antyrównoległego sprzężenia momentów magnetycznych jonów  $\text{Mn}$  (rys. 1.2) [24]. O sile sprzężenia nadwymiany decydują: zależny od stopnia nakładania się orbitali kąt wiązania metal - tlen (M-O-M) oraz wielkość momentu magnetycznego atomów metalu [27].





Rysunek 1.2 Schemat przedstawiający mechanizm oddziaływania nadwymiany w tlenkach metali przejściowych na przykładzie MnO.

Dalekozasięgowe oddziaływanie nadwymiany występuje jedynie poniżej pewnej krytycznej temperatury zwanej temperaturą Néela ( $T_N$ ). Powyżej  $T_N$  obie podsieci tracą swoją spontaniczną magnetyzację i materiał przyjmuje właściwości paramagnetyczne. Warto pamiętać, że pomimo iż temperatura Néela jest zwykle dobrze zdefiniowana w przypadku materiałów litych, obniżenie grubości warstwy AFM może znacząco zmienić jej wartość. W przypadku cienkich warstw AFM na wartość temperatury Néela może mieć też wpływ sprzężenie na interfejsie z inną warstwą magnetyczną [28], [29].

Poza temperaturą Néela kolejnym parametrem służącym do opisu AFM jest tzw. wektor Néela, zdefiniowany jako:

$$L = M_A - M_B \quad (2)$$

gdzie  $M_A$  i  $M_B$  to magnetyzacja podsieci  $A$  i  $B$  antyferromagnetyka. W krystalicznych warstwach AFM anizotropia magnetyczna wymusza ustawienie wektora Néela wzdłuż wyróżnionych osi krystalograficznych, tzw. osi łatwych. [30]. Podobnie jak dla FM w przypadku AFM możemy wyróżnić dwa główne źródła anizotropii magnetycznej: oddziaływanie spin-orbita oraz oddziaływanie dipol-dipol [31], [32], [33]. Na moment orbitalny atomów znajdujących się w sieci krystalicznej wpływa pole krystaliczne, które powoduje, że orbitale atomowe odzwierciedlają lokalną symetrię kryształu. Oddziaływanie spin-orbita sprawia, że momenty spinowe oddziałują z momentami orbitalnymi. Kierunek spinu wynika więc z określonej przez moment orbitalny orientacji chmury elektronowej. Zmiany w strukturze krystalicznej sieci mogą prowadzić do modyfikacji związanej z oddziaływaniem spin-orbita anizotropii magnetokrystalicznej. Do szczególnie wyraźnej zmiany symetrii dochodzi na powierzchniach i interfejsach materiałów, gdzie redukcja liczby najbliższych

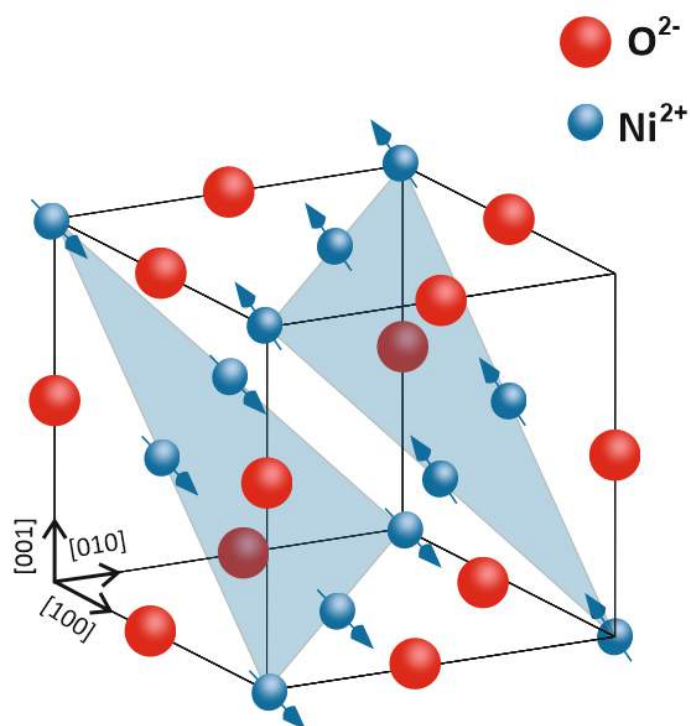
sąsiadów prowadzi do silnej modyfikacji sprzężenia spin-orbita. Innym sposobem modyfikacji anizotropii magnetokrystalicznej są odkształcenia elastyczne układu.

Drugim źródłem anizotropii magnetycznej są oddziaływania dipol-dipol. W FM anizotropia związana z dalekozasięgowymi oddziaływaniami dipol-dipol zależy przede wszystkim od kształtu próbki, jest to tzw. anizotropia kształtu. Pochodzenie anizotropii kształtu jest związane z dążeniem do takiego ustawienia momentów magnetycznych FM, dla którego pole demagnetyzacji jest jak najmniejsze. W przypadku AFM, ze względu na brak pola demagnetyzacji, klasyczna anizotropia kształtu w znanym z FM ujęciu nie istnieje. Jednakże w szeregu prac teoretycznych [34], [32], [31] zapostulowano, że oddziaływania dipol-dipol silnie wpływają na anizotropię magnetyczną AFM cechujących się niewielką anizotropią magnetokrystaliczną (np. NiO i MnO) i dają przyczynek tzw. anizotropii dipolowej. W pracy [32] pokazano, że dla antyferromagnetyków posiadających niewielką anizotropię magnetokrystaliczną oraz obniżoną symetrię (poprzez naprężenia czy zredukowaną grubość warstwy) oddziaływania dipolowe mogą wpływać na strukturę domenową układu.

W obszarze domeny antyferromagnetycznej kierunek wektora Néela pozostaje stały. Domeny antyferromagnetyczne pojawiają się spontanicznie poniżej temperatury Néela, a ich występowanie jest związane z lokalnymi fluktuacjami uporządkowania AFM [35], [36] lub istnieniem anizotropii magnetycznej w układzie [37]. Uważa się, że główną rolę w procesie formowania domen AFM odgrywa magnetostrykcja [38], [39].

## 1.2. Tlenek niklu

Tlenek niklu (NiO) jest przykładem antyferromagnetycznego izolatora, który powyżej temperatury Néela,  $T_N \sim 523$  K, krystalizuje w komórce kubicznej NaCl o stałej sieci  $a = 4.17$  Å [40]. Poniżej temperatury Néela dzięki 180-stopniowemu oddziaływaniu nadwymiany pomiędzy kationami  $Ni^{2+}$  tlenek niklu wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne. Jak pokazano na rysunku 1.3 momenty magnetyczne jonów  $Ni^{2+}$  sprzęgają się ferromagnetycznie w obrębie płaszczyzn (111), natomiast sąsiednie płaszczyzny (111) są ze sobą sprzężone antyferromagnetycznie, co jest cechą charakterystyczną dla tzw. antyferromagnetyków typu II.

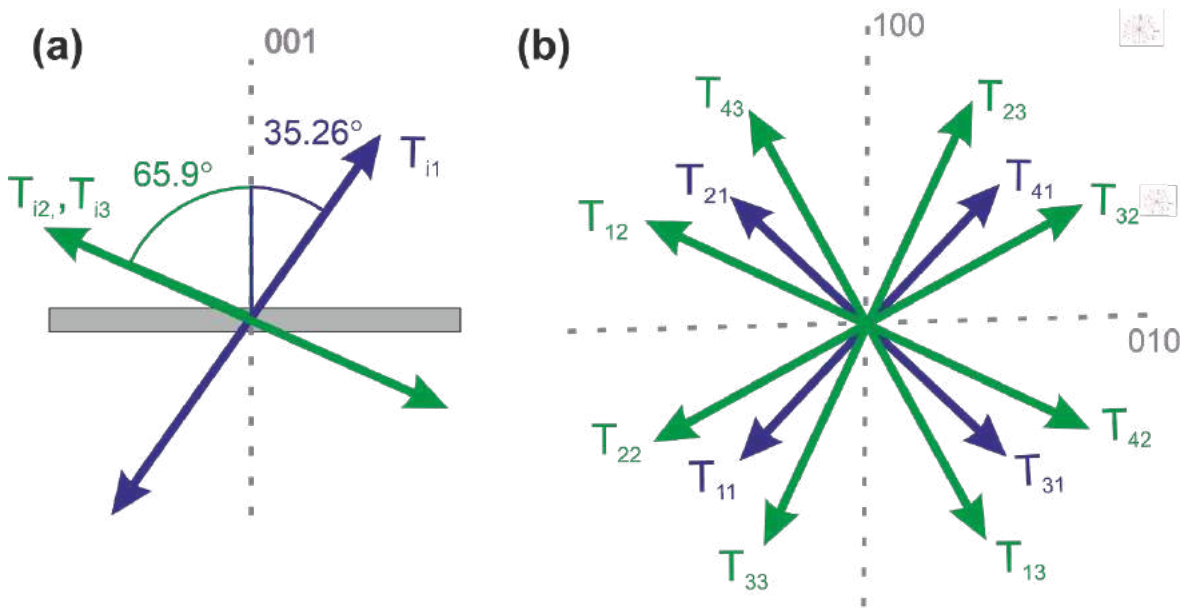


Rysunek 1.3 Schemat przedstawiający komórkę elementarną NiO. Na niebiesko zaznaczono płaszczyzny (111).

Współliniowe uporządkowanie momentów magnetycznych w NiO prowadzi do dystorsji romboedrycznej wzdłuż jednej z osi  $\langle 111 \rangle$ , prostopadłej do ferromagnetycznie uporządkowanych płaszczyzn (111) [41], [40]. Ponieważ dystorsja może nastąpić w każdym z czterech równoważnych w strukturze kubicznej kierunków  $\langle 111 \rangle$ , w kryształe NiO może dojść do tzw. zbliźniaczenia. Powstałe w ten sposób obszary o różnych osiach dystorsji, tzw. krystalograficzne domeny bliźniacze, w literaturze nazywane są domenami T (*ang. twin domains, T-domains*). W obrębie każdej domeny T momenty magnetyczne Ni ustawiają się wzdłuż kierunków  $[-211]$ ,  $[1-21]$  lub  $[11-2]$ , faworyzowanych przez anizotropię magnetokrystaliczną i oddziaływanie dipolowe [32], tworząc tzw. domeny spinowe S (*ang. spin domains, S-domains*). Szczegółowa dyskusja na temat przyczyny powstawania antyferromagnetycznych domen w NiO oraz ich związku z magnetoelastycznymi odkształceniami, które pojawiają się w kryształe poniżej  $T_N$ , została przeprowadzona przez Yamade i współautorów w pracach [42] i [43]. Podsumowując, w litym NiO możliwe jest 12 orientacji domen magnetycznych, które zostały zebrane w tabeli 1. Ponieważ badania przedstawione w niniejszej pracy dotyczą płaszczyzny (001) NiO, na rysunku 1.4 pokazano orientacje momentów magnetycznych w domenach NiO względem płaszczyzny (001).

Tabela 1 Domeny antyferromagnetyczne występujące w litym NiO.

$\begin{matrix} \text{T} \\ \text{S} \end{matrix}$	$T_1(111)$	$T_2(\bar{1}\bar{1}1)$	$T_3(1\bar{1}\bar{1})$	$T_4(1\bar{1}\bar{1})$
1	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$	$\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$	$\langle 112 \rangle$
2	$\langle 1\bar{2}1 \rangle$	$\langle 12\bar{1} \rangle$	$\langle 121 \rangle$	$\langle \bar{1}21 \rangle$
3	$\langle \bar{2}11 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	$\langle 21\bar{1} \rangle$	$\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$



Rysunek 1.4 (a) Schemat orientacji momentów magnetycznych względem normalnej do płaszczyzny (001) w domenach magnetycznych NiO. Niebieskie strzałki reprezentują momenty magnetyczne o dominującej składowej prostopadłej do płaszczyzny (001), natomiast zielone strzałki odpowiadają momentom magnetycznym o dominującej składowej płaszczyznowej. (b) Schemat rzutu domen NiO na płaszczyznę (001).

Domeny antyferromagnetyczne w litym NiO można podzielić na dwie grupy. Kryterium podziału stanowi orientacja momentów magnetycznych względem płaszczyzny (001). Pierwszą grupę stanowią 4 domeny, które charakteryzują się dużą prostopadłą do płaszczyzny składową momentów magnetycznych:  $[11\bar{2}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{2}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $[112]$  (rys. 1.4, niebieskie strzałki). Drugą grupę stanowi 8 domen o dominującej płaszczyznowej składowej momentów magnetycznych:  $[1\bar{2}1]$ ,  $[\bar{1}21]$ ,  $[12\bar{1}]$ ,  $[21\bar{1}]$ ,  $[\bar{2}11]$ ,  $[211]$ ,  $[21\bar{1}]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$  (rys. 1.4, zielone strzałki) [44].

### 1.3. Tlenek kobaltu

Tlenek kobaltu (CoO) jest izolatorem, który powyżej temperatury Néela  $T_N \sim 293$  K, podobnie jak NiO, ma strukturę kubiczną NaCl, a jego stała sieci wynosi  $4.26 \text{ \AA}$  [45]. Poniżej temperatury Néela komórka krystaliczna CoO ulega dystorsji tetragonalnej wzdłuż osi  $\langle 001 \rangle$  oraz niewielkiej kompresji wzdłuż osi  $\langle 1-10 \rangle$  [31]. W wyniku dystorsji struktura CoO zmienia się w jednoskośną. Magnetyczna struktura litego CoO jest bardziej skomplikowana niż magnetyczna struktura NiO i do dziś pozostaje przedmiotem dyskusji. Podczas gdy w pracy [46] stwierdzono, że CoO jest antyferromagnetykiem II typu, autorzy pracy [47] zaproponowali, że antyferromagnetycznie uporządkowane CoO składa się z dwóch faz. Jedna z faz wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne typu I, w którym ferromagnetyczne płaszczyzny (001) są antyferromagnetycznie sprzężone wzdłuż kierunku [001]. Natomiast druga faza wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne typu II, gdzie antyferromagnetycznie sprzęgają się ferromagnetyczne płaszczyzny (111). Dokładny kierunek momentów magnetycznych w litym CoO również nie został jednoznacznie określony. Podczas gdy w pracy [48] można znaleźć informację o orientacji momentów magnetycznych CoO wzdłuż kierunku  $[-1-17]$ , który tworzy kąt  $11.5^\circ$  z kierunkiem [001], inne źródła podają, że kąt pomiędzy kierunkiem momentów magnetycznych w CoO a kierunkiem [001] wynosi  $\sim 27^\circ$  [49].

## 2. Sposoby kontroli stanu magnetycznego antyferromagnetyków

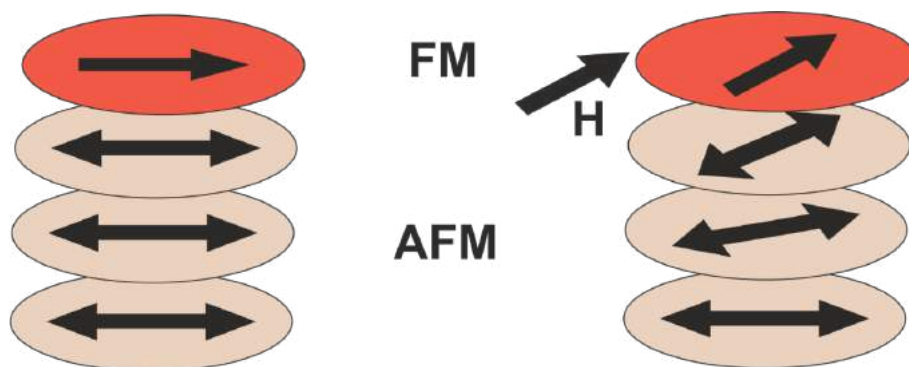
Antyferromagnetyki nie są wrażliwe na działanie zewnętrznych pól magnetycznych, co sprawia, że manipulacja kierunkiem wektora Néela stanowi znacznie większe wyzwanie niż reorientacja momentów magnetycznych w ferromagnetykach (FM). W ostatnich latach naukowcy poczynili duży postęp w odkrywaniu mechanizmów pozwalających na kontrolę stanu magnetycznego AFM, co ma fundamentalne znaczenie dla spintroniki bazującej na AFM [4]. Metody, które do tej pory były wykorzystywane w celu modyfikacji struktury magnetycznej w AFM można podzielić na cztery główne grupy. Do pierwszej grupy należą metody, które do modyfikacji stanu magnetycznego AFM wykorzystują duże pola magnetyczne lub sprzężenie z sąsiadującą warstwą FM w układach AFM/FM. Kolejne metody można pogrupować na metody optyczne, elektryczne oraz metody wykorzystujące inżynierię naprężeń.

### 2.1. Modulacja właściwości magnetycznych AFM za pomocą pola magnetycznego oraz sprzężenia z warstwą ferromagnetyka

Zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego do zmiany orientacji momentów magnetycznych jest metodą dobrze znaną w przypadku reorientacji momentów magnetycznych FM. Pole magnetyczne może służyć również do zmiany kierunku wektora Néela w przypadku AFM. Jeśli wzdłuż osi łatwej AFM zostanie przyłożone pole magnetyczne, to po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości tego pola momenty magnetyczne AFM obrócą się o  $90^\circ$ . Taką reorientację momentów magnetycznych na kierunek prostopadły do kierunku przyłożonego pola magnetycznego nazywamy przejściem *spin-flop*, a pole magnetyczne niezbędne do jej wywołania nazywamy polem *spin-flop* ( $\mathbf{H}_{sf}$ ). Wartości pól krytycznych  $\mathbf{H}_{sf}$  są zwykle bardzo wysokie. Przykładowo, literaturowe wartości pola *spin-flop* dla NiO wynoszą od 1.6 T do 9 T [50], [5], dla CoO od 7 T do 12 T [51], [52], a w przypadku metalicznego AFM,  $\text{Mn}_2\text{Au}$ , wartość  $\mathbf{H}_{sf}$  to aż 70 T [6]. Warto wspomnieć, że wartość pola  $\mathbf{H}_{sf}$  silnie zależy od naprężenia występującego w warstwie AFM [53].

Innym sposobem kontroli kierunku wektora Néela jest wykorzystanie sprzężenia warstwy AFM z warstwą FM. Kluczowym mechanizmem stojącym za tą metodą jest sprzężenie wymienne pomiędzy momentami magnetycznymi na interfejsie FM/AFM, które w zależności od rodzaju interfejsu może prowadzić do współliniowej lub ortogonalnej wzajemnej orientacji namagnesowania FM i wektora Néela AFM. Sprzężenie FM/AFM, którego konsekwencją jest prostopadłe ułożenie momentów magnetycznych FM i AFM nazywane jest sprzężeniem typu *spin-flop*.

Przełączenie kierunku wektora Néela w strukturach FM/AFM wymaga przyłożenia niewielkiego pola magnetycznego do układu. Na skutek działania zewnętrznego pola magnetycznego, magnetyzacja FM ustawia się wzdłuż kierunku pola, a sprzężenie wymienne na interfejsie FM/AFM powoduje obrót momentów magnetycznych AFM wraz z momentami magnetycznymi FM. Wykorzystanie pola magnetycznego do zmiany kierunku wektora Néela w AFM zostało zaprezentowane w układach takich jak: Co/NiO(001) [7], CoO/Fe/Ag(001) [54], NiO(111)/Fe(110) [55], czy Fe/NiO/Fe/CoO/Ag(001) [8]. W ostatnim przypadku warstwa CoO stanowiła warstwę mocującą dla magnetyzacji dolnej warstwy FM. Słabe pole magnetyczne przyłożone do układu spowodowało obrót namagnesowania górnej warstwy FM, podczas gdy stan magnetyczny dolnej warstwy pozostał niezmienny. Konsekwencją obrotu magnetyzacji górnej warstwy FM oraz sprzężenia FM/AFM na górnym (Fe/NiO) i dolnym interfejsie (NiO/Fe) było powstanie spiralnej struktury magnetycznej w warstwie AFM [8]. Spiralna struktura magnetyczna w warstwie AFM może również powstawać w układzie FM/AFM wskutek słabnącego z odległością od interfejsu sprzężenia wymiennego. Powstały w ten sposób gradient siły oddziaływania skutkuje głębokościowo zmienną strukturą magnetyczną w AFM (rys. 2.1). Takie zjawisko nazywamy efektem *exchange spring*. Efekt ten został po raz pierwszy zaobserwowany dla kryształu NiO pokrytego 2.5 nm warstwą Co [7].



Rysunek 2.1 Schemat prezentujący powstawanie spiralnej struktury AFM (tzw. *exchange spring*) w antyferromagnetyku.



Co ciekawe, dzięki sprzężeniu wymiennemu pomiędzy warstwą FM a AFM możliwe jest również przełączenie kierunku wektora Néela bez użycia zewnętrznego pola magnetycznego. W pracy [56] zademonstrowano, że interfejsowe sprzężenie wymienne w dwuwarstwie NiO(111)/Fe(110) umożliwia wywołanie reorientacji kierunków momentów magnetycznych w AFM za pomocą zmian temperatury układu. Do obrotu wektora Néela w układzie wykorzystano zjawisko reorientacji spinowej w warstwie Fe(110), które może zostać wyindukowane poprzez zmianę temperatury. Wraz ze zmianą temperatury zaobserwowano obrót momentów magnetycznych w warstwie Fe, któremu skutek istnienia sprzężenia wymiennego na interfejsie FM/AFM towarzyszyła reorientacja momentów magnetycznych w NiO.

Kolejnym ważnym zjawiskiem, będącym wynikiem sprzężenia na interfejsie FM/AFM jest tzw. efekt polaryzacji wymiennej (ang. *exchange bias*), który skutkuje pojawieniem się jednozwrotowej anizotropii magnetycznej w układzie [57].

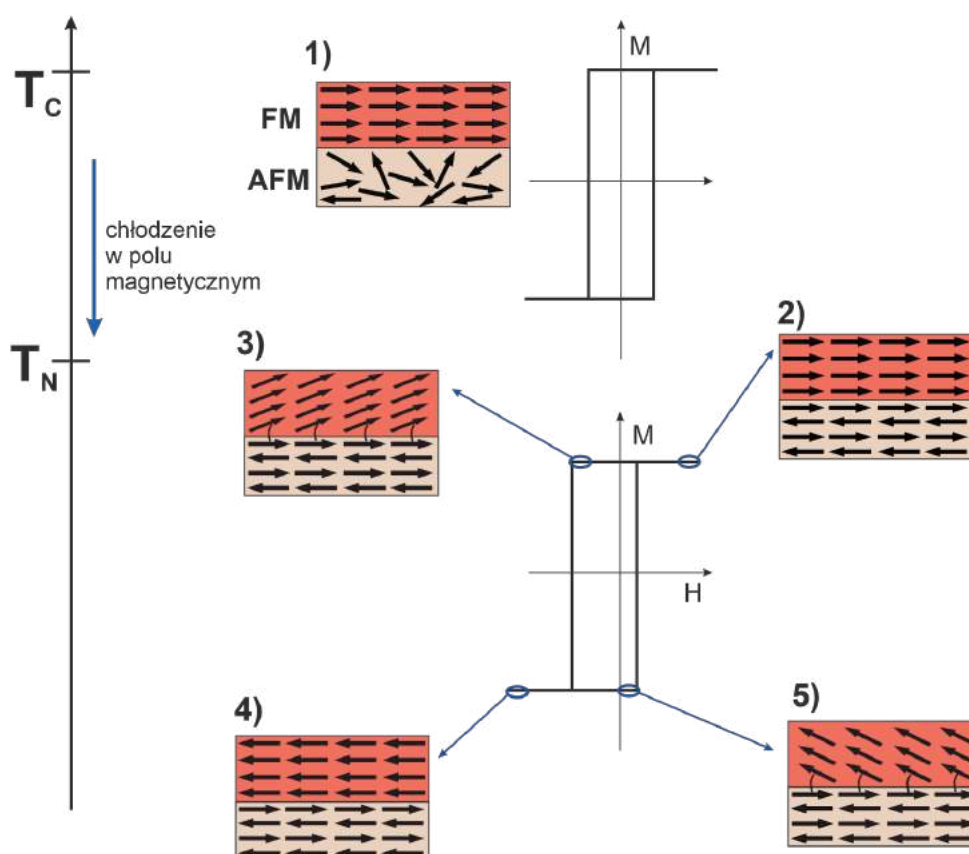
### 2.1.1. Zjawisko *exchange bias*

Zjawisko *exchange bias* po raz pierwszy zostało zaobserwowane przez Meiklejohna i Beana w 1956 r. dla nanocząstek kobaltu w otoczce antyferromagnetycznego CoO [58]. W pracy [58] naukowcy pokazali, że na skutek działania efektu *exchange bias* pętla histerezy magnetycznej jest przesunięta horyzontalnie względem zerowego pola magnetycznego. Od tego czasu zjawisko *exchange bias* stało się przedmiotem intensywnych badań, czego dowód stanowią liczne prace teoretyczne i eksperymentalne [59], [60], [61], [57]. Do popularności efektu *exchange bias* w szczególności przyczyniło się wykorzystanie go w zaworach spinowych, w których warstwa AFM pełni rolę warstwy mocującej dla warstwy FM. Rozwiązanie to okazało się być przełomowe dla zastosowań AFM w magnetycznym zapisie danych [62].

Uproszczony model opisujący mechanizm efektu *exchange bias* został pokazany na rysunku 2.2. Model zakłada, że temperatura Néela AFM jest niższa od temperatury Curie FM ( $T_C$ ),  $T_N < T_C$ . Gdy układ znajduje się w temperaturze  $T$ , zawierającej się w przedziale takim, że  $T_C > T > T_N$  to przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje, że momenty magnetyczne FM porządkują się w kierunku równoległym do kierunku pola, podczas gdy momenty magnetyczne AFM nie są uporządkowane. Jeśli do takiego układu przyłożymy zewnętrzne pole magnetyczne, a następnie schłodzimy układ poniżej  $T_N$ , to na skutek sprzężenia wymiennego na interfejsie FM/AFM, interfejsowe momenty magnetyczne w AFM ułożą się równolegle do momentów magnetycznych FM. Kolejne płaszczyzny momentów magnetycznych w AFM są ustawione antyrównolegle względem siebie, więc wypadkowe



namagnesowanie warstwy wynosi zero. Kiedy kierunek zewnętrznego pola magnetycznego zmienia się na przeciwny, momenty magnetyczne FM zaczną się obracać, tak aby ustawić się wzdłuż linii pola, natomiast kierunek momentów magnetycznych w AFM pozostaje bez zmian. Do obrócenia namagnesowania FM, będącego w kontakcie z AFM, konieczne jest przyłożenie większego pola magnetycznego niż pole, które porządkuje swobodną warstwę. Dzieje się tak na skutek niewielkiego momentu siły jaki interfejsowe momenty magnetyczne AFM wywierają na momenty magnetyczne FM. Moment siły utrudnia obrót namagnesowania FM. Aby doszło do całkowitego obrócenia namagnesowania FM, zewnętrzne pole magnetyczne musi być na tyle duże, by przewyciężyć oddziaływanie wymienne na interfejsie. Sytuacja wygląda inaczej, gdy do układu zostanie przyłożone pole magnetyczne o kierunku zgodnym z kierunkiem pola, w którym układ był chłodzony. W tym przypadku sprzężenie wraz ze związanym z nim momentem siły, który teraz działa w tym samym kierunku co przyłożone pole, spowoduje, że namagnesowanie FM zacznie się obracać w mniejszym polu magnetycznym. Konsekwencją tej asymetrii jest przesunięcie pętli histerezy względem zerowego pola magnetycznego o tzw. pole *exchange bias* ( $H_{EB}$ ).

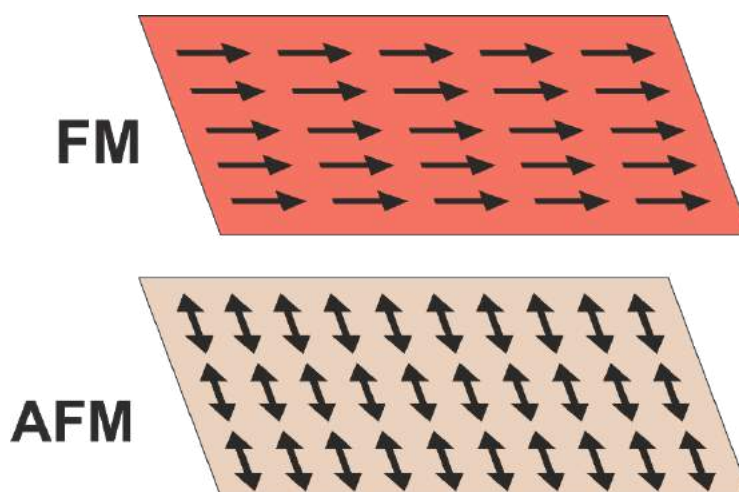


Rysunek 2.2 Schemat przedstawiający kolejne etapy fenomenologicznego opisu powstawania efektu *exchange bias*. Rysunek opracowany na podstawie [63].

Powyżej przedstawiony fenomenologiczny opis zjawiska *exchange bias* pozwala jedynie na jakościowe zrozumienie efektu. Bardziej zaawansowane modele zostały szeroko opisane w literaturze [59], [60] i pracy doktorskiej [63].

### 2.1.2. Sprzężenie typu spin-flop

Sprzężenie typu *spin-flop*, które odpowiada za ortogonalne ułożenie momentów magnetycznych w AFM względem namagnesowania sąsiedniej warstwy FM, po raz pierwszy zostało zaproponowane w teoretycznej pracy Koon'a [64], a jego istnienie zostało eksperymentalnie udowodnione w układach takich jak m.in.: Fe/CoO/MgO(001) [65], Co/NiO(001) [37], NiO/Fe(001) [66], czy Fe/NiO/Ag(001) [15]. Za źródło sprzężenia typu *spin-flop* uznaje się frustracje momentów magnetycznych w pobliżu magnetycznie skompensowanego interfejsu FM/AFM. Okazuje się, że w takim przypadku, wzajemnie ortogonalne ułożenie momentów magnetycznych w AFM i FM obniża energię układu [64]. Schemat konfiguracji momentów magnetycznych w AFM ortogonalnie sprzężonych z momentami magnetycznymi w FM został pokazany na rysunku 2.3.



Rysunek 2.3 Schemat konfiguracji spinowej w pobliżu skompensowanego interfejsu FM/AFM.

Wpływ nieskompensowanych momentów magnetycznych znajdujących się w pobliżu interfejsu FM/AFM na kierunek pomiędzy namagnesowaniem warstwy FM a wektorem Néela został przedyskutowany w pracy Finazzi'ego [66]. Na podstawie mikromagnetycznego modelu bazującego na Hamiltonianie Heisenberga Finazzi pokazał, że kierunek momentów magnetycznych AFM względem namagnesowania FM silnie zależy od ilości nieskompensowanych momentów magnetycznych w interfejsie, których obecność jest związana z istnieniem defektów. W przypadku w pełni skompensowanego interfejsu, zgodnie z modelem, momenty magnetyczne AFM będą ułożone prostopadłe do kierunku namagnesowania warstwy FM. Wraz ze wzrostem gęstości nieskompensowanych momentów

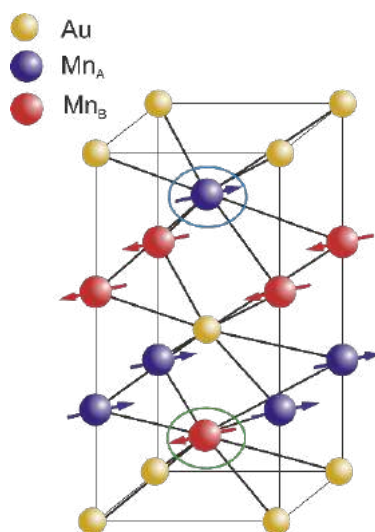
magnetycznych na interfejsie zaobserwowano zmianę wzajemnej orientacji spinów FM i AFM z kierunku prostopadłego do kierunku równoległego. Dodatkowo, reorientacja momentów magnetycznych na interfejsie silnie zależy od siły interfejsowego sprzężenia wymiennego. Im słabsze sprzężenie wymienne pomiędzy momentami magnetycznymi AFM i FM, tym mniejsza gęstość nieskompensowanych momentów magnetycznych na interfejsie jest wymagana do zmiany kierunku pomiędzy namagnesowaniem FM a wektorem Néela. Na rodzaj sprzężenia wpływ mogą mieć również: grubość warstw, temperatura układu, czy obecność przekładki między warstwami FM i AFM [57].

Kolejnym szeroko dyskutowanym w literaturze zagadnieniem jest wzajemna relacja pomiędzy sprzężeniem typu *spin-flop*, a efektem *exchange bias*. Zgodnie z teorią Koonin sprzężenie wymienne typu *spin-flop* może być źródłem efektu *exchange bias*. Konkluzja ta jest sprzeczna z późniejszą teorią zaproponowaną przez Schulthessa i Butlera [67]. Według autorów pracy [67] sprzężenie typu *spin-flop* nie prowadzi do powstania efektu *exchange bias*, lecz jest źródłem jednoosiowej anizotropii w AFM, która powoduje wzrost pola koercji FM. Należy jednak wspomnieć, że wystąpienie efektu *exchange bias* w układach cechujących się sprzężeniem typu *spin-flop* jest możliwe, choć pochodzenie efektu związane jest z obecnością nieskompensowanych momentów magnetycznych na interfejsie. Brak zależności pomiędzy efektem *exchange bias*, a sprzężeniem *spin-flop* został potwierdzony eksperymentalnie w epitaksjalnym układzie Fe/MnPd/MgO(001) [68]. Autorzy pracy, używając metody magnetometrii wibracyjnej (*ang. vibrating-sample magnetometry, VSM*), zmierzili pętle histerezy magnetycznej w układzie w różnych temperaturach. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów określono, że temperatura zaniku efektu *exchange bias*, czyli tzw. temperatura blokowania ( $T_B$ ), znacznie różni się od temperatury zaniku jednoosiowej anizotropii będącej wynikiem sprzężenia typu *spin-flop*. Podczas gdy pole *exchange bias* wynosiło zero już w temperaturze 60 K, jednoosiowa anizotropia przetrwała do temperatury 90 K.

## 2.2. Prądowo-indukowane przełączenia wektora Néela

Jednym ze sposobów kontroli struktury magnetycznej w AFM jest przełączanie kierunku wektora Néela za pomocą prądu elektrycznego. Pierwsze prace dotyczące tej metody skupiały się na wykorzystaniu spinowo-orbitalnego momentu siły (*ang. spin-orbit torque, SOT*) w celu wywołania reorientacji kierunku wektora Néela w AFM o złamanej symetrii inwersji. W pionierskiej pracy Żelezný wraz ze współautorami zaproponowali teoretyczny model, zgodnie z którym SOT może być wykorzystany do wywołania reorientacji wektora Néela w antyferromagnetycznym  $Mn_2Au$  [69]. Sieć krystaliczną  $Mn_2Au$  można podzielić na dwie

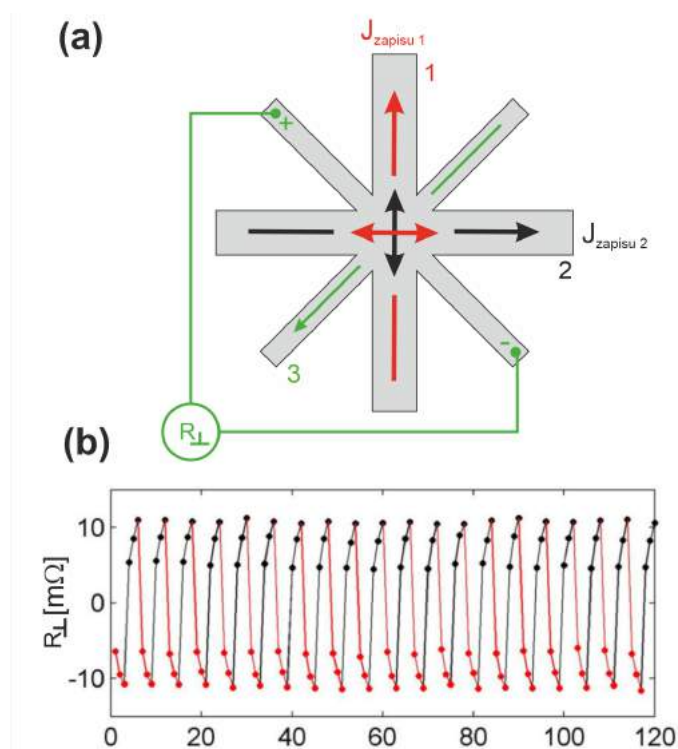
magnetyczne podsieci złożone z atomów Mn (rys. 2.4 podsieci **A** i **B**). Obie podsieci mają lokalnie złamaną symetrię inwersji (rys. 2.4), więc spełniają warunek konieczny dla wystąpienia odwrotnego spinowego efektu galwanicznego (*ang. inverse spin galvanic effect, iSGE*) inaczej zwanego efektem Edelstaina [70]. W takim przypadku przełączenie wektora Néela jest możliwe bez angażowania metalu ciężkiego. Efekt Edelstaina prowadzi do powstania lokalnej nierównowagowej spinowej polaryzacji o przeciwnych znakach na magnetycznych podsieciach **A** i **B** Mn. Spinowa polaryzacja wywiera moment SOT na magnetyzację każdej z podsieci, przy czym moment siły przyjmuje formę  $d\mathbf{M}/dt \sim \mathbf{M}_{A/B} \times \mathbf{p}_{A/B}$ , gdzie  $\mathbf{M}_{A/B}$  i  $\mathbf{p}_{A/B}$  to wektory namagnesowania podsieci i polaryzacji spinowej. Powstały moment SOT działa na moment magnetyczny analogicznie jak efektywne pole magnetyczne i zmienia znak dla magnetyzacji obu podsieci [69], [71]. Zgodnie z zaprezentowaną w pracy [69] teorią wektor Néela w  $\text{Mn}_2\text{Au}$  powinien obracać się o  $90^\circ$  podczas zmiany kierunku przepływu prądu pomiędzy dwoma ortogonalnymi kierunkami w płaszczyźnie.



Rysunek 2.4 Schemat struktury krystalicznej antyferromagnetycznego  $\text{Mn}_2\text{Au}$ . Centralny atom Mn (otoczony zieloną pętlą) od dołu sąsiaduje z czterema atomami złota, a od góry z czterema atomami Mn. Sytuacja wygląda odwrotnie dla atomu Mn zaznaczonego na niebiesko. Takie ułożenie atomów sprawia, że pomimo iż cały kryształ jest symetryczny względem centralnego atomu Au, obie podsieci Mn mają złamaną symetrię inwersji.

Pomimo że pierwsze teoretyczne przewidywania wykorzystania SOT do przełączenia kierunku wektora Néela dotyczyły  $\text{Mn}_2\text{Au}$ , to pierwszy eksperyment uznany za potwierdzenie tego zjawiska dotyczył nie  $\text{Mn}_2\text{Au}$ , lecz AFM o podobnej strukturze krystalicznej -  $\text{CuMnAs}$  [71]. W pracy [71] Wadley wraz ze współautorami wykonali pomiary magnetotransportowe dla warstw  $\text{CuMnAs}$  poddanych procesowi litografii. W ośmioramiennych strukturach mierzono rezystancję poprzeczną warstw  $\text{CuMnAs}$  po przepuszczeniu impulsów prądowych

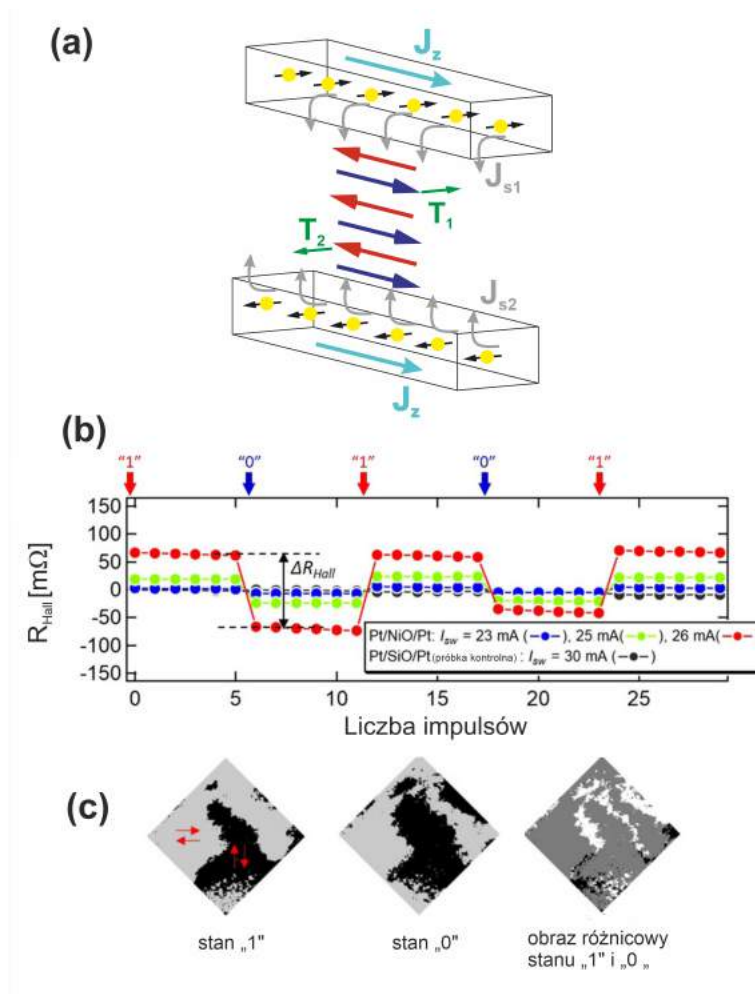
wzdłuż dwóch ortogonalnych względem siebie ścieżek (rys.2.5(a)). Autorzy pracy [71] zaobserwowali zmiany transwersalnej rezystancji (rys. 2.5(b)), które zinterpretowali jako prądowo-indukowaną  $90^\circ$  reorientację momentów magnetycznych  $M_n$ . W kolejnych latach powstały również prace eksperymentalne pokazujące, że SOT daje możliwość przełączania momentów magnetycznych w AFM z częstotliwością dwa rzędy wielkości większą niż w FM [12], a także prace dotyczące magnetotransportowych pomiarów w  $Mn_2Au$  [13], [72]. Zmiana orientacji kierunku wektora Néela indukowana przepływem prądu w  $Mn_2Au$  została zademonstrowana nie tylko poprzez pomiar rezystancji warstwy, ale również w pomiarach umożliwiających obrazowanie struktury domenowej. W pracy [73] za pomocą fotoemisyjnego mikroskopu PEEM zobrazowano  $90^\circ$  reorientację wektora Néela wywołaną przepuszczeniem impulsów prądowych przez warstwę AFM.



Rysunek 2.5 (a) Schemat ośmioramiennej struktury pozwalającej na przeprowadzenie pomiarów rezystancji poprzecznej ( $R_{\perp}$ ) po przyłożeniu serii impulsów prądowych w dwóch prostopadłych kierunkach. Po przepływie serii impulsów prądowych przez jedną ze ścieżek zapisu (1 i 2) (kierunek przepływu impulsów został oznaczony przez czerwoną i czarną strzałkę), przepuszczano niewielki prąd odczytu przez ścieżkę 3 (zielona strzałka) równocześnie mierząc transwersalną rezystancję ( $R_{\perp}$ ). (Opracowane na podstawie [71]) (b) Zmiany transwersalnej rezystancji zaobserwowane przez autorów pracy [71] po przepuszczeniu serii impulsów prądowych wzdłuż ortogonalnych względem siebie kierunków  $[100]$  i  $[010]$ . Z niewielkimi zmianami zaadaptowano z pracy [71].

Indukowana prądem reorientacja wektora Néela została również zaprezentowana w układach AFM izolator/metal ciężki. W układach tych silne sprzężenie spinowo-orbitalne metalu ciężkiego (MC) jest wykorzystywane jako źródło prądu spinowego [74], [14], [75]. W układzie MC/AFM prąd ładunkowy płynący przez warstwę MC na skutek zjawiska spinowego efektu Halla (SHE) generuje poprzeczny prąd spinowy, który propaguje w kierunku sąsiedniej warstwy AFM. Generowany przez prąd spinowy moment siły działa na momenty magnetyczne przylegającej warstwy AFM. Rysunek 2.6(a) przedstawia schemat powstawania efektu SOT w wielowarstwowym układzie Pt/NiO/Pt [14]. Prąd elektryczny, pełniący rolę prądu zapisu  $\mathbf{J}_z$ , przepływa przez górną warstwę Pt. Na skutek zjawiska SHE prąd ładunkowy zostaje przetworzony na prąd spinowy. Powstały w układzie prostopadły do polaryzacji prąd spinowy  $\mathbf{J}_{s1}$  rozprzestrzenia się w stronę interfejsu i wywiera spinowy moment siły  $\mathbf{T}_1$  na namagnesowanie sąsiedniej podsieci  $\mathbf{M}_A$  warstwy NiO, przy czym  $\mathbf{T}_1 \sim \mathbf{M}_A \times \mathbf{J}_{s1} \times \mathbf{M}_A$ . Analogicznie równoczesny przepływ prądu zapisu  $\mathbf{J}_z$  przez dolną warstwę Pt prowadzi do powstania prądu spinowego  $\mathbf{J}_{s2}$ , który wywiera moment siły  $\mathbf{T}_2 \sim \mathbf{M}_B \times \mathbf{J}_{s2} \times \mathbf{M}_B$ . Na skutek działania momentów siły  $\mathbf{T}_1$  i  $\mathbf{T}_2$ , momenty magnetyczne obu podsieci obracają się, aż ustawią się prostopadłe do kierunku prądu zapisu  $\mathbf{J}_z$ . Rysunek 2.6(b) [14] pokazuje zależność transwersalnej rezystancji Halla od ilości impulsów przepuszczanych naprzemiennie wzdłuż dwóch ortogonalnych względem siebie kierunków. Z wykresu wynika, że dla dostatecznie dużej gęstości prądu zmiana kierunku przepływu impulsów prądowych towarzyszy zmiana rezystancji Halla (stan wysokiej i niskiej rezystancji zostały oznaczone kolejno jako „1” i „0”). Zmiany rezystancji zostały zinterpretowane jako przełączenia momentów magnetycznych AFM na kierunek prostopadły do kierunku przepływu prądu w warstwie Pt, co zostało bezpośrednio potwierdzone w pomiarach z wykorzystaniem fotoemisyjnego mikroskopu PEEM. W pomiarach PEEM zaobserwowano różnice w strukturze domenowej pomiędzy stanem rezystancji „1” a stanem „0” (rys. 2.6(c)).



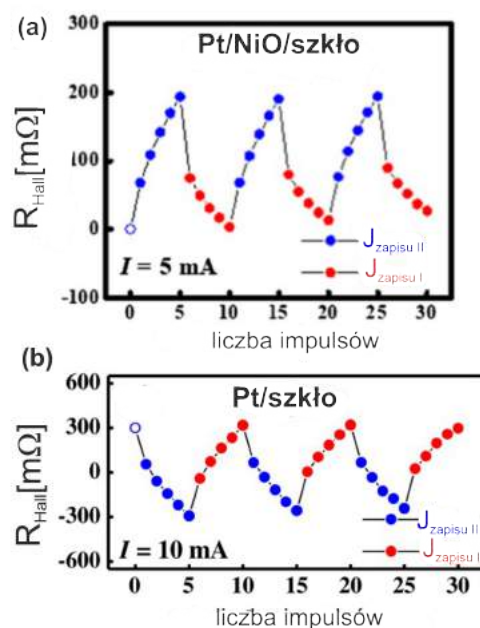


Rysunek 2.6 Schemat przedstawiający prądowo-indukowane przełączenie kierunku momentów magnetycznych AFM w układzie Pt/NiO/Pt. (Opracowany na podstawie [14]). Zaobserwowane przez Moriyame i współautorów (b) zmiany rezystancji Halla oraz (c) obrazy XMLD-PEEM z widocznymi zmiany w strukturze domenowej NiO. Rysunki (b) i (c) z drobnymi zmianami zaadaptowano z pracy [14].

Zgodnie z nowszymi pracami eksperymentalnymi istotną rolę w modyfikacji stanu magnetycznego AFM w układach MC/AFM odgrywa zjawisko termomagnetoelastyczne. [76], [77], [78]. Efekt termomagnetoelastyczny wykorzystuje prądowo-indukowany gradient temperatury do generacji naprężeń w warstwie AFM. Naprężenie determinuje finalny stan AFM, a termiczne wzbudzenie jest niezbędne do wywołania reorientacji kierunku wektora Néela w warstwie [76].

Interpretacji pochodzenia zmian właściwości magnetycznych w układzie MC/AFM nie ułatwia fakt, iż zmiany rezystancji układu mogą pochodzić od artefaktów, których obecność jest związana z dużymi gęstościami prądów używanych w eksperymentach. W pracy [79] wykonano serię pomiarów rezystancji poprzecznej w funkcji impulsów prądowych w układach

„bez” oraz „z” warstwą AFM (Pt/szkło oraz Pt/NiO/szkło). Pokazano, że wywoływane impulsami elektrycznymi zmiany rezystancji układu Pt/NiO/szkło, które mogły być zinterpretowane jako przełączenia wektora Néela, mogą być związane z wyindukowanym gradientem temperatury efektem Seebecka w warstwie metalu (rys. 2.7). Dyskusja na temat pochodzenia zmian rezystancji Halla pod wpływem impulsów prądowych została przeprowadzona również w pracy dotyczącej układu Pt/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80]. Według autorów pracy piłokształtny przebieg sygnału rezystancji Halla jest związany z migracją granic między ziarnami Pt, natomiast prostokątny przebieg sygnału świadczy o prądowo-indukowanych przełączeniach wektora Néela [80]. W świetle powyższych badań niezwykle istotne wydaje się użycie komplementarnych do pomiarów magnetotransportowych technik eksperymentalnych, które pozwolą na wyjaśnienie pochodzenia zmian rezystancji Halla w układach MC/AFM. Ciekawe rozwiązanie problemu z interpretacją elektrycznych sygnałów generowanych w pomiarach magnetotransportowych AFM zaprezentowano dla układu Pt/CoO [81]. Autorzy wykorzystali fakt, że  $T_N$  CoO jest bliska temperatury pokojowej, więc stosunkowo łatwo można „włączać” lub „wyłączać” magnetyzm CoO. Pomiar magnetotransportowe wykonane poniżej i powyżej  $T_N$  potwierdziły, że prądowo-indukowane zmiany rezystancji w układzie Pt/CoO są związane ze zmianą uporządkowania magnetycznego w warstwie AFM. Z kolei w pracach [76], [82] do detekcji prądowo-indukowanej reorientacji momentów magnetycznych w NiO/Pt/MgO(001) wykorzystano efekt Voigta, który daje możliwość obrazowania struktury domenowej w AFM przy użyciu magnetoptycznego mikroskopu Kerra.



Rysunek 2.7 Zaobserwowane przez autorów pracy [79] zmiany rezystancji Halla zmierzone dla (a) układu z NiO (Pt/NiO/szkło) oraz (b) układu bez AFM (Pt/szkło). Rysunki z drobnymi zmianami zaadaptowano z pracy [79].



## 2.3. Reorientacja wektora Néela poprzez wzbudzenia optyczne

Magnetyczna struktura AFM może ulegać zmianie na skutek optycznie indukowanych wzbudzeń. Jednym z pierwszych antyferromagnetyków, w którym zaobserwowano ultraszybką reorientację momentów magnetycznych wywołaną krótkimi impulsami laserowymi jest należący do grupy ortoferrytów ziem rzadkich antyferromagnetyczny  $\text{TmFeO}_3$  [9]. W pracy [9] Kimel wraz ze współautorami użyli impulsów laserowych do wzbudzenia zlokalizowanych stanów elektronowych jonów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$  w kryształach  $\text{TmFeO}_3$ . Przejście pomiędzy dwiema konfiguracjami spinów AFM były rejestrowane poprzez pomiar liniowej dwójłomności w układzie. Autorzy pracy pokazali, że proces relaksacji momentów magnetycznych AFM w domenie czasu może być podzielony na 3 etapy. Pierwszy etap (0.3 ps) polega na zaniku wzbudzenia na skutek kaskadowej emisji fononów. Następnie w drugim etapie (ok. 4 ps), nazwanym etapem reorientacji spinowej, oddziaływanie fonon-fonon prowadzi do zmiany temperatury sieci krystalicznej, co skutkuje zmianą osi anizotropii w układzie. Trzeci etap (ok. 10 ps) to precesja momentów magnetycznych AFM wokół nowego, równowagowego położenia. Momenty magnetyczne w kryształach  $\text{TmFeO}_3$  zmieniają swój kierunek o kilkadziesiąt stopni w ciągu zaledwie kilku pikosekund. Dla porównania w FM o podobnej do  $\text{TmFeO}_3$  wielkości energii anizotropii, okres precesji momentów magnetycznych wynosi kilkaset pikosekund [83].

Optycznie wzbudzaną ultraszybką reorientację momentów magnetycznych zademonstrowano również w  $\text{NiO}$ . W pracy [10] pomiary drugiej i trzeciej harmonicznej światła pozwoliły zaobserwować modyfikację anizotropii magnetycznej AFM za pomocą 100 fs impulsów laserowych. Na skutek wzbudzenia impulsami laserowymi momenty magnetyczne jonów  $\text{Ni}^{2+}$  obróciły się z kierunku  $[11-2]$  na kierunek  $[111]$ . Zmiany w strukturze magnetycznej  $\text{NiO}$ , które powstały w wyniku naświetlania próbki zostały również zobrazowane za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego z wykorzystaniem liniowego efektu dwójłomności [84], a także za pomocą techniki XMLD-PEEM [85].

Kolejny ciekawy przykład wpływu światła na stan AFM został zaobserwowany w stopie  $\text{FeRh}$ . Stop ten jest szczególnie interesujący ze względu na zachodzące w nim temperaturowe przejście fazowe pierwszego rodzaju. Podczas zwiększania temperatury stopu  $\text{FeRh}$ , w pewnej krytycznej temperaturze obserwuje się zmianę uporządkowania magnetycznego stopu z antyferromagnetycznego na ferromagnetyczny. W pracy [11] zademonstrowano, że ultraszybkie przejście  $\text{AFM} \rightarrow \text{FM}$  może zostać wzbudzone na skutek podgrzania warstwy

FeRh femtosekundowymi impulsami laserowymi. Dzięki pomiarom magneto-optycznego efektu Kerra (MOKE) autorzy ustalili, że będąca w stanie antyferromagnetycznym warstwa FeRh o grubości 70 nm przechodzi do stanu ferromagnetycznego po upływie 500 ps od wzbudzenia impulsami laserowymi o długości 150 fs.

## 2.4. Zmiana kierunku wektora Néela przy użyciu inżynierii naprężeń

Ponieważ odkształcenia elastyczne mogą wносить znaczny przyczynek do anizotropii efektywnej AFM, inżynieria naprężeń może być wykorzystywana do kontroli magnetycznego stanu warstw AFM. Jednym ze sposobów wywierania naprężeń w epitaksjalnych warstwach AFM jest naniesienie AFM na podłoże o stałej sieci innej niż stała sieci nanoszonej warstwy. Jak wynika z teoretycznej pracy [32] w przypadku AFM o stosunkowo słabej anizotropii magnetokrystalicznej, nawet niewielka dystorsja tetragonalna może wpłynąć na magnetyczną anizotropię dipolową i doprowadzić do reorientacji momentów magnetycznych. Obliczenia przedstawione w pracy [32] pokazały, że dla warstw NiO naprężenie ściskające w płaszczyźnie (001) stabilizuje tworzenie domen antyferromagnetycznych o równoległym do płaszczyzny (001) ułożeniu momentów magnetycznych, podczas gdy naprężenie rozciągające preferuje ułożenie spinów AFM prostopadłe do płaszczyzny (001). Dobrze znanymi przykładami epitaksjalnych układów, wśród których zaproponowany przez Finazziego i Altieriego model [32] znalazł poparcie są układy NiO/Ag(001) [86], [87] oraz NiO/MgO(001) [88]. Analiza pomiarów XMLD pokazała, że w układach NiO(4.1nm)/MgO(001) oraz NiO(2.1nm)/MgO(001) oś łatwa AFM jest zorientowana wzdłuż kierunku prostopadłego do płaszczyzny próbki. Zgodnie z autorami pracy [88] taki stan AFM został uzyskany poprzez stabilizację domen o dużej prostopadłej do płaszczyzny NiO(001) składowej momentów magnetycznych, czyli domen [1-12], [112], [-112] oraz [11-2] (Rys. 1.4). Późniejsze prace eksperymentalne pokazały, że kierunek momentów magnetycznych w ultracienkich warstwach AFM w NiO/MgO(001) może się nieco różnić od kierunków występujących w litym kryształ [77], [89]. Niemniej jednak prace te potwierdziły, że w warstwie dominuje prostopadła do powierzchni składowa momentów magnetycznych. Z kolei dla układów NiO(6.2nm)/Ag(001) [87] i NiO(3.3nm)/Ag(001) [86] zaobserwowano płaszczyznową orientację momentów magnetycznych w NiO. Różnica w strukturze magnetycznej w NiO pomiędzy tymi dwoma układami jest zrozumiała, gdy rozpatrzone zostaną parametry sieciowe wszystkich trzech materiałów:  $a_{MgO} = 4.212 \text{ \AA}$ ,  $a_{NiO} = 4.176 \text{ \AA}$  oraz  $a_{Ag} = 4.086 \text{ \AA}$ . W przypadku wzrostu NiO na

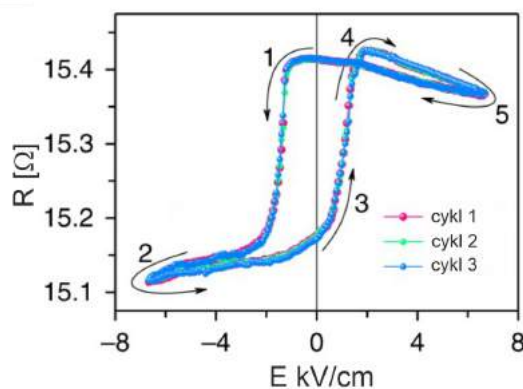
podłożu MgO(001) sieć krystalograficzna NiO jest rozciągnięta w płaszczyźnie ( $a_{MgO} = 4.212 \text{ \AA} > a_{NiO} = 4.176 \text{ \AA}$ ), podczas gdy w układzie NiO/Ag(001) ( $a_{Ag} = 4.086 \text{ \AA} < a_{NiO} = 4.176 \text{ \AA}$ ) warstwa doznaje naprężenia ściskającego w płaszczyźnie (001). Zgodnie z modelem przedstawionym przez Finazziego i Altieriego naprężenie rozciągające i ściskające stabilizują kolejno powstawanie domen AFM o dominującej składowej prostopadłej do płaszczyzny i składowej w płaszczyźnie warstwy dla obu układów [32]. Co ciekawe, oś łatwa w warstwie NiO naniesionej na podłożu MgO(001) pozostaje zorientowana prostopadle do płaszczyzny nawet dla układu, w którym NiO zostało pokryte warstwą FM o anizotropii magnetycznej leżącej w płaszczyźnie [15]. Wywołana epitaksjalnymi naprężeniami reorientacja momentów magnetycznych w NiO została zaprezentowana w pracy [90] opisującej magnetyczne właściwości układu Fe/NiO/MgO(warstwa klinowa)/Ag(001). Autorzy pracy pokazali, że wraz ze zwiększeniem grubości warstwy MgO następuje ciągła reorientacja wektora Néela z kierunku równoległego do kierunku prostopadłego do płaszczyzny. W pracy wspomniano, że nie udało się zaobserwować analogicznego zjawiska dla odwrotnie zmieniających się naprężeń w układzie Fe/NiO/Ag(warstwa klinowa)/MgO(001).

Zjawisko reorientacji momentów magnetycznych AFM wywołane epitaksjalnymi naprężeniami zostało również zademonstrowane w CoO, antyferromagnetyku o silnej anizotropii magnetokrystalicznej. Zgodnie z teoretycznym modelem zaprezentowanym w pracy [33] sprzężenie spin-orbita wraz z indukowanym naprężeniem lokalnym polem krystalicznym mają bezpośredni wpływ na obsadzenie orbitali  $3d$   $Co^{2+}$  oraz na anizotropię magnetyczną w CoO. Eksperymentalnie potwierdzono, że gdy na warstwę CoO wywierane jest naprężenie ściskające, tak jak w przypadku układu CoO/Ag(001), to momenty magnetyczne w AFM pozostają zorientowane równoległe do płaszczyzny próbki. Jednakże, gdy warstwa CoO jest pod wpływem naprężenia rozciągającego (np. CoO/MnO(001)), to momenty magnetyczne w AFM ustawiają się prostopadle do płaszczyzny próbki [33]. Wywołana epitaksjalnymi naprężeniami reorientacja wektora Néela w CoO została również przedstawiona w pracy [16], gdzie zmiana grubości warstwy MnO w układzie Fe/CoO/MnO(warstwa klinowa)MgO(001) pozwoliła na modulacje naprężenia wywieranego na warstwę AFM ( $a_{MgO} = 4.21 \text{ \AA} < a_{CoO} = 4.26 \text{ \AA} < a_{MnO} = 4.44 \text{ \AA}$ ). Wyniki XMLD zaprezentowane w pracy wykazały, że wraz ze wzrostem grubości warstwy MnO, momenty magnetyczne CoO obracają się z kierunku równoległego do kierunku prostopadłego do płaszczyzny próbki.

Poza naniesieniem warstwy na niedopasowane sieciowo podłożu lub warstwę buforową, naprężenia w AFM można wywołać w układach, w których warstwa AFM jest naniesiona na podłożu piezoelektryczne. W takich magnetoelektrycznych heterostrukturach zewnętrzne pole

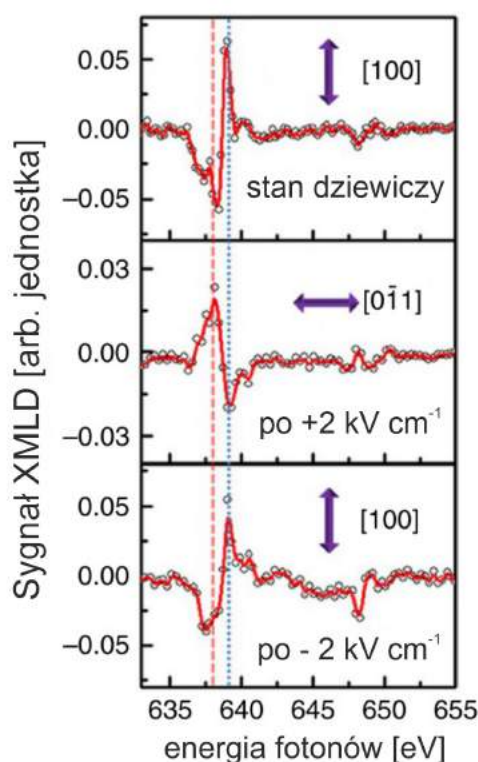
elektryczne przyłożone do podłoża wywołuje zmianę jego parametrów sieciowych. Powstałe w podłożu odkształcenia są przenoszone na sąsiednią warstwę materiału, co w konsekwencji może spowodować zmianę jej struktury magnetycznej. Możliwość piezoelektrycznej kontroli anizotropii magnetycznej została niejednokrotnie zademonstrowana w układach FM/piezoelektryk, czego przykłady można znaleźć w przeglądowej pracy [91]. Zaletą zastosowania tego rodzaju metody do zapisu informacji w materiałach magnetycznych jest fakt, iż podtrzymanie stanu pamięci nie wymaga użycia energii [62].

Przełomowe dla zastosowań piezoelektrycznych naprężeń do kontroli właściwości magnetycznych w AFM wydają się być prace pokazujące piezoelektryczne przełączania wektora Néela w metalicznych AFM. W teoretycznej pracy Park wraz ze współautorami pokazali, że w antyferromagnetycznych stopach typu  $MnX$ , gdzie  $X$  to Ir/Rh/Ni/Pd/Pt, odpowiednie naprężenie może wywołać  $90^\circ$  reorientację momentów magnetycznych [92]. W pracy [17] badano wpływ piezoelektrycznych naprężeń na kierunek momentów magnetycznych w MnIr w układzie NiFe/IrMn/Cu/PMN-PT(110). Po przyłożeniu do podłoża pola elektrycznego o amplitudzie 8 kV/cm, zaobserwowano zmianę pola *exchange bias* w pomiarach pętli histerezy magnetycznej układu. Za pomocą porównania zmierzonych i wysymulowanych pętli histerezy magnetycznej pokazano, że piezoelektryczne naprężenie wywołało  $20^\circ$  reorientację momentów magnetycznych w warstwie IrMn. Piezoelektryczna kontrola anizotropii magnetycznej została również zaprezentowana dla układu MnPt/PMN-PT(110) [93]. Yan wraz ze współautorami zmierzili zależność rezystancji warstwy MnPt od przyłożonego do podłoża PMN-PT(001) napięcia (rys 2.8). Pomiary wykazały, że rezystancja warstwy MnPt maleje o 2% podczas zmiany pola elektrycznego z  $E = +6.7$  kV/cm na  $E = -6.7$  kV/cm. Według autorów pracy zmiany rezystancji wynikają z wywołanej piezoelektrycznym naprężeniem reorientacji osi łatwej w warstwie AFM.



Rysunek 2.8 Zmiany rezystancji warstwy MnPt w funkcji pola elektrycznego  $E$ . Rysunek z drobnymi zmianami zaadaptowano z [93].

Innym AFM, dla którego udało się wywołać piezoelektryczne przełączenie kierunku wektora Néela jest  $\text{Mn}_2\text{Au}$  [18]. Chen ze współautorami zmierzili widma XMLD na krawędzi  $L_2$  Mn dla trzech różnych stanów układu  $\text{Mn}_2\text{Au}/\text{PMN-PT}(011)$ : 1) przed przyłożeniem pola  $\mathbf{E}$  do podłoża, 2) po przyłożeniu pola  $\mathbf{E} = +4 \text{ kV/cm}$  oraz 3) po przyłożeniu pola  $\mathbf{E} = -2 \text{ kV/cm}$  (rys. 2.9). Analiza zarejestrowanych widm XMLD pozwoliła na ustalenie, że po przyłożeniu do podłoża pola  $\mathbf{E} = +4 \text{ kV/cm}$  momenty magnetyczne w warstwie  $\text{Mn}_2\text{Au}$  są zorientowane wzdłuż kierunku  $\text{Mn}_2\text{Au}[0-11]$ , natomiast pole  $\mathbf{E} = -2 \text{ kV/cm}$  wywołuje obrót momentów magnetycznych do kierunku  $\text{Mn}_2\text{Au}[100]$ . W dwóch ostatnich przytoczonych przykładach [18], [93] naprężenie i powiązana z nim anizotropia magnetyczna w AFM, pozostało „zapisane” w układzie nawet po zaniku zewnętrznego pola  $\mathbf{E}$ . Możliwość wytworzenia dwóch różnych i stabilnych stanów magnetycznych w AFM w zerowym polu  $\mathbf{E}$  wydaje się być szczególnie ważna z punktu widzenia zastosowań w dziedzinie antyferromagnetycznej piezospintroniki [21].



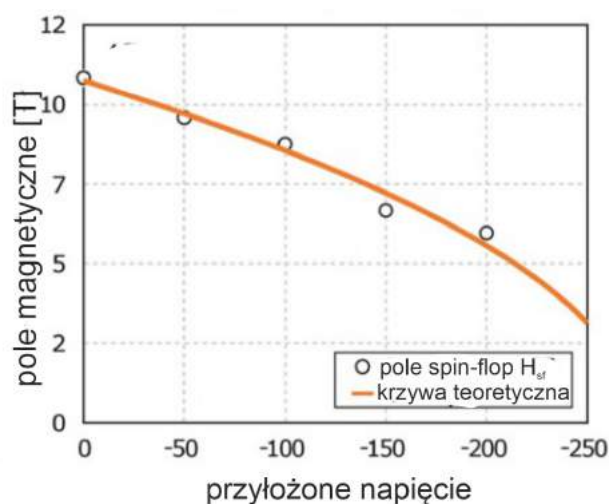
Rysunek 2.9 Porównanie sygnałów XMLD zarejestrowanych przed przyłożeniem do próbki pola elektrycznego, po przyłożeniu pola elektrycznego  $E = +4 \text{ kV/cm}$  oraz  $E = -2 \text{ kV/cm}$ . Z drobnymi zmianami zaadaptowano z [18].

Poza kontrolą kierunku wektora Néela piezoelektryczne naprężenia mogą być również wykorzystywane w celu wywołania magnetycznych przejść fazowych [94]. W pionierskiej pracy Cherifi wraz ze współautorami zademonstrowali możliwość wywołania przejścia AFM

→ FM w stopie FeRh za pomocą piezoelektrycznych naprężeń generowanych w kryształach BaTiO<sub>3</sub> [95]. Przy stałej temperaturze próbki stop FeRh zmienił stan z ferromagnetycznego na antyferromagnetyczny po przyłożeniu do podłoża +50 V. Wpływ piezoelektrycznych naprężeń na przejście fazowe w stopie FeRh został również zademonstrowany w układach FeRh/PMN-PT [96], [97], [98].

Większość prac dotycząca magnetoelektrycznych heterostruktur zawierających antyferromagnetyczny izolator demonstruje możliwości piezoelektrycznej kontroli efektu *exchange bias* w układach FM/AFM/piezoelektryk. W układach tych piezoelektryczne naprężenia mogą mieć wpływ nie tylko na magnetyczne właściwości AFM, ale również na anizotropię magnetyczną FM [99], [100], [101]. Zhang wraz ze współautorami badali wpływ piezoelektrycznych naprężeń na właściwości magnetyczne epitaksjalnego układu Ni/NiO/PMN-PT(001) [100]. Poza piezoelektrycznie-indukowanymi zmianami w anizotropii magnetycznej Ni, autorzy zaobserwowali bezpowrotny zanik efektu *exchange bias* po pierwszym przyłożeniu pola **E** do układu. Zanik efektu *exchange bias* autorzy przypisali piezoelektrycznie-indukowanym nieodwracalnym zmianom w strukturze domenowej AFM. W odwrotnym układzie, NiO/Ni/PMN-PT(001), zademonstrowano możliwość modulacji efektu *exchange bias* wynikającą z wpływu piezoelektrycznych naprężeń na anizotropię magnetyczną warstwy FM i AFM [101]. W pracy [99] Rizwan ze współautorami badali magnetyczne właściwości dwuwarstwy Co/CoO naniesionej na podłożu PMN-PT(110). Autorzy pracy zaobserwowali 44% wzrost pola *exchange bias* po przyłożeniu do podłoża pola **E** = +8 kV/cm. Efekt ten został powiązany ze zmianami anizotropii magnetycznej Co na skutek naprężenia wywieranego na warstwę.

Przykład zastosowania piezoelektrycznych naprężeń do kontroli magnetycznego stanu antyferromagnetycznego izolatora w układzie bez FM został zaprezentowany w pracy [102], w której badano magnetyczne właściwości układu Pt/NiO/Pt/PMN-PT(011). Rysunek 2.10 pokazuje zmierzoną przez autorów pracy zależność krytycznego pola *spin-flop* **H**<sub>sf</sub>, jakie jest wymagane do wywołania 90° reorientacji w polikrystalicznym NiO, od przyłożonego do układu napięcia. Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem napięcia maleje wartość pola **H**<sub>sf</sub>. Zdaniem autorów pracy zależność ta wynika z wpływu piezoelektrycznych naprężeń na anizotropię magnetyczną warstwy NiO.



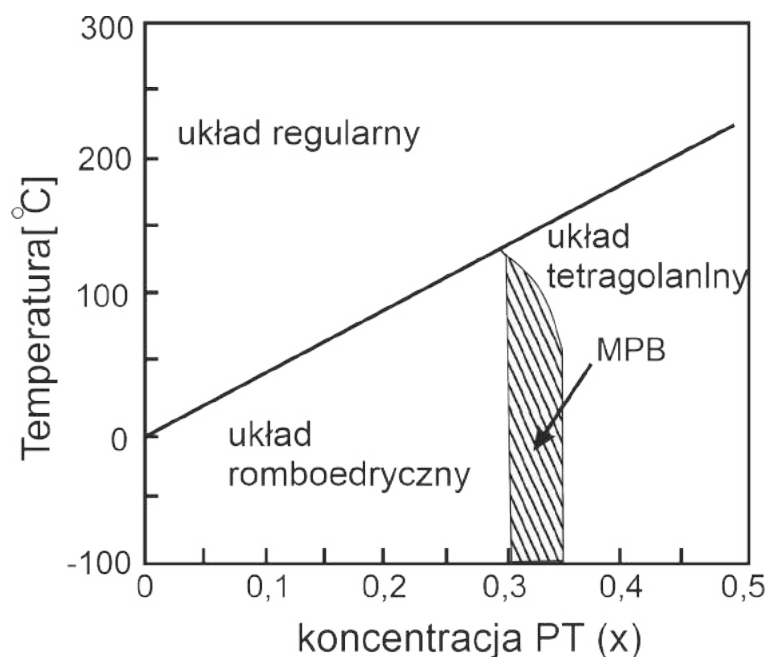
Rysunek 2.10 Zależność krytycznego pola spin-flop  $H_{sf}$  w NiO od przyłożonego do podłoża PMN-PT napięcia. Z drobnymi zmianami zaadaptowano z pracy [102].

Indukowana naprężeniami zmiana stanu magnetycznego AFM została również przedstawiona w układach, w których warstwy AFM były nanoszone na podłoża elastyczne [20], [19]. Przykładowo, w pracy [19] pokazano, że w epitaksjalnym układzie Co/CoO(001)/mika naprężenia powstające w wyniku mechanicznego wyginania próbki prowadzą do reorientacji momentów magnetycznych w warstwie AFM. Zmiana stanu magnetycznego AFM wpłynęła na anizotropię magnetyczną sąsiedniej warstwy FM. Autorzy pracy zaobserwowali, że poniżej  $T_N$  CoO w zależności do generowanego naprężenia zmienia się wartościach pola koercji dwuwarstwy Co/CoO przy jednoczesnym braku znaczących zmian w wielkości pola *exchange bias* [19]. Podobny efekt zaobserwowano po mechanicznym wyginaniu próbek złożonych z polikrystalicznych dwuwarstwach Co/CoO naniesionych na polietylen naftalenu (PEN) [20].

### 3. Podłoże piezoelektryczne - **Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT)**

$[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{(1-x)}\text{-}[\text{PbTiO}_3]_x$  (PMN-xPT) jest roztworem stałym relaksora ferroelektrycznego (PMN) oraz ferroelektryka (PT). Ferroelektryczne relaksory są znane ze swoich znakomych właściwości piezoelektrycznych takich jak wysoki współczynnik piezoelektryczny i duża przenikalność dielektryczna w szerokim zakresie temperatur [103]. Powyżej pewnej krytycznej temperatury zwanej temperaturą Burnsa materiały te są w stanie paraelektrycznym. Poniżej temperatury Burnsa w relaksorach pojawiają się nanometrowe lokalnie spolaryzowane obszary, o losowo względem siebie zorientowanych kierunkach polaryzacji [104]. Globalnie materiały te nie wykazują spontanicznej polaryzacji, ale pole elektryczne może prowadzić do ich ferroelektrycznego uporządkowania, które utrzymuje się nawet po zaniku pola elektrycznego [104]. PT z kolei jest klasycznym ferroelektrykiem, który podczas chłodzenia poniżej temperatury Curie ulega strukturalnej przemianie fazowej. Symetria kryształu zmienia się z regularnej na tetragonalną, czemu towarzyszy pojawienie się spontanicznej polaryzacji i zmiana stanu z para- na ferro-elektryczny [105]. PMN-PT wykazuje właściwości relaksora, ale ulega przejściu fazowemu, któremu towarzyszy pojawienie się spontanicznej polaryzacji. Jak widać na diagramie fazowym (rys. 3.1), w niskich temperaturach dla małych koncentracji PT w PMN-xPT, PMN-xPT ma strukturę romboedryczną, natomiast dla  $x > 0.35$  przyjmuje strukturę tetragonalną (rys 3.1). Te dwa obszary na diagramie fazowym są rozdzielone morfotropową granicą międzyfazową (ang. *morphotropic phase boundary*, MPB). Najwyższe współczynniki piezoelektryczne dla kryształów PMN-PT zwykle obserwuje się dla koncentracji PT bliskich obszarowi MPB [106].

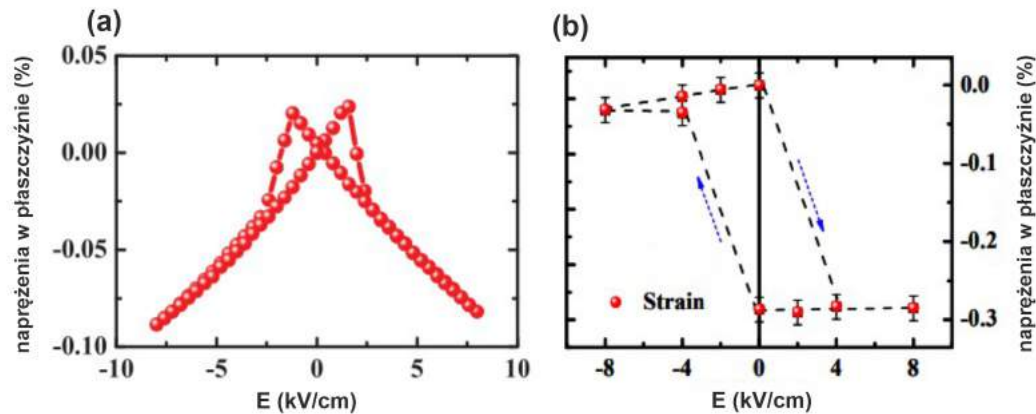




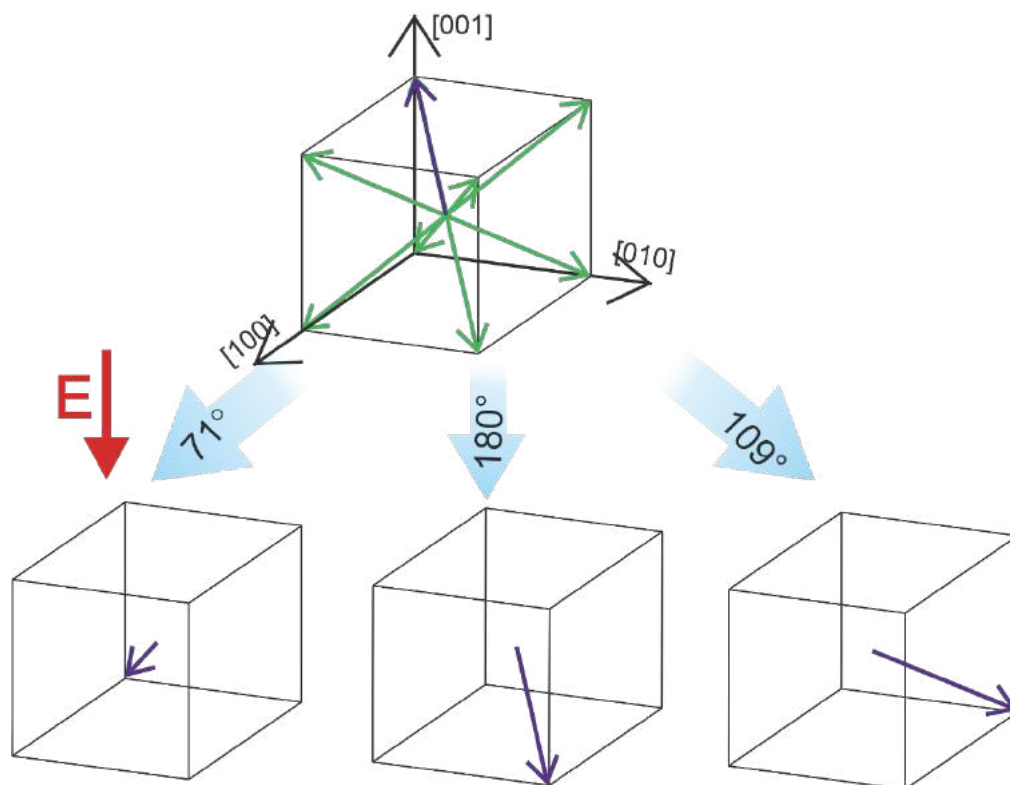
Rysunek 3.1 Diagram fazowy PMN-xPT. Na podstawie [106].

W romboedrycznej fazie PMN-PT wektor polaryzacji może być zorientowany wzdłuż jednego z ośmiu równoważnych kierunków  $\langle 111 \rangle$ , co oznacza możliwość powstania ośmiu domen ferroelektrycznych [107]. Po przyłożeniu do podłoża pola elektrycznego domeny mogą być przełączane o  $71^\circ$ ,  $180^\circ$  oraz  $109^\circ$ , co zostało schematycznie pokazane na rysunku 3.3 [108]. Naprężenie, które na skutek odwrotnego efektu piezoelektrycznego powstaje w podłożu pod wpływem pola elektrycznego jest bezpośrednio związane ze zmianą kierunku wektora polaryzacji. Jako że możliwe orientacje wektora polaryzacji względem danych płaszczyzn krystalograficznych są różne, to zależność naprężenia od pola elektrycznego zależy od orientacji powierzchni podłoża PMN-PT i kierunku krystalograficznego, wzdłuż którego przykładane jest pole  $\mathbf{E}$ . W przypadku podłoża PMN-PT o orientacji (001) w literaturze można spotkać dwa typy zależności odkształceń od pola elektrycznego dla  $\mathbf{E} \parallel \text{PMN-PT}[001]$ : krzywą typu *butterfly* [109], [110] (rys.3.2(a)) i krzywą histerezy [111], [108] (rys.3.2(b)). W pierwszym przypadku wywołane polem elektrycznym odkształcenia są nietrwałe i zanikają wraz z zanikiem pola elektrycznego. W drugim przypadku piezoelektryczna odpowiedź próbki na pole elektryczne skutkuje powstaniem trwałych stanów naprężenia, które zostają zachowane w podłożu po usunięciu pola elektrycznego. Dopiero przyłożenie odpowiednio dużego pola elektrycznego o przeciwnym znaku może zmienić zachowany stan. Uznaje się, że za trwałe stany naprężenia w podłożach PMN-PT(001) odpowiedzialne są przełączenia polaryzacji o  $109^\circ$ , podczas gdy zmiany kierunku polaryzacji o  $71^\circ$  i  $180^\circ$  prowadzą do powstania nietrwałego naprężenia [108], [112]. Należy jednak zaznaczyć, że poza orientacją i składem podłoża PMN-PT silny wpływ na ich piezoelektryczne właściwości ma temperatura [113],

[114] oraz proces tzw. *polingu*, czyli pierwszego przyłożenia pola elektrycznego do podłoża w celu uporządkowania domen ferroelektrycznych [115], [116].



Rysunek 3.2 Typy zależności naprężenia od pola elektrycznego dla podłoża PMN-PT (a) krzywa typu butterfly (zaadaptowano z pracy [108]), (b) krzywa histerezy (zaadaptowano z [117]).



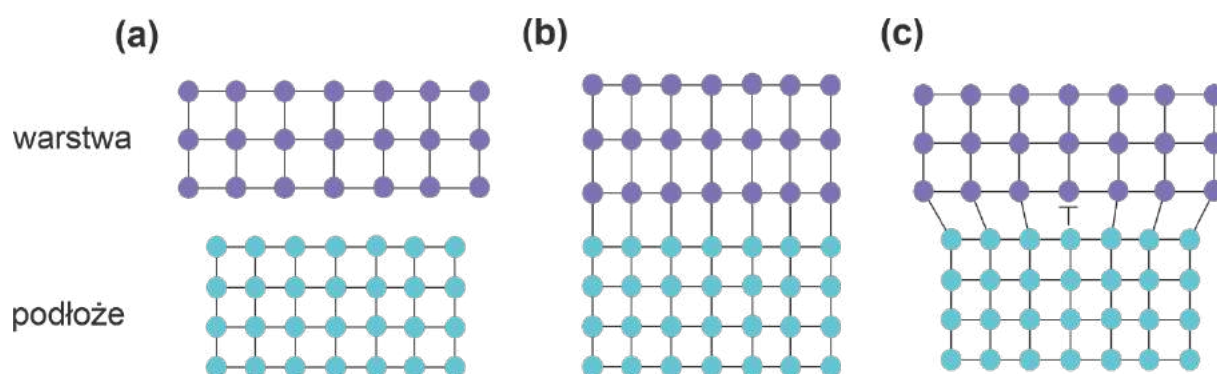
Rysunek 3.3 Schemat przedstawiający osiem możliwych kierunków polaryzacji w kryształach PMN-PT (górny panel). Dolny panel rysunku pokazuje możliwe przełączenia jednej z wybranych polaryzacji (zaznaczonej na fioletowo na górnym panelu) pod wpływem pola elektrycznego  $E$  zaznaczonego na rysunku.

# 4. Metody eksperymentalne

## 4.1. Wzrost warstw epitaksjalnych

### 4.1.1. Epitaksja

Epitaksją nazywamy wzrost warstwy krystalicznej na powierzchni monokrystalicznego podłoża, przy czym orientacja warstwy jest determinowana orientacją podłoża [118]. Jeśli warstwa i podłoże są z takiego samego materiału proces nazywany jest homoepitaksją, natomiast gdy warstwa i podłoże są różnymi materiałami to jest to proces heteroepitaksji. W przypadku heteroepitaksji, gdy stała sieci podłoża różni się od stałej sieci warstwy, to dochodzi do niedopasowania sieciowego. Stopień niedopasowania sieciowego definiujemy jako:  $\varepsilon = (b - a)/b$ , gdzie  $a$  i  $b$  są kolejno stałymi sieci podłoża i warstwy wierzchniej. W przypadku niedopasowania sieciowego, w warstwie wierzchniej mogą pojawiać się odkształcenia elastyczne. Wtedy płaszczyznowy parametr sieciowy materiału wierzchniego dopasowuje się do stałej sieciowej podłoża, a w celu zachowania objętości komórki krystalograficznej, prostopadły do płaszczyzny parametr ( $c$ ) ulega dystorsji. Taki wzrost zwany jest wzrostem pseudomorficznym i zachodzi zwykle jedynie dla początkowych monowarstw materiału [118]. Energia naprężeń elastycznych rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy wierzchniej aż do momentu przekroczenia grubości krytycznej, dla której sieć krystaliczna nanoszonego materiału zaczyna relaksować. Relaksacja zachodzi poprzez powstawanie dyslokacji krawędziowych [118].

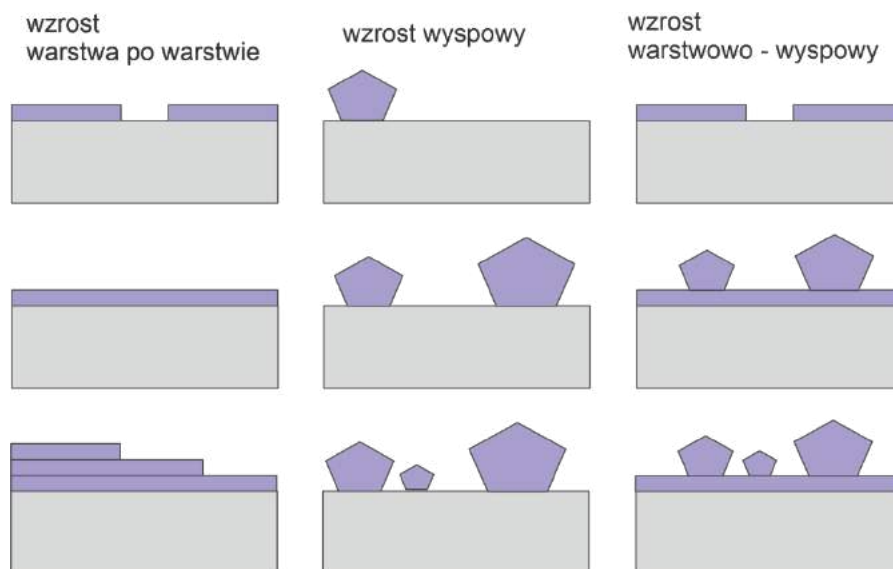


Rysunek 4.1 (a) Przykładowe sieci krystaliczne materiałów składowych. (b) Pseudomorficzny wzrost warstwy na podłożu. (c) Przykład relaksacji sieci poprzez powstawanie dyslokacji krawędziowych. Rysunek opracowany na podstawie [118].

Chociaż wiele czynników wpływa na morfologię powierzchni w układach epitaksjalnych, to uważa się, że głównym czynnikiem determinującym typ wzrostu warstw w danym układzie jest napięcie powierzchniowe,  $\gamma$ . Z definicji napięcia powierzchniowego wynika, że jest ono siłą jaka działa na jednostkę długości granicy między dwiema fazami. Warunek równowagi sił w punkcie zetknięcia się podłoża z wyspą nanoszonego materiału można opisać równaniem 3 [119]:

$$\gamma_p = \gamma_{p/w} + \gamma_w \cos\varphi \quad (3)$$

gdzie  $\gamma_p$  - napięcie powierzchniowe podłoża,  $\gamma_{p/w}$  - napięcie powierzchniowe podłoże/warstwa i warstwa/próżnia oraz  $\gamma_w$  - napięcie powierzchniowe warstwy, a kąt  $\varphi$  jest kątem zwilżania wyspy graniczącej z podłożem. Dla tzw. wzrostu „warstwa po warstwie” spełniany jest warunek I:  $\varphi = 0, \gamma_p \geq \gamma_{p/w} + \gamma_w$ . W przypadku tego wzrostu atomy warstwy silniej wiążą się z podłożem niż ze sobą nawzajem. Drugim typem wzrostu jest wzrost wyspowy, w którym atomy warstwy są silniej związane ze sobą niż z podłożem. Dla wzrostu wyspowego spełniony jest warunek II:  $\varphi > 0, \gamma_p \leq \gamma_{p/w} + \gamma_w$ . Trzeci, warstwowo-wyspowy typ wzrostu jest dwuetapowy. Początkowo spełniony jest warunek I, co skutkuje wzrostem warstwa po warstwie. Powstawanie kolejnych warstw, na skutek zmiany odkształceń elastycznych, prowadzi do zmiany energii powierzchniowych i spełnienia warunku II, więc drugim etapem wzrostu mieszanego jest wzrost wyspowy. Schemat przedstawiający trzy typy wzrostu epitaksjalnego został pokazany na rysunku 4.2 [120].



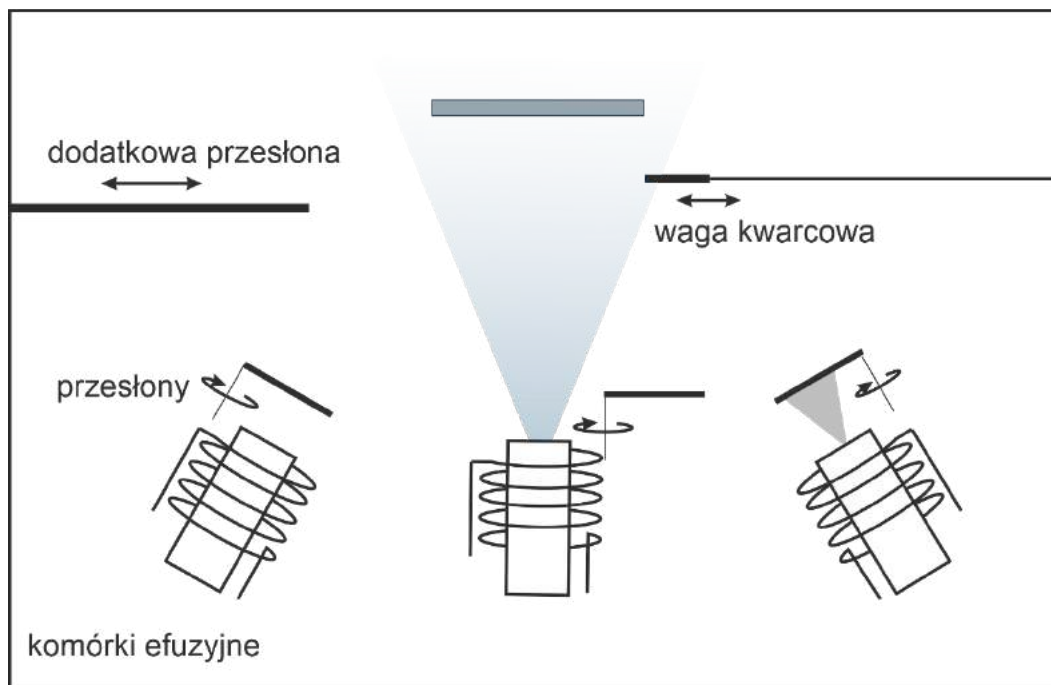
Rysunek 4.2 Schemat przedstawiający trzy podstawowe mechanizmy wzrostu warstw.

#### 4.1.2. Epitaksja z wiązki molekularnej

Epitaksja z wiązki molekularnej (*ang. Molecular Beam Epitaxy*, MBE) jest metodą pozwalającą na wytwarzanie epitaksjalnych cienkich warstw. Warstwy nanoszone metodą MBE są dobrze zdefiniowane, a ich grubość może nie przekraczać nawet pojedynczej warstwy atomowej [121]. W metodzie MBE strumień molekuł lub atomów oddziałuje z podłożem, prowadząc do krystalizacji cienkiej warstwy materiału. Atom zaadsorbowany na powierzchni poszukuje miejsca najbardziej korzystnego energetycznie, czyli takiego, w którym liczba jego sąsiadów jest duża, w związku z czym ilość niewysyconych wiązań mała. Takie miejsca nazywane są centrami nukleacji. Cały proces musi zachodzić w warunkach ultrawysokiej próżni (*ang. ultra-high vacuum*, UHV), więc aparatura umożliwiająca depozycję warstw na pomocą metody MBE wyposażona jest w odpowiednie układy pompujące. Warunki próżni w komorze preparacyjnej są niezwykle ważne z dwóch powodów. Pierwszym z nich jest niski poziom zanieczyszczeń w warstwach, którego nie uda się osiągnąć dla zbyt wysokiego poziomu gazów reszkowych [122]. Drugi powód dotyczy wiązki molekularnej, która nie powinna ulegać zaburzeniom na skutek zderzeń z atomami gazów reszkowych na drodze źródło - podłoże.

Cienkowarstwowe układy omówione w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały przygotowane w aparaturze UHV w Laboratorium Nanostruktur Powierzchniowych Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Komora UHV, w której preparowano warstwy jest wyposażona w komórki efuzyjne, zbudowane z grzanego oporowo tygla. We wnętrzu tygla znajduje się materiał o wysokiej czystości. W czasie procesu napyłania warstw materiał w tyglu jest podgrzewany do temperatury sublimacji, a powstałe pary materiału osadzają się na postawionym na ich drodze podłożu. Pomędzy komórkami efuzyjnymi, a podłożem znajdują się ruchome przesłony. Przesłony umożliwiają odsłonięcie i zasłonięcie komórki efuzyjnej, co pozwala na precyzyjne rozpoczęcie i zakończenie procesu nanoszenia materiału. Dodatkowa przysłona znajdująca się blisko podłoża pozwala na nanoszenie materiału na wybraną część próbki, a stopniowe chowanie próbki za przysłonę w czasie nanoszenia materiału pozwala na tworzenie warstw o zmiennej grubości, czyli tzw. warstw klinowych. Aby uzyskać liniowy przyrost grubości należy zadbać o to, by szybkość nanoszenia materiału była stała w czasie. Kolejnym bardzo ważnym elementem układu MBE są krystaliczne oscylatory kwarcowe, które wykorzystuje się do kontroli grubości nanoszonej warstwy. Efekt piezoelektryczny w kwarcu powoduje, że częstość drgań ścinających kryształu jest odwrotnie proporcjonalna do grubości płytki kwarcowej. Dzięki zależności częstości drgań od masy naniesionego materiału możliwe jest wyznaczenie szybkości nanoszenia warstwy. Dodatkowo komora preparacyjna MBE została wyposażona w dyfraktometr

niskoenergetycznych elektronów (*ang. Low-Energy Electron Diffraction, LEED*). Na utrzymanie odpowiedniego poziomu próżni pozwala zainstalowana w komorze pompa jonowa oraz sublimacyjna. Schemat układu MBE użytego do preparatyki cienkich warstw został pokazany na rysunku 4.3.



Rysunek 4.3 Schemat układu MBE.

## 4.2. Charakterystyka właściwości strukturalnych

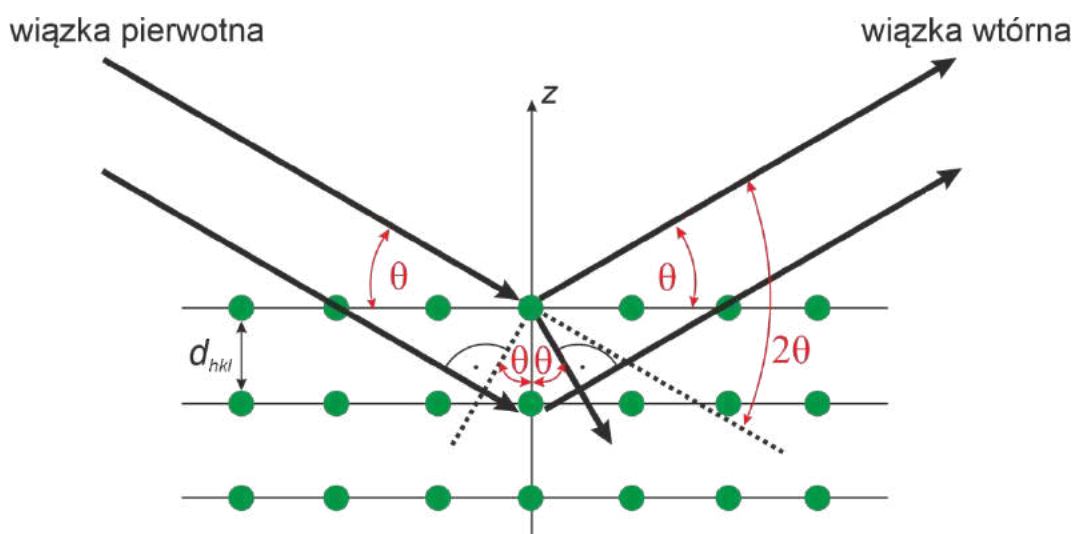
### 4.2.1. Dyfrakcja rentgenowska - XRD

Przedstawione w niniejszej pracy badania dyfrakcji rentgenowskiej wykonano w Laboratorium Badań Strukturalnych Katedry Elektroniki WIEiT AGH. Dyfrakcja rentgenowska (*ang. X-ray Diffraction, XRD*) jest metodą umożliwiającą badanie struktury krystalicznej ciał stałych. Ta nieinwazyjna technika dostarcza informacji na temat orientacji płaszczyzn krystalograficznych i parametrów sieci krystalicznej badanego materiału.

Podstawą metody XRD jest zjawisko elastycznego rozpraszania promieniowania X na grupach płaszczyzn atomowych. Wiązka promieniowania padająca na sieć krystaliczną ulega dyfrakcji, co opisuje prawo Bragga:

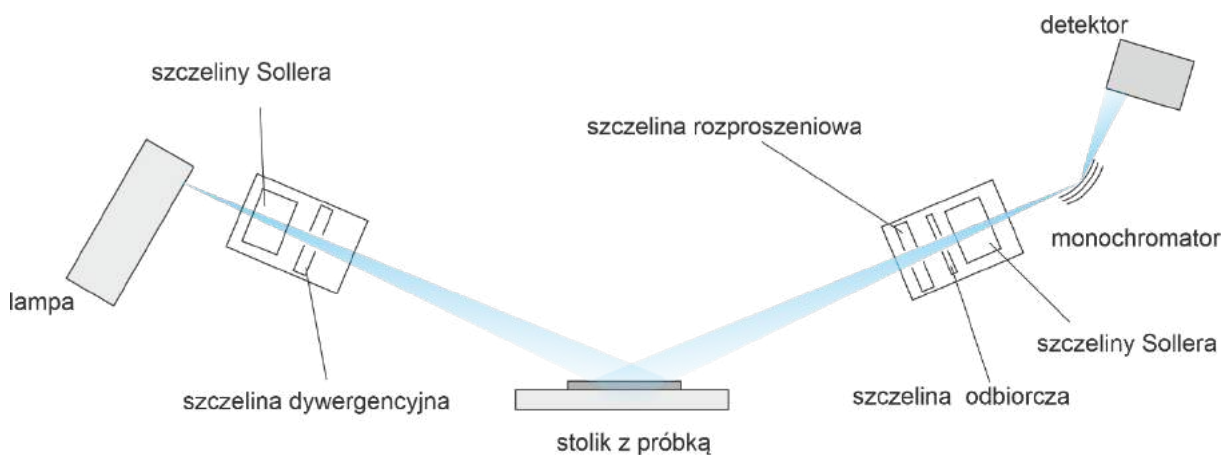
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

gdzie:  $n$ - rząd refleksu,  $\lambda$ - długość fali padającej,  $d_{hkl}$ - odległość między sąsiednimi płaszczyznami,  $\theta$ - kąt padania. Przy znanej długości fali  $\lambda$  pomiar kąta  $\theta$ , dla jakiego następuje wzmocnienie interferencji umożliwia obliczenie odległości między płaszczyznami [123].



Rysunek 4.4 Schemat ugięcia wiązki pierwotnej promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach atomowych oddalonych od siebie o odległości  $d_{hkl}$ . Rysunek wykonany na podstawie [123].

Podstawowymi elementami dyfraktometru rentgenowskiego są: źródło promieniowania X, goniometr oraz detektor. Dyfraktometr składa się z dwóch ramion. Na jednym ramieniu znajduje się lampa z miedzianą anodą, która emituje promieniowanie charakterystyczne o długościach fali 1.54 Å i 1.39 Å. Promieniowanie przechodzi przez układ szczelin, które pozwalają na formowanie wiązki pierwotnej, a następnie pada na próbkę umieszczoną na stoliku. Na drugim ramieniu znajdują się szczeliny: antyrozproszeniowa, odbiorcza oraz Sollera wraz z monochromatorem i detektorem. Schemat budowy dyfraktometru został pokazany na rysunku 4.5.



Rysunek 4.5 Schemat budowy dyfraktometru

Jednym z podstawowych pomiarów dyfrakcyjnych jest pomiar  $\theta$ - $2\theta$  inaczej zwany pomiarem goniometrycznym. Podczas pomiaru goniometrycznego kąt padającego na próbkę promieniowania zmienia się. Jednocześnie z obrotem źródła promieniowania obraca się ramię, na którym znajduje się detektor. Szybkość obrotu detektora jest zsynchronizowana z szybkością obrotu lampy. Wiązka promieniowania ugiętego jest rejestrowana przez detektor. Otrzymane w wyniku pomiaru widmo dyfrakcyjne pokazuje zależność intensywności refleksów dyfrakcyjnych od kąta odbicia ( $2\theta$ ) [124].

#### **4.2.2. Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED)**

Jedną z metod stosowanych w celu charakterystyki struktury cienkowarstwowych układów epitaksjalnych jest dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (*ang. Low-Energy Electron Diffraction, LEED*). Średnia droga swobodna niskoenergetycznych elektronów jest porównywalna z odległościami międzyatomowymi w kryształach, co sprawia, że metoda LEED doskonale nadaje się do badań struktury cienkich warstw. W przypadku układów wielowarstwowych metoda LEED pozwala na kontrolę uporządkowania powierzchni na poszczególnych etapach preparatyki.

Spektrometr LEED jest wyposażony w działło elektronowe, które znajduje się pod kątem prostym do powierzchni próbki. Emitowana z działła wiązka elektronów jest przyspieszana i ogniskowana, a następnie pada na powierzchnię próbki gdzie ulega dyfrakcji na płaszczyznach atomowych badanej warstwy. Rozproszone elektrony przechodzą przez układ siatek o regulowanym potencjale, a następnie docierają do hemisferycznego ekranu fluorescencyjnego znajdującego się na wysokim potencjale dodatnim, gdzie tworzą obraz dyfrakcyjny. Rola siatek znajdujących się pomiędzy próbką a ekranem polega na eliminacji rozproszonych niesprężystych elektronów, które dają przyczynek do tła na obrazie dyfrakcyjnym. Obraz dyfrakcyjny obserwowany na ekranie jest obrazem sieci odwrotnej. Ponieważ symetrie sieci rzeczywistej i odwrotnej są jednakowe, informacje dotyczące symetrii badanej powierzchni można odczytać bezpośrednio z ekranu. Obrazy dyfrakcyjne LEED mogą być rejestrowane jedynie w warunkach UHV, co zapobiega rozpraszaniu wiązki elektronów na cząsteczkach gazów. Podstawy teoretyczne oraz dokładny opis układu LEED został szeroko omówiony w literaturze [119].

Metoda LEED umożliwia zdobycie informacji na temat periodyczności sieci krystalicznej. Dzięki obrazom dyfrakcyjnym LEED możliwe jest określenie orientacji warstwy względem warstwy poprzednio nanoszonej lub podłoża. Co więcej, analiza położenia plamek dyfrakcyjnych pozwala na wyznaczenie płaszczyznowej stałej sieci badanej warstwy.



Dodatkowo analiza obrazów LEED umożliwia monitorowanie jakości powierzchni pod kątem obecności defektów takich jak wyspy, czy stopnie, a także pozwala na wykrycie ewentualnej nadstruktury, pojawiającej się na skutek rekonstrukcji powierzchni.

## **4.3. Charakterystyka właściwości magnetycznych**

### **4.3.1. Magnetoptyczny efekt Kerra (MOKE)**

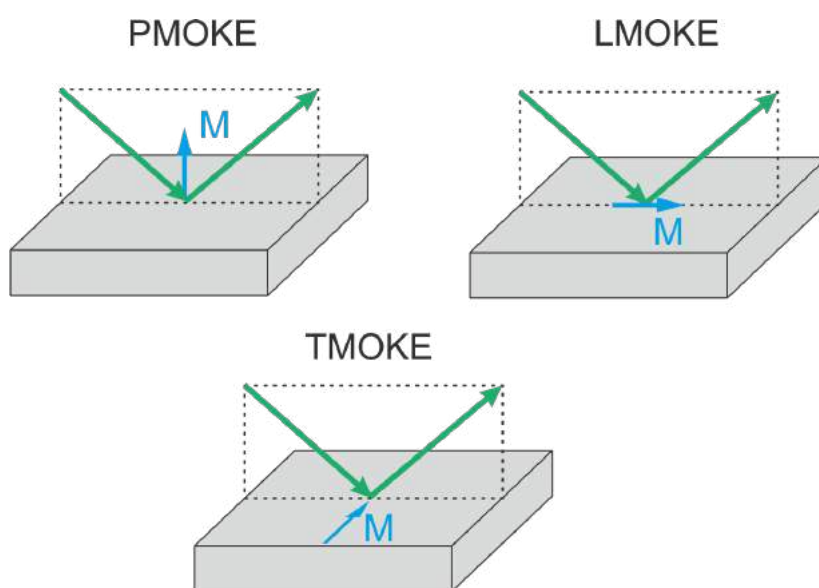
Techniki pomiarowe działające w oparciu o magnetoptyczny efekt Kerra (*ang. Magneto-optic Kerr Effect, MOKE*) stanowią efektywne narzędzie do badań właściwości magnetycznych układów cienko- i wielowarstwowych. Metoda MOKE polega na pomiarze skręcenia płaszczyzny polaryzacji liniowo spolaryzowanego światła odbitego od materiału magnetycznego. Pomiar MOKE pozwala na zdobycie informacji o procesie przemagnesowania warstwy FM, który zależy między innymi od anizotropii magnetycznej, struktury domenowej, a także, w układach FM/FM i FM/AFM, od sprzężenia wymiennego na interfejsie. W tym ostatnim przypadku, dzięki sprzężeniu wymiennemu pomiędzy momentami magnetycznymi AFM oraz FM, pomiary MOKE mogą pośrednio pozwolić na uzyskanie informacji o właściwościach magnetycznych warstw AFM. Co ważne, skutki zjawiska MOKE są proporcjonalne do namagnesowania warstwy ferromagnetycznej i zanikają powyżej temperatury uporządkowania magnetycznego.

Występujące w materiałach uporządkowanych ferromagnetycznie zjawiska magnetoptyczne są skutkiem współistnienia obserwowanej w FM niezerowej polaryzacji spinowej oraz oddziaływania spin-orbita [125]. Oddziaływanie spin-orbita, które sprzęga spinowe i przestrzenne składowe funkcje falowej odpowiada za połączenie właściwości magnetycznych z właściwościami optycznymi ośrodków ferromagnetycznych [126].

W ujęciu makroskopowym wyjaśnienie omawianego zjawiska sprowadza się do analizy dielektrycznych właściwości ośrodka. Liniowo spolaryzowaną falę elektromagnetyczną można opisać jako superpozycję dwóch fal o polaryzacji kołowej, prawo- i lewoskrętnej. Fala spolaryzowana lewoskrętnie będzie po wyjściu z kryształu przesunięta w fazie w stosunku do fali spolaryzowanej prawoskrętnie. Złożenie obu fal da światło spolaryzowane liniowo w innej płaszczyźnie niż przed wniknięciem do próbki. Jeśli dodatkowo zróżnicowana jest absorpcja obu składowych w kryształach (czyli występuje tzw. dichroizm kołowy), to na wyjściu otrzymamy światło o polaryzacji eliptycznej.

Mikroskopowo, sprzężenie spin-orbita i oddziaływanie wymienne znoszą degeneracje stanów elektronowych ferromagnetyka. Oddziaływanie wymienne powoduje takie rozszczepienie poziomów energetycznych elektronów, że elektrony o spinach mniejszościowych mają wyższe energie niż elektrony o spinach większościowych. Oddziaływanie spin-orbita prowadzi do rozszczepienia poziomów energetycznych elektronów ze względu na magnetyczną liczbę kwantową  $m_l$ . Proces absorpcji promieniowania zachodzi zgodnie z tzw. regułami wyboru, które stanowią o tym jakie przejścia elektronowe są dozwolone. Wywołana oddziaływaniem wymiennym i sprzężeniem spin-orbita modyfikacja struktury elektronowej próbki sprawia, że różne przejścia elektronowe są dozwolone dla przeciwnych polaryzacji kołowych. Rezultatem różnej absorpcji promieniowania prawo- i lewoskrętnego jest efekt Kerra [127].

W zależności od względnej orientacji pomiędzy płaszczyzną padania światła a wektorem namagnesowania  $\mathbf{M}$  wyróżnia się trzy konfiguracje pomiarów MOKE. Każda z konfiguracji pozwala na pomiar konkretnej składowej namagnesowania próbki [128]. Wszystkie trzy geometrie pomiarowe zostały pokazane na rysunku 4.6. Geometria polarna PMOKE (*ang. polar magneto-optic Kerr effect*) daje możliwość pomiaru prostopadłej do płaszczyzny warstwy składowej namagnesowania. W geometrii podłużnej Kerra LMOKE (*ang. longitudinal magneto-optic Kerr effect*) mierzona jest składowa magnetyzacji równoległa do płaszczyzny padania światła oraz do powierzchni próbki. Natomiast, jeśli wektor magnetyzacji jest prostopadły do płaszczyzny padania światła oraz równoległy do powierzchni próbki to mamy do czynienia z poprzecznym efektem Kerra TMOKE (*ang. transversal magneto-optic Kerr effect*).



Rysunek 4.6 Geometrie pomiarowe MOKE.

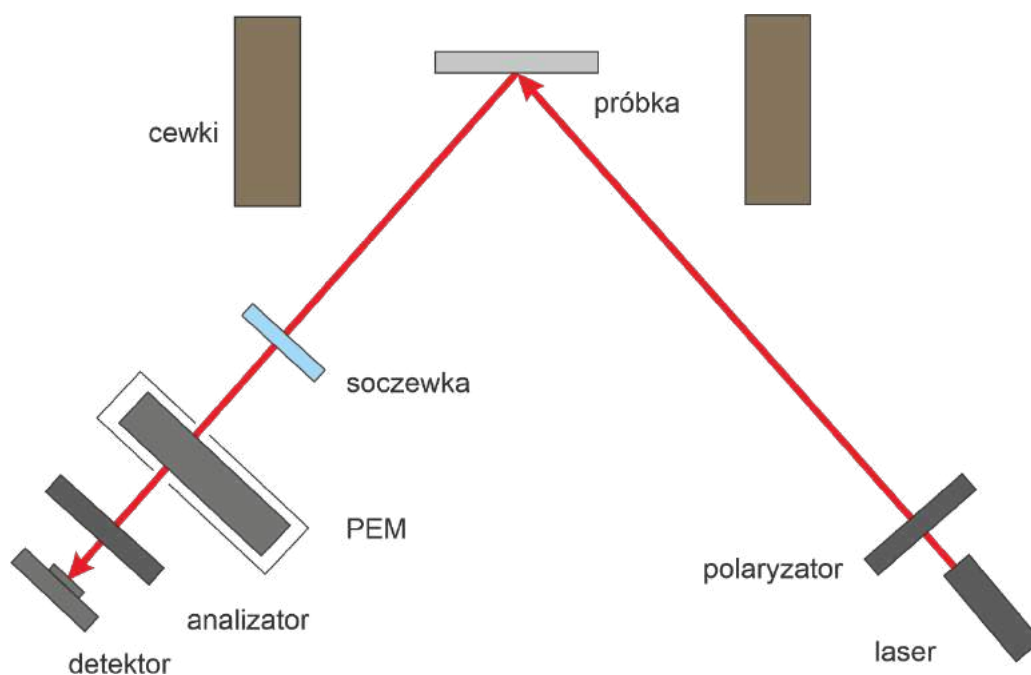
Na rysunku 4.7 przedstawiono schemat przykładowego układu pomiarowego w geometrii LMOKE. Wiązka generowanego przez diodę laserową światła przechodzi przez polaryzator, który polaryzuje ją liniowo. Następnie wiązka pada na znajdującą się w zewnętrznym polu magnetycznym próbkę. Światło odbite od próbki przechodzi przez modulator fotoelastyczny (*ang. Photoelastic modulator, PEM*), w którym płaszczyzna polaryzacji jest modulowana sinusoidalnie z częstotliwością 50 kHz. Następnym elementem na drodze wiązki światła jest polaryzator, który nazywany jest analizatorem. Po wyjściu z analizatora wiązka dociera do detektora. Natężenie światła trafiającego do detektora opisuje równanie:

$$I = I_{0r} \sin^2(\gamma_a + \phi_k) + I_{rr} \quad (5)$$

gdzie  $\phi_k$  jest kątem rotacji Kerra,  $I_{0r}$  to natężenie światła emitowanego przez laser,  $I_{rr}$  jest reszkowym natężeniem światła przepuszczanego przez analizator w pozycji maksymalnego skrzyżowania polaryzatora i analizatora, a  $\gamma_a$  to kąt pomiędzy płaszczyznami polaryzacji polaryzatora i analizatora [125]. Uwzględniając modulacje sygnału oraz to, że kąty  $\phi_k$  oraz  $\gamma_a$  są małe zatem prawdą jest założenie, że  $\sin^2(\gamma_a + \phi_k) \approx (\gamma_a + \phi_k)^2$ , równanie 5 przyjmuje postać:

$$I = I_{0r} \sin^2(\gamma_a + \phi_k + \alpha_m \sin \omega t) + I_{rr} \approx I_{0r} (\gamma_a + \phi_k + \alpha_m \sin \omega t)^2 + I_{rr} \quad (6)$$

gdzie  $\alpha_m$  jest amplitudą modulacji w modulatorze,  $\omega$  to częstotliwość modulacji, a  $t$  jest czasem po jakim rejestrujemy sygnał w detektorze [129]. W końcowym etapie pomiaru sygnał z detektora zostaje doprowadzony do fazoczułego nanowoltomierza typu *lock-in*, który jest dostrojony do częstotliwości modulacji. W związku z tym, że rotacja Kerra  $\phi_k$  jest proporcjonalna do składowej sygnału o częstotliwości  $\omega$ , odpowiedź układu jest proporcjonalna do magnetyzacji badanego materiału.



Rysunek 4.7 Schemat układu pomiarowego MOKE w geometrii podłużnej.

### 4.3.2. Metody Synchrotronowe

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki pomiarów magnetycznego dichroizmu kołowego i liniowego promieniowania X (*ang. X-ray magnetic circular dichroism, XMCD oraz X-ray magnetic linear dichroism, XMLD*) zostały wykonane podczas eksperymentów zrealizowanych w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS.

Promieniowanie synchrotronowe jest promieniowaniem elektromagnetycznym powstałym na skutek zakrzywienia toru ruchu elektronów poruszających się z szybkościami relatywistycznymi. Unikalne właściwości światła synchrotronowego takie jak: duża świetlność, szeroki zakres energetyczny (od podczerwieni do twardego promieniowania X) oraz możliwość uzyskania polaryzacji kołowej i liniowej nadają metodom synchrotronowym ogromne możliwości badawcze.

Synchrotron SOLARIS należy do ośrodków synchrotronowych trzeciej generacji cechujących się stabilnością i wysoką jasnością źródła promieniowania [130]. Urządzenie można podzielić na kilka części, w których utrzymywana jest ultra-wysoka próżnia. Pierwszą część synchrotronu to tzw. układ wstrzykujący, na który składa się działło elektronowe, akcelerator liniowy oraz linia transferowa [131]. W układzie wstrzykującym wytwarzane są pakiety wiązek elektronowych o zdefiniowanej strukturze czasowej, które następnie są przyspieszane w akceleratorze liniowym. Linia transferowa odpowiada za efektywne wstrzyknięcie elektronów do pierścienia akumulacyjnego, gdzie osiągają one energie rzędu 1,5

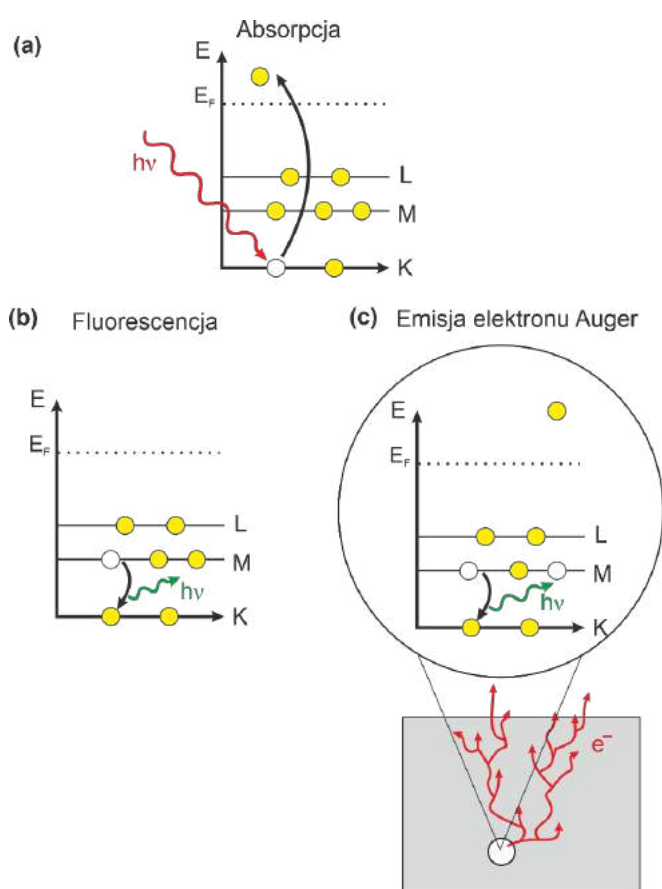
GeV [132]. W pierścieniu akumulacyjnym, którego obwód wynosi 96 m [132], wskutek zakrzywienia toru ruchu elektronów powstaje promieniowanie synchrotronowe. Pierścień akumulacyjny synchrotronu SOLARIS zbudowany jest z 12 „komórek achromatycznych” (*ang. Double Bending Achromat, DBA*) przedzielonych sekcjami prostymi o długości 3.5 m. Każda komórka achromatyczna składa się z dwóch magnesów zakrzywiających, magnesów kwadrupolowych i sekstupolowych. Dipolowe magnesy zakrzywiające utrzymują elektrony krążące w pierścieniu na orbicie kołowej. Magnesy sekstupolowe i kwadrupolowe umieszczone w DBA pomagają w ogniskowaniu wiązki i utrzymywaniu określonej długości paczki elektronowej. W jednej z sekcji prostych znajdują się wnęki rezonansowe, odpowiedzialne za kompensację strat energetycznych elektronów oraz wnęki Landaua wydłużające czas życia wiązki w pierścieniu. W pierścieniu akumulacyjnym znajdują się również urządzenia wstawkowe, wiggler i undulatory. Z pierścienia akumulacyjnego promieniowanie wyprowadzone jest do linii badawczych, które w zależności od wymagań danej metody eksperymentalnej wyposażone są w odpowiednie monochromatory, ogniskujące elementy optyczne oraz przesłony. Każda linia zakończona jest stacją badawczą, gdzie przeprowadzane są pomiary z użyciem promieniowania synchrotronowego. Badania przedstawione w niniejszej pracy były przeprowadzone na linii badawczej PIRX dedykowanej do pomiarów spektroskopowych w zakresie miękkiego promieniowania X oraz na linii DEMETER, która jest wyposażona w fotoemisyjny mikroskop elektronowy (PEEM) [132].

#### **4.3.2.1. Spektroskopia absorpcyjna promieniowania X (XAS)**

Widmo absorpcyjne obrazuje zmiany wartości współczynnika absorpcji w funkcji energii promieniowania wzbudzającego. Do absorpcji promieniowania rentgenowskiego dochodzi, gdy energia padających na próbkę fotonów jest równa lub większa od energii wiązania elektronu na danym poziomie energetycznym. Wówczas obserwowany jest gwałtowny wzrost współczynnika absorpcji. Energia, dla której występuje wzrost współczynnika absorpcji nazywana jest krawędzią absorpcji. Ponieważ poziomy energetyczne elektronów w atomach są skwantowane, krawędź absorpcji jest charakterystyczna dla danej powłoki elektronowej danego pierwiastka, co nadaje metodzie spektroskopii absorpcyjnej promieniowania X (*ang. X-ray absorption spectroscopy, XAS*) czułość pierwiastkową. Nazwy krawędzi absorpcji są nadawane analogicznie do nazw powłok elektronowych.

Na rysunku 4.8 został zobrazowany proces absorpcji promieniowania rentgenowskiego. W wyniku absorpcji kwantu promieniowania X, elektron z powłoki rdzenia zostaje wybity powyżej poziomu Fermiego atomu. Poziom Fermiego wyznacza granicę, poniżej której

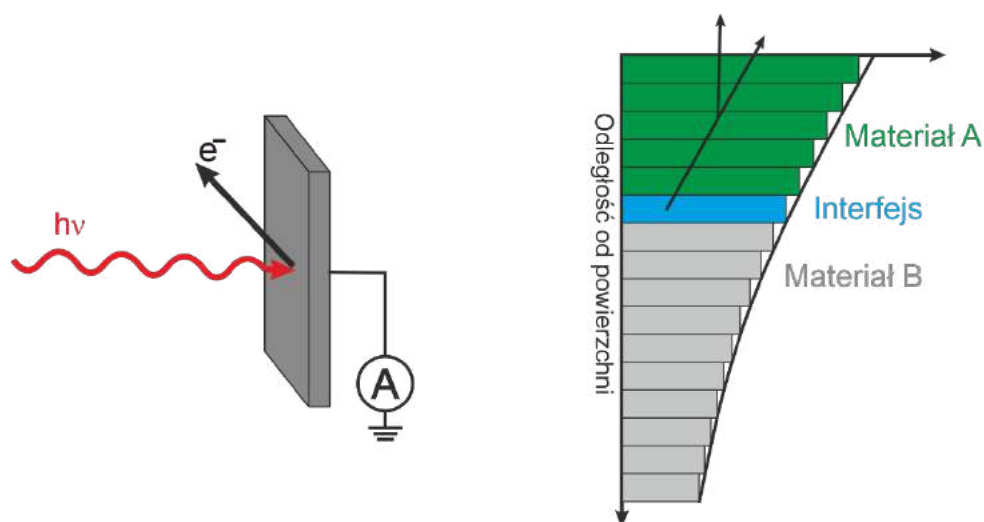
w temperaturze zera bezwzględnego wszystkie poziomy energetyczne elektronów są obsadzone, a powyżej wolne. Wybity elektron pozostawia po sobie dziurę elektronową, która zostaje wypełniona elektronem z wyższego poziomu energetycznego. Powstały w ten sposób nadmiar energii może być emitowany na dwa sposoby. Pierwszy z nich to emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zwanego fluorescencją, a drugi to emisja elektronu Augera. W tym drugim przypadku energia, która zostaje uwolniona w czasie przeskoku elektronu na niższy poziom energetyczny zostaje pochłonięta przez kolejny zaangażowany w proces elektron (elektron Auger), który jest uwalniany [133]. Elektrony Augera mogą zostać wyemitowane poza próbkę lub mogą utracić energię w nieelastycznych zderzeniach, w wyniku których powstaje wiele niskoenergetycznych elektronów wtórnych.



Rysunek 4.8 (a) Schemat absorpcji kwantu promieniowania X. (b) i (c) Proces deekscytacji atomu poprzez emisję promieniowania charakterystycznego oraz emisję elektronu Augera.

Pomiar absorpcji rentgenowskiej może odbywać się na kilka sposobów. Jeżeli próbka jest przewodząca i uziemiona możliwy jest pomiar prądu, który jest potrzebny do neutralizacji ładunku na próbce (*ang. total electron yield, TEY*). Zmierzony prąd jest proporcjonalny do współczynnika absorpcji. Pomiar TEY stosowany jest głównie w przypadku pomiarów XAS z wykorzystaniem miękkiego promieniowania X [134]. Średnia droga swobodna elektronów

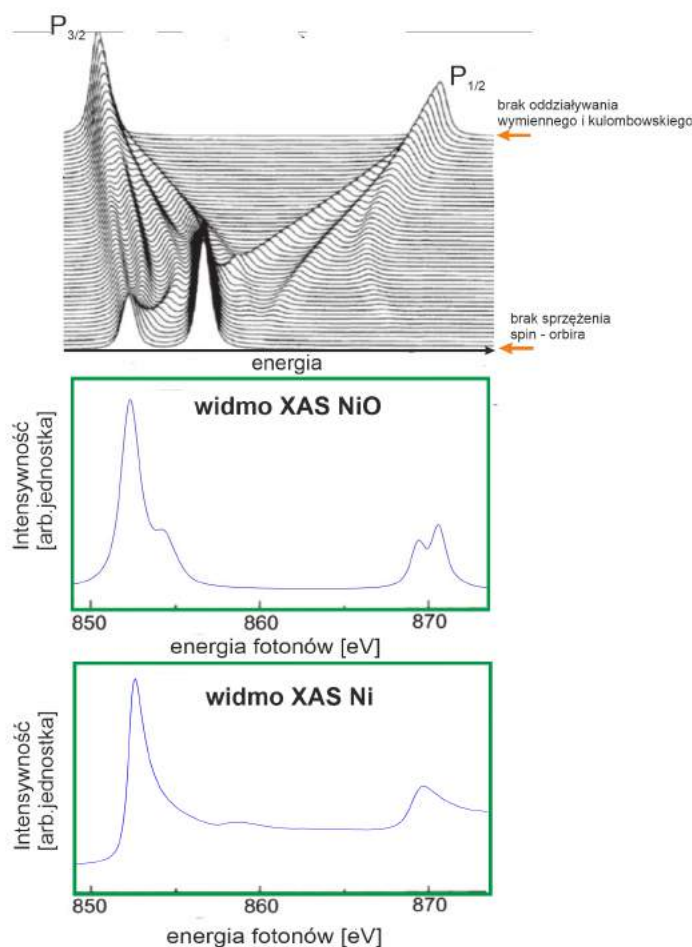
wtórnych jak i elektronów Augera jest krótka, w związku z czym sygnał TEY pochodzi od warstw atomowych znajdujących się blisko powierzchni. Profil głębokości próbkowania z wykorzystaniem metody TEY został pokazany na rysunku 4.9. Na schemacie widać eksponencjalny spadek wkładu do całkowitego sygnału TEY wraz ze zwiększaniem odległości od powierzchni. Dzięki zastosowaniu pomiaru TEY metoda XAS jest wysoce czuła na powierzchnię, a zatem znakomicie nadaje się do badań cienkich warstw i układów wielowarstwowych.



Rysunek 4.9 Schemat przedstawiający detekcję TEY. Wkład elektronów pochodzących z głębszych warstw próbki do sygnału TEY maleje eksponencjalnie wraz ze wzrostem odległości od powierzchni, co sprawia, że detekcja TEY nadaje metodzie XAS powierzchniową czułość. Rysunek opracowany na podstawie źródła [135].

W metalach z grupy przejściowej oraz w ich tlenkach w proces absorpcji miękkiego promieniowania X zaangażowane są orbitale  $2p$  i  $3d$ . Przykładowo, w atomie Ni w procesie absorpcji następuje przejście elektronu z orbitali  $2p$  na orbitale  $3d$ , co oznaczamy jako przejście  $2p^63d^8 \rightarrow 2p^53d^9$ . Takie przejście może również zostać opisane jako przejście nie elektronu, a dziury elektronowej ( $2p^03d^2 \rightarrow 2p^13d^1$ ). Dziury elektronowe oddziałują ze sobą poprzez sprzężenie wymienne, oddziaływanie kulombowskie oraz silne sprzężenie spin-orbita, które odpowiada za rozszczepienie stanu  $2p$  na dwa poziomy:  $2p_{1/2}$  i  $2p_{3/2}$  [136]. Rozszczepienie poziomów  $2p$  prowadzi do powstania dwóch charakterystycznych pików absorpcyjnych w widmie XAS Ni:  $L_3$  (dla przejścia  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ) oraz  $L_2$  (dla  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ ) (rys 4.10). Widmo XAS NiO posiada bardziej skomplikowaną strukturę, tzw. strukturę multipletową. Struktura multipletowa jest efektem bardziej zlokalizowanych stanów elektronowych tlenku w porównaniu z metalicznym Ni, zdeterminowanych przez pole krystaliczne i efekty multipletowe. Rysunek 4.10 przedstawia zmianę kształtu teoretycznych widm XAS Ni

w zależności od siły poszczególnych oddziaływań [137]. Pierwsze widmo od góry zostało wyliczone przy pominięciu oddziaływań wymiennych oraz kulombowskich, natomiast ostatnie dla zerowego sprzężenia spin-orbita.



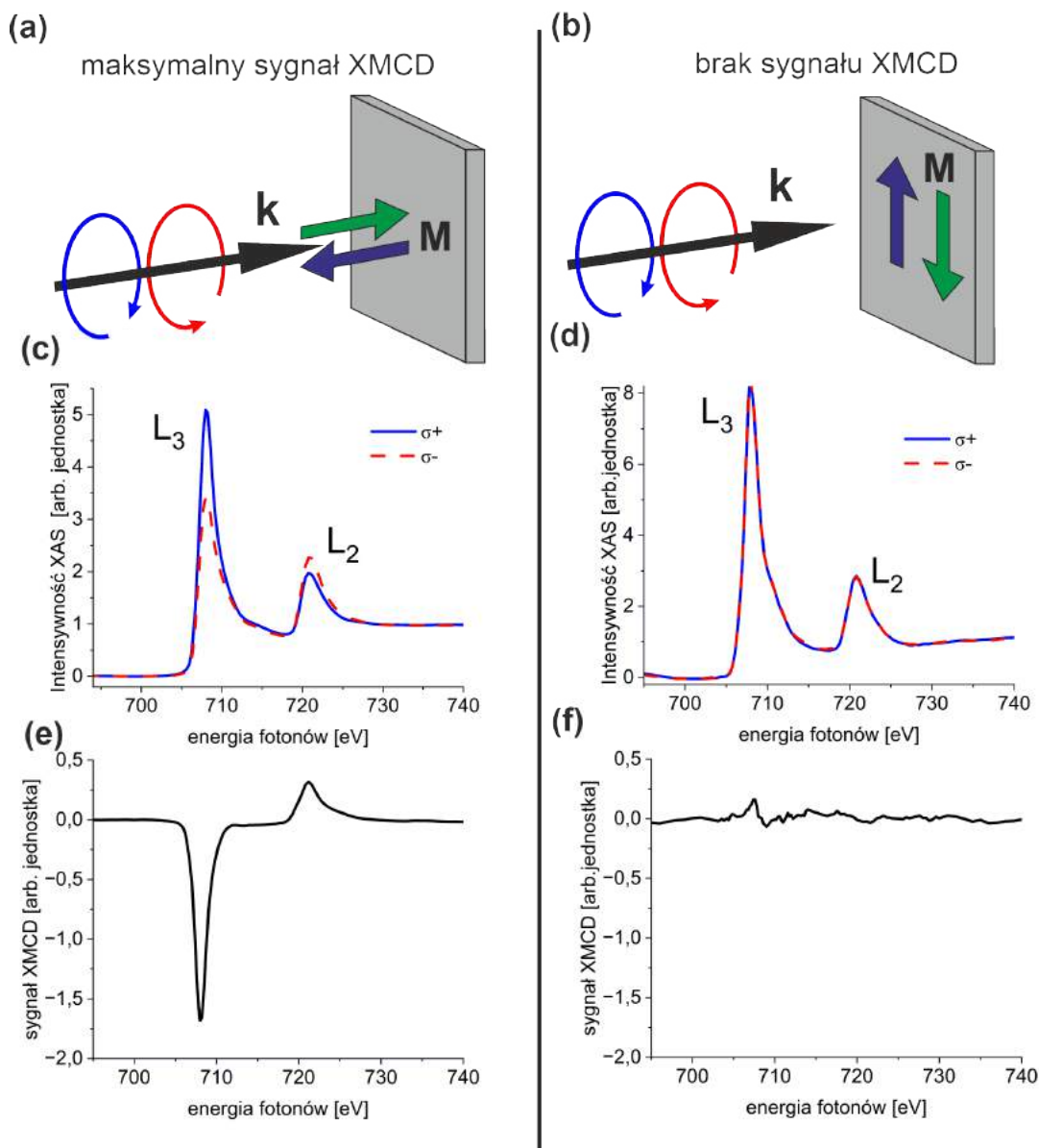
Rysunek 4.10 Multipletowa struktura widm XAS na krawędziach L<sub>2</sub> i L<sub>3</sub> Ni w zależności od rodzaju oddziaływań. (Rysunek z drobnymi zmianami zaadaptowano z [137]). Dolny panel pokazuje przykładowe widmo XAS NiO i Ni.

#### 4.3.2.2 Magnetyczny dichroizm kołowy promieniowania X (XMCD)

Pomiar magnetycznego dichroizmu kołowego promieniowania X (ang. *X-ray magnetism circular dichroism*, XMCD) jest metodą dedykowaną do badań właściwości magnetycznych ferri- i ferromagnetyków. Technika XMCD umożliwia wyznaczenie wartości oraz kierunku wypadkowego momentu magnetycznego badanego materiału. Źródłem efektu XMCD jest zależność współczynnika absorpcji od wzajemnej orientacji polaryzacji kołowo spolaryzowanej wiązki promieniowania X i namagnesowania badanego materiału  $\mathbf{M}$ . Sygnał XMCD definiuje się jako różnicę pomiędzy dwoma widmami XAS, z których jedno zostało zmierzone z lewoskrętnie, a drugie z prawoskrętnie spolaryzowaną wiązką promieniowania



wzbudającego. Siła sygnału XMCD jest proporcjonalna do  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}$ , gdzie  $\mathbf{k}$  jest wektorem falowym wiązki wzbudzającej, a  $\mathbf{M}$  magnetyzacją próbki. W związku z powyższym maksymalny dichroizm obserwuje się dla współliniowego ułożenia wektora magnetyzacji  $\mathbf{M}$  względem kierunku wektora falowego wiązki wzbudzającej  $\mathbf{k}$ , natomiast w przypadku ortogonalnego ułożenia dichroizm jest zerowy (rys. 4.11).



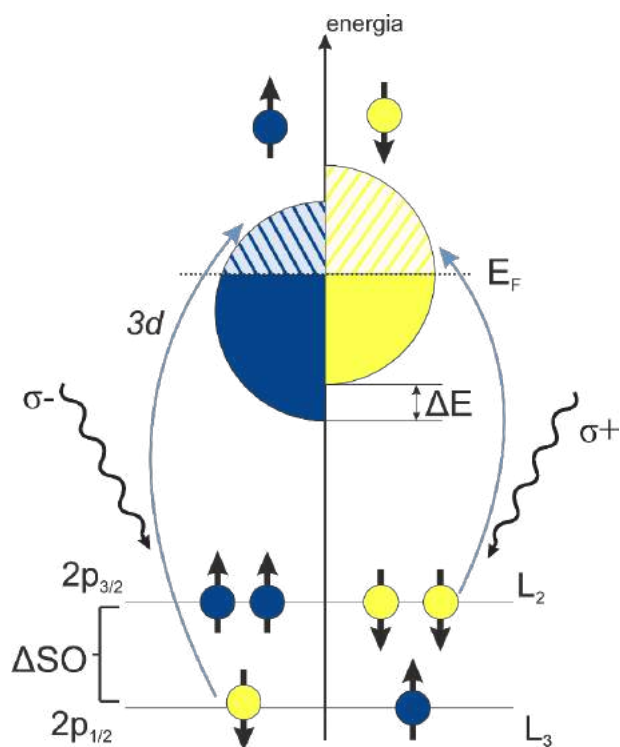
Rysunek 4.11 (a) i (b) Konfiguracje pomiaru XMCD przedstawiające dwie różne orientacje wektora falowego  $\mathbf{k}$  spolaryzowanej kołowo wiązki wzbudzającej względem kierunku wypadkowego momentu magnetycznego. (c) i (d) Przykładowe widma XAS krawędzi  $L_3$  i  $L_2$  Fe odpowiadające sytuacjom przedstawionym odpowiednio na rysunkach (a) i (b). (e) Sygnał XMCD, obliczony jako różnica widm XAS pokazanych na rysunku (c) z widoczną charakterystyczną zamianą znaku pomiędzy krawędzią  $L_3$  i  $L_2$ . (f) Zerowy sygnał XMCD dla przypadku z rysunku (d).

Dyskusję na temat podstaw techniki XMCD można rozpocząć od modelu Stonera, który opisuje źródło magnetyzmu FM. Model ten zakłada, że na skutek sprzężenia wymiennego pomiędzy elektronami  $3d$  w FM dochodzi do rozszczepienia pasm  $3d$  elektronów ze spinem skierowanym w górę „ $\uparrow$ ” oraz elektronów  $3d$  ze spinem skierowanym w dół „ $\downarrow$ ” [136]. Moment magnetyczny FM jest proporcjonalny do różnicy pomiędzy ilością elektronów „ $\uparrow$ ” oraz ilością elektronów „ $\downarrow$ ”. Należy wspomnieć, że całkowita ilość stanów  $3d$  jest stała, w związku z czym moment magnetyczny FM jest również proporcjonalny do różnicy pomiędzy ilością dziur „ $\uparrow$ ” i „ $\downarrow$ ”. Brak równowagi pomiędzy populacją pustych stanów elektronowych „ $\uparrow$ ” i „ $\downarrow$ ” prowadzi do spinowo selektywnego procesu absorpcji.

Proces selektywnej absorpcji promieniowania rentgenowskiego jest pierwszym z etapów tzw. „dwustopniowego modelu XMCD”, który został schematycznie pokazany na rysunku 4.12 [134]. Proces absorpcji zgodnie z dipolowymi regułami wyboru może nastąpić na skutek absorpcji fotonu o momencie pędu  $\pm\hbar$  pomiędzy poziomami elektronowymi, dla których orbitalny moment pędu zmienia się o  $\Delta l = \pm 1$ . W przypadku kołowo spolaryzowanego światła dodatkowo musi być spełniony warunek  $\Delta m_l = \pm 1$ , gdzie znak magnetycznej liczby kwantowej ( $m_l$ ) zależy od skrętności padającego promieniowania. Proces absorpcji kołowo spolaryzowanego promieniowania jest opisany przez równanie 7:

$$I^{\mp} = I_0^{\mp} \cdot e^{-\mu^{\mp} x} \quad (7)$$

gdzie  $I_0^+$  i  $I_0^-$  - to intensywności prawo- i lewoskrętnego promieniowania wzbudzającego, a  $\mu^+$  i  $\mu^-$  - to współczynniki absorpcji dla promieniowania prawo- i lewoskrętnego [133]. Drugi etap „dwustopniowego modelu” dotyczy przejścia spinowo spolaryzowanych fotoelektronów do nieobsadzonych stanów elektronowych w paśmie walencyjnym  $3d$  [135]. Przy czym należy pamiętać, że fotoelektrony mogą przechodzić tylko do stanów o takim samym spinie, a przejścia ze zmianą spinu tzw. „*spin-flip*” są zabronione. Zgodnie z modelem Stonera pasmo walencyjne rozszczepione na skutek sprzężenia wymiennego cechuje się brakiem równowagi pomiędzy dziurami o spinach „ $\uparrow$ ” i o spinach „ $\downarrow$ ”, dzięki czemu może działać jak „detektor” dla spinów wzbudzonych elektronów [136].



Rysunek 4.12 Schemat obrazujący efekt XMCD dla krawędzi  $L_2$  i  $L_3$  ferromagnetyka. Rysunek na podstawie [134].

#### 4.3.2.3. Magnetyczny dichroizm liniowy promieniowania X (XMLD)

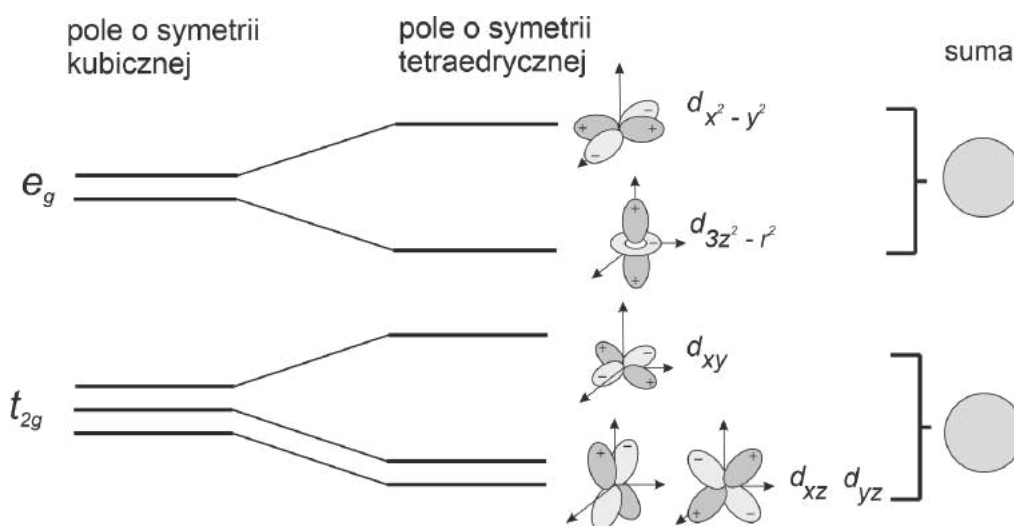
Antyferromagnetyki, które nie posiadają wypadkowego momentu magnetycznego, nie wykazują efektu XMCD. Niemniej jednak, jeśli momenty magnetyczne w AFM są zorientowane równoległe do wybranych kierunków krystalograficznych to prowadzi to do pewnej anizotropii właściwości optycznych ośrodka i możliwa jest charakteryzacja magnetycznych właściwości AFM poprzez pomiar magnetycznego dichroizmu liniowego promieniowania X (ang. *X-ray Linear Magnetic Dichroism*, XMLD). W przeciwieństwie do sygnału XMCD, który jest proporcjonalny do wypadkowego momentu magnetycznego FM, sygnał XMLD jest proporcjonalny do kwadratu momentu magnetycznego, co umożliwia użycie metody do charakteryzacji właściwości AFM.

Pomiar efektu XMLD można wykorzystać do badań właściwości magnetycznych nie tylko antyferromagnetyków, ale także ferro- i ferrimagnetyków. Jednakże w związku z tym, że sam efekt jest relatywnie mały w porównaniu do efektu XMCD, metoda XMLD stała się potężnym narzędziem badawczym przede wszystkim magnetycznych właściwości materiałów antyferromagnetycznych.

Wyróżnia się dwa typy liniowego dichroizmu promieniowania X (XLD): wcześniej wspomniany XMLD oraz naturalny dichroizm liniowy promieniowania X (ang. *X-ray Natural*

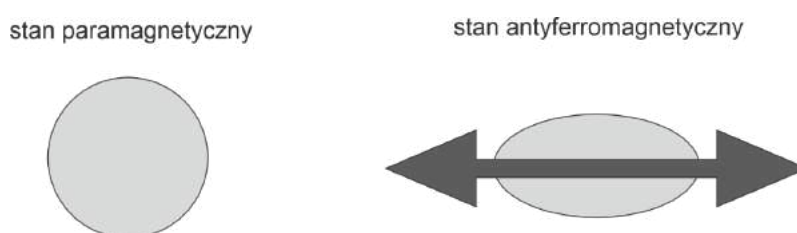
*Linear Dichroism*, XNLD). Oba typy są ze sobą ściśle powiązane, więc aby zrozumieć naturę zjawiska XMLD należy również poznać przyczynę powstawania efektu XNLD.

Źródłem efektu XNLD jest niesferyczny rozkład ładunku powstały na skutek obniżenia symetrii układu. W izolowanym atomie poziom energetyczny odpowiadający orbitalom  $d$  jest pięciokrotnie zdegenerowany, lecz gdy atom znajdzie się w związku koordynacyjnym poziom  $d$  zostaje rozszczepiony. Rysunek 4.12 przedstawia diagram rozszczepienia pasm  $3d$  w obecności pola krystalicznego o symetrii kubicznej i tetraedrycznej. W polu krystalicznym o symetrii kubicznej poziom  $d$  zostanie rozszczepiony na dwa poziomy: dwukrotnie zdegenerowany  $e_g$  i trzykrotnie zdegenerowany  $t_{2g}$ . Suma orbitali każdego z poziomów daje sferycznie symetryczny rozkład ładunku. W przypadku gdy rozkład ładunku ma symetrię sferyczną oraz gdy badany materiał jest niemagnetyczny, absorpcja liniowo spolaryzowanego promieniowania X jest niezależna od orientacji wektora polaryzacji  $\mathbf{E}$  względem osi krystalograficznych próbki. Jednakże, gdy symetria zostanie obniżona, to dochodzi do rozszczepienia poziomów  $e_g$  i  $t_{2g}$  oraz selektywnego obsadzania konkretnych orbitali. Rozkład ładunku poszczególnych orbitali  $d$  jest przestrzennie anizotropowy, co powoduje, że absorpcja promieniowania X staje się zależna od orientacji wektora  $\mathbf{E}$  względem osi krystalograficznych próbki. Powyższa zależność wynika z faktu, że dla liniowo spolaryzowanego promieniowania X prawdopodobieństwo wzbudzenia elektronu jest proporcjonalne do ilości pustych stanów elektronowych wzdłuż kierunku zgodnego z kierunkiem wektora  $\mathbf{E}$ . Przykładowo, w przypadku przejść elektronowych z orbitalu  $p$  na orbital  $d_{xy}$  prawdopodobieństwo przejścia jest niezerowe gdy wektor  $\mathbf{E}$  znajduje się w płaszczyźnie  $xy$ , natomiast gdy wektor pola elektrycznego jest zorientowany wzdłuż kierunku  $z$  to prawdopodobieństwo przejścia jest zerowe. Reguła ta, znana jako „*search light effect*”, została po raz pierwszy przedstawiona przez J. Stöhra [138], [136].



Rysunek 4.13 Diagram rozszczepienia poziomów 3d w polu krystalicznym o symetrii kubicznej i tetraedycznej. Rysunek powstał w oparciu o [136].

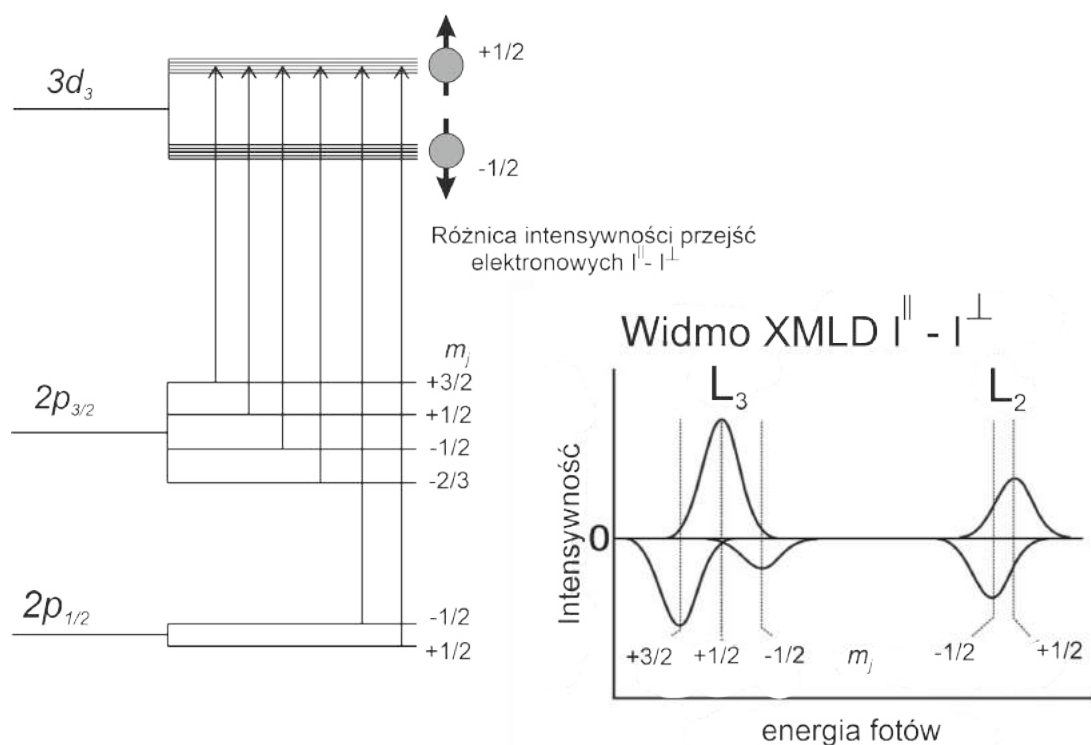
Efekt XMLD, podobnie jak XNLD, również powstaje na skutek niesferycznego rozkładu ładunku, natomiast różnica wynika z przyczyny powstałej asymetrii. Rozważmy AFM, który w stanie paramagnetycznym cechuje się kubiczną symetrią i w związku z tym zerowym efektem XNLD. Po schłodzeniu poniżej temperatury Néela w materiale antyferromagnetycznym oddziaływania wymienne prowadzą do antyferromagnetycznego uporządkowania momentów magnetycznych. Jeśli momenty magnetyczne nie są zorientowane izotropowo, lecz ustawią się wzdłuż pewnych preferowanych osi krystalograficznych, to sprzężenie spin-orbita spowoduje złamanie sferycznej symetrii rozkładu ładunku (rys. 4.14.). W konsekwencji rozkład ładunku wykazuje dystorsję wzdłuż osi współliniowej z kierunkiem ułożenia momentów magnetycznych, a badany materiał nabywa anizotropowych właściwości optycznych [139].



Rysunek 4.14 Schemat pokazujący jak sferyczny rozkład ładunku może zostać zaburzony po przejściu przez temperaturę Néela.

W AFM o symetrii kubicznej, jak np. w przypadku NiO, efekt XMLD jest ściśle związany z oddziaływaniami wymiennymi. Oddziaływanie spin-orbita sprawia, że poziomy rdzenia  $2p_{1/2}$  oraz  $2p_{2/3}$  są rozszczepione na podpoziomy o różnych liczbach magnetycznego

całkowitego momentu pędu,  $m_j$ . W związku z ustawianiem momentów magnetycznych wzdłuż preferowanych osi pewne podpoziomy  $m_j$  są silniej obsadzone. Asymetria w gęstości stanów elektronowych wraz z zasadami opisującymi intensywność przejść elektronowych z danych poziomów prowadzą do zjawiska magnetycznego dichroizmu [139]. Na rysunku 4.15 został przedstawiony schemat powstawania efektu XMLD powstały w oparciu o model przedstawiony przez Kunesa i Oppeneera w pracy [140]. Dla uproszczenia modelu przyjęto, że stany elektronowe  $3d$  o spinach „ $\downarrow$ ” są całkowicie obsadzone, w związku z czym elektrony mogą zostać wzbudzone tylko do nieobsadzonych stanów elektronowych o spinach „ $\uparrow$ ”. Przestrzenny rozkład ładunku każdego z rozszczepionych podpoziomów  $p$  jest anizotropowy. Widmo XMLD, zdefiniowane jako różnica widm XAS zarejestrowanych dla polaryzacji promieniowania  $E$  równoległej ( $I^{\parallel}$ ) oraz prostopadłej ( $I^{\perp}$ ) do kierunku momentów magnetycznych ( $I^{\parallel} - I^{\perp}$ ), uzyskane dla zaznaczonych przejść zostały pokazane z prawej strony rysunku.



Rysunek 4.15 Schemat przedstawiający proces absorpcji liniowo spolaryzowanego promieniowania X. Na rysunku zaznaczono możliwe przejścia elektronowe  $2p \rightarrow 3d$ . Rysunek po prawej przedstawia widmo XMLD odpowiadające zaznaczonym przejściom. Rysunek z drobnymi zmianami zaadaptowano z [136].

Dla uproszczenia w powyższym modelu założono sferyczną symetrię rozkładu ładunków dla poziomu  $3d$  rozważanego materiału. Należy jednak pamiętać, że w przypadku monokrystalicznych materiałów magnetycznych o obniżonej symetrii występować mogą oba

typy liniowego dichroizmu: XMLD i XNLD. Jednym ze sposobów odseparowania współistniejących efektów jest wykonanie pomiarów w funkcji temperatury. Pomiar w temperaturze wyższej niż temperatura przejścia do stanu paramagnetycznego spowoduje zanik efektu XMLD.

W przypadku symetrii kubicznej złamanie sferycznej symetrii rozkładu ładunku może prowadzić do tzw. "anizotropowego XMLD". Wtedy, kształt widma XAS, a tym samym sygnał XMLD, zależy nie tylko od wzajemnej orientacji wektora polaryzacji  $\mathbf{E}$  i osi, wzdłuż której ułożone są momenty magnetyczne ( $\mathbf{S}$ ), ale także od ich orientacji względem danych osi krystalograficznych. Przykładem AFM, w którym zaobserwowano anizotropowe XMLD jest NiO. W pracy [141] pokazano, że dla NiO o orientacji (001) efekt XMLD na krawędzi  $L_2$  silnie zależy od wzajemnych orientacji wektora polaryzacji  $\mathbf{E}$  i kierunku ułożenia momentów magnetycznych  $\mathbf{S}$  względem kierunków krystalograficznych. W szczególności przeciwny sygnał XMLD uzyskuje się dla przypadku gdy  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{S} \parallel [100]$  oraz  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{S} \parallel [110]$  [141].

#### 4.3.2.4 Rentgenowska mikroskopia fotoelektronów (X-PEEM)

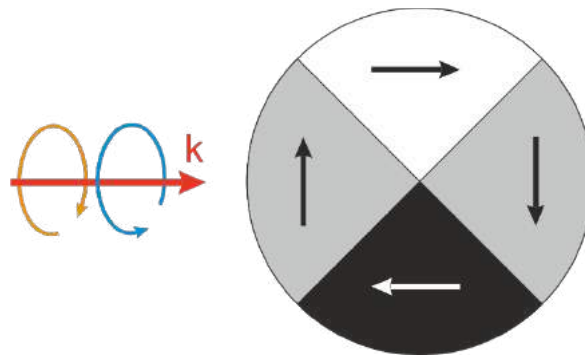
Rentgenowska mikroskopia fotoemisyjna (ang. *X-ray Photoelectron Emission Microscopy*, X-PEEM), jest metodą działającą w oparciu o pomiar energii i ilości fotoelektronów wybitych z próbki przez promieniowanie X. W trakcie pomiaru X-PEEM próbka oświetlana jest zogniskowaną wiązką promieniowania X. Na skutek procesu absorpcji promieniowania X w zależności od energii padającego promieniowania oraz energii emitowanych elektronów próbkę opuszczają fotoelektrony, elektrony wtórne i elektrony Augera. Do uzyskania obrazu w mikroskopie PEEM używane są elektrony wtórne oraz fotoelektrony. Elektrony wydostające się z powierzchni próbki, która pełni rolę anody, są przyspieszane w polu elektrycznym w kierunku soczewki katodowej do energii 20 keV. W kolumnie obrazującej wiązka jest formowana przez szereg elementów optycznych, tak by w finalnym etapie uzyskać powiększony obraz obrazowanego miejsca na próbce. Mikroskop jest wyposażony w zestaw przesłon, które umożliwiają selekcję obrazowanego obszaru oraz ograniczenie pola widzenia. Z kolumny obrazującej elektrony trafiają do detektora MCP (ang. *microchannel plate detector*), który jest sprzężony z ekranem fluorescencyjnym. Obraz z ekranu jest rejestrowany przez kamerę CCD [142]. Mikroskopia PEEM pozwala na obrazowanie z rozdzielczością przestrzenną rzędu kilkudziesięciu nanometrów, przy czym rozdzielczość zależy od optyki elektronowej, rozmiaru użytej apertury oraz napięcia przykładanego do próbki [143].

W połączeniu z wcześniej opisanymi technikami spektroskopowymi: XMCD i XMLD, PEEM umożliwia obrazowanie z kontrastem magnetycznym, dając wgląd w magnetyczną

strukturę domenową badanych materiałów. Domeny ferromagnetyczne można obrazować dzięki dostrojeniu energii kołowo spolaryzowanej wiązki wzbudzającej promieniowania X do krawędzi absorpcji  $L_3$  badanego pierwiastka. Obraz XMCD-PEEM jest różnicowym obrazem zdjęć zebranych dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych wiązki wzbudzającej:

$$I_{XMCD} = \frac{I(\sigma+) - I(\sigma-)}{I(\sigma+) + I(\sigma-)} \quad (8)$$

gdzie  $I(\sigma+)$  i  $I(\sigma-)$  są obrazami zebranymi dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych. Jako że sygnał XMCD jest proporcjonalny do  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}$ , gdzie  $\mathbf{k}$  jest wektorem falowym wiązki wzbudzającej, a  $\mathbf{M}$  magnetyzacją próbki, to maksimum kontrastu obserwuje się pomiędzy domenami o magnetyzacji  $\mathbf{M}$  zorientowanej równoległe oraz antyrównoległe do wektora  $\mathbf{k}$ , a domeny o magnetyzacji  $\mathbf{M}$  prostopadłej do wektora  $\mathbf{k}$  są między sobą nierozróżnialne (rys. 4.16) [134].



Rysunek 4.16 Kontrast ferromagnetyczny na obrazie XMCD - PEEM.

Jedną z metod uzyskania obrazu XMLD-PEEM jest rejestracja obrazów uzyskanych dla dwóch różnych energii liniowo spolaryzowanej wiązki wzbudzającej. Przykładowo, widmo XAS NiO zmierzone na krawędzi  $L_2$  posiada dwa charakterystyczne piki, dla energii  $E_1$  i energii  $E_2$ . W celu zobrazowania domen antyferromagnetycznych w NiO rejestrowany jest obraz PEEM dla energii  $E_1$  oraz  $E_2$  liniowo spolaryzowanego promieniowania X, a następnie obraz różnicowy wyznaczany jest zgodnie ze wzorem:

$$I_{XMLD} = \frac{I(E_1) - I(E_2)}{I(E_1) + I(E_2)} \quad (9)$$

gdzie  $I(E_1)$  i  $I(E_2)$  są obrazami zebranymi odpowiednio dla energii  $E_1$  i  $E_2$ .

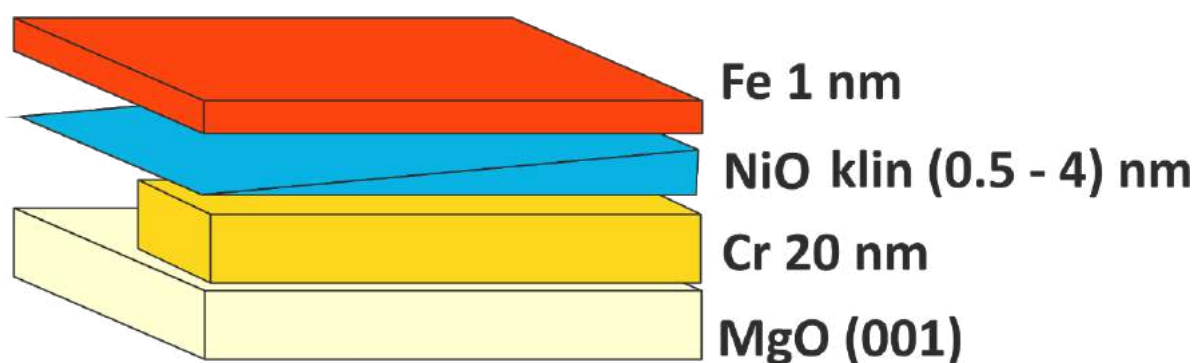


## 5. Właściwości magnetyczne NiO w układzie Fe/NiO/Cr/MgO(001)

W bieżącym rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości magnetycznych epitaksjalnych układów Fe/NiO/Cr/MgO(001) oraz Fe/NiO/MgO(001). Na początku rozdziału opisana została procedura preparatyki badanych systemów. Następnie zaprezentowano i omówiono wyniki pomiarów XMLD, które pozwoliły na określenie kierunku anizotropii magnetycznej w badanym antyferromagnetyku. Na koniec rozdziału przedstawiono wyniki pomiarów MOKE, dzięki którym zbadano wpływ ułożenia momentów magnetycznych w NiO na proces przemagnesowania warstwy Fe.

### 5.1. Preparatyka warstw

Schemat badanej próbki pokazano na rysunku 5.1. Wszystkie warstwy preparowano metodą MBE w warunkach UHV. Cienkie warstwy metali nanoszone były z grzanego oporowo tygła, natomiast MgO preparowano z wykorzystaniem techniki grzania materiału poprzez bombardowanie elektronowe (ang. *Electron Beam Evaporation*, EBV). Warstwy nanoszono na monokrystaliczne jednostronnie polerowane podłoża MgO(001). W celu usunięcia zanieczyszczeń przed przystąpieniem do preparatyki warstw podłoże zostało przez godzinę wygrzane w temperaturze 500 °C. Na wygrzane podłoże MgO(001) w temperaturze 450 °C naniesiono warstwę MgO o grubości 5 nm. Następnie połowa próbki została pokryta buforową warstwą Cr (20 nm). Warstwa Cr była nanoszona w temperaturze 200 °C oraz wygrzana w 400 °C przez 5 min. Następnie na całą próbkę naparowano klinową warstwę NiO o grubościach ( $d_{NiO}$ ) zmieniających się od 0,5 nm do 4 nm, z przyrostem grubości 0.35 nm/mm. Warstwę NiO przygotowano w temperaturze pokojowej poprzez reaktywną depozycję metalicznego Ni w atmosferze O<sub>2</sub>, pod ciśnieniem  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Klinowa warstwa NiO była nanoszona równocześnie na buforową warstwę Cr oraz na pozostałą (niepokrytą Cr) część próbki. W ostatnim etapie preparatyki na całą próbkę naniesiono warstwę Fe o grubości 1 nm. W celu zabezpieczenia Fe przed utlenieniem, warstwa Fe została pokryta warstwą MgO (3 nm).



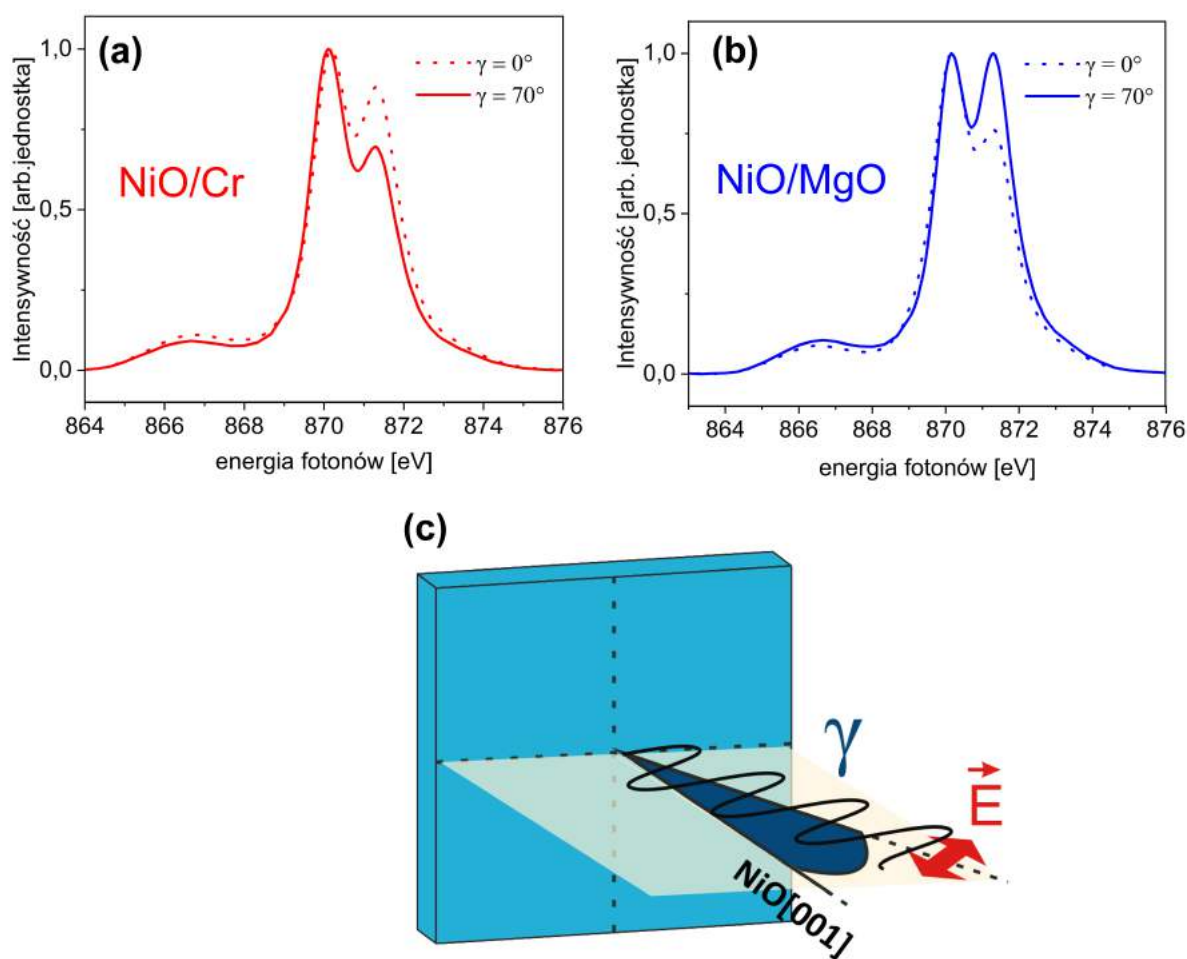
Rysunek 5.1 Schemat próbki przygotowanej do badań właściwości magnetycznych NiO w układzie Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/(Cr)/MgO(001).

## 5.2. Wykluczenie wpływu pola krystalicznego na efekt XLD w warstwach NiO

Właściwości magnetyczne wytworzonego układu zostały scharakteryzowane za pomocą metody XAS w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS. Rysunek 5.2 (a) i (b) pokazuje przykładowe widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_2$  Ni dla układu Fe/NiO(2.1nm)/Cr oraz Fe/NiO(2.1nm)/MgO(001). Widma zebrano z liniową polaryzacją wiązki wzbudzającej. Od wszystkich prezentowanych w niniejszej pracy widm XAS NiO najpierw odjęto tło, a następnie widma zostały znormalizowane do wartości intensywności pików o niższej energii. Widma XAS pokazane na rysunku 5.2 zebrano w temperaturze 80 K dla dwóch różnych kątów padania wiązki wzbudzającej,  $\gamma$ . Kąt  $\gamma$  został zdefiniowany jako kąt pomiędzy kierunkiem padania wiązki wzbudzającej, a normalną do płaszczyzny próbki (rys. 5.2(c)). Zarówno na rysunku 5.2(a) jak i 5.2(b) można zauważyć, że widma zmierzone dla kąta  $\gamma = 0^\circ$ , różnią się od widm zmierzonych dla kąta  $\gamma = 70^\circ$ . W obu badanych układach stosunek  $RL_2$  zdefiniowany jako:

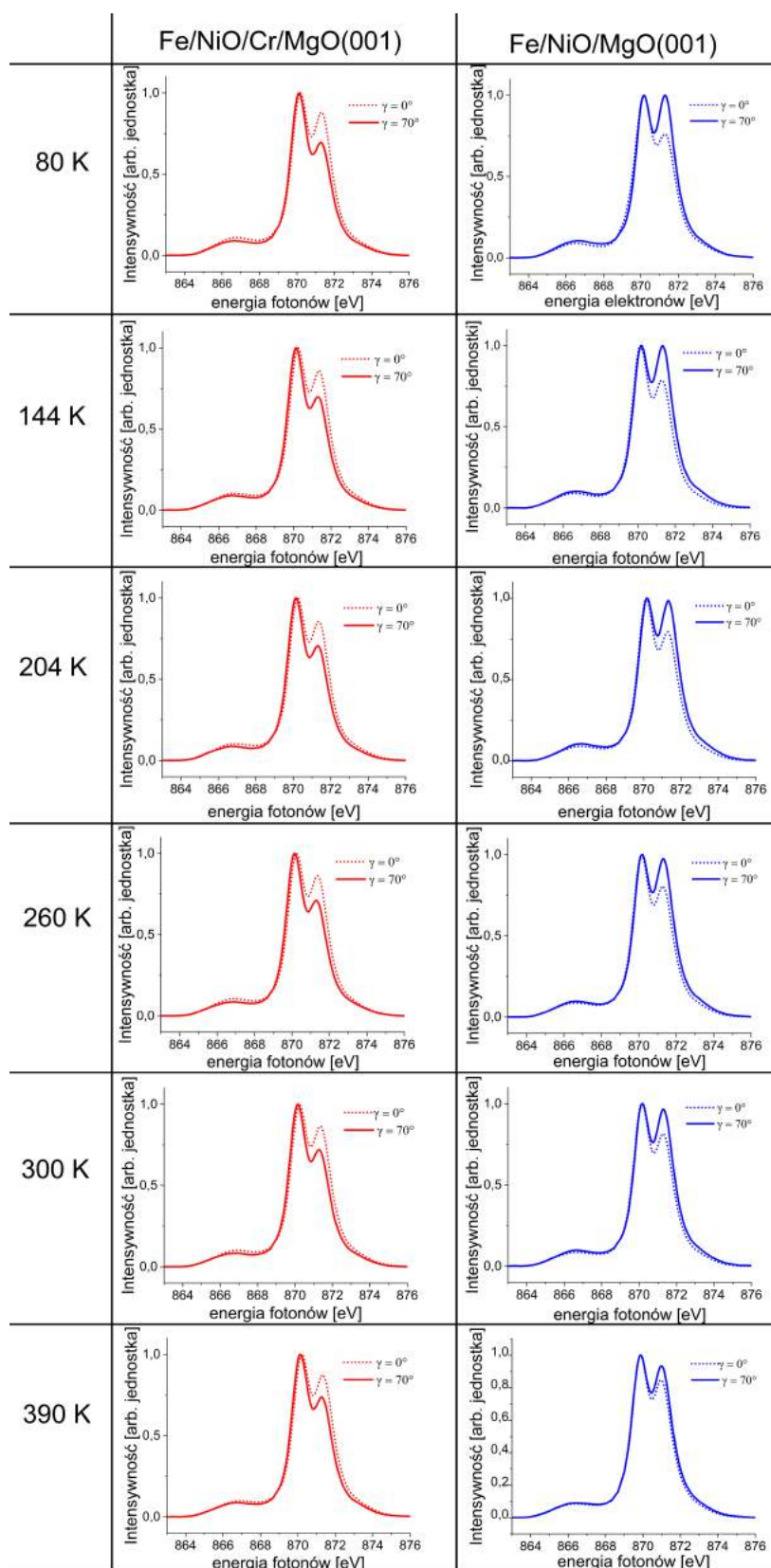
$$RL_2 = \frac{I(E_1)}{I(E_2)} \quad (3)$$

gdzie  $I(E_1)$  i  $I(E_2)$  to kolejno intensywności sygnału XAS dla energii promieniowania  $E_1 = 870.1$  eV i  $E_2 = 871.3$  eV zależy od kąta  $\gamma$ . Analiza zależności  $RL_2$  od kąta  $\gamma$  pozwala na określenie orientacji momentów magnetycznych jonów  $Ni^{2+}$  w antyferromagnetycznym NiO [144], [145]. Jak zostało opisane w rozdziale 4, magnetyczne uporządkowanie badanego materiału nie jest jedyną możliwą przyczyną efektu dichroizmu liniowego promieniowania X (XLD). Poza efektami magnetycznymi, zależność kształtu widm XAS od polaryzacji liniowej może być rezultatem obniżenia symetrii pola krystalicznego w związkach koordynacyjnych (efekt XNLD).



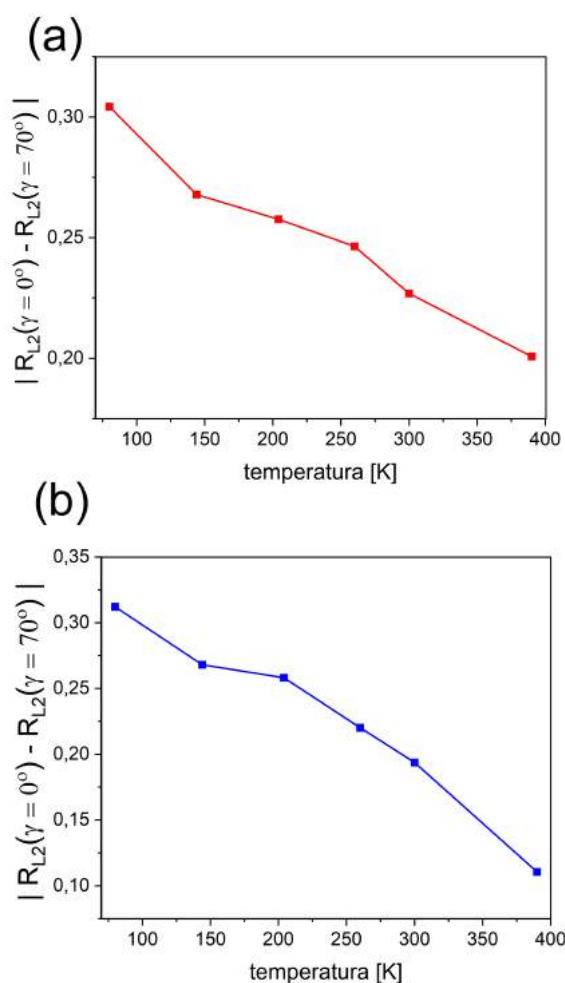
Rysunek 5.2 Widma XAS na krawędzi  $L_2$  Ni zmierzone z liniową polaryzacją promieniowania X dla (a) Fe/NiO(2.1nm)/Cr/MgO(001) i (b) Fe/NiO(2.1nm)/MgO(001). (c) Schemat geometrii pomiarowej z zaznaczonym kątem padania wiązki wzbudzającej  $\gamma$ .

Efekt XNLD, w przeciwieństwie do XMLD, jest efektem niezależnym od temperatury. Dlatego, aby potwierdzić, że obserwowany na rysunkach 5.2(a) i 5.2(b) dichroizm jest związany z antyferromagnetycznym uporządkowaniem w warstwie NiO, pomiary XAS zostały przeprowadzone w funkcji temperatury. Na rysunku 5.3 można zaobserwować, że zarówno dla Fe/NiO(2.1nm)/Cr, jak i Fe/NiO(2.1nm)/MgO w każdej z temperatur widać zauważalną różnicę pomiędzy widmami zmierzonymi dla kąta  $\gamma = 0^\circ$  oraz  $\gamma = 70^\circ$ .



Rysunek 5.3 Widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_2$  Ni dla kąta  $\gamma = 0^\circ$  (linia ciągła) i  $\gamma = 70^\circ$  (linia przerywana) w układzie Fe/NiO/Cr/MgO(001) (środkowa kolumna) oraz Fe/NiO/MgO(001) (prawa kolumna). W lewej kolumnie umieszczono temperaturę, w której zostały wykonane pomiary.

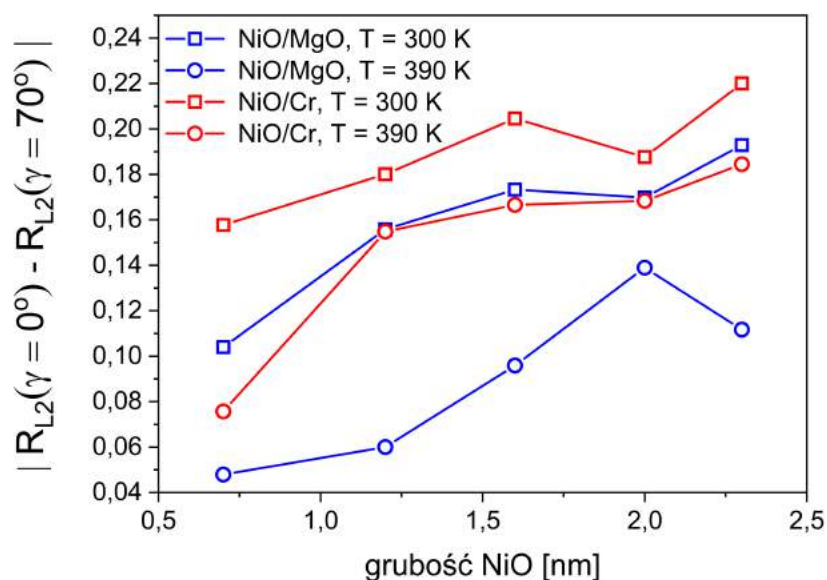
Na rysunku 5.4(a) i 5.4(b) pokazano temperaturową zależność wartości bezwzględnej różnicy stosunków  $RL_2$  ( $|\Delta RL_2|$ ) zdefiniowaną jako  $|\Delta RL_2| = RL_2(\gamma = 0^\circ) - RL_2(\gamma = 70^\circ)$ . Wartość  $|\Delta RL_2|$  odzwierciedla wielkość liniowego dichroizmu. Zarówno dla układu Fe/NiO(2.1 nm)/MgO, jak i Fe/NiO(2.1nm)/Cr zaobserwowano spadek  $|\Delta RL_2|$  wraz ze wzrostem temperatury (rys 5.4(a) i 5.4(b)), przy czym nawet dla najwyższej temperatury pomiaru  $T = 390$  K widma XAS wciąż cechują się zauważalnym dichroizmem. Obserwacje te mogą prowadzić do dwóch wniosków. Po pierwsze, silna zależność  $|\Delta RL_2|$  od temperatury wskazuje na to, że obserwowany dichroizm jest związany z magnetyzmem warstwy NiO. Po drugie, temperatura Néela ( $T_N$ ) badanej warstwy NiO wynosi więcej niż 390 K. Ostatni wniosek znajduje potwierdzenie we wcześniejszych badaniach eksperymentalnych, które pokazały, że  $T_N$  warstw NiO o podobnej grubości wynosi 430 K [88].



Rysunek 5.4  $|\Delta RL_2|$  w funkcji temperatury dla (a) Fe/NiO(2.1nm)/Cr(20 nm)/MgO(001) i (b) Fe/NiO(2.1nm)/MgO(001).

W kolejnym kroku dla obu badanych układów wykonano pomiary widm XAS NiO w funkcji grubości klinowej warstwy NiO ( $d_{NiO}$ ) w dwóch wybranych temperaturach: 300 K i 390 K. Na rysunku 5.5 widać, że zarówno dla układu Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/MgO, jak

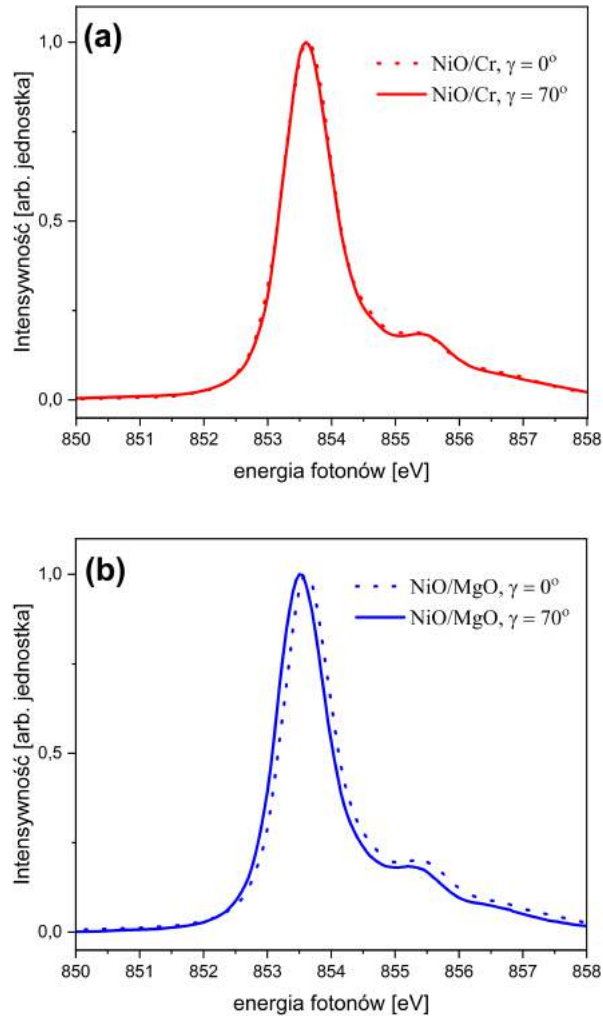
i  $\text{Fe}/\text{NiO}(d_{\text{NiO}})/\text{Cr}$  wartość  $|\Delta R_{L_2}|$  rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy NiO. Dodatkowo, dla każdej grubości  $d_{\text{NiO}}$  zaobserwowano mniejszą wartość  $|\Delta R_{L_2}|$  w wyższej temperaturze. Pomiar te potwierdzają, że obserwowany w obu układach dichroizm jest związany z magnetycznym uporządkowaniem warstwy AFM dla wszystkich badanych grubości NiO.



Rysunek 5.5 Zależność  $|\Delta R_{L_2}|$  od grubości warstwy NiO w  $\text{Fe}/\text{NiO}(d_{\text{NiO}})/\text{Cr}/\text{MgO}(001)$  (czerwona krzywa) i  $\text{Fe}/\text{NiO}(d_{\text{NiO}})/\text{MgO}(001)$  (niebieska krzywa) dla temperatur 300 K i 390 K.

Poza pomiarami temperaturowymi, wpływ pola krystalicznego na obserwowany w NiO dichroizm można wykluczyć poprzez analizę położenia pików  $L_3$  Ni w zależności od kąta padania wiązki wzbudzającej  $\gamma$  [146]. Zgodnie z wynikami przedstawionymi przez Haverkorta i współautorów efekt obniżenia symetrii pola krystalicznego może objawić się jako przesunięcie energetyczne pików  $L_3$  Ni dla widm XAS zmierzonych dla kątów  $\gamma = 0^\circ$  oraz  $\gamma = 70^\circ$ . Na rysunku 5.6 zostały pokazane widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_3$  Ni dla  $\text{Fe}/\text{NiO}(1.2\text{nm})/\text{Cr}$  oraz  $\text{Fe}/\text{NiO}(1.2\text{nm})/\text{MgO}$ . W przypadku układu  $\text{Fe}/\text{NiO}/\text{Cr}$  (rys 5.6(a)) położenie pików  $L_3$  nie zależy od kąta  $\gamma$ . W układzie  $\text{Fe}/\text{NiO}/\text{MgO}$  (rys 5.6(b)) zaobserwowano przesunięcie widm zebranych dla kąta  $\gamma = 0^\circ$  względem  $\gamma = 70^\circ$  o 0,1 eV. Wartość ta pokrywa się z energetyczną zdolnością rozdzielczą pomiaru. W związku z powyższym zarówno pomiary temperaturowe jak i pomiary widm XAS na krawędzi  $L_3$  Ni potwierdziły, że obserwowany liniowy dichroizm jest związany z magnetycznymi właściwościami warstwy NiO.



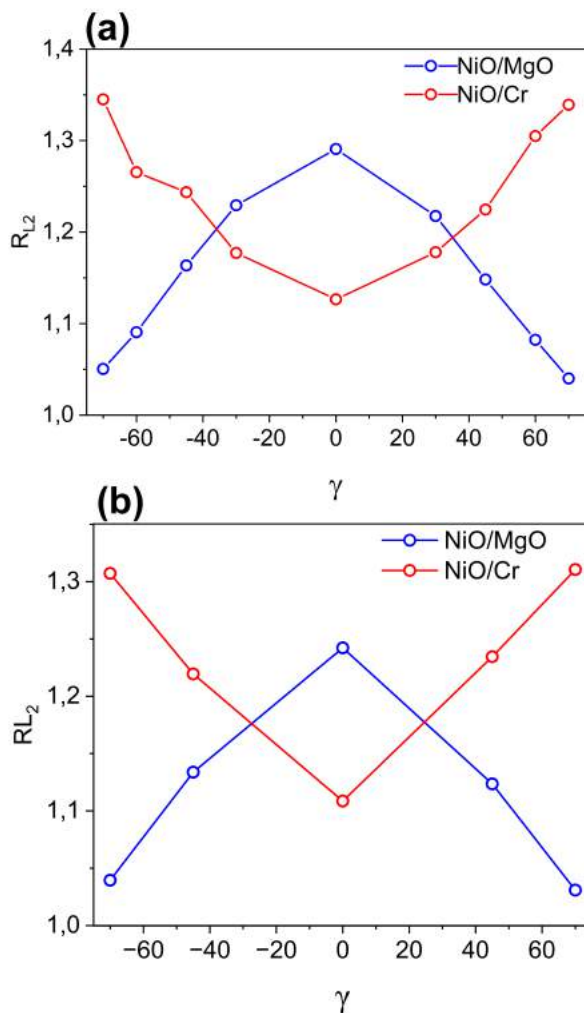


Rysunek 5.6 Widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_3$  Ni dla kąta  $\gamma = 0^\circ$  i  $\gamma = 70^\circ$  dla (a)  $Fe/NiO(1.2nm)/Cr/MgO(001)$  i (b)  $Fe/NiO(1.2nm)/MgO(001)$ .

### 5.3. Analiza pomiarów XMLD i LEED przeprowadzonych dla układu $Fe/NiO/Cr(d_{Cr})/MgO(001)$

Rysunek 5.7(a) prezentuje zależność stosunku  $RL_2$  od kąta padania wiązki wzbudzającej  $\gamma$  wyznaczoną z pomiarów przeprowadzonych w temperaturze 80 K dla układów  $Fe/NiO(2.1\text{ nm})/Cr/MgO(001)$  (czerwona krzywa) oraz  $Fe/NiO(2.1\text{ nm})/MgO(001)$  (niebieska krzywa). W przypadku pomiarów wykonanych dla kąta  $\gamma = 0^\circ$  wektor polaryzacji  $\mathbf{E}$  był zorientowany wzdłuż kierunku  $NiO[010]$  ( $\mathbf{E} \parallel NiO[010]$ ). Dla pozostałych kątów  $\gamma$  wektor polaryzacji miał niezerowy rzut na płaszczyznę ( $\mathbf{E}_{ip}$ ) wzdłuż kierunku  $NiO[010]$ . Taka geometria pomiaru pozwala na badanie prostopadłej do płaszczyzny orientacji momentów magnetycznych w NiO [147], [148]. Zgodnie z literaturą obserwowane dla  $Fe/NiO/Cr$  *minimum*  $RL_2$  dla  $\gamma = 0^\circ$  świadczy o równoległym do płaszczyzny warstwy ułożeniu momentów magnetycznych w NiO (rys 5.7(a), czerwona krzywa) [15], [148], podczas gdy *maksimum*  $RL_2$  dla  $\gamma = 0^\circ$  wskazuje na

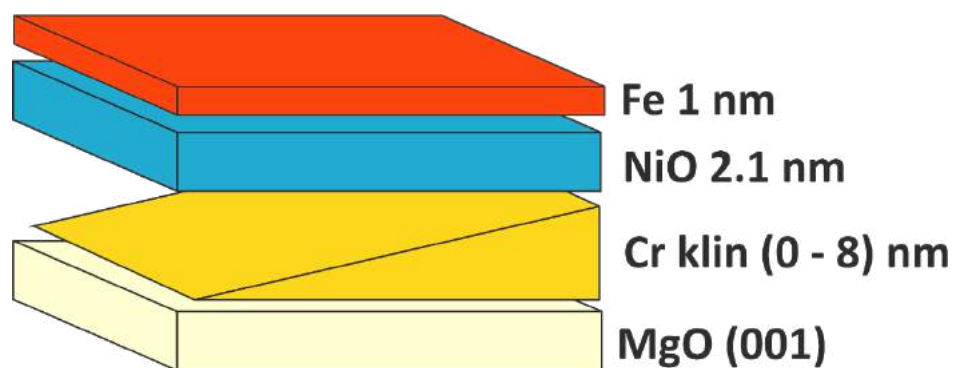
istnienie dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych Ni (rys 5.7(a), niebieska krzywa) [15], [88]. Analogiczne pomiary przeprowadzone w temperaturze pokojowej (rys 5.7(b)) wykazały taki sam charakter zmian  $RL_2(\gamma)$  w obu badanych układach.



Rysunek 5.7 Zależność  $RL_2$  od kąta padania wiązki wzbudzającej  $\gamma$  dla  $Fe/NiO(2.1nm)/Cr/MgO(001)$  (niebieska krzywa) i  $Fe/NiO(2.1nm)/Cr/MgO(001)$  (czerwona krzywa) wyznaczone z widm XAS NiO zebranych w temperaturze (a) 80 K oraz (b) 300 K.

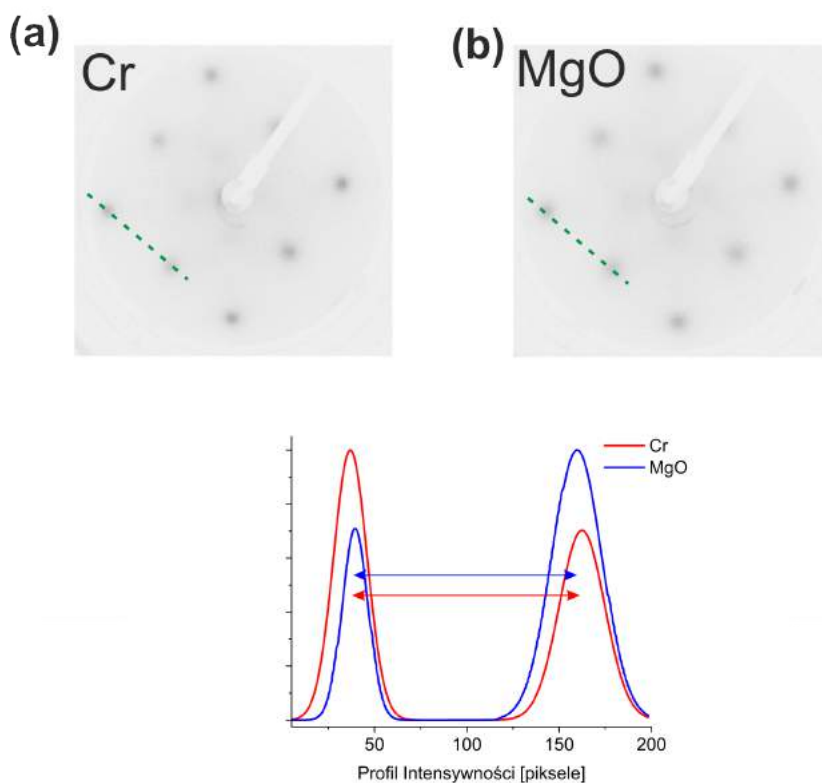
W celu przeprowadzenia systematycznych badań reorientacji spinowej NiO przygotowano nową próbkę, dla której dwuwarstwa  $Fe(1nm)/NiO(2.1nm)$  została naparowana na klinową warstwę Cr o grubościach zmieniających się od 0 nm do 8 nm, z przyrostem grubości 1 nm/mm (rys. 5.8).





Rysunek 5.8 Schemat próbki przygotowanej w celu przeprowadzenia systematycznych badań magnetycznych właściwości NiO w układzie Fe/NiO/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001).

Przed depozycją warstwy NiO w celu wyznaczenia płaszczyznowej stałej sieci Cr ( $a_{Cr}$ ) przeprowadzono pomiary LEED. Obrazy dyfrakcyjne LEED były zbierane w funkcji grubości warstwy Cr ( $d_{Cr}$ ), przy stałej energii elektronów wiązki padającej wynoszącej 90 eV. Przykładowe obrazy dyfrakcyjne LEED zarejestrowane dla warstwy Cr o grubości  $d_{Cr} = 7$  nm oraz dla podłoża MgO zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 5.8(a) i 5.8(b). Poniżej obrazów LEED pokazano profile intensywności plamek, które zostały zebrane wzdłuż zielonych linii zaznaczonych na obrazach dyfrakcyjnych (rys. 5.8(c)). Odległość pomiędzy środkami pików na profilu intensywności odpowiada odległości pomiędzy najbliższymi plamkami na obrazie LEED. Odległość ta jest proporcjonalna do parametru sieciowego sieci odwrotnej, a zatem jest odwrotnie proporcjonalna do stałej sieciowej sieci rzeczywistej. Jeśli znana jest stała sieci podłoża i odpowiadający jej dystans pomiędzy plamkami na obrazie LEED, można wyznaczyć stałą sieci Cr, który został naniesiony na MgO.



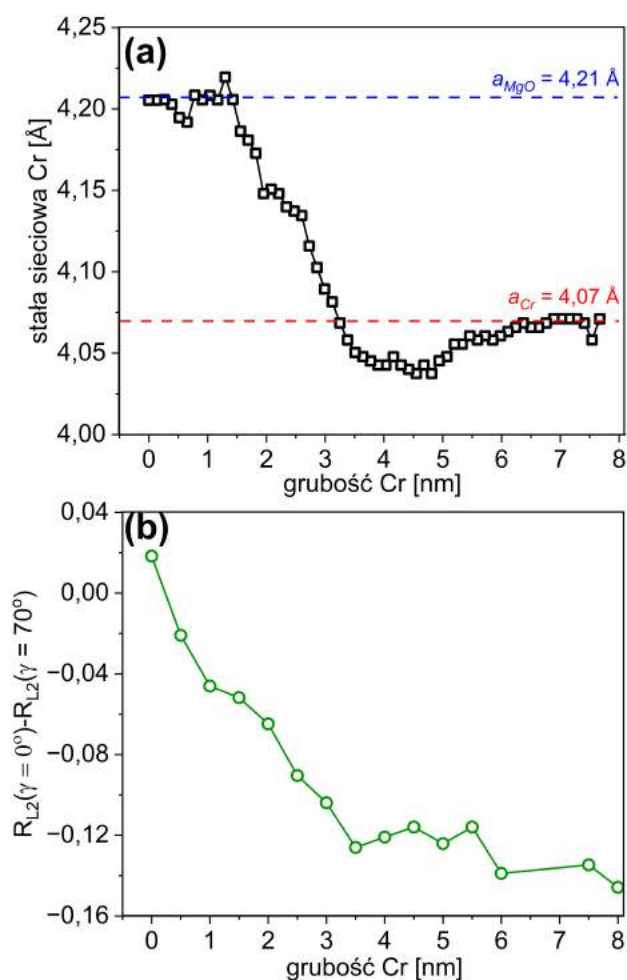
Rysunek 5.9 Negatyw obrazu dyfrakcyjnego LEED zarejestrowanego dla wiązki elektronów o energii równej 90 eV dla (a) Cr(7nm)/MgO(001) oraz (b) podłoża MgO(001). (c) Krzywe dopasowane do profili intensywności zebranych wzdłuż zielonych linii zaznaczonych na obrazach LEED.

Na rysunku 5.10(a) pokazano zależność płaszczyznowej stałej sieci Cr w funkcji grubości Cr,  $d_{Cr}$ . Początkowo, dla grubości  $d_{Cr} < 1.5$  nm stała sieci Cr  $a_{Cr}$  wynosi  $(4.2 \pm 0.04)$  Å, a więc jest równa stałej sieci MgO ( $a_{MgO} = 4.21$  Å). Taka wartość  $a_{Cr}$  wskazuje na pseudomorficzny wzrost Cr na podłożu MgO(001). Po przekroczeniu grubości  $d_{Cr} = 1.5$  nm zaobserwowano, że wartości stałej sieci  $a_{Cr}$  maleje wraz z dalszym wzrostem grubości Cr. Obserwowany spadek wartości  $a_{Cr}$  w funkcji  $d_{Cr}$  jest spowodowany zjawiskiem relaksacji sieci. Dla grubości krytycznej  $d_{Cr} = 3.5$  nm stała sieci Cr osiąga wartość równą stałej sieci litego materiału  $a_{Cr} = a_{Cr}^{materiality} = 4.07$  Å. Dla grubości  $d_{Cr} > 3.5$  nm powierzchnia badanej warstwy jest już w pełni zrelaksowana, więc dalsze zwiększanie jej grubości nie wpływa na stałą sieci Cr.

W celu sprawdzenia, czy zaobserwowane zmiany w strukturze krystalicznej Cr wpływają na strukturę magnetyczną sąsiedniej warstwy NiO przeprowadzono systematyczne pomiary widm XAS na krawędzi  $L_2$  Ni w funkcji grubości Cr. Z zebranych widm wyznaczono różnicę stosunków  $RL_2$  ( $\Delta RL_2$ ). Zgodnie z literaturą, jeśli dla zastosowanej geometrii pomiaru

$\Delta RL_2 < 0$ , to momenty magnetyczne w NiO leżą w płaszczyźnie warstwy [15], [148], natomiast gdy  $\Delta RL_2 > 0$ , momenty magnetyczne NiO posiadają dominującą składową prostopadłą do płaszczyzny [15], [148]. Rysunek 5.10(b) przedstawia zależność  $\Delta RL_2$  od grubości  $d_{Cr}$ . Zależność  $\Delta RL_2(d_{Cr})$  wykazuje monotoniczny spadek, aż do grubości równej 3.5 nm. Jest to grubość krytyczna powyżej której analiza pomiarów LEED wykazała, że powierzchnia Cr jest w pełni zrelaksowana. Dla  $d_{Cr} > 3.5$  nm zależność  $\Delta RL_2(d_{Cr})$  pozostaje niemal stała. Porównanie wyników XAS z pomiarami stałej sieci wskazuje na to, że modyfikacja stanu magnetycznego w badanej warstwie NiO jest wywołana zmianą epitaksjalnych naprężeń wywieranych w warstwie NiO przez buforową warstwę Cr. Wpływ naprężeń na anizotropię magnetyczną AFM został omówiony w teoretycznej pracy Finazziego i Altieriego [32]. Zgodnie z zaprezentowanymi przez autorów obliczeniami nawet niewielka dystorsja tetragonalna może wpływać na anizotropię magnetyczną NiO i prowadzić do repopulacji domen magnetycznych w AFM.

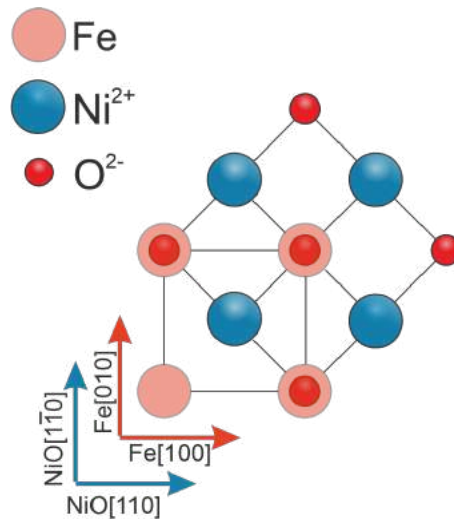
Podsumowując, ze względu na pseudomorficzny wzrost ultracienkich warstw Cr na podłożu MgO(001), w warstwie NiO powstaje naprężenie rozciągające ( $a_{MgO} = 4.21 \text{ \AA} > a_{NiO} = 4.176 \text{ \AA}$ ). Naprężenie to, podobnie jak w układzie Fe/NiO/MgO, stabilizuje kierunek momentów magnetycznych Ni o dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej. Wraz ze wzrostem grubości Cr zachodzi proces relaksacji sieci Cr, co prowadzi do powstania naprężenia ściskającego w warstwie AFM ( $a_{Cr} = 4.07 \text{ \AA} < a_{NiO} = 4.176 \text{ \AA}$ ). Epitaksjalne naprężenie ściskające skutkuje reorientacją momentów magnetycznych w NiO, które dla  $d_{Cr} > 3.5$  nm leżą w płaszczyźnie próbki. Wyniki pomiarów XMLD w funkcji grubości warstwy Cr wskazują na ciągły charakter zaobserwowanego zjawiska reorientacji spinowej.



Rysunek 5.10 (a) Zależność płaszczyznowej stałej sieci Cr ( $a_{Cr}$ ) od grubości buforowej warstwy Cr ( $d_{Cr}$ ) dla układu Fe/NiO(2.1 nm)/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001). (b) Zależność  $\Delta R_{L_2}$  od grubości  $d_{Cr}$  wyznaczona z widm XAS NiO zmierzonych w temperaturze pokojowej dla układu Fe/NiO(2.1 nm)/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001).

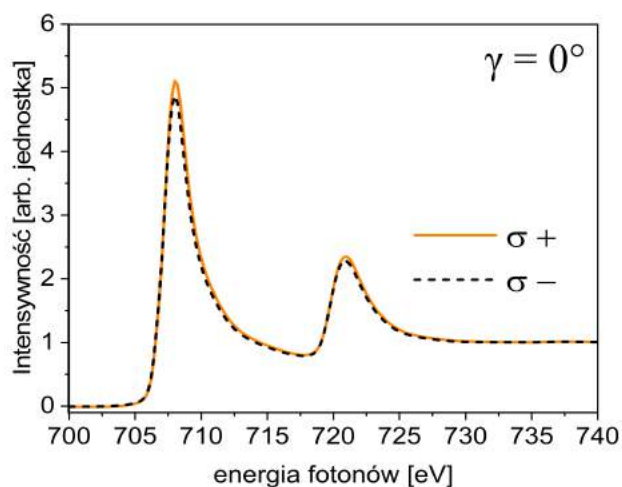
## 5.4. Płaszczyznowa anizotropia magnetyczna NiO w układzie Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr/MgO(001)

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie wpływu sąsiedniej ferromagnetycznej warstwy Fe na płaszczyznową anizotropię magnetyczną w warstwie AFM. Przed przystąpieniem do pomiarów XMLD warstwa Fe została namagnesowana wzdłuż płaszczyznowego kierunku Fe[100], który jest równoległy do kierunku NiO[110]. Epitaksjalna relacja na interfejsie Fe/NiO(001) została pokazana na rysunku 5.11.



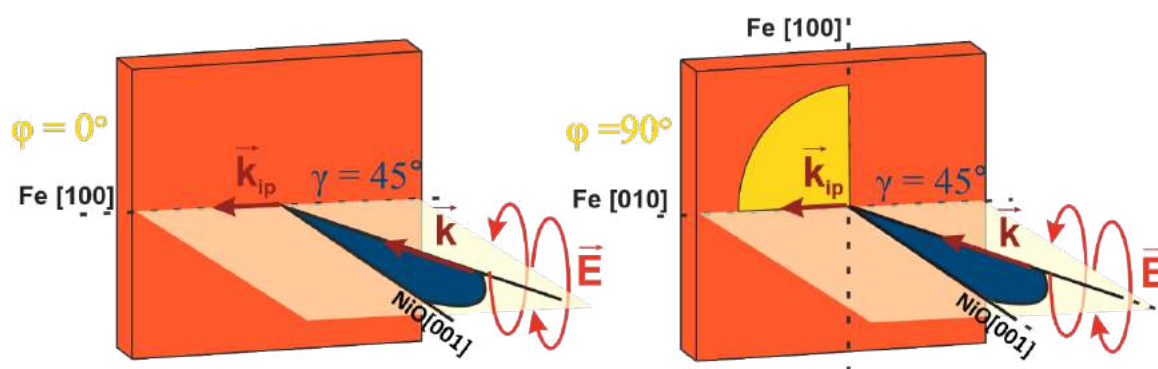
Rysunek 5.11 Model interfejsu Fe/NiO(001) z zaznaczonymi płaszczyznowymi kierunkami Fe i NiO.

Po namagnesowaniu warstwy Fe wzdłuż kierunku łatwego namagnesowania (Fe[100]) kierunek momentów magnetycznych warstwy FM został potwierdzony w pomiarach XMCD. Pomiary XMCD zostały przeprowadzone w zerowym polu magnetycznym. Jak zostało wspomniane w rozdziale 4 sygnał XMCD jest maksymalny, gdy kierunek wektora falowego  $\mathbf{k}$  jest równoległy do namagnesowania warstwy  $\mathbf{M}$ , natomiast zerowy, gdy wektor  $\mathbf{k}$  jest prostopadły do namagnesowania  $\mathbf{M}$ . Na rysunku 5. 12 pokazano dwa widma XAS zmierzone na krawędziach  $L_2$  i  $L_3$  Fe dla polaryzacji kołowej prawo- i lewoskrętnej ( $\sigma^+$  i  $\sigma^-$ ) promieniowania X padającego prostopadle do płaszczyzny próbki ( $\gamma = 0^\circ$ ). Brak zależności widm XAS od polaryzacji, a tym samym brak sygnału XMCD, dowodzi, że namagnesowanie Fe nie jest zorientowane prostopadle do płaszczyzny próbki.



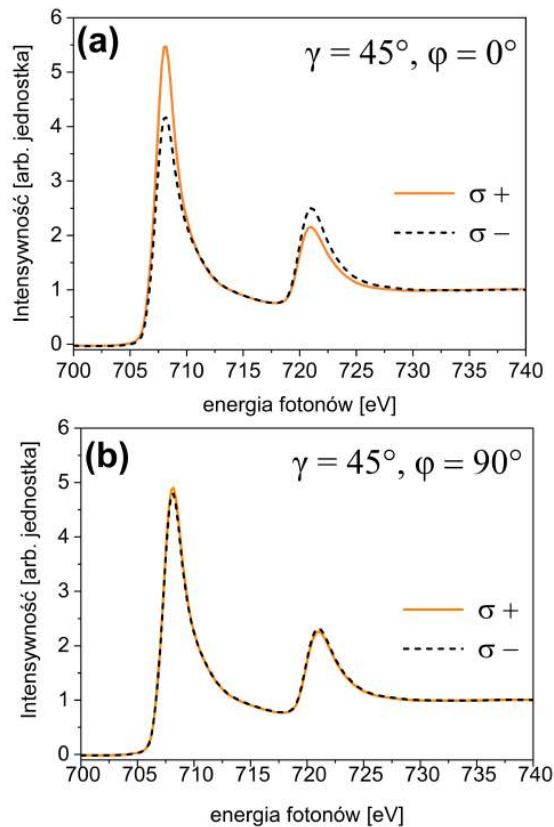
Rysunek 5.12 Widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_2$  i  $L_3$  Fe dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych ( $\sigma^+$  i  $\sigma^-$ ) dla kąta padania wiązki wzbudzającej  $\gamma = 0^\circ$ .

Aby wykonać pomiar XMCD z czułością na płaszczyznową składową momentów magnetycznych, widma XAS dla dwóch polaryzacji kołowych zostały zarejestrowane dla  $\gamma = 45^\circ$ , co zapewniło niezerową składową wektora falowego w płaszczyźnie warstwy ( $\mathbf{k}_{ip}$ ). Widma XAS na krawędzi  $L_3$  i  $L_2$  Fe mierzone z prawo- i lewoskrętną polaryzacją kołową promieniowania zostały zebrane dla dwóch różnych kątów azymutalnych:  $\varphi = 0^\circ$  i  $\varphi = 90^\circ$ . Pomiar dla  $\varphi = 0^\circ$  odpowiada sytuacji, gdzie  $\mathbf{k}_{ip} \parallel \text{Fe}[100]$ , podczas gdy dla  $\varphi = 90^\circ$   $\mathbf{k}_{ip} \parallel \text{Fe}[010]$ . Geometria pomiaru została pokazana na rysunku 5.13



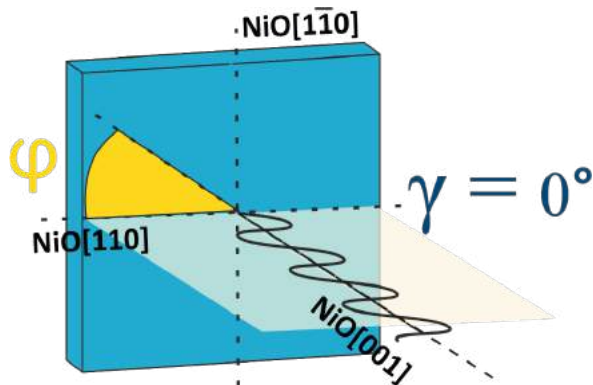
Rysunek 5.13 Schemat geometrii pomiaru zastosowanej w eksperymencie XMCD.

Zaobserwowana została silna zależność widm XAS od polaryzacji dla kąta azymutalnego  $\varphi = 0^\circ$  (rys 5.14(a)) oraz brak zależności dla kąta  $\varphi = 90^\circ$  (rys 5.14(b)). Pomiar XMCD potwierdził, że po przemagnesowaniu próbki momenty magnetyczne Fe są równoległe do kierunku  $\text{Fe}[100](\text{NiO}[110])$ .



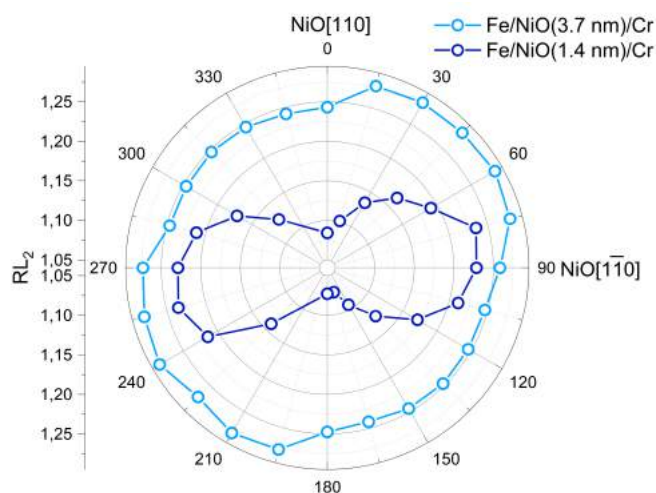
Rysunek 5.14 Widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_2$  i  $L_3$  Fe dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych ( $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ) dla (a)  $\varphi = 0^\circ$  ( $\mathbf{k}_{ip} \parallel Fe[100] \parallel M_{Fe}$ ) oraz (b)  $\varphi = 90^\circ$  ( $\mathbf{k}_{ip} \parallel Fe[010] \perp M_{Fe}$ ).

W kolejnym etapie eksperymentu określono, jaki jest płaszczyznowy kierunek momentów magnetycznych w warstwie NiO. W tym celu przeprowadzono pomiary XAS na krawędzi  $L_2$  Ni w funkcji kąta azymutalnego  $\varphi$ , gdzie kąt  $\varphi$  został zdefiniowany jako kąt pomiędzy wektorem polaryzacji liniowej  $\mathbf{E}$  a kierunkiem NiO[110] (rys. 5.15). Podczas pomiarów kąt  $\gamma$  pozostawał niezmienny i wynosił  $0^\circ$ . Taka geometria pomiaru daje czułość jedynie na płaszczyznową składową momentów magnetycznych w AFM.



Rysunek 5.15 Schemat geometrii pomiaru widm XAS na krawędzi  $L_2$  Ni w funkcji kąta azymutalnego  $\varphi$ .

Rysunek 5.16 przedstawia zależność stosunku  $RL_2$  od kąta azymutalnego  $\varphi$  wyznaczoną dla dwóch skrajnych grubości warstw NiO w układzie Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr;  $d_{NiO} = 1.4$  nm oraz  $d_{NiO} = 3.7$  nm. W związku z tym, że efekt XMLD w NiO jest anizotropowy, aby poprawnie zinterpretować uzyskaną zależność należy wziąć pod uwagę wzajemną orientację wektora polaryzacji  $\mathbf{E}$  i kierunku momentów magnetycznych w NiO względem danych kierunków krystalograficznych [140]. Zależność  $RL_2(\varphi)$  wyznaczona dla Fe/NiO(1.4 nm)/Cr (rys. 5.16, jasnoniebieska krzywa) ma wyraźnie zaznaczone ekstrema dla  $\varphi = 0^\circ$  ( $\mathbf{E} \parallel \text{NiO}[110]$ ) oraz dla  $\varphi = 90^\circ$  ( $\mathbf{E} \parallel \text{NiO}[1-10]$ ). Zgodnie z pracą [15], jeśli zależność  $RL_2(\varphi)$  osiąga ekstremum dla wektora polaryzacji wiązki wzbudzającej  $\mathbf{E}$  równoległego do kierunku NiO[110] ( $\mathbf{E} \parallel \text{NiO}[110]$ ), wtedy *maksimum* stosunku  $RL_2$  wyznacza kierunek momentów magnetycznych. Na rysunku 5.16 widać, że maksymalna wartość  $RL_2$  wypada dla  $\varphi = 90^\circ$ , czyli dla takiego ustawienia próbki, dla którego  $\mathbf{E} \parallel \text{NiO}[1-10]$ . W związku z powyższym w układzie Fe/NiO(1.4 nm)/Cr/MgO(001) momenty magnetyczne w AFM są ułożone równoległe do kierunku NiO[1-10] i tym samym prostopadłe do momentów magnetycznych w Fe. Ortogonalne sprzężenie typu *spin-flop* pomiędzy warstwami Fe i NiO potwierdza wcześniejsze wyniki badań tego interfejsu [15], [149]. Dla grubszej badanej warstwy NiO (rys. 5.16, granatowa krzywa) wartość stosunku  $RL_2$  pozostała niemal niezmienna wraz ze zmianą kąta azymutalnego  $\varphi$ . Wynik ten wskazuje na to, że indukowana ortogonalnym sprzężeniem typu *spin-flop*, jednoosiowa anizotropia magnetyczna w AFM słabnie wraz ze wzrostem grubości NiO.



Rysunek 5.16 Zależność stosunku  $RL_2$  od kąta azymutalnego  $\varphi$  dla Fe/NiO(3.7nm)/Cr (granatowa krzywa) oraz Fe/NiO(1.4nm)/Cr (jasnoniebieska krzywa).



## 5.5. Symulacje kątowych zależności stosunku $RL_2$

W celu potwierdzenia interpretacji wyników pomiarów XMLD eksperymentalne zależności  $RL_2(\gamma)$  (rys 5.7) porównano z zależnościami teoretycznymi (rys. 5.16). Aby wysymulować teoretyczne widma XAS NiO dla danej orientacji wektora polaryzacji  $\mathbf{E}$  i kierunku momentów magnetycznych w AFM skorzystano z programu Crispy [150]. Crispy jest graficznym interfejsem pozwalającym na przeprowadzanie symulacji widm XAS w oparciu o język Quanta. Model zaimplementowany w Quanta zakłada, że widmo XAS dla danego kierunku wektora polaryzacji  $\mathbf{E}$  i danego kierunku momentów magnetycznych  $\mathbf{S}$  jest opisane jako:

$$\mu_{XAS} = -\frac{4\pi c}{\omega} \text{Im}(E^* \cdot \hat{\epsilon} \cdot E) \quad (11)$$

gdzie  $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$  to wektor polaryzacji a  $\hat{\epsilon}$  jest tensorem dielektrycznym [151]. Jako, że efekt XMLD w NiO jest anizotropowy, tensor dielektryczny przyjmuje postać:

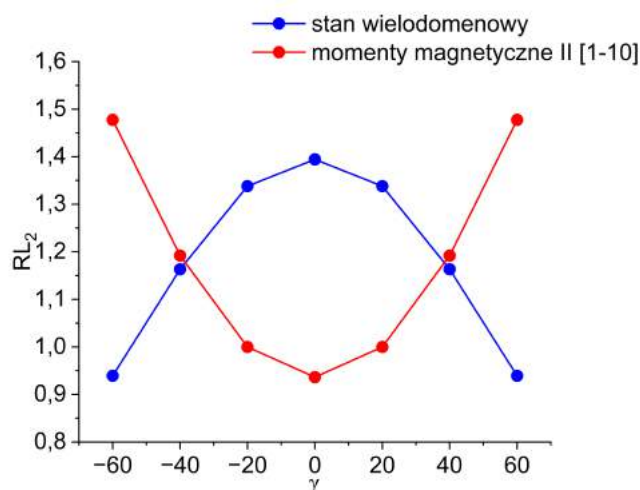
$$\hat{\epsilon}_{MLD} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})x^2 & -(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})xy & -(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})zx \\ -(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})xy & \epsilon_{\perp} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})y^2 & -(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})zy \\ -(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})xz & -(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})yz & \epsilon_{\perp} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})z^2 \end{bmatrix} \quad (12)$$

gdzie  $\epsilon_{\parallel}$  ( $\epsilon_{\perp}$ ) jest widmem XAS uzyskanym dla przypadku  $\mathbf{S} \parallel \mathbf{E} \parallel C_4^z$  ( $C_4^x \parallel \mathbf{S} \perp \mathbf{E} \parallel C_4^z$ ) [152]. Oś  $C_4$  jest jedną z czterokrotnych osi symetrii zdefiniowanych przez grupę punktową układu regularnego i odpowiada kierunkom  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

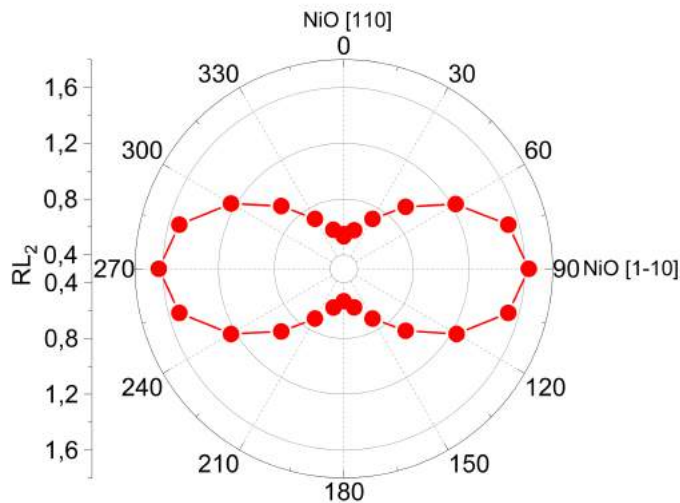
Teoretyczne widma XAS NiO dla przejścia  $2p^63d^8 \rightarrow 2p^53d^9$  zostały obliczone dla temperatury 300 K z założeniem literaturowych parametrów NiO. W symulacjach przyjęto pole krystaliczne o symetrii  $O_h$  i rozszczepieniu  $10 Dq = 1.4$  eV [145] oraz efektywne pole sprężenia wymiennego działającego na pojedynczy jon  $Ni^{2+}$  wynoszące  $6 \times 27$  meV [146]. Z wysymulowanych widm XAS wyznaczono stosunki  $RL_2$  dla danych orientacji wektora polaryzacji  $\mathbf{E}$  oraz założonego kierunku momentów magnetycznych w NiO.

W układzie Fe/NiO/Cr z ultracienkich warstw NiO interpretacja wyników XMLD doprowadziła do wniosku, że momenty magnetyczne w AFM są zorientowane wzdłuż płaszczyznowego kierunku NiO[1-10]. Kształt teoretycznej zależności polarnej  $RL_2(\gamma)$  (rys 5. 17, czerwona krzywa) oraz azymutalnej  $RL_2(\varphi)$  (rys. 5.18) obliczonych dla momentów magnetycznych zorientowanych wzdłuż kierunku NiO[1-10], pokrywa się z kształtem zależności wyznaczonych z pomiarów (rys 5. 6, czerwona krzywa, rys 5.15, jasnoniebieska krzywa), co potwierdza słuszność wyciągniętych wniosków.

W przypadku układu Fe/NiO(2.1nm)/MgO(001) analiza pomiarów XMLD wykazała, że oś łatwa w AFM jest prostopadła do płaszczyzny próbki. Zgodnie z literaturą, jedną z możliwości uzyskania takiego stanu w NiO jest struktura wielodomenowa, składająca się z domen o dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych [88]. W litym NiO występują cztery domeny spełniające ten warunek: [112], [-112], [1-12] i [11-2]. Niebieska krzywa na rysunku 5.17, reprezentuje teoretyczną zależność  $RL_2(\gamma)$  obliczoną dla równej populacji wspomnianych czterech domen. Również w tym przypadku uzyskano dobrą zgodność pomiędzy eksperymentem a teorią (rys. 5.6, niebieska krzywa). Jednakże należy zaznaczyć, że opisany stan domenowy jest tylko jednym z możliwych scenariuszy. Do dokładniejszego określenia magnetycznej struktury NiO w tym przypadku, należałoby wykonać dodatkowe pomiary, np. w funkcji kąta azymutalnego  $\phi$ .



Rysunek 5.17 Teoretyczna zależność  $RL_2$  w funkcji kąta padania wiązki wzbudzającej  $\gamma$  dla momentów magnetycznych w NiO zorientowanych wzdłuż kierunku [1-10] (czerwona krzywa) oraz dla równej populacji czterech domen magnetycznych NiO o dominującej prostopadłej do powierzchni składowej momentów magnetycznych t.j. [112], [-112], [1-12] i [11- 2] (niebieska krzywa).



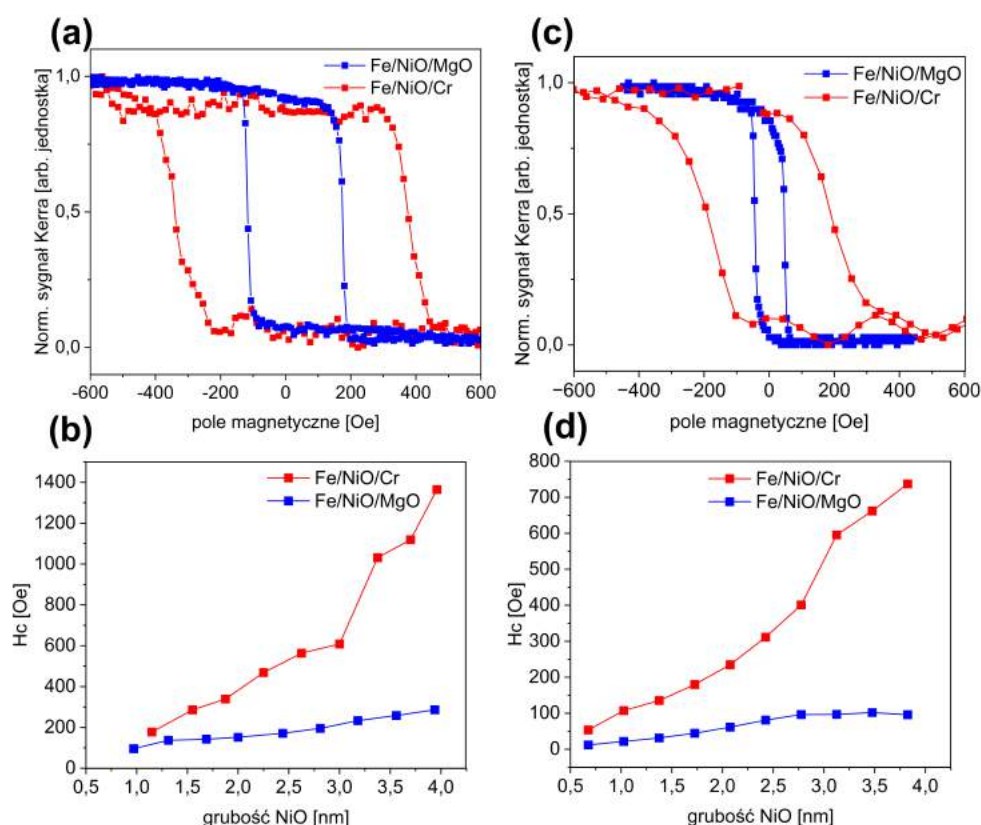
Rysunek 5.18 Teoretyczna zależność stosunku  $RL_2$  od kąta azymutalnego  $\varphi$  obliczona dla momentów magnetycznych NiO zorientowanych wzdłuż kierunku [1-10].

Porównując wyniki eksperymentu z wynikami symulacji można zauważyć, że pomimo iż kształty krzywych eksperymentalnych są dobrze odwzorowane przez krzywe teoretyczne to obliczone wartości stosunków  $RL_2$  różnią się od wartości wyznaczonych eksperymentalnie. Różnica ta jest zrozumiała, gdy weźmie się pod uwagę, że zależności teoretyczne były obliczane dla literaturowych parametrów NiO. W związku z powyższym wszelkie przedstawione w pracy odniesienia do zależności teoretycznych mają jedynie charakter jakościowy.

## 5.6. Wpływ anizotropii magnetycznej w NiO na proces przemagnesowania Fe

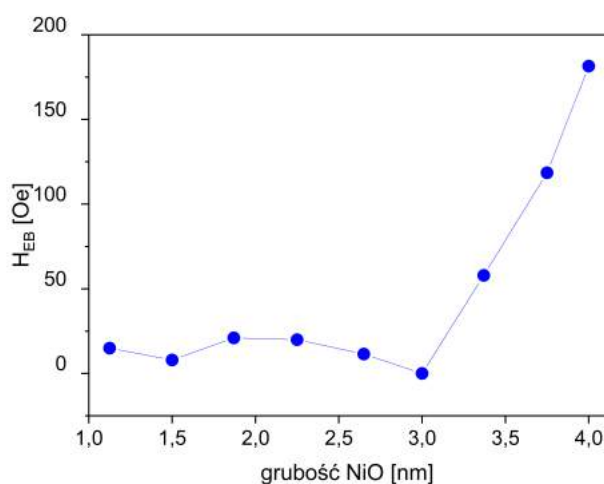
W celu sprawdzenia, jak anizotropia magnetyczna warstwy NiO wpływa na proces przemagnesowania sąsiedniej warstwy Fe przeprowadzono pomiary magnetycznych pętli histerezy LMOKE. Na rysunkach 5.19(a) pokazano dwie magnetyczne pętle LMOKE zmierzone w temperaturze 80 K dla Fe/NiO(1.9 nm)/Cr i Fe/NiO(2 nm)/MgO. Podczas pomiaru do próbki przykładano zewnętrzne pole magnetyczne wzdłuż osi łatwej Fe[100]. Ze zmierzonych pętli histerezy wyznaczono pola koercji magnetycznej  $H_c = (H_{c1} + H_{c2})/2$ , gdzie  $H_{c1}$  i  $H_{c2}$  oznaczają odpowiednio lewą i prawą gałąź pętli histerezy. Podczas gdy dla układu Fe/NiO(1.9nm)/Cr pole koercji wynosi  $H_c = 339$  Oe, dla porównywalnej grubości warstwy NiO w układzie Fe/NiO(2nm)/MgO wielkość pola koercji jest ponad dwukrotnie mniejsza i wynosi  $H_c = 152$  Oe. Analogiczne pętle histerezy Fe zostały zmierzone w funkcji grubości warstwy NiO dla obu badanych układów. Wszystkie wartości pól  $H_c$  wyznaczone dla dwuwarstwy Fe/NiO naniesionej na bufor Cr znacznie przewyższają wartości pól  $H_c$  wyznaczonych dla

układu bez bufora (rys. 5.19(b)). Analogiczna zależność została zaobserwowana w temperaturze pokojowej (rys. 5.19(c) i (d)). Różnica w wartościach pól  $H_c$  występująca pomiędzy badanymi układami wynika z silnej zależności sprzężenia na interfejsie FM/AFM od magnetycznego stanu AFM [153]. Badania XMLD wykazały różną orientację momentów magnetycznych AFM dla układu Fe/NiO/Cr i Fe/NiO/MgO. Zaobserwowany wzrost pola  $H_c$  w układzie Fe/NiO/Cr w stosunku do układu Fe/NiO/MgO może być spowodowany modyfikacją sprzężenia wymiennego na interfejsie AFM/FM, która wynika z różnych kierunków anizotropii magnetycznej AFM. Podobna tendencja została zademonstrowana w pracach [15], [90], w których autorzy zaobserwowali, że wraz z reorientacją momentów magnetycznych w AFM z kierunku prostopadłego na równoległy do płaszczyzny w dwuwarstwach Fe/NiO dochodzi do spadku pola koercji FM. Ponieważ płaszczyznowe momenty magnetyczne AFM mogą silniej oddziaływać z momentami magnetycznymi FM [15], większe pole magnetyczne jest wymagane do przełączenia magnetyzacji Fe w układzie Fe/NiO/Cr, aniżeli w układzie Fe/NiO/MgO, w którym dominuje prostopadła do płaszczyzny składowa momentów magnetycznych w NiO.



Rysunek 5.19 Pętle histerezy LMOKE zmierzone dla Fe/NiO(1.9 nm)/Cr/MgO(001) (czerwona pętla) i Fe/NiO(2 nm)/MgO(001) (niebieska pętla) w (a) 80 K i w (c) 300 K. Wartości pól koercji  $H_c$  wyznaczone dla pętli histerezy zmierzonych w temperaturze (b) 80 K i (d) 300 K.

W kolejnym etapie eksperymentu sprawdzono jak zmiana grubości AFM wpływa na proces przemagnesowania FM w Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr. Zgodnie z teorią, sprzężenie typu *spin-flop* jest źródłem jednoosiowej anizotropii magnetycznej i nie prowadzi do powstania efektu *exchange bias* [67]. Na rysunku 5.19 pokazano zależność pola *exchange bias*  $H_{EB}$ , wyznaczonego jako  $H_{EB} = (H_{c2} + H_{c1})/2$ , od grubości  $d_{NiO}$ . Pole  $H_{EB}$  wyznaczone z pętli histerezy LMOKE zmierzonych w temperaturze 80 K po schłodzeniu próbki w zewnętrznym polu magnetycznym wynoszącym 5 kOe. Poniżej grubości  $d_{NiO} = 3$  nm wartości  $H_{EB}$  nie przekroczyły 20 Oe. Jednakże, dla grubości  $d_{NiO} > 3$  nm zaobserwowano skokowy wzrost pola  $H_{EB}$ , którego wartość dla grubości  $d_{NiO} = 4$  nm wyniosła  $H_{EB} = 175$  Oe. Pomiary XMLD w funkcji kąta azymutalnego  $\phi$  pokazały, że w układzie Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr ortogonalne sprzężenie na interfejsie FM/AFM zanika wraz ze wzrostem grubości warstwy NiO. Brak efektu *exchange bias* dla warstw NiO o grubościach poniżej 3 nm jest zatem wynikiem ortogonalnego sprzężenia *spin-flop* na interfejsie Fe/NiO. Zanik jednoosiowej anizotropii dla grubszych warstw NiO świadczy o zaniku sprzężenia typu *spin-flop*, czego konsekwencją jest pojawienie się efektu *exchange bias* w Fe/NiO/Cr/MgO dla warstw NiO o grubościach powyżej 3 nm.



Rysunek 5.19 Zależność pola  $H_{EB}$  w funkcji grubości warstwy NiO  $d_{NiO}$  wyznaczona dla układu Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr/MgO(001).

## 5.7. Podsumowanie

W rozdziale 5 zaprezentowano wyniki badań dotyczących możliwości kontroli anizotropii magnetycznej w cienkich warstwach antyferromagnetycznego NiO. Wyniki badań XMLD wykazały, że momenty magnetyczne antyferromagnetycznych warstw NiO preferują kierunek równoległy do płaszczyzny w układzie Fe/NiO/Cr/MgO(001), natomiast w układzie Fe/NiO/MgO(001) dominuje prostopadła do płaszczyzny składowa momentów

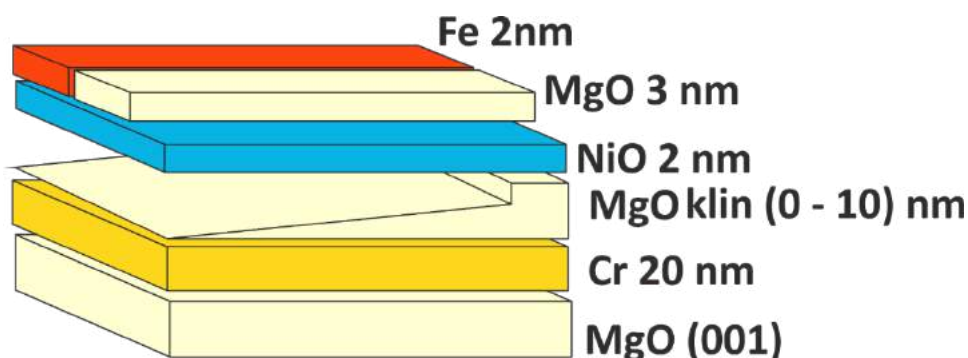
magnetycznych. Źródłem obserwowanej reorientacji jest zmiana naprężenia wywieranego na warstwę NiO przez bufor Cr. Analiza pomiarów XMLD w funkcji kąta azymutalnego pokazała, że dla cienkich warstw NiO w układzie Fe/NiO( $d_{NiO}$ )/Cr/MgO(001) na skutek ortogonalnego sprzężenia typu *spin-flop* momenty magnetyczne w AFM są ułożone prostopadle do momentów magnetycznych FM. Wraz ze wzrostem grubości warstwy NiO, jednoosiowa anizotropia w AMF zanika, czemu towarzyszy pojawienie się jednozwrotowej anizotropii magnetycznej oraz efektu *exchange bias*. Anizotropia magnetyczna NiO wpływa na pole koercji Fe. Duże wartości pól koercji zostały zaobserwowane dla układu z AFM o płaszczyznowej orientacji momentów magnetycznych, podczas gdy pętle MOKE zarejestrowane dla układu Fe/NiO/MgO, w którym dominowała prostopadła do płaszczyzny składowa momentów magnetycznych AFM, charakteryzowały się małymi wartościami pól koercji.

## 6. Właściwości magnetyczne NiO w układzie (Fe)/NiO/MgO/Cr/MgO(001)

W poprzednim rozdziale pokazano, że w układzie Fe/NiO/Cr( $d_{Cr}$ )/MgO(001) na skutek zmiany naprężenia wywieranego na warstwę AFM przez buforową warstwę Cr zachodzi zjawisko reorientacji spinowej. Wraz ze zmianą naprężenia z rozciągającego na ściskające, momenty magnetyczne w NiO obracają się z kierunku prostopadłego do kierunku równoległego do płaszczyzny warstwy. Kolejnym krokiem badań było sprawdzanie, czy możliwe jest wywołanie odwrotnej reorientacji spinowej w warstwie NiO wraz ze wzrostem grubości warstwy buforowej. W tym celu zbadano właściwości magnetyczne epitaksjalnych warstw (Fe)/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr naniesionych na podłoże MgO(001).

### 6.1 Preparatyka

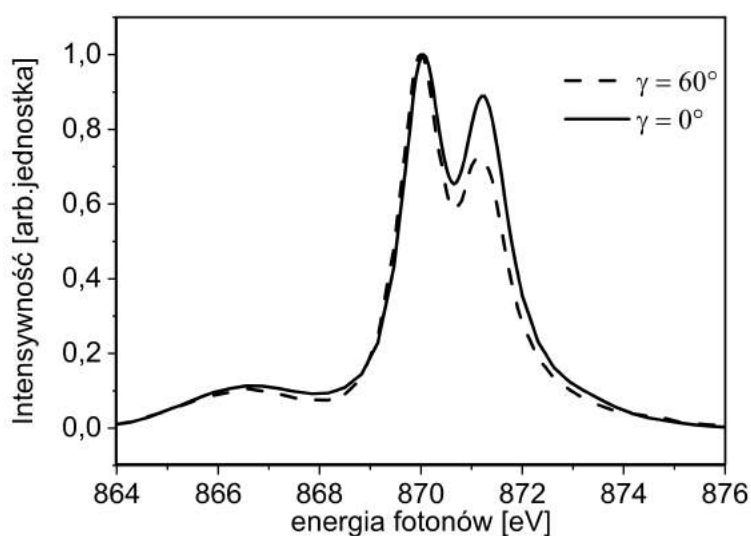
Schemat próbki pokazano na rysunku 6.1. Warstwy nanoszono metodą MBE na monokrystaliczne jednostronnie polerowane podłoże MgO(001) o wymiarach 10 mm x 10 mm x 0.5 mm. Przed przystąpieniem do preparatyki warstw, podłoże wygrzano w temperaturze 500 °C. W temperaturze 450 °C na podłoże naniesiono homoepitaksjalną warstwę MgO o grubości 5 nm. Następnie całość próbki pokryto buforową warstwą Cr o grubości 20 nm. Warstwa Cr była nanoszona w temperaturze 200 °C, a następnie wygrzana w 400 °C przez 5 min. W kolejnym kroku na 9 mm próbki naporowano klinową warstwę MgO o grubościach ( $d_{MgO}$ ) zmieniających się od 0 nm do 10 nm, a na pozostały 1 mm naporowano warstwę MgO o grubości 20 nm. Warstwa MgO była nanoszona w temperaturze pokojowej. Następnie, poprzez reaktywną depozycję metalicznego Ni w atmosferze O<sub>2</sub> pod ciśnieniem  $1 \times 10^{-6}$  mbar, na próbkę została naniesiona warstwa NiO o grubości 2 nm. Po tym etapie 1/3 część próbki została pokryta warstwą Fe (2 nm), kolejna 1/3 część próbki została pokryta warstwą MgO (3 nm), a ostatnia 1/3 część próbki pozostała niepokryta. Przed wyciągnięciem próbki z próżni warstwa Fe została zabezpieczona przed utlenieniem MgO o grubości 3 nm.



Rysunek 6.1 Schemat próbki przygotowanej do badań właściwości magnetycznych NiO w układzie (Fe)/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001).

## 6.2. Struktura magnetyczna w NiO w układzie NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001)

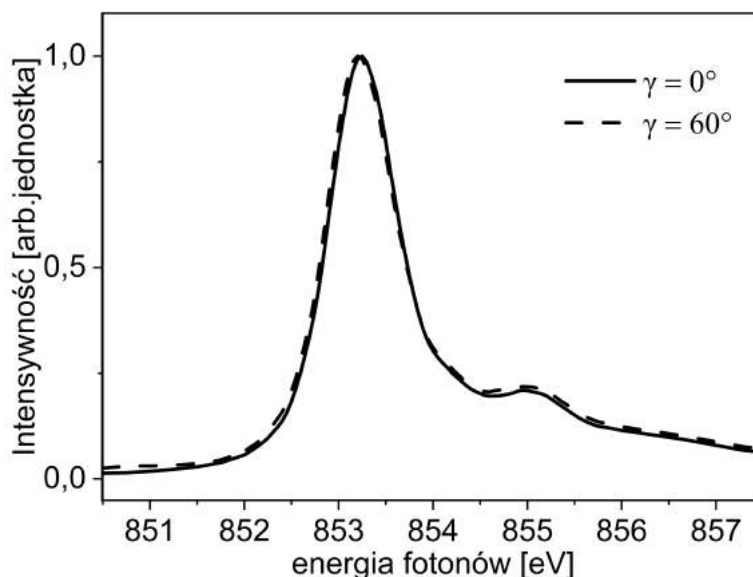
W celu zbadania właściwości magnetycznych NiO w układzie NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr, MgO/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr i Fe/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr przeprowadzono systematyczne pomiary XMLD w funkcji grubości przekładki MgO ( $d_{MgO}$ ). Widma XAS NiO zostały zmierzone w temperaturze pokojowej z zachowaniem rzutu wektora polaryzacji na płaszczyznę ( $E_{ip}$ ) wzdłuż kierunku NiO[010] ( $E_{ip} \parallel$  NiO[010]). Na rysunku 6.2 pokazano dwa przykładowe widma XAS zmierzone w układzie NiO/MgO(1.8nm)/Cr na krawędzi  $L_2$  Ni dla dwóch różnych kątów  $\gamma$ . Podobnie jak w badaniach opisanych w poprzednim rozdziale, również i w tym przypadku, zaobserwowano różnicę w widmach XAS zmierzonych dla  $\gamma = 0^\circ$  oraz dla  $\gamma = 60^\circ$ .



Rysunek 6.2 Przykładowe widma XAS zmierzone w temperaturze pokojowej na krawędzi  $L_2$  Ni w układzie NiO/MgO(8.5nm)/Cr/MgO(001) dla  $\gamma = 0^\circ$  oraz  $\gamma = 60^\circ$ .



W początkowym etapie badań sprawdzono, czy obserwowany dichroizm jest związany z magnetycznym uporządkowaniem warstwy NiO. Na rysunku 6.3 pokazano dwa widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_3$  Ni dla kątów  $\gamma = 0^\circ$  oraz  $\gamma = 60^\circ$ . Nie zaobserwowano przesunięcia energetycznego pomiędzy zarejestrowanymi widmami, co świadczy o tym, iż obserwowany dichroizm jest wynikiem uporządkowania magnetycznego warstwy NiO [146].

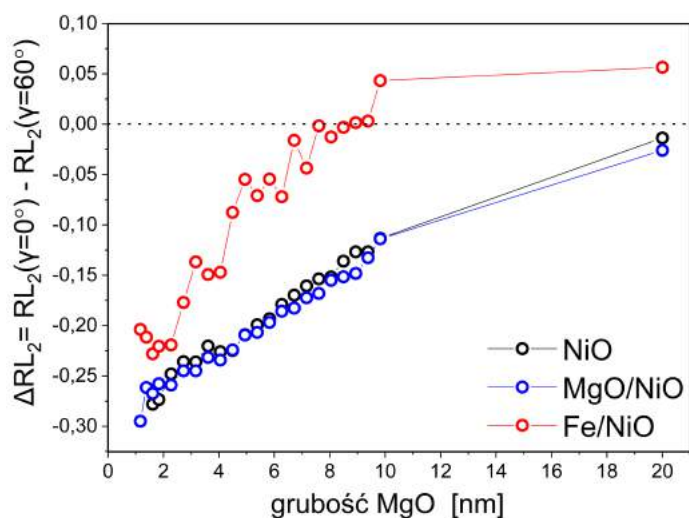


Rysunek 6.3 Widma XAS zmierzone w temperaturze pokojowej na krawędzi  $L_3$  Ni dla układu NiO/MgO(8.5nm)/Cr/MgO(001) dla  $\gamma = 0^\circ$  oraz  $\gamma = 60^\circ$ .

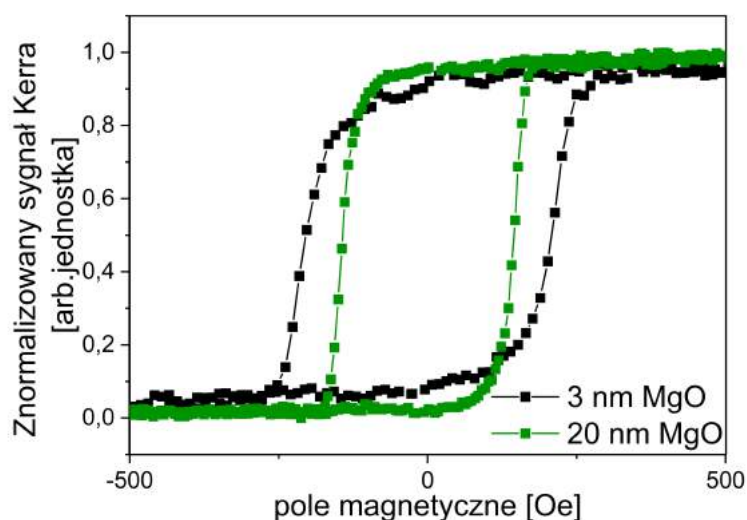
Rysunek 6.4 przedstawia zależność  $\Delta RL_2$ , zdefiniowanej jako  $\Delta RL_2 = RL_2(\gamma = 0^\circ) - RL_2(\gamma = 60^\circ)$ , od grubości klinowej warstwy MgO ( $d_{MgO}$ ), wyznaczoną z pomiarów przeprowadzonych dla NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr, MgO/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr oraz Fe/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr. W trzech przypadkach zanotowano wzrost  $\Delta RL_2$  w funkcji grubości  $d_{MgO}$ . Zgodnie z literaturą, dla zastosowanej geometrii pomiaru wzrost  $\Delta RL_2$  obserwowany wraz ze wzrostem grubości MgO jest wynikiem pojawiającej się prostopadłej do powierzchni warstwy składowej momentów magnetycznych w NiO [15], [148], [147].

W rozdziale 5 pokazano, że w dwuwarstwach FM/AFM, momenty magnetyczne AFM leżące w płaszczyźnie warstwy mogą powodować wzrost pola koercji w warstwie FM. Rysunek 6.5 przedstawia dwie pętle histerezy magnetycznej Fe zmierzone dla dwóch różnych grubości  $d_{MgO}$  w układzie Fe/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr. W czasie pomiaru pole magnetyczne było przykładane wzdłuż kierunku Fe[100]. Pętla histerezy zmierzona dla cieńszej przekładki MgO (pętla czarna) charakteryzuje się większym polem koercji  $H_c = 206$  Oe niż pętla zmierzona dla grubszej przekładki, dla której  $H_c = 143$  Oe (pętla zielona), ponieważ jedynie momenty magnetyczne AFM leżące w płaszczyźnie warstwy wpływają na zwiększenie pola koercji FM

[15], [90]. Zależność pola koercji od grubości przekładki MgO potwierdza wyciągnięty z pomiarów XMLD wniosek o zmianie struktury spinowej NiO wyindukowanej zmianą grubości bufora.



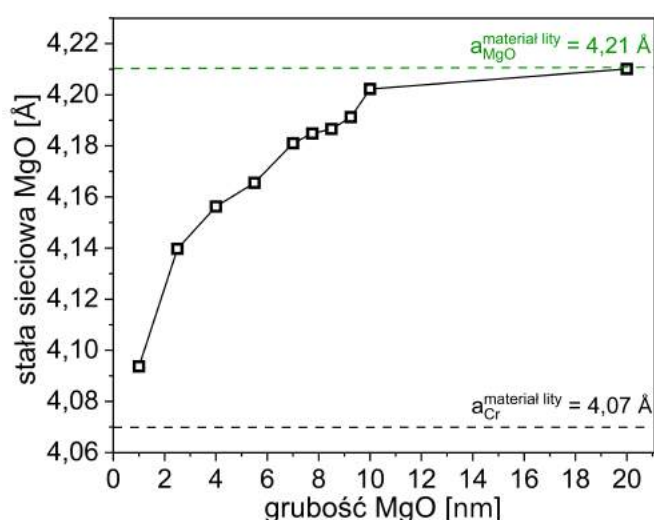
Rysunek 6.4 Zależność  $\Delta RL_2$  w funkcji grubości przekładki MgO ( $d_{MgO}$ ) dla NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) (czarne punkty), MgO/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) (niebieskie punkty) oraz Fe/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) (czerwone punkty).



Rysunek 6.5 Pętle histerezy magnetycznej LMOKE Fe dla Fe/NiO/MgO(3nm)/Cr/MgO(001) (czarna pętla) i Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr/MgO(001) (zielona pętla). Obie pętle zostały zmierzone w temperaturze pokojowej.

Aby zweryfikować, czy zmiana struktury magnetycznej w NiO jest wywołana zmianą generowanego przez przekładkę MgO naprężenia w warstwie NiO wyznaczono zależność stałej sieci MgO od jej grubości. Płaszczyznową stałą sieci MgO ( $a_{MgO}$ ) wyznaczono z obrazów dyfrakcyjnych LEED, które zarejestrowano dla różnych grubości  $d_{MgO}$  w układzie

MgO( $d_{MgO}$ )/Cr(20nm)/MgO(001). Wyniki eksperymentu zostały zaprezentowane na rysunku 6.6. Dane pokazują, że płaszczyznowa stała sieci MgO rośnie od wartości  $a_{MgO} = (4,09 \pm 0,04) \text{ \AA}$  wyznaczonej dla  $d_{MgO} = 1 \text{ nm}$  do wartości równej stałej sieci litego MgO  $a_{MgO} = a_{MgO}^{material\ lity} = (4,21 \pm 0,04) \text{ \AA}$  wyznaczonej dla  $d_{MgO} = 20 \text{ nm}$ . Dla cienkiej przekładki MgO, dla której zaobserwowano pseudomorficzny wzrost MgO na Cr, warstwa NiO doznaje naprężenia ściskającego ( $a_{MgO} = 4.09 \text{ \AA} < a_{NiO} = 4.18 \text{ \AA}$ ), co skutkuje ułożeniem momentów magnetycznych NiO w płaszczyźnie próbki, podobnie jak w przedyskutowanym w poprzednim rozdziale układzie Fe/NiO/Cr dla  $d_{Cr} > 3 \text{ nm}$ . Wraz ze wzrostem wartości  $a_{MgO}$  naprężenie w warstwie NiO zmienia się ze ściskającego na rozciągające ( $a_{MgO} = 4.21 \text{ \AA} > a_{NiO} = 4.18 \text{ \AA}$ ), co prowadzi do pojawienia się prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych [15], [90].

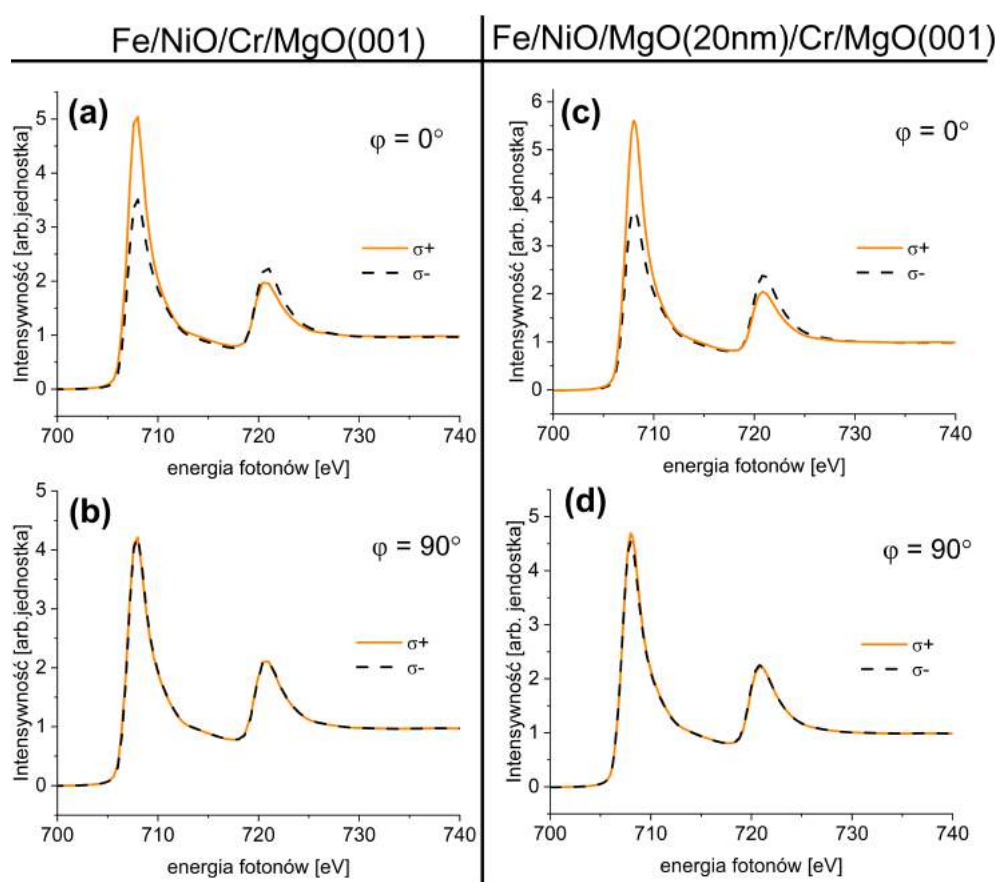


Rysunek 6.6 Zależność płaszczyznowej stałej sieci MgO ( $a_{MgO}$ ) od grubości przekładki MgO ( $d_{MgO}$ ) w układzie MgO( $d_{MgO}$ )/Cr(20nm)/MgO(001) wyznaczona z obrazów dyfrakcyjnych LEED.

Dla wszystkich trzech obszarów próbki zaobserwowano wzrost  $\Delta RL_2$  wraz ze wzrostem grubości MgO, jednak zależność  $\Delta RL_2(d_{MgO})$  wyznaczona dla części próbki pokrytej Fe jest silniejsza (rys. 6.4, czerwona krzywa). W celu dokładniejszego zbadania wpływu sąsiedniej warstwy Fe na strukturę magnetyczną warstwy NiO przeprowadzono systematyczne pomiary XMLD w układzie Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr oraz Fe/NiO/Cr/MgO dla różnych kątów azymutalnych  $\phi$ .

### 6.3. Analiza polarnych i azymutalnych zależności stosunku $RL_2$

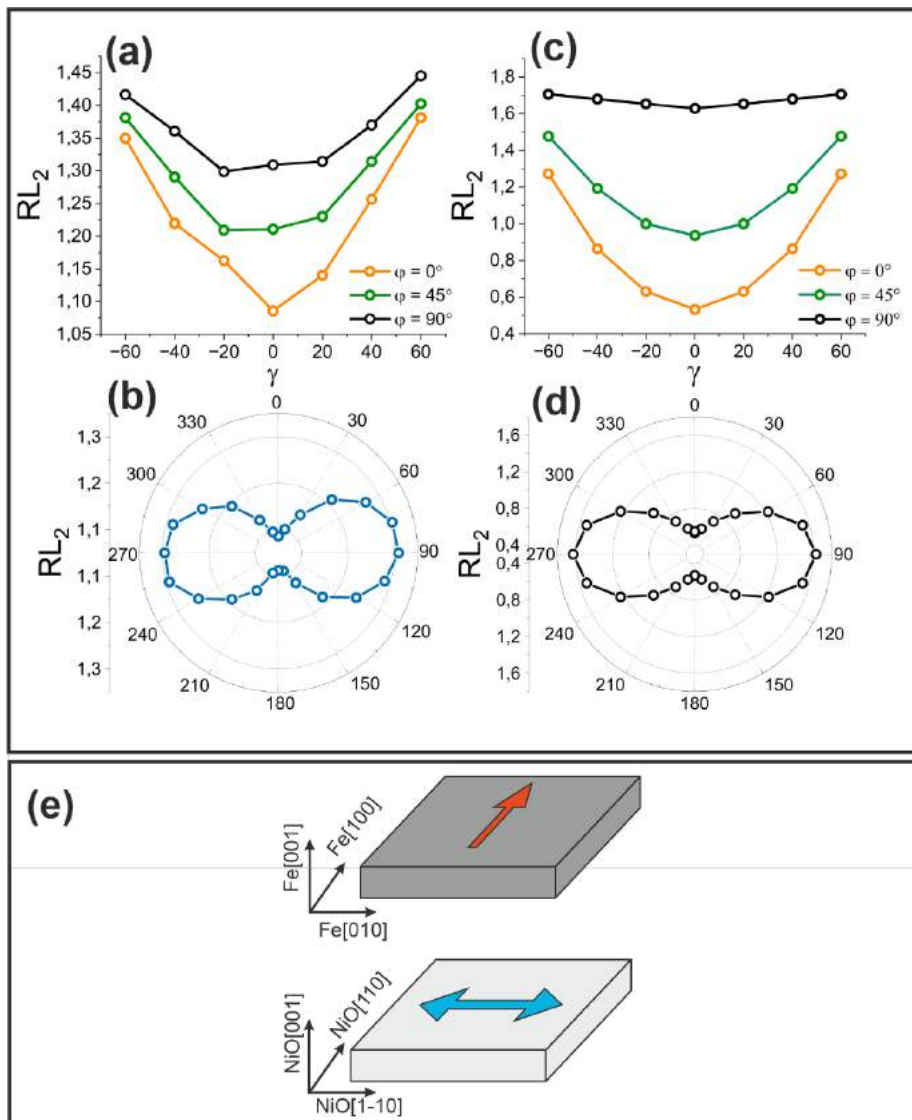
Przed przystąpieniem do pomiarów XAS próbka została przemagnesowana wzdłuż osi Fe[100](NiO[110]). Na rysunku 6.7 pokazano wyniki pomiarów XMCD wykonanych dla dwóch różnych kątów azymutalnych  $\varphi = 0^\circ$  i  $\varphi = 90^\circ$ , przy czym  $\varphi = 0^\circ$  ( $\varphi = 90^\circ$ ) odpowiada sytuacji, w której  $\mathbf{k}_{ip} \parallel \text{Fe}[100]$  ( $\mathbf{k}_{ip} \parallel \text{Fe}[010]$ ). W obu prezentowanych układach dla kąta  $\varphi = 0^\circ$  zaobserwowano silną zależność widm XAS od polaryzacji oraz brak efektu XMCD dla kąta  $\varphi = 90^\circ$ . Wyniki te świadczą o równoległym do kierunku Fe[100](NiO[110]) ułożeniu momentów magnetycznych w warstwie Fe.



Rysunek 6.7 Widma XAS zmierzone na krawędziach  $L_2$  i  $L_3$  Fe dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych ( $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ) dla (a)  $\varphi = 0^\circ$ , ( $\mathbf{k}_{ip} \parallel \text{Fe}[100] \parallel M_{Fe}$ ) oraz (b)  $\varphi = 90^\circ$  ( $\mathbf{k}_{ip} \parallel \text{Fe}[010] \perp M_{Fe}$ ). Wszystkie widma zostały zmierzone dla kąta padania wiązki wzbudzającej  $\gamma = 60^\circ$ , co zapewniło czułość pomiaru na płaszczyznową składową momentów magnetycznych.

Rysunek 6.8(a) pokazuje polarną zależność  $RL_2(\gamma)$  wyznaczoną z pomiarów XMLD przeprowadzonych dla trzech różnych kątów azymutalnych  $\varphi$  w układzie Fe/NiO/Cr/MgO. Kąt  $\varphi$  jest zdefiniowany jako kąt pomiędzy kierunkiem NiO[110], a rzutem wektora polaryzacji promieniowania X na płaszczyznę NiO(001) ( $\mathbf{E}_{ip}$ ). Zgodnie z powyższym dla  $\varphi = 0^\circ$  wektor

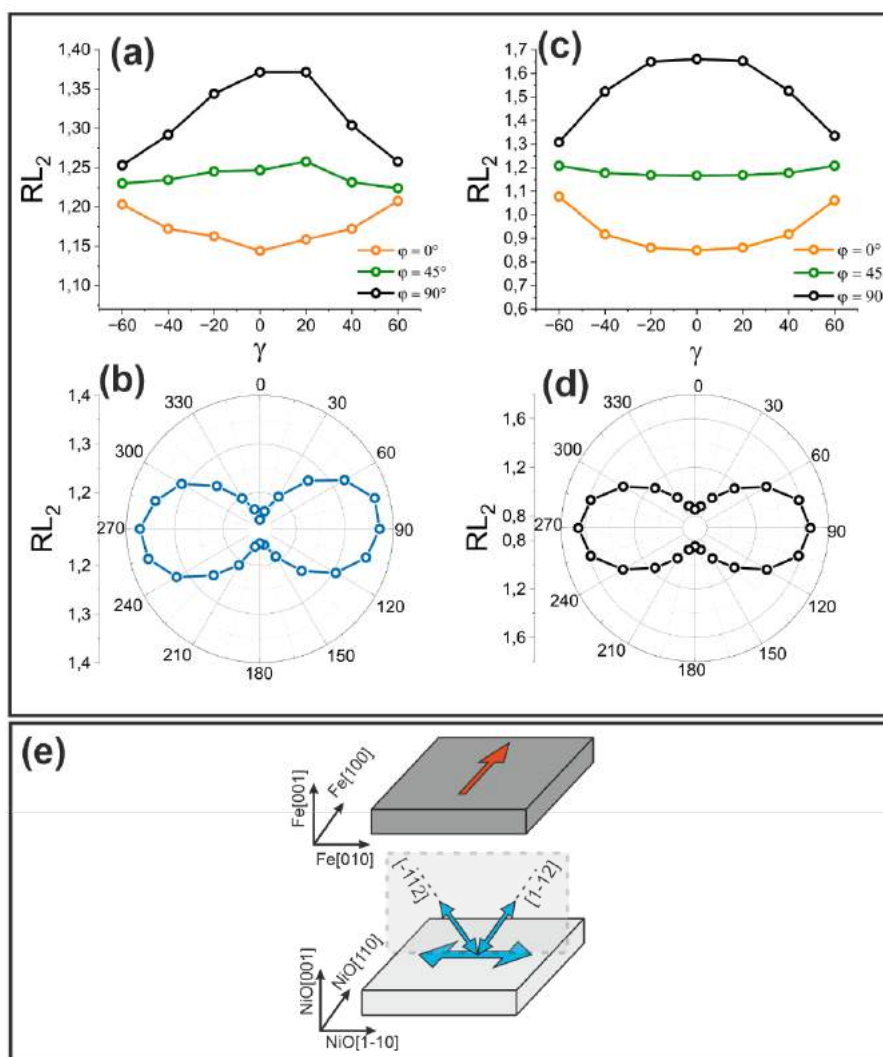
$\mathbf{E}_{ip}$  jest równoległy do kierunku NiO[110] oraz do magnetyzacji Fe ( $\mathbf{E}_{ip} \parallel \text{NiO}[110] \parallel \mathbf{M}_{Fe}$ ), natomiast dla  $\varphi = 90^\circ$   $\mathbf{E}_{ip} \parallel \text{NiO}[1-10] \perp \mathbf{M}_{Fe}$ . Dla trzech zależności *minimum* stosunku  $RL_2$  zarejestrowano w  $\gamma = 0^\circ$ . Zgodnie z literaturą *minimum*  $RL_2$  w  $\gamma = 0^\circ$  świadczy o płaszczyznowej orientacji momentów magnetycznych w NiO [15]. W kolejnym kroku zmierzono zależność widm XAS od azymutalnego kąta  $\varphi$ , przy normalnym padaniu wiązki wzbudzającej ( $\gamma = 0^\circ$ ). Zależność azymutalna  $RL_2(\varphi)$  pokazana na rysunku 6.8(b) wykazała, że momenty magnetyczne w AFM są równoległe do kierunku NiO[1-10] i tym samym prostopadłe do magnetyzacji Fe. Zmierzone kątowe zależności porównano z zależnościami wysymulowanymi. Wszystkie symulacje kątowych zależności stosunku  $RL_2$  pokazane w niniejszym rozdziale, zostały wykonane analogicznie do symulacji zaprezentowanych w rozdziale 5.5. Na rysunkach 6.8(c) i 6.8(d) pokazano wyniki symulacji przeprowadzonych przy założeniu orientacji momentów magnetycznych wzdłuż kierunku NiO[1-10]. Zarówno kształt eksperymentalnej zależności azymutalnej  $RL_2(\varphi)$ , jak i kształt eksperymentalnych zależności polarnych  $RL_2(\gamma)$  jest dobrze odwzorowany przez zależności wyznaczone z symulacji. Na rysunku 6.8(e) przedstawiono schematycznie strukturę magnetyczną warstw Fe i NiO w układzie Fe/NiO/Cr.



Rysunek 6.8 Eksperymentalne zależności (a)  $RL_2(\gamma)$  i (b)  $RL_2(\varphi)$  zmierzone dla Fe/NiO/Cr/MgO(001). Teoretyczne zależności (c)  $RL_2(\gamma)$  i (d)  $RL_2(\varphi)$  obliczone dla momentów magnetycznych NiO ustawionych wzdłuż kierunku NiO[1-10]. (e) Schematyczne zobrazowanie struktury magnetycznej NiO i Fe w układzie Fe/NiO/Cr/MgO(001). Kierunki momentów magnetycznych zostały zaznaczone kolorowymi strzałkami.

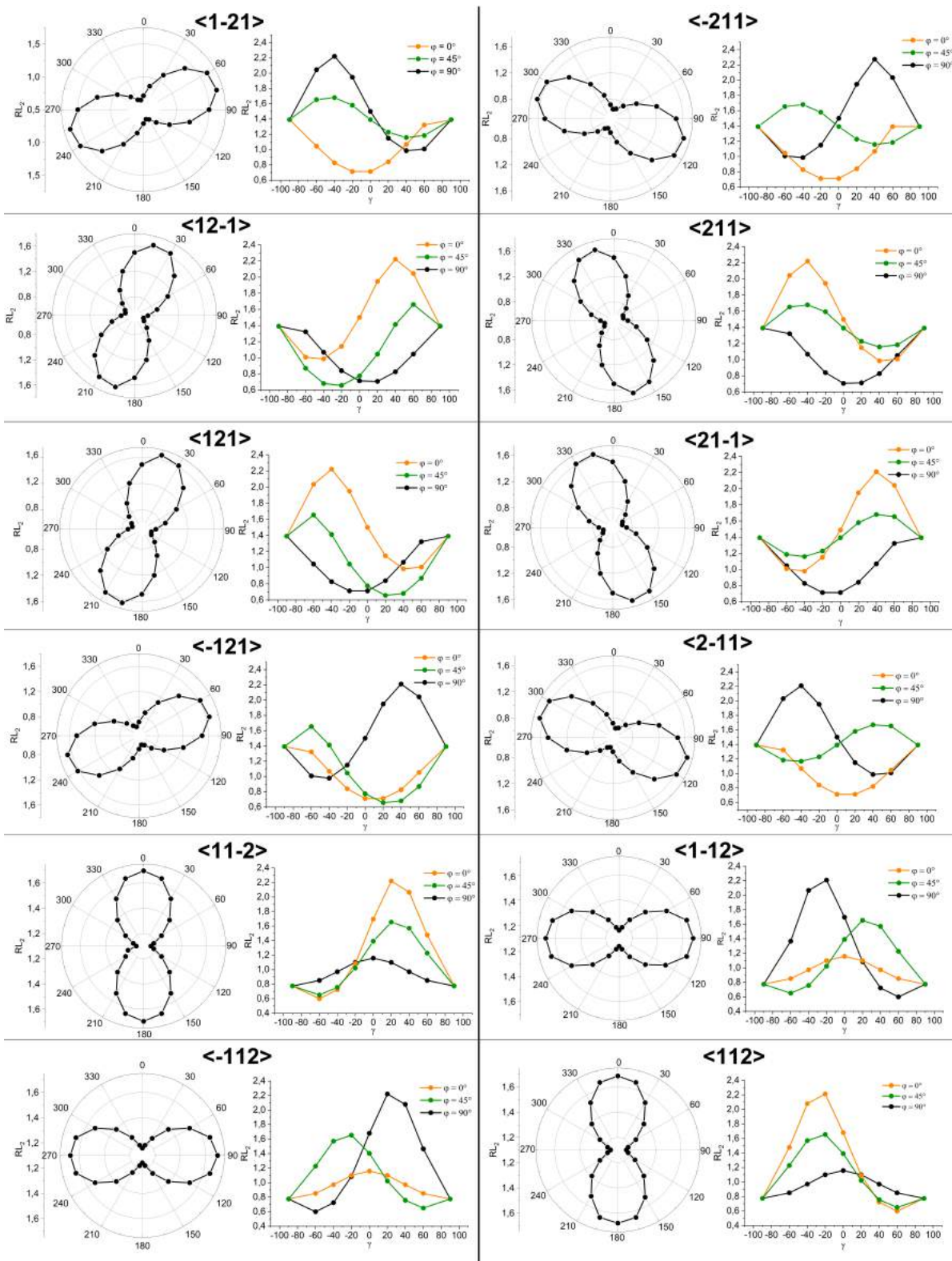
Osobnej dyskusji wymagają pomiary XMLD wykonane dla układu Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr. Badania XMLD w funkcji kąta azymutalnego  $\varphi$  wykazały, że zależność  $RL_2(\varphi)$ , podobnie jak w układzie Fe/NiO/Cr, osiąga *maksimum* dla  $\varphi = 90^\circ$  ( $\mathbf{E}_{ip} \parallel \text{NiO}[1-10] \perp \mathbf{M}_{Fe}$ ) i wykazuje wyraźną płaszczyznową jednoosiową anizotropię (rys. 6.9(b)). Jednakże polarne zależności  $RL_2(\gamma)$  wyznaczone dla Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr (rys 6.9 (a)) znacząco różnią się od tych otrzymanych dla układu Fe/NiO/Cr (rys. 6.8(a)). Mianowicie dla kąta  $\varphi = 0^\circ$  stosunek  $RL_2$  osiąga *minimum* dla  $\gamma = 0^\circ$  ( $\mathbf{E}_{ip} \parallel \text{NiO}[110] \parallel \mathbf{M}_{Fe}$ ), podczas gdy dla kąta  $\varphi = 90^\circ$  ( $\mathbf{E}_{ip} \parallel \text{NiO}[1-10] \perp \mathbf{M}_{Fe}$ )  $RL_2$  osiąga *maksimum* dla  $\gamma = 0^\circ$ . Zależność  $RL_2(\gamma)$

zmierzona dla kąta  $\varphi = 45^\circ$  ( $\mathbf{E}_{ip} \parallel \text{NiO}[010]$ ) pozostaje niemal stała. W celu sprawdzenia, jaka struktura magnetyczna NiO odpowiada za zmierzone zależności  $RL_2(\gamma)$  wyniki eksperymentu porównano z symulacjami. Wsymulowano zależności  $RL_2(\gamma)$  oraz  $RL_2(\varphi)$  dla wszystkich 12 domen antyferromagnetycznych występujących w litym kryształ NiO (rys. 6.10). Warto zaznaczyć, że w symulacjach uzyskano dobrą zgodność z teorią prezentowaną w pracach [154] i [152]. W związku z tym, że żadna z teoretycznych zależności nie odpowiadała wynikowi eksperymentu założono, że warstwa NiO w układzie Fe/NiO/MgO znajduje się w stanie wielodomenowym.



Rysunek 6.9 Eksperymentalne zależności (a)  $RL_2(\gamma)$  i (b)  $RL_2(\varphi)$  zmierzone dla Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr/MgO(001). Teoretyczne zależności (b)  $RL_2(\gamma)$  i (c)  $RL_2(\varphi)$  obliczone dla równej populacji momentów magnetycznych leżących wzdłuż kierunku NiO[1-10] oraz dwóch domen o dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych. (e) Schematyczne zobrazowanie struktury magnetycznej w NiO i w Fe w układzie Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr/MgO(001).





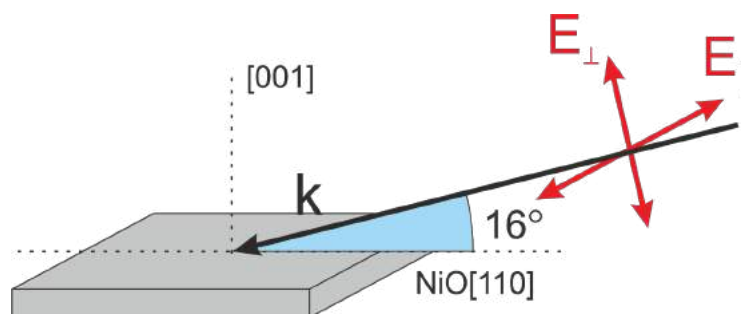
Rysunek 6.10 Teoretyczne zależności  $RL_2(\varphi)$  i  $RL_2(\gamma)$  obliczone dla domen antyferromagnetycznych, występujących w litym NiO. Azymutalne zależności  $RL_2(\varphi)$  obliczono dla  $\gamma = 0^\circ$ . Dla wszystkich zależności  $\varphi = 0^\circ$  odpowiada  $\mathbf{E} \parallel \text{NiO}[110]$ , natomiast  $\varphi = 90^\circ$  odpowiada  $\mathbf{E} \parallel \text{NiO}[1-10]$ .



Kształt eksperymentalnej zależności  $RL_2(\varphi)$  (Fig. 6.9(b)) oraz możliwość ortogonalnego sprzężenia wymiennego na interfejsie AFM/FM wskazują na to, że rzut kierunków momentów magnetycznych w NiO w układzie Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr jest zorientowany wzdłuż kierunku NiO[1-10]. Dodatkowo, kształt eksperymentalnych zależności  $RL_2(\gamma)$  (rys. 6.9(a)) wyklucza możliwość istnienia jedynie płaszczyznowych lub jedynie prostopadłych do płaszczyzny domen antyferromagnetycznych. Powyższe rozważania doprowadziły do wniosku, że w badanej warstwie NiO znajdują się zarówno domeny o dominującej płaszczyznowej składowej momentów magnetycznych, jak i domeny o dużej prostopadłej do płaszczyzny składowej wektora Néela. Eksperymentalne zależności  $RL_2(\gamma)$  i  $RL_2(\varphi)$  udało się odwzorować w symulacjach, w których przyjęto równą populację obu typów domen. Na rysunkach 6.9(c) i (d) przedstawiono wyniki symulacji przeprowadzonych przy założeniu współistnienia płaszczyznowej domeny z momentami magnetycznymi ułożonymi wzdłuż osi NiO[1-10] oraz dwóch domen występujących w litym NiO, które posiadają dużą prostopadłą do płaszczyzny składową momentów magnetycznych i niezerowy rzut na oś NiO[1-10] (domeny [1-12] i [-112]) (patrz rozdział 1.2). Struktura domenowa warstw Fe i NiO wyznaczona na podstawie porównania wyników eksperymentalnych i symulacji została schematycznie pokazana na rysunku 6.9 (e).

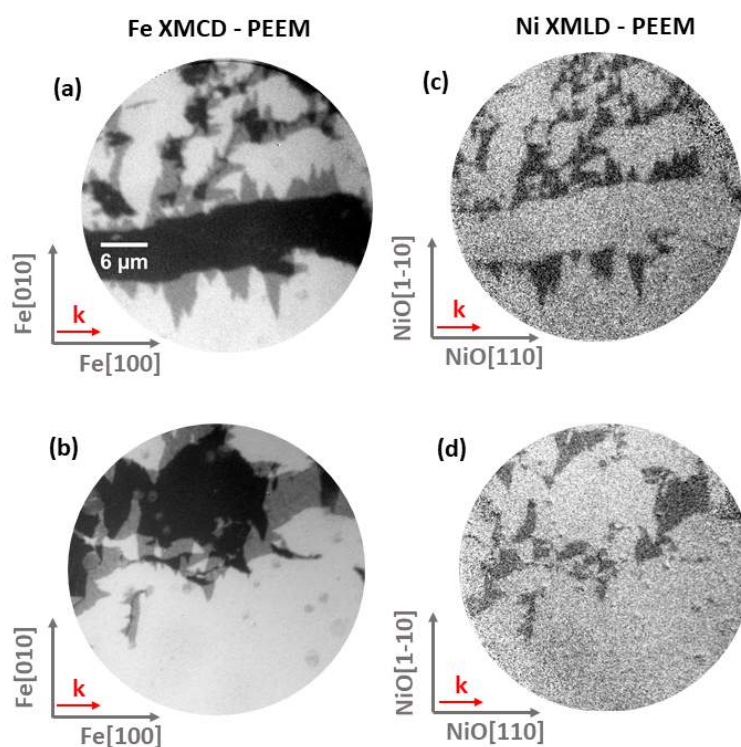
## 6.4. Analiza obrazów XMCD-, XMLD-PEEM

Sprzężenie wymienne na interfejsie FM/AFM zostało bezpośrednio potwierdzone w pomiarach XMCD- i XMLD-PEEM. W mikroskopie PEEM wiązka promieniowania X pada na próbkę pod kątem  $16^\circ$  od płaszczyzny. Dzięki takiej konfiguracji pomiarowej, w pomiarach XMLD-PEEM polaryzacja może być zorientowana równoległe do płaszczyzny próbki ( $E_{\parallel}$ ), dając czułość pomiarową na płaszczyznowe domeny w AFM, albo niemal prostopadłe do płaszczyzny próbki ( $E_{\perp}$ ), dając czułość na prostopadłą do płaszczyzny składową momentów magnetycznych (rys. 6.11).



Rysunek 6.11 Geometria pomiarowa XMLD-PEEM.

Rysunki 6.12(a) i 6.12(b) przedstawiają obrazy XMCD-PEEM zebrane dla Fe/NiO/MgO(1nm)/Cr oraz Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr. Przed przystąpieniem do pomiarów próbka została rozmagnesowana. W czasie rejestracji obrazów wektor falowy wiązki padającej  $\mathbf{k}$  był zorientowany wzdłuż osi łatwej Fe[100]. Na obu obrazach widać trzy kontrasty, które reprezentują strukturę domenową w warstwie Fe. Obszary o kolorze białym i czarnym odpowiadają domenom ferromagnetycznym o magnetyzacji zorientowanej równolegle oraz antyrównolegle do kierunku wektora  $\mathbf{k}$ . Obszar o kolorze szarym koresponduje z domenami ferromagnetycznymi, których momenty magnetyczne są ustawione prostopadle do wektora  $\mathbf{k}$ . Na rysunkach 6.12(c) i 6.12(d) pokazano obrazy XMLD-PEEM zebrane w miejscu próbki, w którym zostały zarejestrowane obrazy XMCD-PEEM. Pomiary XMLD-PEEM zostały wykonane z liniową polaryzacją promieniowania X zorientowaną w płaszczyźnie warstwy ( $\mathbf{E}_{\parallel}$ ). Zarówno dla Fe/NiO/MgO(1nm)/Cr, jak i Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr ferromagnetyczna struktura domenowa jest wyraźnie odwzorowana w strukturze magnetycznej warstwy NiO, co potwierdza, że w obu badanych układach na interfejsie FM/AFM występuje sprzężenie wymienne. Ponieważ antyferromagnetyczne domeny sprzężone do antyrównoległych domen FM mają ten sam kierunek, na zarejestrowanych zdjęciach XMLD-PEEM widać tylko dwa kontrasty.



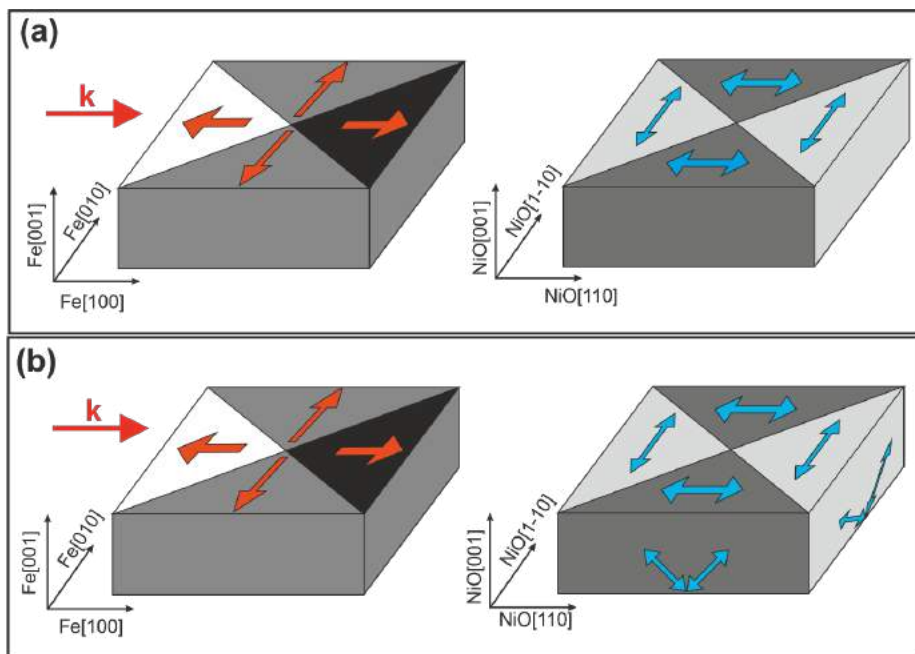
Rysunek 6.12 Obrazy XMCD-PEEM przedstawiające strukturę domenową w warstwie Fe zebrane dla (a) Fe/NiO/MgO(1nm)/Cr/MgO(001) oraz (b) Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr/MgO(001).

*Obrazy XMLD-PEEM przedstawiające strukturę domenową w warstwie NiO zebrane dla (c) Fe/NiO/MgO(1nm)/Cr/MgO(001) oraz (d) Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr/MgO(001).*

Orientację momentów magnetycznych w obrębie uwiecznionych na zdjęciach XMLD-PEEM domen antyferromagnetycznych można określić, biorąc pod uwagę interpretacje wyników XAS. Pomiar XAS przeprowadzone dla Fe/NiO/Cr pokazały, że w wyniku istnienia naprężenia ściskającego oraz sprzężenia z sąsiednią warstwą FM, momenty magnetyczne w NiO są zorientowane w płaszczyźnie, prostopadle do kierunku magnetyzacji Fe. W związku z pseufomorficznym wzrostem nanometrowej warstwy MgO na buforze Cr można spodziewać się tego samego wniosku odnośnie struktury spinowej NiO w układzie Fe/NiO/MgO(1nm)/Cr. Na podstawie analizy obrazów X-PEEM i pomiarów XAS wykonano schemat obrazujący strukturę magnetyczną Fe oraz sprzężonej do niej warstwy NiO (rys. 6.13(a)).

Analiza pomiarów XAS wykonanych dla Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr doprowadziła do wniosku, że w warstwie NiO występują dwa rodzaje domen. Zależności  $RL_2(\gamma)$  i  $RL_2(\varphi)$  zostały odwzorowane w symulacjach, w których założono współistnienie domen AFM o dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych oraz domen leżących w płaszczyźnie warstwy. W ogólności, współistnienie domen o dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych i domen leżących w płaszczyźnie warstwy powinno być widoczne na obrazach XMLD-PEEM zebranych z prostopadłym do płaszczyzny wektorem polaryzacji. Jednak, na obrazach XMLD-PEEM zebranych z polaryzacją  $E_{\perp}$  nie zarejestrowano zauważalnego kontrastu magnetycznego. Co więcej, analiza obrazów XMLD-PEEM zebranych z czułością płaszczyznową ( $E_{\parallel}$ ) wykazała spadek kontrastu z 0.66% dla obrazu zebranego dla Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr (rys. 6.12(d)) do 0.55% dla obrazu zarejestrowanego dla Fe/NiO/MgO(1nm)/Cr (rys. 6.12(c)). Wynik ten, wraz z brakiem kontrastu magnetycznego dla promieniowania o dużej składowej prostopadłej wektora polaryzacji wskazuje na istnienie wertykalnej struktury domenowej w warstwie NiO. W układzie Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr stan magnetyczny badanej warstwy NiO jest wynikiem sprzężenia wymiennego występującego na jej górnym interfejsie (Fe/NiO) oraz naprężenia epitaksjalnego wywołanego poprzez wzrost warstwy na niedopasowanym buforze (NiO/MgO). Różne rodzaje oddziaływań na obu interfejsach mogą powodować, że struktura domenowa nie jest jednorodna w całej głębokości warstwy. W takim przypadku można spodziewać się, że płaszczyznowe domeny będą zlokalizowane bliżej górnego interfejsu - Fe/NiO, natomiast domeny o dominującej prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych będą zlokalizowane bliżej dolnego interfejsu - NiO/MgO (rys. 6.13(b)). Podobna,

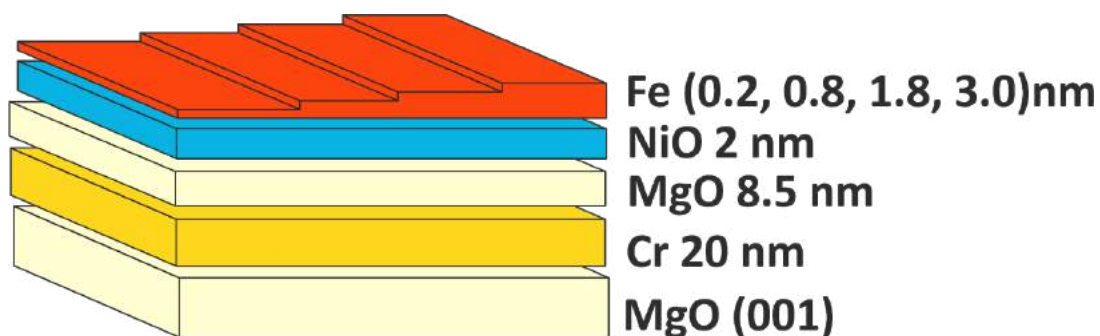
głębokościowo zmienna, struktura domenowa w warstwie NiO o porównywalnej grubości została zaproponowana w układzie CoO/NiO(2.1nm)/MgO(001) [154]. W przypadku takiej struktury domenowej, domeny o dużej prostopadłej do płaszczyzny składowej momentów magnetycznych nie byłyby widoczne na obrazach XMLD-PEEM zebranych z polaryzacją  $E_{\perp}$ , gdyż powierzchnia warstwy jest jednorodnie pokryta domeną płaszczyznową.



Rysunek 6.13 Schematyczne zobrazowanie struktury domenowej w warstwie Fe oraz odpowiadającej jej struktury domenowej w warstwie NiO w (a) Fe/NiO/MgO(1nm)/Cr i (b) Fe/NiO/MgO(20nm)/Cr.

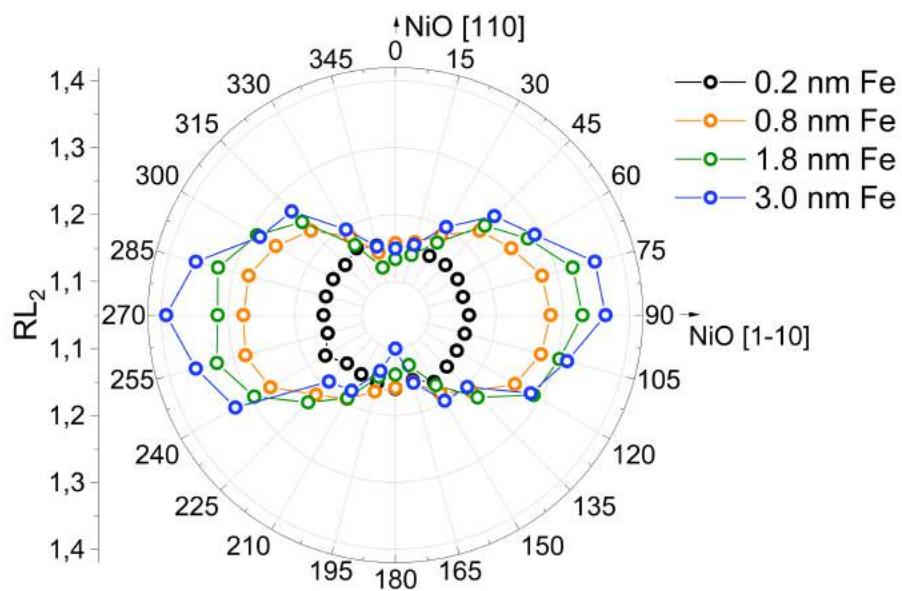
## 6.5. Pomiary XMLD dla Fe( $d_{Fe}$ )/NiO/MgO/Cr/MgO(001)

W celu dokładniejszego zbadania wpływu magnetycznych właściwości Fe na anizotropię magnetyczną warstw NiO przeprowadzono systematyczne pomiary XMLD w układzie Fe( $d_{Fe}$ )/NiO/MgO(8.5nm)/Cr dla różnych grubości warstwy Fe ( $d_{Fe}$ ). Pomiary zostały wykonane dla grubości przekładki MgO,  $d_{MgO} = 8.5$  nm, dla której wyznaczona wartość  $\Delta RL_2$  jest bliska zeru (rys. 6.4), co świadczy o niewielkiej anizotropii magnetycznej stabilizującej płaszczyznowy lub prostopadły do płaszczyzny kierunek momentów magnetycznych w NiO. Schemat próbki został pokazany na rysunku (rys. 6.14).



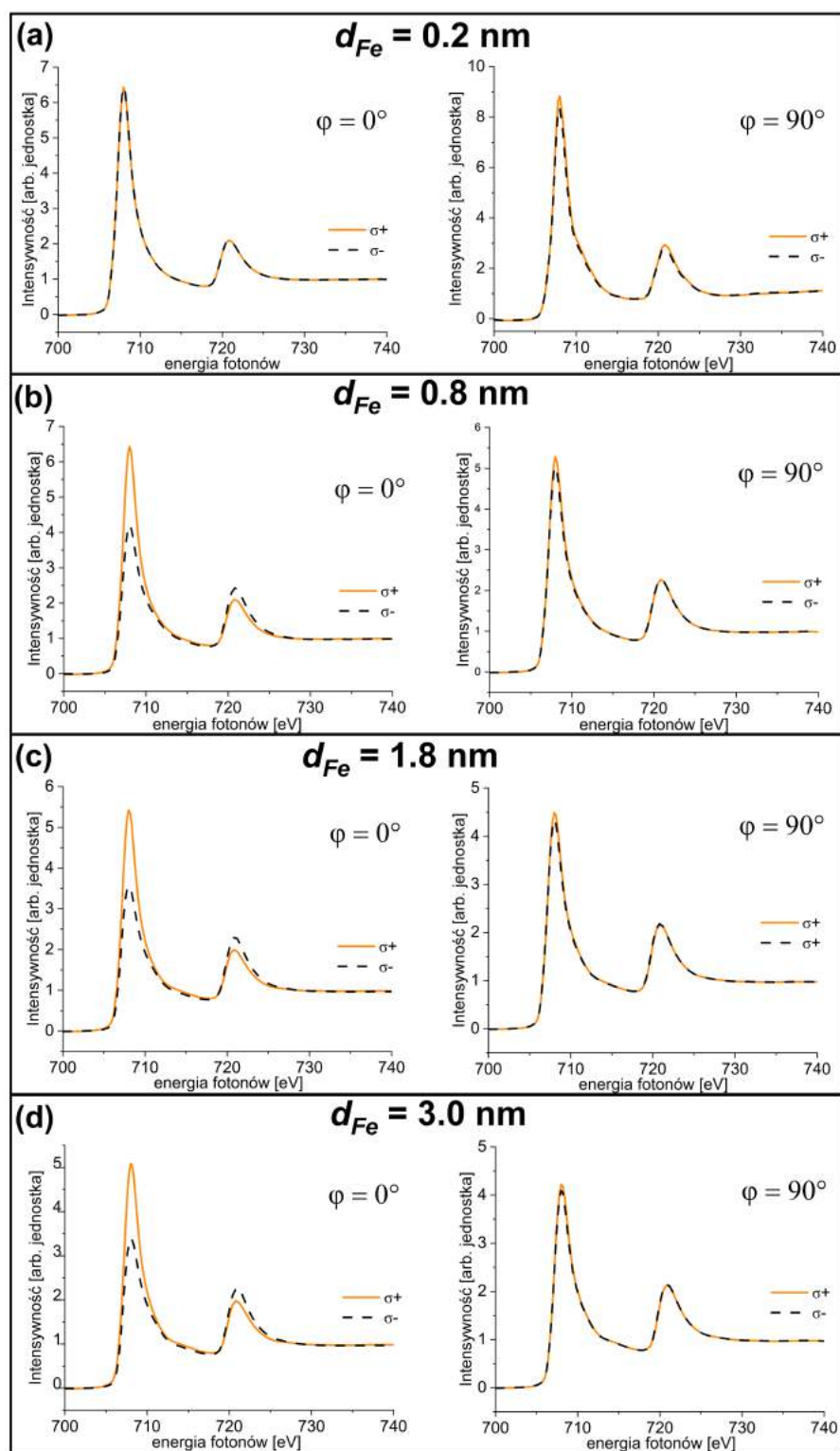
Rysunek 6.14 Schemat próbki wytworzonej w celu badania wpływu właściwości magnetycznych Fe na warstwę NiO.

Przed przystąpieniem do pomiarów XMLD próbka została przemagnesowana wzdłuż kierunku Fe[100]. Dla warstwy NiO przykrytej warstwą Fe o grubości wynoszącej 0.2 nm nie zaobserwowano zmian  $RL_2$  w funkcji kąta azymutalnego  $\varphi$  (rys 6.15, czarna krzywa). Izotropowa azymutalna zależność  $RL_2(\varphi)$  jest zrozumiała, gdy weźmie się pod uwagę wyniki pomiarów XMCD (rys. 6.16(a)). Pomiary XMCD (rys 6.16(a)) pokazały, że warstwa o grubości  $d_{Fe} = 0.2$  nm jest w stanie niemagnetycznym. W związku z powyższym na badanym interfejsie Fe(0.2nm)/NiO nie występują oddziaływania wymienne, które mogłyby przyczynić się do powstania jednoosiowej anizotropii w warstwie AFM. Sytuacja wygląda inaczej dla warstw Fe o grubościach  $d_{Fe} \geq 0.8$  nm, dla których pomiary XMCD potwierdziły orientacje momentów magnetycznych Fe wzdłuż kierunku Fe[100](NiO[110]) (rys. 6.16(b) - (d)). Dla tych grubości Fe pomiary XMLD wykazały indukowaną sprzężeniem typu *spin-flop* jednoosiową anizotropię magnetyczną w NiO (rys. 6.15). Co więcej, obserwowana płaszczyznowa anizotropia staje się coraz bardziej wyraźna wraz ze zwiększaniem grubości wierzchniej warstwy Fe. Stopniowy wzrost wartości stosunku  $RL_2$  obserwowany dla  $\varphi = 90^\circ$  dla coraz grubszych warstwy Fe jest związany z rosnącym udziałem domen o momentach magnetycznych zorientowanych wzdłuż kierunku [1-10]. Wynik ten pokazuje, że nie tylko grubość przekładki MgO, ale także grubość wierzchniej warstwy Fe może prowadzić do repopulacji domen magnetycznych w NiO.



Rysunek 6. 15 Zależność  $RL_2$  od kąta azymutalnego  $\varphi$  zmierzona dla  $Fe(d_{Fe})/NiO/MgO(8.5nm)/Cr/MgO(001)$ . Grubości warstw Fe zostały wskazane na rysunku.





Rysunek 6.14 Widma XAS zmierzone na krawędzi  $L_2$  i  $L_3$  Fe dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych ( $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ) dla  $\varphi = 0^\circ$  ( $\mathbf{k}_{ip} \parallel Fe[100]$ ) oraz  $\varphi = 90^\circ$  ( $\mathbf{k}_{ip} \perp Fe[100]$ ) dla warstw Fe o grubości (a) 0.2 nm, (b) 0.8 nm (c) 1.8 nm (d) 3.0 nm. Wszystkie widma zostały zmierzone dla kąta padania wiązki wzbudzającej  $\gamma = 60^\circ$ .

## 6.6. Podsumowanie

W rozdziale 6 zaprezentowano jak za pomocą naprężeń oraz sprzężenia z sąsiednią warstwą ferromagnetyka można kontrolować właściwości magnetyczne antyferromagnetycznego NiO. Wyniki pomiarów XMLD pokazały, że w układzie (Fe)/NiO/MgO( $d_{MgO}$ )/Cr/MgO(001) anizotropia magnetyczna w warstwie NiO naniesionej na klinową warstwę MgO może być kontrolowana za pomocą naprężeń epitaksjalnych. W dalszej części badań pokazano jak sprzężenie wymienne na interfejsie FM/AFM wpływa na magnetyczne właściwości NiO. Połączenie wpływu naprężenia i oddziaływania wymiennego FM/AFM dało możliwość wykreowania wielodomenowego stanu magnetycznego w cienkiej warstwie NiO. Dodatkowo pokazano, że nie tylko zmiany grubości przekładki MgO, ale także zmiany grubości wierzchniej warstwy Fe w Fe( $d_{Fe}$ )/NiO/MgO/Cr mogą prowadzić do repopulacji antyferromagnetycznych domen w NiO.

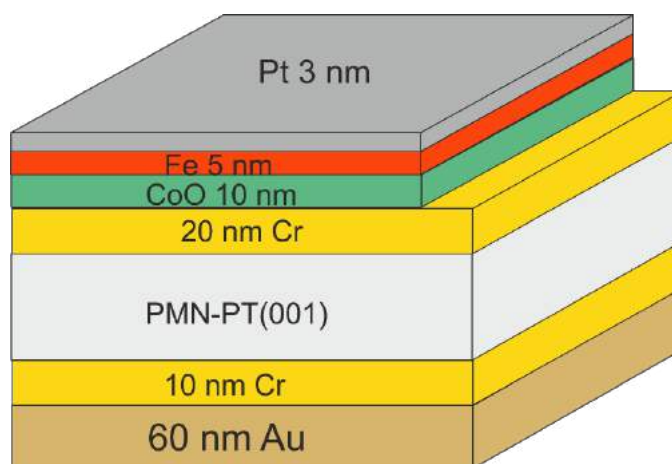


# **7. Piezoelektryczna kontrola magnetycznych właściwości układu Fe/CoO/PMN-PT**

W poprzednich dwóch rozdziałach do modulacji właściwości magnetycznych AFM wykorzystano naprężenia epitaksjalne oraz sprzężenie z wierzchnią warstwą FM. W bieżącym rozdziale zaprezentowano możliwość pizoelektrycznej kontroli stanu magnetycznego dwuwarstw Fe/CoO. W pierwszej części rozdziału opisano sposób preparatyki układu. W dalszej części rozdziału omówiono wpływ pola elektrycznego na magnetyczne i strukturalne właściwości układu.

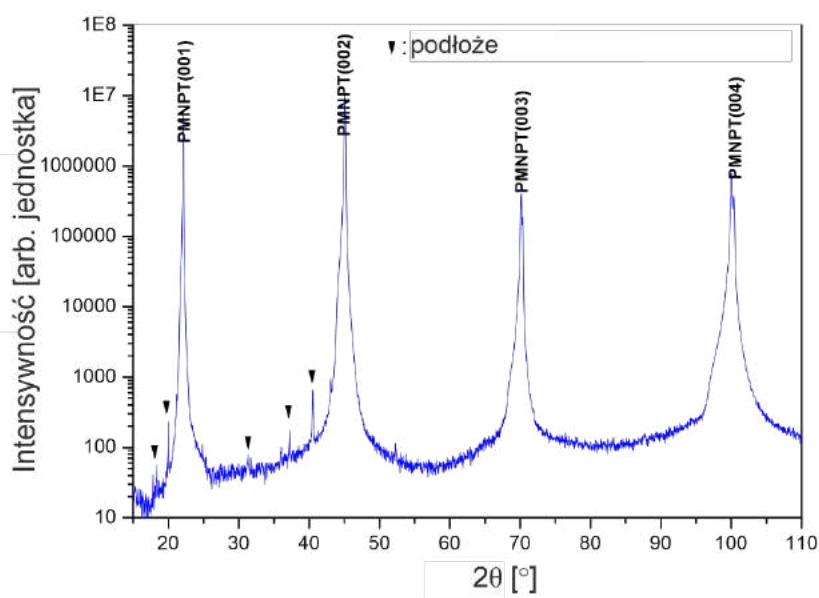
## **7.1 Preparatyka układu oraz charakterystyka właściwości strukturalnych**

Piezoelektryczne podłoża PMN-28%PT(001) o wymiarach 5 mm x 10 mm x 0.5 mm, które zastosowano do badań opisanych w niniejszej pracy zostały zakupione w firmie Atom Optics Co, LTD (Shanghai, China). Wszystkie warstwy zostały naniesione metodą MBE w warunkach UHV. Przed nanoszeniem warstw dwustronnie polerowane podłoża PMN-PT zostało wygrzane w temperaturze 250 °C przez 40 min. Następnie, na jedną ze stron podłoża w temperaturze 200 °C naparowano warstwę Cr o grubości 20 nm. Warstwa ta pełniła rolę górnej elektrody. W kolejnym kroku warstwa Cr została częściowo przykryta warstwą CoO o grubości 10 nm. Warstwa CoO była nanoszona poprzez reaktywną depozycję metalicznego Co w atmosferze O<sub>2</sub>, pod ciśnieniem 1 x 10<sup>-6</sup> mbar w temperaturze 200 °C. Niepokryta warstwą CoO część próbki umożliwiła dostęp do dolnej elektrody Cr. Na część próbki z CoO naniesiono warstwę Fe o grubości 5 nm, a następnie próbkę pokryto Pt o grubości 3 nm. Na drugą stronę podłoża naniesiono dolną elektrodę, na którą składały się dwie warstwy: 10 nm Cr oraz 60 nm Au. Schemat układu został pokazany na rysunku 7.1. W czasie parowania wszystkich warstw krawędzie podłoża zostały zasłonięte, tak aby wyeliminować możliwość zwarcia pomiędzy górną a dolną elektrodą.



Rysunek 7.1 Schemat badanego układu.

W celu sprawdzenia właściwości strukturalnych opisanego powyżej układu przeprowadzono badania XRD. Na dyfraktogramie pokazanym na rysunku 7.2 zaznaczono refleksy charakterystyczne dla podłoża PMN-PT o orientacji (001). Brak refleksów pochodzących od innych warstw naniesionych na podłoże wskazuje na ich polikrystaliczny charakter.

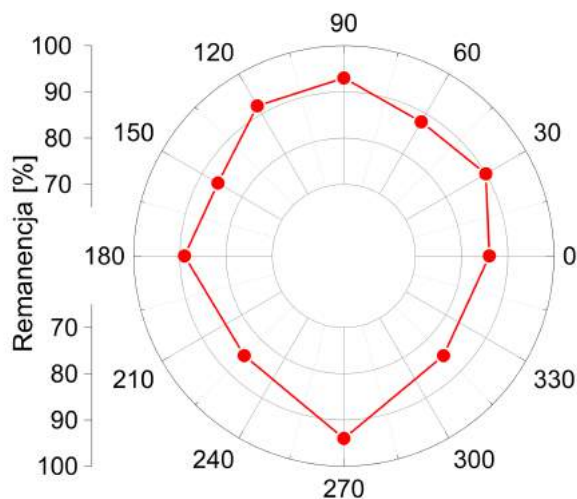


Rysunek 7.2 Dyfraktogram rentgenowski wykonany dla opisanego układu.

## 7.2 Analiza właściwości magnetycznych układu - pomiary MOKE

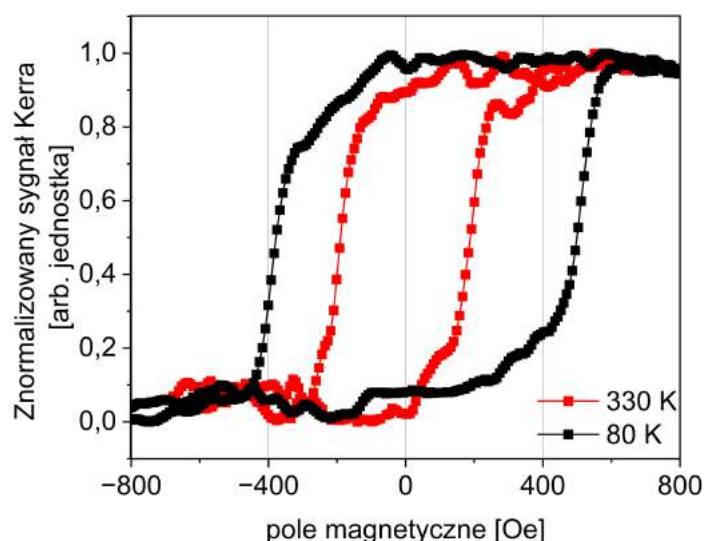
Charakterystykę właściwości magnetycznych układu Fe/CoO/PMN-PT(001) rozpoczęto od zmierzenia pętli histerezy LMOKE dla różnych kierunków zewnętrznego pola magnetycznego. Na rysunku 7.3 została przedstawiona wartość remanencji znormalizowana do wielkości

sygnału nasycenia w funkcji kąta  $\varphi$ , który został zdefiniowany jako kąt pomiędzy kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego a kierunkiem PMN-PT[100]. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej. Zmierzona zależność wskazuje na słabą jednoosiową anizotropię magnetyczną warstwy Fe z osią łatwą zorientowaną wzdłuż kierunku PMN-PT[010].



Rysunek 7.3 Wartość remanencji, znormalizowana do wielkości sygnału nasycenia w funkcji kąta  $\varphi$  zdefiniowanego jako kąt pomiędzy kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego, a kierunkiem PMN-PT[100].

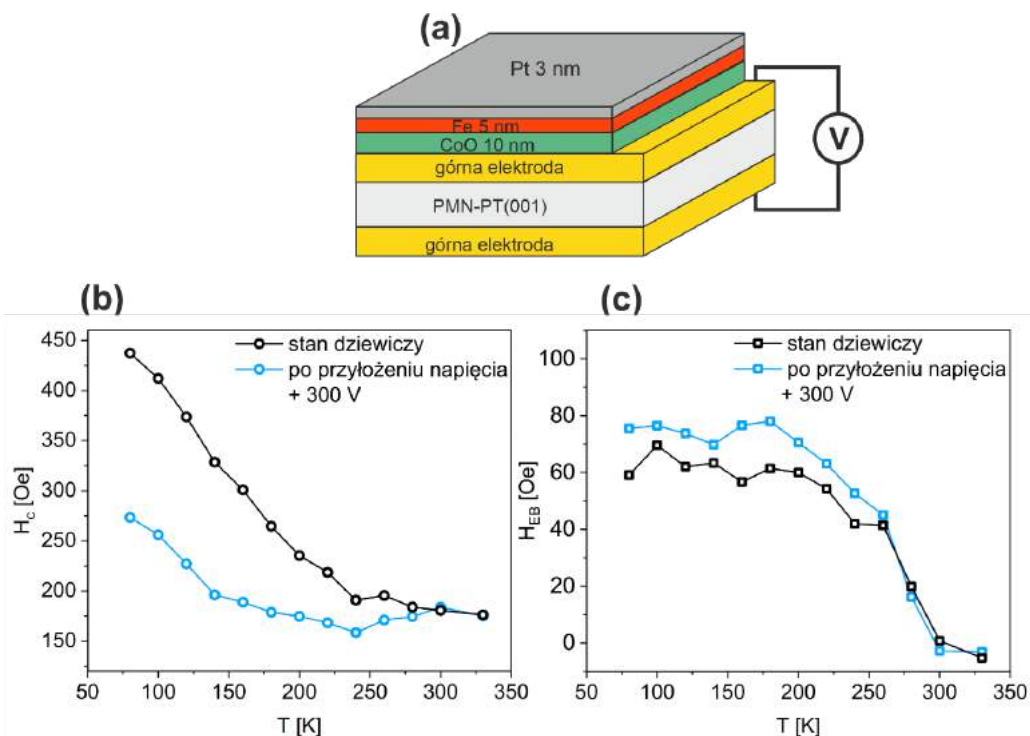
W kolejnym kroku badań próbkę zagrzano do temperatury 330 K, czyli powyżej temperatury Néela litego CoO, a następnie schłodzono do temperatury 80 K. Pętle histerezy magnetycznej pokazane na rysunku 7.4 zostały zmierzone dla kąta  $\varphi = 0^\circ$  w 330 K (pętla czarna) oraz w 80 K (pętla czerwona). Pętla czerwona ma ponad dwukrotnie większe pole koercji w porównaniu do pętli czarnej oraz jest przesunięta względem zerowego pola magnetycznego. Obie te cechy są charakterystyczne dla zjawiska *exchange bias*, którego obecność w badanym układzie prowadzi do dwóch wniosków. Po pierwsze wytworzona warstwa CoO w niskiej temperaturze jest uporządkowana antyferromagnetycznie, a po drugie momenty magnetyczne w AFM i FM są ze sobą sprzężone.



Rysunek 7.4. Pętle histerezy magnetycznej LMOKE zmierzone dla układu Fe/CoO/PMN-PT(001) w temperaturze 330 K (czerwona pętla) i 80 K (czarna pętla).

W celu sprawdzenia, czy piezoelektryczna odpowiedź podłoża na przyłożone do niego napięcie ma wpływ na magnetyczne właściwości badanego układu, pętle histerezy LMOKE zostały zmierzone w funkcji temperatury  $T$  zarówno przed, jak i po pierwszym przyłożeniu napięcia do podłoża. Przyłożone pomiędzy dolną i górną elektrodą próbki napięcie  $U = +300$  V odpowiada polu elektrycznemu  $E = +6$  kV/cm  $\parallel$  PMN-PT[001](rys. 7.5(a)). Ze zmierzonych pętli histerezy wyznaczono zależności  $H_c(T)$  oraz  $H_{EB}(T)$ , które pokazano odpowiednio na rysunkach 7.5(b) i 7.5(c). Czarne krzywe na obu rysunkach odpowiadają zależnościom wyznaczonym dla dziewiczego stanu próbki (przed przyłożeniem napięcia), natomiast krzywe niebieskie reprezentują zależności wyznaczone z pomiarów wykonanych w zerowym polu elektrycznym, po uprzednim przyłożeniu do próbki napięcia  $U = +300$  V. Po przyłożeniu napięcia do podłoża zaobserwowano niewielki wzrost wartości pola  $H_{EB}$ . Z kolei wartości pól  $H_c$  w niskich temperaturach znacząco zmalały w porównaniu do dziewiczego stanu próbki. Przykładowo, dla pętli zmierzonych w 80 K różnica w wartości pola  $H_c$  przed i po przyłożeniu napięcia do układu wyniosła 164 Oe. Różnica pomiędzy wartościami pól  $H_c$  wyznaczonymi przed i po przyłożeniu napięcia zanika dla pętli zmierzonych w  $T = 300$  K. Temperatura ta pokrywa się z temperaturą, dla której zaobserwowano zanik efektu *exchange bias*, czyli tzw. temperatury blokowania  $T_B$ . W przypadku cienkich warstw  $T_B$  może być niższa niż  $T_N$ , natomiast w przypadku materiałów litych oraz grubych warstw AFM  $T_B$  jest zwykle bardzo bliska lub równa  $T_N$  [61]. Grubość warstwy AFM w badanym układzie wynosi 10 nm i zgodnie z literaturą dla takiej grubości CoO  $T_B$  powinna być zbliżona do  $T_N$  [155]. Ponieważ różnice w wartościach pól  $H_c$  zaobserwowane po przyłożeniu napięcia do podłoża zanikają

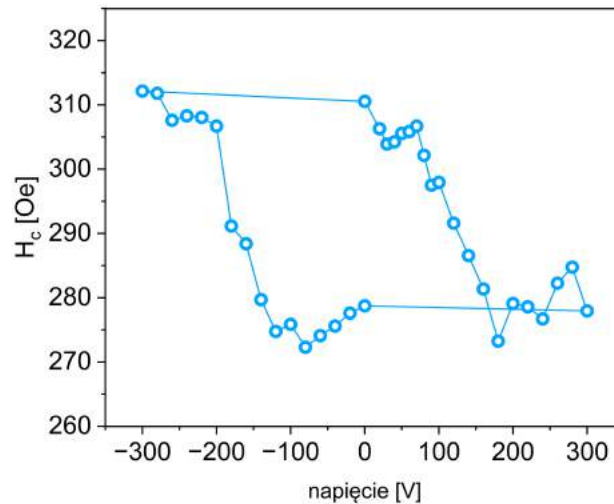
w temperaturze bliskiej  $T_N$ , mogą one być związane ze zmianą właściwości magnetycznych CoO. Zmiana struktury magnetycznej CoO wpływa na anizotropię magnetyczną sprzężonej z nią warstwy Fe, powodując spadek wartości pól koercji  $H_c$  dwuwarstwy Fe/CoO. Dla  $T \geq 300$  K CoO traci uporządkowanie antyferromagnetyczne, więc nie oddziałuje silnie na sąsiednią warstwę FM, w konsekwencji nie obserwuje się napięciowo-indukowanych zmian w wartościach pól  $H_c$ .



Rysunek 7.5 (a) Schemat układu użytego do badania wpływu naprężeń piezoelektrycznych na magnetyczne właściwości Fe/CoO. Przyłożenie napięcia pomiędzy dolną i górną elektrodę powoduje powstanie pola elektrycznego wzdłuż kierunku PMN-PT[001]. Rysunki (b) i (c) pokazują kolejno zależności  $H_c(T)$  oraz  $H_{EB}(T)$  wyznaczone z pętli histerezy LMOKE zmierzonych dla stanu dziewiczego próbki (czarne krzywe) oraz po przyłożeniu napięcia  $U = +300$  V (niebieskie krzywe).

W kolejnym etapie eksperymentu pętle histerezy magnetycznej LMOKE zostały zmierzone w funkcji napięcia przykładanego do podłoża w temperaturze 80 K. W przypadku tych pomiarów, nie zaobserwowano zależności pomiędzy wartościami pola  $H_{EB}$  a przykładanym napięciem. Jednakże pomiary wykazały wyraźne zmiany w wartościach pola  $H_c$  w zależności od przyłożonego napięcia (rys. 7.6). Zaobserwowano wzrost (spadek) pola  $H_c$  wywołany odpowiednio wysokim ujemnym (dodatnim) napięciem. Dodatkowo, obserwowana zależność  $H_c(U)$  wykazuje histerezę. Dwa różne stany koercji Fe: wysoki  $H_c(+300$  V) = 278 V

Oe i niski  $H_c(-300\text{ V}) = 312\text{ V}$  pozostały niemalże niezmiennie po powrocie do zerowego napięcia.

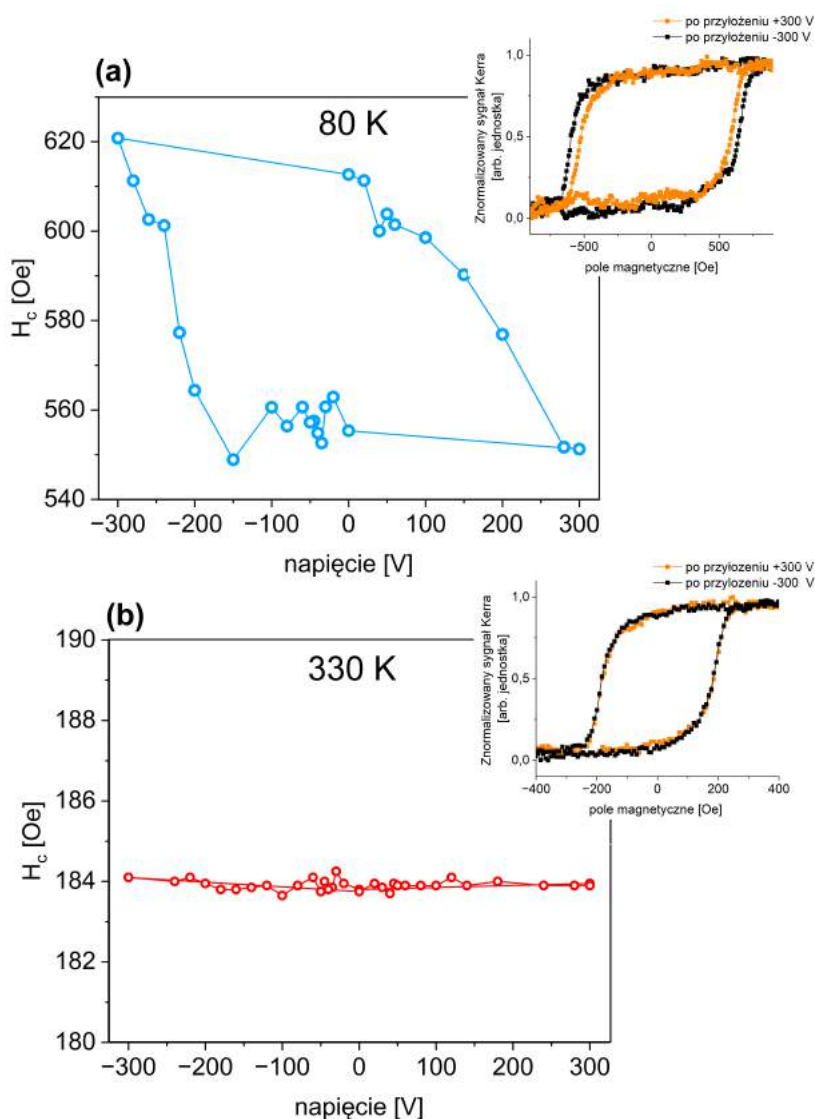


Rysunek 7.6 Zależność pola koercji  $H_c$  od przyłożonego do podłoża napięcia, wyznaczona z pętli histerezy magnetycznej zmierzonych w temperaturze 80 K.

Obserwowana na rys 7.6 różnica 34 Oe występująca pomiędzy wartościami  $H_c(+300\text{ V})$  i  $H_c(-300\text{ V})$  jest znacznie mniejsza od różnicy 164 Oe, jaką zaobserwowano pomiędzy pętlami zmierzonymi w tej samej temperaturze „przed” i „po” pierwszorazowym przyłożeniu pola elektrycznego do podłoża. Przed pierwszym przyłożeniem pola elektrycznego do podłoża, ferroelektryczne domeny są zwykle w stanie nieuporządkowanym. Pierwsze przyłożenie napięcia do podłoża PMN-PT prowadzi do nieodwracalnej zmiany populacji domen ferroelektrycznych [156], [116]. W konsekwencji wszelkie zmiany wywołane pierwszorazowym przyłożeniem napięcia do układu są często jednorazowe, co wyjaśnia brak powtarzalności zmian wywołanych pierwszym przyłożeniem napięcia do próbki.

Podczas kolejnych pomiarów w polu elektrycznym próbka uległa zniszczeniu i dalsze badania układu wymagały przygotowania nowej analogicznej próbki. W pierwszym kroku sprawdzono, czy uzyskana zależność  $H_c(U)$  powtórzy się również dla nowej próbki. Aby wyeliminować wszelkie niepowtarzalne zmiany w ferroelektrycznej strukturze domenowej zaobserwowane dla pierwszej próbki, do podłoża kilkakrotnie przyłożono napięcie +300 V naprzemiennie z -300 V. Następnie próbkę schłodzono do 80 K i zmierzono pętle histerezy magnetycznej w funkcji napięcia. Na rysunku 7.7(a) widać, że pomimo iż uzyskane wartości pól  $H_c$  różnią się pomiędzy pierwszą i drugą próbką, kształt krzywej  $H_c(U)$  jest podobny. Podobnie jak w przypadku próbki pierwszej, w zerowym napięciu uzyskano dwa różne stany pola  $H_c$ , zależne od tego, czy uprzednio przyłożono do podłoża +300 V czy -300 V.

Po zagrzaniu próbki do  $T = 330$  K, czyli powyżej  $T_B$  badanej warstwy CoO oraz  $T_N$  litego CoO, nie zaobserwowano zmian wartości pola  $H_c$  w funkcji przyłożonego napięcia (rys 7.7(b)).



Rysunek 7.7 Zależność pola koercji  $H_c$  od przyłożonego do podłoża napięcia w (a)  $T = 80$  K i (b)  $T = 330$  K.

### 7.3. Wpływ pola elektrycznego na parametry sieciowe podłoża

Aby sprawdzić, czy pojawiające się zmiany w wartościach pól  $H_c$  są związane z piezoelektryczną odpowiedzią podłoża, próbkę poddano badaniom XRD. Dane literaturowe podają, że w przypadku podłoża PMN-PT o orientacji (001) krzywa zależności odkształceń od pola elektrycznego może być krzywą typu *butterfly* [109][110]. W takim przypadku odkształcenia wywołane polem elektrycznym zanikają po powrocie do zerowego pola elektrycznego. Jednakże istnieją prace eksperymentalne demonstrujące histerezową zależność

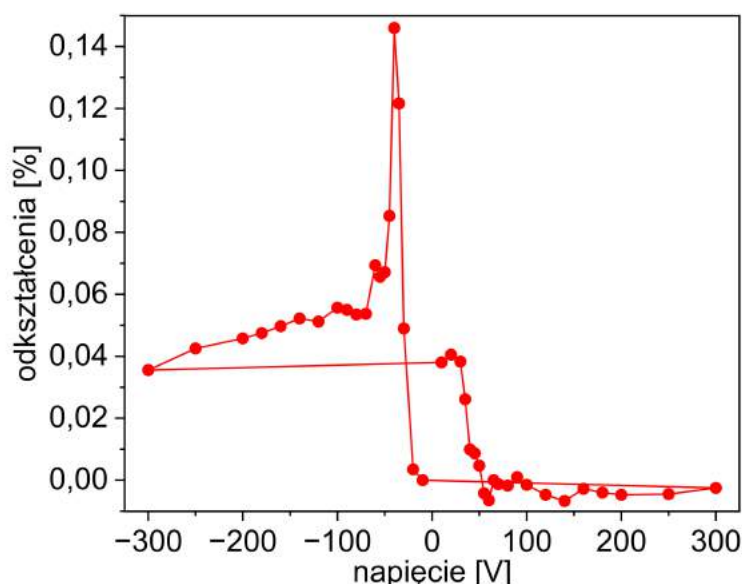
odkształceń od pola elektrycznego [111], [108]. Taka zależność daje możliwość uzyskania dwóch odmiennych stanów naprężeniowych w zerowym polu elektrycznym, w zależności od znaku i wartości napięcia, które jako ostatecznie zostało przyłożone do podłoża. Aby potwierdzić, że w badanym układzie mamy do czynienia z histerezową zależnością naprężenia od napięcia, zmierzono dyfraktogramy rentgenowskie po przyłożeniu do podłoża napięcia o różnych wartościach. Zgodnie z prawem Bragga pozycja pików na dyfraktogramie jest związana z odległością międzypłaszczyznową, w związku z czym taki pomiar pozwala na zbadanie odkształceń, które pozostają w podłożu po zaniku danego napięcia ( $U$ ). Ze zmierzonych dyfraktogramów wyznaczono pozycje kątowne pików (002) PMN-PT w funkcji przykładanego do podłoża napięcia. Znając pozycje kątowne pików i korzystając z prawa Bragga (patrz rozdział 3) wyliczano odległości międzypłaszczyznowe ( $d$ ) w podłożu PMN-PT. Odkształcenia względne ( $\varepsilon$ ) liczone zgodnie ze wzorem:

$$\varepsilon = \frac{d(U) - d(+300\text{ V})}{d(+300\text{ V})} * 100\% \quad (13)$$

Na rysunku 7.8 dla zakresu  $0\text{ V} \rightarrow -300\text{ V}$  widać duży pik odkształceń rozciągających (ściskających w płaszczyźnie), które wystąpiły po przyłożeniu do próbki  $-40\text{ V}$ . Po przekroczeniu tego napięcia odkształcenia rozciągające nieco maleją. Po osiągnięciu maksymalnego ujemnego przykładanego napięcia ( $-300\text{ V}$ ), do podłoża zaczęto przykładać napięcia dodatnie. Pomiar wykonany w zakresie  $0\text{ V} \rightarrow +300\text{ V}$  pokazuje, że po przekroczeniu  $+30\text{ V}$ , stała sieci zaczęła się skracać i wracać do stanu początkowego. Pomimo asymetrii zmierzonej zależności widać, że wykazuje ona wyraźną histerezę.

Porównując rysunek 7.8 z rys 7.7(a) uwagę przykuwa fakt, że wyznaczone w  $T = 80\text{ K}$  zmiany w polu  $H_c$  występują dla dużo większych wartości napięcia, niż obserwowane w temperaturze pokojowej odkształcenia podłoża. Obserwowana rozbieżność może wynikać z faktu, że efekt piezoelektryczny podłoża PMN-PT maleje wraz ze spadkiem temperatury [157]. Zjawisko to jest najprawdopodobniej związane z częściowym „zamrażaniem” domen ferroelektrycznych w niskich temperaturach, na skutek czego większe pole elektryczne jest niezbędne do wywołania ich reorientacji [113]. Jako, że polaryzacja ferroelektryków jest bezpośrednio związana z ich właściwościami piezoelektrycznymi, efekt ten przekłada się na przebieg zależności odkształceń od napięcia. W konsekwencji, dużo większe pola elektryczne są niezbędne do wywołania zmian w stałych sieciowych podłoża w niskich temperaturach. Efekt ten tłumaczy obserwowany wzrost wartości napięcia niezbędnego do wywołania zmiany pola  $H_c$  w niskiej temperaturze.





Rysunek 7.8 Zależność odkształcenia względnego wzdłuż kierunku PMN-PT[001] w funkcji napięcia przyłożonego do podłoża.

Podsumowując, biorąc pod uwagę analizę wyników XRD oraz MOKE można stwierdzić, że zmiany w wartościach pola  $H_c$  obserwowane dla interfejsu Fe/CoO są związane z naprężeniami, które pojawiają się w układzie na skutek piezoelektrycznej odpowiedzi podłoża na przyłożone do niego napięcie. W badanym układzie wyróżnić można dwa stany pola  $H_c$ , z których stan niski został wywołany naprężeniem rozciągającym w płaszczyźnie, a wysoki naprężeniem ściskającym w płaszczyźnie. W związku z tym, że piezoelektrycznie indukowane zmiany w wartościach  $H_c$  pojawiają się dopiero poniżej  $T_B$  badanej warstwy CoO, można stwierdzić, że naprężenia mają bezpośredni wpływ na stan magnetyczny antyferromagnetycznego CoO. Możliwość kontroli anizotropii magnetycznej CoO poprzez naprężenia została wcześniej pokazana dla epitaksjalnych warstw CoO naniesionych na niedopasowane sieciowo podłoża [16], [33], a także dla epitaksjalnych [19] i polikrystalicznych warstw naniesionych na podłoża elastyczne [20]. Piezoelektrycznie indukowane zmiany w stanie magnetycznym CoO, na skutek sprzężenia AFM/FM wpływają na właściwości magnetyczne Fe i powodują zmiany pola  $H_c$  w badanym układzie.

## 7.4. Podsumowanie

W powyższym rozdziale zaprezentowano możliwości elektrycznej kontroli stanu magnetycznego dwuwarstw Fe/CoO naniesionych na piezoelektryczne podłożo PMN-PT(001). Badania MOKE i badania XRD pozwoliły na określenie, że piezoelektryczne naprężenia pojawiające się w podłożu pod wpływem pola elektrycznego pozwalają na wywołanie dwóch różnych i stabilnych stanów magnetycznych w badanym układzie.

# Wnioski

Najważniejsze wnioski z pomiarów przeprowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej można podsumować w następujących punktach:

- 1) W układzie  $\text{Fe/NiO/Cr}(d_{\text{Cr}})/\text{MgO}(001)$  zachodzi zjawisko ciągłej reorientacji spinowej w warstwie NiO wraz ze zmianą grubości bufora Cr. Naprężenie ściskające wywierane w warstwie NiO przez bufor Cr stabilizuje płaszczyznową orientację momentów magnetycznych w NiO, natomiast naprężenie rozciągające wywierane przez podłoże MgO stabilizuje kierunek momentów magnetycznych o dominującej składowej prostopadłej do płaszczyzny.
- 2) Wyniki badań XMLD w funkcji kąta azymutalnego oraz wyniki pomiarów MOKE wykazały, że ortogonalne sprzężenie typu *spin-flop* zaobserwowane dla układu  $\text{Fe/NiO}(d_{\text{NiO}})/\text{Cr/MgO}(001)$  zanika wraz ze wzrostem grubości warstwy AFM.
- 3) Dla układu  $(\text{Fe})/\text{NiO/MgO}(d_{\text{MgO}})/\text{Cr/MgO}(001)$  analiza badań XMLD wykazała, że zmiana naprężenia ze ściskającego na rozciągające wraz ze wzrostem grubości bufora MgO prowadzi do odwrotnej niż w układzie  $\text{Fe/NiO/Cr}(d_{\text{Cr}})/\text{MgO}(001)$  reorientacji momentów magnetycznych w NiO.
- 4) Analiza pomiarów XMLD oraz X-PEEM doprowadziła do wniosku, że w układzie  $\text{Fe/NiO/MgO}(20\text{nm})/\text{Cr/MgO}(001)$  sprzężenie wymienne FM/AFM na górnym interfejsie NiO, wraz z naprężeniem w warstwie AFM wywołanym poprzez wzrost warstwy na buforze MgO prowadzą do powstania wielodomenowego stanu magnetycznego w warstwie NiO.
- 5) Zmienna grubość wierzchniej warstwy Fe w układzie  $\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{NiO/MgO/Cr/MgO}(001)$  może prowadzić do repopulacji antyferromagnetycznych domen w NiO.
- 6) Naprężenia piezoelektryczne mogą być wykorzystane do kontroli właściwości magnetycznych układu  $\text{Fe/CoO/PMN-PT}(001)$ . Analiza badań MOKE i XRD pokazała, że obserwowane w funkcji napięcia przykładanego do podłoża zmiany w wartościach pól koercji są związane ze zmianą magnetycznych właściwości CoO.

# Bibliografia

1. Hirohata, A. *et al.* Review on spintronics: Principles and device applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **509**, 166711 (2020).
2. Jungfleisch, M. B., Zhang, W. & Hoffmann, A. Perspectives of antiferromagnetic spintronics. *Phys. Lett. A* **382**, 865–871 (2018).
3. Baltz, V. *et al.* Antiferromagnetic spintronics. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015005 (2018).
4. Song, C. *et al.* How to manipulate magnetic states of antiferromagnets. *Nanotechnology* **29**, 112001 (2018).
5. Machado, F. L. A. *et al.* Spin-flop transition in the easy-plane antiferromagnet nickel oxide. *Phys. Rev. B* **95**, 104418 (2017).
6. Sapozhnik, A. A. *et al.* Manipulation of antiferromagnetic domain distribution in Mn<sub>2</sub>Au by ultrahigh magnetic fields and by strain. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **11**, 1600438 (2017).
7. Scholl, A., Liberati, M., Arenholz, E., Ohldag, H. & Stöhr, J. Creation of an antiferromagnetic exchange spring. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247201 (2004).
8. Li, J. *et al.* Chirality Switching and Winding or Unwinding of the Antiferromagnetic NiO Domain Walls in Fe/NiO/Fe/CoO/Ag(001). **113**, 147207 (2014).
9. Kimel, A. V., Kirilyuk, A., Tsvetkov, A., Pisarev, R. V. & Rasing, T. Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO<sub>3</sub>. *Lett. to Nat.* **429**, 850–853 (2004).
10. Duong, N. P., Satoh, T. & Fiebig, M. Ultrafast manipulation of antiferromagnetism of NiO. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117402 (2004).
11. Thiele, J. U., Buess, M. & Back, C. H. Spin dynamics of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in FeRh on a sub-picosecond time scale. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2857–2859 (2004).
12. Olejník, K. *et al.* Antiferromagnetic CuMnAs multi-level memory cell with microelectronic compatibility. *Nat. Commun.* **8**, 14434 (2017).
13. Bodnar, S. Y. *et al.* Writing and reading antiferromagnetic Mn<sub>2</sub>Au by Néel spin-orbit torques and large anisotropic magnetoresistance. *Nat. Commun.* **9**, 348 (2018).
14. Moriyama, T., Oda, K., Ohkochi, T., Kimata, M. & Ono, T. Spin torque control of antiferromagnetic moments in NiO. *Sci. Rep.* **8**, 14167 (2018).
15. Kim, W. *et al.* Effect of NiO spin orientation on the magnetic anisotropy of the Fe film in epitaxially grown Fe/NiO/Ag(001) and Fe/NiO/MgO(001). *Phys. Rev. B* **81**, 174416 (2010).
16. Zhu, J. *et al.* Strain-modulated antiferromagnetic spin orientation and exchange coupling in Fe/CoO(001). *J. Appl. Phys.* **115**, 193903 (2014).
17. Liu, M. *et al.* Deterministic magnetic moment rotation in antiferromagnetic material by

- piezoelectric strain modulation. *NPG Asia Mater.* **14**, 68 (2022).
18. Chen, X. *et al.* Electric field control of Néel spin–orbit torque in an antiferromagnet. *Nat. Mater.* **18**, 931–935 (2019).
  19. Ha, T. D. *et al.* Mechanically tunable exchange coupling of Co/CoO bilayers on flexible muscovite substrates. *Nanoscale* **12**, 3284–3291 (2020).
  20. Sun, Y. *et al.* Large and Robust Exchange Bias in Co/CoO film: Implication for Flexible Spintronics. *Adv. Phys. Res.* **2**, 2200066 (2023).
  21. Liu, Z. *et al.* Antiferromagnetic Piezospintronics. *Adv. Electron. Mater.* **5**, 1900176 (2019).
  22. Koziol-Rachwał, A. *et al.* Control of spin orientation in antiferromagnetic NiO by epitaxial strain and spin-flop coupling. *APL Mater.* **8**, 061107 (2020).
  23. Janus, W. *et al.* Tunable magnetic anisotropy of antiferromagnetic NiO in ( Fe )/ NiO / MgO / Cr / MgO ( 001 ) epitaxial multilayers. *Sci. Rep.* **13**, 4824 (2023).
  24. Coey, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials.* (Cambridge University Press, 2010).
  25. Kohn, A. *et al.* The antiferromagnetic structures of IrMn<sub>3</sub> and their influence on exchange-bias. *Sci. Rep.* **3**, 2412 (2013).
  26. Anderson, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange. *Phys. Rev.* **79**, 350–355 (1950).
  27. Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter.* (Oxford University Press, 2001).
  28. Manna, P. K. & Yusuf, S. M. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity. *Phys. Rep.* **535**, 61–99 (2014).
  29. Koziol-Rachwał, A. *et al.* Beating the limitation of the Néel temperature of FeO with antiferromagnetic proximity in FeO/CoO. *Appl. Phys. Lett.* **120**, 072404 (2022).
  30. O’Grady, K. *et al.* Anisotropy in antiferromagnets. *J. Appl. Phys.* **128**, 040901 (2020).
  31. Schrön, A., Rödl, C. & Bechstedt, F. Crystalline and magnetic anisotropy of the 3d-transition metal monoxides MnO, FeO, CoO, and NiO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 115134 (2012).
  32. Finazzi, M. & Altieri, S. Magnetic dipolar anisotropy in strained antiferromagnetic films. *Phys. Rev. B* **68**, 054420 (2003).
  33. Csiszar, S. I. *et al.* Controlling orbital moment and spin orientation in CoO layers by strain. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 187205 (2005).
  34. Keffer, F. & O’Sullivan, W. Problem of spin arrangements in MnO and similar antiferromagnets. *Phys. Rev.* **108**, 637–644 (1957).
  35. Xu, J. *et al.* Optical imaging of antiferromagnetic domains in ultrathin CoO(001) films. *New J. Phys.* **22**, 083033 (2020).
  36. Baldasseroni, C. *et al.* Temperature-driven growth of antiferromagnetic domains in thin-film FeRh. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 256001 (2015).
  37. Ohldag, H., Van Der Laan, G. & Arenholz, E. Correlation of crystallographic and magnetic domains at Co/NiO(001) interfaces. *Phys. Rev. B* **79**, 052403 (2009).
  38. Gomonay, H. & Loktev, V. M. Magnetostriction and magnetoelastic domains in

- antiferromagnets. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 3959 (2002).
39. Meer, H. *et al.* Strain-induced shape anisotropy in antiferromagnetic structures. *Phys. Rev. B* **106**, 094430 (2022).
  40. Roth, W. L. Neutron and optical studies of domains in NiO. *J. Appl. Phys.* **31**, 2000 (1960).
  41. Slack, G. A. Crystallography and domain walls in antiferromagnetic NiO crystals. *J. Appl. Phys.* **31**, 1571–1582 (1960).
  42. Yamada, T. Magnetic Anisotropy, Magnetostriction, and Magnetic Domain Walls in NiO. I. Theory. **21**, 664–671 (1965).
  43. Yamada, T., Saito, S. & Shimomura, Y. Magnetic anisotropy, magnetostriction, and magnetic domain walls in NiO. II. experiment. *Journal of the Physical Society of Japan* vol. 21 672–680 at (1966).
  44. Hillebrecht, F. U. *et al.* Magnetic moments at the surface of antiferromagnetic NiO(100). *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3419–3422 (2001).
  45. Jauch, W., Reehuis, M., Bleif, H. J., Kubanek, F. & Pattison, P. Crystallographic symmetry and magnetic structure of CoO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 052102 (2001).
  46. Herrmann-Ronzaud, D., Burlet, P. & Rossat-Mignod, J. Equivalent type-II magnetic structures: CoO, a collinear antiferromagnet. *J. Phys. C Solid State Phys.* **11**, 2123 (1978).
  47. Tomiyasu, K., Inami, T. & Ikeda, N. Magnetic structure of CoO studied by neutron and synchrotron x-ray diffraction. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 184411 (2004).
  48. Roth, W. L. Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. *Parasitol. Fishes.* **110**, 1333–1341 (1958).
  49. B. van Laar. Multi-Spin-Axis Structure for CoO. **138**, 584–587 (1965).
  50. Kurosawa, K., Miura, M. & Saito, S. Magnetic torque measurements on NiO (111) platelets. *J. Phys. C Solid State Phys.* **13**, 1521 (1980).
  51. Grzybowski, M. J. *et al.* Antiferromagnetic Hysteresis above the Spin Flop Field. *Phys. Rev. B* **107**, L060403 (2023).
  52. Konosuke, I. & Kazuo, K. Spin Flopping in CoO crystal in the Pulsed Intense Magnetic Field. *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 1276–1277 (1971).
  53. Baldrati, L. *et al.* Efficient Spin Torques in Antiferromagnetic CoO/Pt Quantified by Comparing Field- And Current-Induced Switching. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 077201 (2020).
  54. Wu, J. *et al.* Direct measurement of rotatable and frozen CoO spins in exchange bias system of CoO/Fe/Ag(001). *Phys. Rev. Lett.* **104**, 217204 (2010).
  55. Ślęzak, M. *et al.* Controllable magnetic anisotropy and spin orientation of a prototypical easy-plane antiferromagnet on a ferromagnetic support. *Phys. Rev. B* **104**, 134434 (2021).
  56. Ślęzak, M. *et al.* Fine tuning of ferromagnet/antiferromagnet interface magnetic anisotropy for field-free switching of antiferromagnetic spins. *Nanoscale* **12**, 18091 (2020).

57. Zhang, W. & Krishnan, K. M. Epitaxial exchange-bias systems: From fundamentals to future spin-orbitronics. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **105**, 1–20 (2016).
58. Meiklejohn, W. H. & Bean, C. P. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.* **102**, 903–414 (1956).
59. Kiwi, M. Exchange bias theory. *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 584–595 (2001).
60. Berkowitz, A. E. & Takano, K. Exchange anisotropy — a review. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 552–570 (1999).
61. Nogués, J. & Schuller, I. K. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203–232 (1999).
62. Xiong, D. *et al.* Antiferromagnetic spintronics : An overview and outlook. **2**, 522–534 (2022).
63. Florin Radu. Rozprawa Doktorska: Fundamental Aspects of Exchange Bias Effect in AF / F Bilayers and Multilayers. (2005).
64. Koon, N. C. Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4865–4868 (1997).
65. Li, Q. *et al.* Activation of antiferromagnetic domain switching in exchange-coupled Fe/CoO/MgO(001) systems. *Phys. Rev. B* **91**, 134428 (2015).
66. Finazzi, M. Interface coupling in a ferromagnet/antiferromagnet bilayer. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 064405 (2004).
67. Schulthess, T. C. & Butler, W. H. Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4516–4519 (1998).
68. Zhang, W. & Krishnan, K. M. Field and temperature-driven magnetic reversal of spin-flop coupled epitaxial Fe/MnPd bilayers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 024428 (2013).
69. Železný, J. *et al.* Relativistic néel-order fields induced by electrical current in antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 157201 (2014).
70. Manchon, A. *et al.* Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems. *Rev. Mod. Phys.* **91**, 035004 (2019).
71. Wadley, P. *et al.* Electrical switching of an antiferromagnet. *Science.* **351**, 6273 (2016).
72. Zhou, X. F. *et al.* Strong orientation dependent spin-orbit torque in antiferromagnet Mn<sub>2</sub>Au. *Phys. Rev. Appl.* **9**, 014006 (2018).
73. Reimers, S. *et al.* Current-driven writing process in antiferromagnetic Mn<sub>2</sub>Au for memory applications. *Nat. Commun.* **14**, 1861 (2023).
74. Baldrati, L. *et al.* Mechanism of Néel order switching in antiferromagnetic thin films revealed by magnetotransport and direct imaging. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 177201 (2019).
75. Chen, X. Z. *et al.* Antidamping-Torque-Induced Switching in Biaxial Antiferromagnetic Insulators. *Phys. Rev. B* **120**, 207204 (2018).
76. Meer, H. *et al.* Direct Imaging of Current-Induced Antiferromagnetic Switching Revealing a Pure Thermomagnetoelastic Switching Mechanism in NiO. *Nano Lett.* **21**, 114–119 (2021).
77. Schmitt, C. *et al.* Identification of Néel Vector Orientation in Antiferromagnetic

- Domains Switched by Currents in Ni O/Pt Thin Films. *Phys. Rev. Appl.* **15**, 034046 (2021).
78. Baldrati, L. *et al.* Efficient Spin Torques in Antiferromagnetic CoO/Pt Quantified by Comparing Field- And Current-Induced Switching. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 77201 (2020).
  79. Chiang, C. C., Huang, S. Y., Qu, D., Wu, P. H. & Chien, C. L. Absence of evidence of electrical switching of the antiferromagnetic Néel vector. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 227203 (2019).
  80. Cheng, Y., Yu, S., Zhu, M., Hwang, J. & Yang, F. Electrical Switching of Tristate Antiferromagnetic Néel Order in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Epitaxial Films. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 027202 (2020).
  81. Grzybowski, M. J. *et al.* Electrical switching of antiferromagnetic CoO | Pt across the Néel temperature. *Appl. Phys. Lett.* **120**, 122405 (2022).
  82. Schreiber, F. *et al.* Concurrent magneto-optical imaging and magneto-transport readout of electrical switching of insulating antiferromagnetic thin films. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 082401 (2020).
  83. Gerrits, T., Van den Berg, H. A. M., Hohlfeld, J., Bär, L. & Rasing, T. Ultrafast precessional magnetization reversal by picosecond magnetic field pulse shaping. *Lett. to Nat.* **418**, 509–512 (2002).
  84. Stremoukhov, P., Carl S, D., Safin, A., Nikitov, S. & Kirilyuk, A. Phononic manipulation of antiferromagnetic domains in NiO. *New J. Phys.* **24**, 023009 (2022).
  85. Meer, H. *et al.* Laser-Induced Creation of Antiferromagnetic 180-Degree Domains in NiO/Pt Bilayers. **33**, 2213536 (2023).
  86. Spanke, D., Solinus, V., Knabben, D., Hillebrecht, F. & Ciccacci, F. Evidence for in-plane antiferromagnetic domains in ultrathin NiO films. *Phys. Rev. B* **58**, 5201 (1998).
  87. Altieri, S. *et al.* Magnetic dichroism and spin structure of antiferromagnetic NiO(001) films. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 137201 (2003).
  88. Alders, D., Tjeng, L., Voogt, F. & Hibma, T. Temperature and thickness dependence of magnetic moments in NiO epitaxial films. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **57**, 11623 (1998).
  89. Xu, J. *et al.* Imaging antiferromagnetic domains in nickel oxide thin films by optical birefringence effect. *Phys. Rev. B* **100**, 134413 (2019).
  90. Li, J. *et al.* Continuous spin reorientation transition in epitaxial antiferromagnetic NiO thin films. *Phys. Rev. B* **84**, 012406 (2011).
  91. Taniyama, T. Electric-field control of magnetism via strain transfer across ferromagnetic/ferroelectric interfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 504001 (2015).
  92. Park, I. J. *et al.* Strain control of the Néel vector in Mn-based antiferromagnets. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 142403 (2019).
  93. Yan, H. *et al.* A piezoelectric, strain-controlled antiferromagnetic memory insensitive to magnetic fields. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 131–136 (2019).
  94. Feng, Z., Yan, H. & Liu, Z. Electric-Field Control of Magnetic Order : From FeRh to Topological Antiferromagnetic Spintronics. *Adv. Electron. Mater.* 1800466 (2018).
  95. Cherifi, R. O. *et al.* Electric-field control of magnetic order above room temperature.

- Nat. Mater.* **13**, 345–351 (2014).
96. Qiao, K. *et al.* Regulation of phase transition and magnetocaloric effect by ferroelectric domains in FeRh/PMN-PT heterojunctions. *Acta Mater.* **191**, 51–59 (2020).
  97. Xie, Y. *et al.* Electric field control of magnetic properties in FeRh/PMN-PT heterostructures. *AIP Adv.* **8**, 055816 (2018).
  98. Li, Z. *et al.* Electric control of magnetic properties in epitaxially grown FeRh/MgO/PMN-PT heterostructures. *J. Alloys Compd.* **868**, 159220 (2021).
  99. Rizwan, S. *et al.* Piezoelectric manipulation of Co/CoO exchange-bias bilayer system at low-temperature. *J. Appl. Phys.* **114**, 1004108 (2013).
  100. Zhang, Y. J. *et al.* Ferroelectric strain modulation of antiferromagnetic moments in Ni/NiO ferromagnet/antiferromagnet heterostructures. *Phys. Rev. B* **95**, 174420 (2017).
  101. Domann, J. P. *et al.* Strain-mediated multiferroic control of spontaneous exchange bias in Ni-NiO heterostructures. *J. Appl. Phys.* **120**, 143904 (2016).
  102. Barra, A. *et al.* Effective strain manipulation of the antiferromagnetic state of polycrystalline NiO. *Appl. Phys. Lett.* **118**, (2021).
  103. Takenaka, H., Grinberg, I., Liu, S. & Rappe, A. M. Slush-like polar structures in single-crystal relaxors. *Nature* **546**, 391–395 (2017).
  104. Bokov, A. A. & Ye, Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *J. Mater. Sci.* **41**, 31–52 (2006).
  105. Damjanovic, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports Prog. Phys.* **61**, 1267 (1998).
  106. Guo, Y. *et al.* The phase transition sequence and the location of the morphotropic phase boundary region in  $(1 - x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - x\text{PbTiO}_3$  single crystal. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, L77–L82 (2003).
  107. Wu, T. *et al.* Domain engineered switchable strain states in ferroelectric (011)  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3](1-x) - [\text{PbTiO}_3]x$  (PMN-PT,  $x \approx 0.32$ ) single crystals. *J. Appl. Phys.* **109**, 124101 (2011).
  108. Yang, L. *et al.* Bipolar loop-like non-volatile strain in the (001)-oriented  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  single crystals. *Sci. Rep.* **4**, 4591 (2014).
  109. C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel, and L. S. Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}(001)$  (A=Sr,Ca). **75**, 054408 (2007).
  110. Kim, H. P. *et al.* In situ total strain measurements revealing the strain mechanism of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  single crystals. *J. Mater.* **7**, 693–698 (2021).
  111. Zhang, S. *et al.* Electric-field control of nonvolatile magnetization in  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  structure at room temperature. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 137203 (2012).
  112. Zheng, G. *et al.* Electric field control of magnetization direction across the antiferromagnetic to ferromagnetic transition. *Sci. Rep.* **7**, 5366 (2017).
  113. Wang, F. *et al.* Temperature dependence of electric field tunable ferromagnetic resonance lineshape in multiferroic heterostructure. *AIP Adv.* **6**, 115211 (2016).



114. Herklotz, A. *et al.* Electrical characterization of PMN-28%PT(001) crystals used as thin-film substrates. *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010).
115. Rajan, K. K., Shanthi, M., Chang, W. S., Jin, J. & Lim, L. C. Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN-PT and PMN-PT single crystals. *Sensors Actuators, A Phys.* **133**, 110–116 (2007).
116. M. Otonicar, A. Bradesko, S. Salmanov, C.C. Chung, J.L. Jones, T. R. Effects of poling on the electrical and electromechanical response of PMN – PT relaxor ferroelectric ceramics. *Open Ceram.* **7**, 100140 (2021).
117. Zhang, S., Zhao, Y. G., P.S, L., Rizwan, S. & Zhang, J. X. Electric-Field Control of Nonvolatile Magnetization in Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>/Pb(Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> Structure at Room Temperature, Supplemental Material. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 137203 (2012).
118. Stringfellow, G. B. Epitaxy. *Rep. Prog. Phys* **45**, 469 (1982).
119. Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A., Zatov, V. & Katayama, M. *Surface Science*. (Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2004).
120. Bauer, E. RECENT ADVANCES IN EPITAXY. **12**, 167–185 (1972).
121. Herman, M. A. & Sitter, H. *Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status*. (Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1996).
122. Bloemen, P. J. H. Rozprawa doktorska: Metallic Multilayers. Experimental investigation of magnetic anisotropy and magnetic interlayer coupling. (1993).
123. Waseda, Y., Matsurba, E. & Shinoda, K. *X-ray Diffraction Crystallography*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011).
124. Stobiecki, T., Maciej, C., Jarosław, K., Skowroński, W. & Jerzy, W. *Urządzenia elektroniki spinowej*. (Fabryka Inżyniera, 2012).
125. Heinrich, B. & Bland, J. A. . *Ultrathin Magnetic Structures II*. (Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1994).
126. Qiu, Z. Q. & Bader, S. D. Surface magneto-optic Kerr effect. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1243 (2000).
127. Hamrle, J. Praca doktorska: Magneto-optical determination of the in-depth magnetization profile in magnetic multilayers. (2003).
128. Teixeira, J. M. *et al.* Versatile, high sensitivity, and automatized angular dependent vectorial Kerr magnetometer for the analysis of nanostructured materials. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 043902 (2011).
129. Marcin Zając. Praca doktorska: Struktura magnetyczna epitaksjalnych układów metal-tlenek na bazie Fe rozprawa doktorska. (2008).
130. Bester - Ostrowska, K., Ciochoń, P., Górkiweicz, A. & At.all. *Synchrotron SOLARIS*. (Uniwersytet Jagielloński, 2021).
131. <https://synchrotron.uj.edu.pl/>, dostęp 03.10.2023. 1–4 (2023).
132. Szlachetko, J. *et al.* SOLARIS national synchrotron radiation centre in Krakow, Poland. *Eur. Phys. J. Plus* **138**, 10 (2023).
133. Willmott, P. *An Introduction to Synchrotron Radiation*. (John Wiley and Sons, Ltd, 2011).

134. Kowalik, I. A. Element specific magnetometry combining X-ray circular with linear dichroism: Fundamentals and applications. *Acta Phys. Pol. A* **127**, 831–849 (2015).
135. Fischer, P. & Ohldag, H. X-rays and magnetism. *Reports Prog. Phys.* **78**, 094501 (2015).
136. Stöhr, J. & Siegmann, H. C. *Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer (Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2006).
137. van der Laan, G. & Thole, B. T. Local Probe for Spin-Orbit Interaction. *Phys. Rev.* **60**, 1977–1980 (1988).
138. Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*. (Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1992).
139. Ohldag, H. Rozprawa doktorska: Exchange Coupling of Co and Fe on Antiferromagnetic NiO Investigated By Dichroism X-Ray Absorption Spectromicroscopy. (2003).
140. Kuneš, J. & Oppeneer, P. M. Anisotropic x-ray magnetic linear dichroism at the L<sub>2,3</sub> edges of cubic Fe, Co, and Ni: Ab initio calculations and model theory. *Phys. Rev. B* **67**, 024431 (2003).
141. Arenholz, E., Van Der Laan, G., Chopdekar, R. V. & Suzuki, Y. Angle-dependent Ni<sup>2+</sup> X-ray magnetic linear dichroism: Interfacial coupling revisited. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 197201 (2007).
142. Menteş, T. O., Zamborlini, G., Sala, A. & Locatelli, A. Cathode lens spectromicroscopy: Methodology and applications. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1873–1886 (2014).
143. Stöhr, J., Padmore, H. A., Anders, S., Stammel, T. & Scheinfein, M. R. Principles of x-ray magnetic dichroism spectromicroscopy. *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1297–1308 (1998).
144. Alders, D. *et al.* Magnetic x-ray dichroism study of the nearest-neighbor spin-spin correlation function and long-range magnetic order parameter in antiferromagnetic NiO. *Epl* **32**, 259 (1995).
145. Van Der Laan, G., Telling, N. D., Potenza, A., Dhessi, S. S. & Arenholz, E. Anisotropic x-ray magnetic linear dichroism and spectromicroscopy of interfacial Co/NiO(001). *Phys. Rev. B* **83**, 064409 (2011).
146. Haverkort, M. W. *et al.* Magnetic versus crystal-field linear dichroism in NiO thin films. *Phys. Rev. B* **69**, 020408(R) (2004).
147. Yang, M. *et al.* The effect of spin reorientation transition of antiferromagnetic NiO on the Py magnetic anisotropy in Py/NiO/CoO/MgO(001). *J. Magn. Magn. Mater.* **460**, 6–11 (2018).
148. Li, Q. *et al.* Antiferromagnetic proximity effect in epitaxial CoO/NiO/MgO(001) systems. *Sci. Rep.* **6**, 22355 (2016).
149. Li, J., Przybylski, M., Yildiz, F., Fu, X. L. & Wu, Y. Z. In-plane spin reorientation transition in Fe/NiO bilayers on Ag(1,1,10). *Phys. Rev. B* **83**, 094436 (2011).
150. Reteg, M. Crispy: v0.7.3. <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.1008184> (2019) doi:10.5281/zenodo.1008184.
151. Krug, I. P. *et al.* Impact of interface orientation on magnetic coupling in highly ordered systems: A case study of the low-indexed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO interfaces. *Phys. Rev. B* **78**, 064427 (2008).
152. Krug, I. P. Praca doktorska: Magnetic Proximity Effects in Highly-ordered Transition Metal Oxide Heterosystems studied by Soft X-Ray Photoemission Electron Microscopy.

(2008).

153. Ma, L. Y. *et al.* NiO-thickness dependent magnetic anisotropies in Fe/NiO/Au(001) and Fe/NiO/MgO(001) systems. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 528–533 (2012).
154. Jena, B. B., Mandal, S. & Menon, K. S. R. Antiferromagnetism of CoO-NiO bilayers studied by XMLD spectroscopy. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **54**, 185001 (2021).
155. van der Zaag, P. J. *et al.* Difference between Blocking and Néel Temperatures in the Exchange Biased Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO System. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 6102 (2000).
156. Sato, Y., Hirayama, T. & Ikuhara, Y. Evolution of nanodomains under DC electrical bias in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>: An In-situ transmission electron microscopy study. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 172902 (2012).
157. Herklotz, A. *et al.* Electrical characterization of PMN–28%PT(001) crystals used as thin-film substrates. *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010).