ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δομικές και Μαγνητικές Ιδιότητες Μαγνητικών Πολυστρωματικών Υμενίων Ρουθηνίου – Νικελίου (Ru/Ni) για Πιθανές Ενεργειακές Εφαρμογές

Κωνσταντίνος Ν. Φίλιος



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. Σοφοκλής Μακρίδης

Κοζάνη, Νοέμβριος 2012

Ευχαριστίες

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, που εκπονήθηκε στα εργαστήρια του Τμήματος Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν για τη διεκπεραίωσή της. Πιο συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ιωάννη Παναγιωτόπουλο του τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Αναστάσιο Σιώζιο για την υποστήριξή τους στην χρήση και τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ καθώς επίσης και στο μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Σοφοκλή Μακρίδη για την καθοδήγηση και για τις γνώσεις που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσε να διευρύνω τις γνώσεις μου πάνω στον ενδιαφέροντα τομέα των υλικών.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον φίλο, συμφοιτητή και συνάδελφο μου Αντώνη Μπάνο για την υποστήριξη και τη βοήθεια του όποτε τη χρειαζόμουν, καθώς επίσης και την οικογένεια μου και όλους τους συμφοιτητές και συνοδοιπόρους μου για την ηθική υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

<u>Περιεχόμενα Σχημάτων</u>	Error! Bookmark not defined.4
Abstract	Error! Bookmark not defined.4
<u>Περίληψη</u>	6
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Μαγνητικές Ιδιότητες</u>	8
<u>1.1 Βασικές Μαγνητικές Ιδιότητες</u>	8
1.2 Πυκνότητα μαγνητικής ροής (μαγνητική επαγα	<u>ωγή B)</u> 12
1.3 Μαγνητική επιδεκτικότητα-διαπερατότητα (Κα	<u>τηγορίες υλικών)</u> 9
<u>1.4 Μαγνητοκρυσταλλική Ανισοτροπία</u>	11
<u>1.5 Μαγνητικές ιδιότητες σε Β - Η διάγραμμα</u>	17
<u>1.6 Παράγοντας απομαγνήτισης</u>	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μαγνητικά Πολυστρωματικά Υμένια.	23
<u>2.1 Εισαγωγή</u>	23
2.2 Πλεονεκτήματα πολυστρωματικών υμενίων	27
2.2.1 Φαινόμενα γειτονίας στην ενδοεπιφανεια	<u>: κάθετη μαγνητικη ανισοτροπία</u> 27
2.2.2 Φαινόμενα σύζευξης : γιγαντιαία μαγνητο	<u>αντίσταση</u> 28
<u>2.2.3 Φαινόμενα υπερδομών</u>	29
<u>2.3 Πολυστρωματικές δομές – Παρόν και μέλλον</u>	
2.4 Δομικός χαρακτηρισμός πολυστρωματικών υ	<u>μενίων</u> 34
2.4.1 Δομικός χαρακτηρισμός με περίθλαση ακ	<u>τίνων X (XRD)</u> 38
2.4.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων Χ (XRR)	41
2.5 Μαγνητικός χαρακτηρισμός πολυστρωματικώ	<u>ν υμενίων</u> 44
<u>2.5.1 Η σύζευξη ανταλλαγής</u>	45
<u>2.5.2 Πολυκρυσταλλικά υλικά</u>	47
2.5.3 Μαγνητόμετρο Δονούμενου Δείγματος (Ν	<u>/SM)</u> 48
2.6 Εφαρμογές πολυστρωματικών υμενίων	50
<u>2.6.1 Μαγνητική εγγραφή – Επιμήκη / Κάθετα μ</u>	<u>ιέσα εγγραφής</u> 50
<u>2.6.2 Μαγνητο – οπτικά μέσα</u>	53

2.6.3 Μαγνητικές πολυστρωματικές δομές ως υλικά σε κεφαλές εγγραφής	.55
<u>2.6.4 Μαγνητικές μνήμες</u>	.56
2.6.5 Ανιχνευτές με τη βοήθεια της μαγνητοαντίστασης	.58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μέθοδος παρασκευής των δειγμάτων – Η τεχνική Sputtering	.60
<u>3.1 Γενική εισαγωγή</u>	.60
<u>3.2 Εισαγωγή στις τεχνικές sputtering</u>	.63
<u>3.3 Αλληλεπιδράσεις πλάσματος – επιφάνειας στόχου</u>	.65
<u>3.4 Απόδοση του sputtering και ορισμός του sputtering yield</u>	.69
<u>3.Σύνθετοι στόχοι – Προτιμητέο sputtering στοιχείων</u>	.74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματικό Μέρος – Αποτελέσματα - Σχόλια	.76
<u>4.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) - Σχόλια</u>	76
<u>4.2 Μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος VSM – Σχολια</u>	.77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα - Προοπτικές	.86
<u>Αναφορές</u>	.86
Παράρτημα: Ιδιότητες των μετάλλων	.86

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1 : Τετράγωνος βρόχος καλωδίου ο οποίος διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα i και	
βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο μαγνητικής επαγωγής Β. Ανάπτυξη ροπής Τ.	8
Σχήμα 2: Δημιουργία πυκνότητας ρεύματος Ју μεταξύ των ορίων στοιχειωδών όγκων	.10
Σχήμα 3 : α) Ομοιογενής μαγνήτιση β) Ανάπτυξη ισοδυνάμου πυκνότητος	.11
Σχήμα 4: Δημιουργία μαγνητικού πεδίου Β γύρω από αγωγό (Νόμος Ampère)	.12
Σχήμα 5: Διεύθυνση εμφάνισης πρώτου μεγίστου για ένα «χωρό-κεντρωμένο-κυβικό» (bcc)	
πλέγμα Σιδήρου	.18
Σχήμα 6: Στρέψη και ευθυγράμμιση διπολικών ροπών με το Η	.19
Σχήμα 7: Ιδεατός βρόχος υστέρησης Μ - Η	.21
Σχήμα 8 : Ιδεατός βρόγχος απομαγνήτισης Β – Η.	.22
Σχήμα 9: Διεπιφάνεια συστήματος μαγνήτη-αέρα	.24
Σχήμα 10 : Ανάλυση δευτέρου τεταρτημορίου βρόγχου απομαγνήτισης (Ιδεατός και	
πραγματικός). Διακρίνονται Β _r , ΒΗ _{max} , Η _c , Η _{ci.}	.24
Σχήμα 11: Σφαιρικός μαγνήτης σε ομογενές μαγνητικό πεδίο εξωτερικά και εσωτερικά του	
μαγνήτη	.25
Σχήμα 12 : Επίπεδο για Ν=0. Η _m =Η _o	.26
Σχήμα 13 : Επίπεδο για N=1. Η _m =H _o – Μ	.26
Σχήμα 14 : Κατηγοριοποίηση νανοδομημένων υλικών ανάλογα με τον αριθμό των μικρών	
διαστάσεων τους ,αντιπροσωπευτικά υλικά και εφαρμογές τους. (1) μια νανοδιάσταση, (2) δύα	0
νανοδιαστάσεις και (3) τρεις νανοδιαστάσεις	.28
Σχήμα 15: Σχηματική αναπαράσταση πολυστρωματικού υμενίου	.31
Σχήμα 16: Ο αριθμός των δημοσιεύσεων που σχετίζονται με πολυστρωματικά υμένια ανά έτο	ις
όπου φαίνεται η αλματώδης εξέλιξη τα τελευταία χρόνια	.37
Σχήμα 17 : Περίθλαση από σειρά παράλληλων δικτυωτών επιπέδων	.44
Σχήμα 18: Η γεωμετρία της μέτρησης που χρησιμοποιείται στις μεθόδους ανακλαστικότητας κ	και
περίθλασης ακτίνων X (σάρωση Bragg Brentano)	.45
Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυστρωματικού υμενίου με Ν στρώματα	.47
Σχήμα 20 : Επίδραση του μαγνητικού πεδίου σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό. α) Η=0 & T<	
θερμοκρασία Curie β) H=0 & T>θερμοκρασία Curie γ) Η≠0 & T<θερμοκρασία Curie δ) Η≠0 &	
Τ>θερμοκρασία Curie	.49
Σχήμα 21 : Τυπικός βρόχος υστέρησης σιδηρομαγνητικού υλικού, όπου φαίνονται τα διάφορα	í
μετρούμενα μεγέθη (MS=Sy, HS=Sx, HC=C, Mrem=R)	.52

Σχήμα 22 : Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM)	54
Σχήμα 23 : Σχηματική απεικόνιση VSM	54
Σχήμα 24 : Απαιτήσεις μαγνητικού υλικού για χρήση ως μαγνητικό μέσο (α) ή ως μαγνητική	
κεφαλή (β)	56
Σχήμα 25 : Επιμήκη α) και κάθετα β) μαγνητικά μέσα εγγραφής	57
Σχήμα 26 : Αναπαράσταση θερμομαγνητικής εγγραφής	59
Σχήμα 27 : α) Δομή μιας απλής spin valve. β) Απλουστευμένη αναπαράσταση της κατασκευή	íς
και λειτουργίας μιας MRAM. γ)Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας ανάγνωσης και εγγραφ	ρής
σε PSV (Pseudo Spin Valve) μνήμη τυχαίας προσπέλασης	62
Σχήμα 28 : Κεφαλή ανάγνωσης/εγγραφής σκληρού δίσκου	64
Σχήμα 29 : Η διαδικασία του μηχανισμού sputtering	66
Σχήμα 30 : Σχηματικό διάγραμμα ενός dc diode sputtering συστήματος	67
Σχήμα 31 : Γενικό διάγραμμα των διαφόρων αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τ	η
διαδικασία sputtering του στόχου	72
Σχήμα 32 : Διαδικασίες ανταλλαγής ορμής στο στόχο κατά την πρόσπτωση ενός ιόντος πάνυ	υ
στην επιφάνειά του	73
Σχήμα 33 : α) Η απόδοση του sputtering για διάφορα υλικά στόχου ως συνάρτηση της ενέργε	ειας
ιόντων Ar+. β) Η απόδοση του sputtering του Cu ως συνάρτηση της ενέργειας ιόντων Kr+	75
Σχήμα 34 : Η απόδοση του sputtering διαφόρων υλικών για ενέργεια ιόντων 500 eV	77
Σχήμα 35 : Εξάρτηση της απόδοσης του sputtering από τη γωνία πρόσπτωσης των ιόντων	78
Σχήμα 36 : Αλληλεπιδράσεις ιόντος – επιφάνειας στόχου	. 81
Σχήμα 37 : α) Εγκάρσια μαγνητοαντίσταση κορεσμού (4.5 K) και β)Πεδίο κορεσμού (300 K	() σε
σχεση με το παχος του Ru για δομες της μορφης Si(111)/(100 Å) Ru/(20 Å) Co/tRuRu20	/(50
Å) Ru τοποθετημενα σε θερμοκρασιες 🔎 40 C, 🔍 125 C , 🗙 200 C	88
Σχήμα 38 : Τυπική α) εγκάρσια μαγνητοαντίσταση (4.5 K) β) μαγνήτιση (300 K) σε σχέσι	η με
καμπύλες ενδογενών πεδίων για έξι υπερπλεγματικές δομές Co/Ru τοποθετημένα στους 12	5℃.
Οι δομές είναι της μορφής Si(111)/(100 Å) Ru/[(18 Å) Co/ tRu Ru]20/ (50 Å) Ru με πά	άχος
στρώματος Ru 8 , 11 , 19 , 27 , 31 και 38 Å	.89
Σχημα 39 : Δειγματα περιθλασης ακτινων Χ για διαφορετικα πολυστρωμ	ιατα
Si/Ru(9nm)/[Ru(1,5nm)/Ni(t _{Ni} nm)].Το κατω διαγραμμα είναι στρωματος Ru παχους 12nm	92
Σχήμα 40 : Διαγράμματα GIXRD από [Ru(1,5nm)/Ni(1,5nm)] για διαφορετικές γω	νίες
πρόσπτωσης α	.93

Abstract

Structural and magnetic properties of Ru/Ni multilayers for possible energy applications

K.N.Filios¹, S.S. Makridis^{1,2}, and I.Panagiotopoulos³

¹Department of Mechanical Engineering, University of Western Macedonia, Bakola & Sialvera St., 50100, GR.

²Institute of Nuclear Technology and Radiation Protection, NCSR 'Demokritos', Agia Paraskevi, 15310, GR.

³Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Ioannina, 45110,GR.

The development of new ferromagnetic materials is the focal point of scientists. The basic research of these materials was supported recently by the construction and discovery of new magnetic materials and by the promotion of usual materials in unfamiliar formations. Furthermore, the increase of the concentration of information involves checking more harshly their unusual formation and their important properties which have lots industrial applications as well.

Magnetic multilayers usually summarize the properties of these ferromagnetic materials and properties of nanoparticles. In combination with our need of minimizing the dimensions which gradually increases establish the multilayers as very important issue for scientists.

At this study we have investigated the structural and magnetic properties of multilayers Ruthenium – Nickel (Ru / Ni). The multilayers were manufactured in different Ni thicknesses using magnetron sputtering. The structure of the multilayers has been determined by grazing incidence X-ray diffraction and their magnetic properties by Vibrating Sample Magnetometer.

The presence of Ru leads to the formation of a hexagonal Ni structure within an interfacial layer 1 nm above each Ru layer, while the rest of the Ni layer relaxes to the equilibrium fcc structure. The hcp Ni interfacial layer has a substantially increased cell volume, and is ferromagnetic with an atomic magnetic moment that increases with Ni layer thickness but remains lower than the value predicted from *ab initio* calculations.

Περίληψη

Η ανάπτυξη καινούριων σιδηρομαγνητικών υλικών αποτελεί ενεργό πεδίο μελέτης. Η βασική έρευνα των υλικών αυτών, ενισχύθηκε πρόσφατα, αφ'ενός με την παρασκευή και ανακάλυψη νέων μαγνητικών υλικών και αφ'ετέρου με την προώθηση ήδη γνωστών υλικών σε ασυνήθιστους σχηματισμούς. Παράλληλα, η αύξηση της πυκνότητας πληροφορίας προϋποθέτει αυστηρότερο έλεγχο της ασυνήθιστης δομικής τους κατασκευής καθώς και από τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εμφανίζουν και που βρίσκουν σήμερα πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών.

Τα μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια συνοψίζουν πολλές φορές τις ιδιότητες των σιδηρομαγνητικών αυτών υλικών καθώς και ιδιότητες των μαγνητικών νανοσωματιδίων που σε συνδυασμό με την ανάγκη μας για συρρίκνωση των διαστάσεων και αύξηση της πυκνότητας πληροφορίας ολοένα και αυξάνει, τα καθιστούν στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος.

Στην παρακατω διπλωματικη ασχοληθηκαμε με πολυστρωματικά υμένια Ρουθηνίου / Νικελίου (Ru/Ni). Τα υμένια κατασκευάστηκαν με διαφορετικό πάχος Ni χρησιμοποιώντας την τεχνική magnetron sputtering. Η δομή των στρωμάτων αυτών καθορίστηκε με φασματοσκοπία οριζόντιας πρόσπτωσης περίθλασης ακτίνων - Χ (XRD) , ενώ οι μαγνητικές τους ιδιότητες καθορίστηκαν μέσω του μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος (Vibrating Sample Magnetometry). Συγκεκριμενα, οι δομές καθορίστηκαν χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτινών X (XRD) σε λυχνία Fe-Ka χωρίς μονοχρωμάτορα στο περιθλασίμετρο Philips APD3520. Οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων μετρήθηκαν με τη χρησιμοποίηση ενός μαγνητομέτρου δονούμενου δειγμάτων (VSM), ενώ το μετρούμενο συνεκτικό πεδίο έφτασε τα 8KOe με ενεργειακό γινόμενο {(BH)max~12 MGOe}. Η παρουσία του Ru οδηγεί στο σχηματισμό εξαγωνικής δομής Ni μέσα σε ένα διεπιφανειακό στρώμα (1nm πάνω από κάθε στρώμα Ru, ενώ το υπόλοιπο στρώμα Ni ηρεμεί σε δομή FCC). Το στρώμα Ni σε HCP δομή παρουσιάζει σημαντική αύξηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας του και είναι σιδηρομαγνητικό με ατομική μαγνητική ροπή που αυξάνεται με το πάχος του στρώματος Νί αλλά παραμένει χαμηλότερη από την τιμή που προβλέπουν οι εξαρχής υπολογισμοί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Μαγνητικές Ιδιότητες

1.1 Βασικές Μαγνητικές Ιδιότητες

Ένας μαγνήτης συμπεριφέρεται σαν σωληνοειδές «πηνίο»

Από τον βασικό ηλεκτρομαγνητισμό γνωρίζουμε το γεγονός ότι αν ένας μικρός τετράγωνος βρόχος καλωδίου (εσωτερικής επιφάνειας Α) ο οποίος διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα i και βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο μαγνητικής επαγωγής Β (=πυκνότητα μαγνητικής ροής), τότε ροπή Τ θα αναπτυχθεί στο πλαίσιο που προτίθεται να στρέψει το επίπεδο του βρόχου ρεύματος μέχρι η επιφάνειά του να είναι κάθετη στο μαγνητικό πεδίο, στο σχήμα [11]. Αυτή η ροπή δίνεται από την σχέση:

$$T = i \cdot A \cdot B \cdot \sin \theta$$



Σχήμα 1: Τετράγωνος βρόχος καλωδίου ο οποίος διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα i και βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο μαγνητικής επαγωγής Β. Ανάπτυξη ροπής Τ.

Η πιο θεμελιώδης 'μικροσκοπική' ιδιότητα οποιουδήποτε μαγνητικού υλικού είναι η μαγνητική διπολική ροπή μ_m. Εφόσον αυτό συνδέεται άμεσα με τα spin των ηλεκτρονίων, μπορεί να εκφραστεί με τη βοήθεια του ρεύματος ως εξής:

$$\mu_m = i \cdot A$$

Έτσι η ροπή που πάει να περιστρέψει τη μαγνητική διπολική ροπή σε ευθυγράμμιση με τη εφαρμοζόμενη μαγνητική επαγωγή-πεδίο, είναι:

$$T = \mu_m \cdot B \cdot \sin \theta$$

Η επιλογή ενός μόνιμου μαγνητικού υλικού συχνά έχει να κάνει με την ενέργεια που αποθηκεύουν. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, το έργο (η ενέργεια που απαιτείται) Ε που παράγεται ώστε να περιστρέψει την μαγνητική διπολική ροπή σε ευθυγράμμιση (παράλληλα) σε ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο είναι:

$$E = \int T \cdot d\theta = \mu_m \cdot B \int \sin \theta \cdot d\theta = -\mu_m \cdot B \cdot \cos \theta$$

Μέσα σε ένα μαγνητικό υλικό, υπάρχει μια μεγάλη κατανομή (πυκνότητα) μαγνητικών διπολικών ροπών. Όταν αυτές, «όλες», ευθυγραμμιστούν μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο τότε το μαγνητικό υλικό λέμε ότι έχει προσανατολιστεί πλήρως ή ότι έχει φτάσει σε μαγνητικό κορεσμό (έχουμε λοιπόν κατάσταση saturation).

Σε έναν αρκετά μικρό στοιχειώδη όγκο, ΔV, τόσο ώστε να συναντάμε συνεχόμενη κατανομή ροπών, είναι δυνατό να ορίσουμε μία μακροσκοπική ιδιότητα ενός μαγνητικού υλικού, την μαγνήτιση M (magnetization), ως την πυκνότητα των ροπών σε αυτό το στοιχειώδη όγκο, ως εξής:

$$M = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\sum \mu_m}{\Delta V}$$

Σε ένα στοιχειώδη όγκο, όπου εντοπίζεται μόνο στην z–διεύθυνση μαγνήτιση M, το άθροισμα όλων των ροπών, θα είναι:

$$\sum \mu_{m_z} = M_z \cdot \delta x \cdot \delta y \cdot \delta z$$

Επίσης, η μαγνητική διπολική ροπή, θα είναι:

$$\sum \mu_{m_z} = i \cdot \delta x \cdot \delta y$$

που συνδέει την μαγνήτιση Μ στον στοιχειώδη όγκο με ένα ισοδύναμο ρεύμα i που ρέει γύρω από την περίμετρο:

$$i = M_{z} \cdot \delta z$$

Σε επόμενο στοιχειώδη όγκο όπου υπάρχει επίσης μία μαγνήτιση Μ' στην z-διεύθυνση με ισοδύναμο ρεύμα *i*', η αλλαγή του ρεύματος, θα πρέπει να είναι:



Σχήμα 2: Δημιουργία πυκνότητα ρεύματος Jy μεταξύ των ορίων στοιχειωδών όγκων.

$$i' = i + \frac{\partial i}{\partial x} \delta x = i + \frac{\partial M_z}{\partial x} \delta x \delta z \Longrightarrow i - i' = -\frac{\partial M_z}{\partial x} \delta x \delta z$$

Αυτό σημαίνει ότι η διαφορά αυτή του ρεύματος λειτουργεί σαν ένα «τοίχος» από *M σε M*΄ που εμπεριέχει ένα ισοδύναμο ρεύμα *i-i*', δημιουργώντας έτσι μία *πυκνότητα ρεύματος* **J**_y:

$$J_{y} = \frac{-\partial M_{z}}{\partial x}$$

Μέχρι στιγμής λοιπόν δείξαμε ότι η μαγνήτιση ενός υλικού είναι ισοδύναμη με την ηλεκτρική πυκνότητα ρεύματος. Φαινομενικά με αυτή την αντιστοίχηση προκύπτει ότι το ισοδύναμο ρεύμα υπάρχει μόνο στο όριο της περιοχής όπου υπάρχει μεταβολή της μαγνήτισης.

Έτσι λοιπόν εάν ένα μαγνητικό υλικό έχει ομοιογενή μαγνήτιση μέσα στον όγκο του, όπως φαίνεται στο σχήμα (*3α*), τότε ισοδύναμη πυκνότητα ρεύματος υπάρχει MONO στα όρια του μαγνητικού υλικού, όπως φαίνεται στο σχήμα (*3β*).



Σχήμα 3: α) Ομοιογενής μαγνήτιση β) Ανάπτυξη ισοδυνάμου πυκνότητος

Γενικά η μαγνήτιση σε ένα στοιχειώδη όγκο μπορεί να έχει μια γενική διεύθυνση M (αντί M_z που υποθέσαμε παραπάνω), όπου σε αυτή την περίπτωση θα υπάρχει και συνεισφορά του J_x και J_z μέσω της αλλαγής της μαγνήτισης M_y , όπως στο M_x . Επιπλέον, η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να έχει μια οποιαδήποτε κατεύθυνση J_m με συνεισφορά των J_x και J_z επιπρόσθετα με το J_y . Τον δείκτη m τον χρησιμοποιούμε εδώ για να υποδείξουμε την ισοδυναμία της πυκνότητας ρεύματος με την μαγνήτιση. Όπως αναφέραμε, με την μεταβολή της μαγνήτισης ενός μαγνητικού υλικού δημιουργείται μία ισοδύναμη πυκνότητα, η οποία εκφράζεται με τελεστές ως εξής:

$$J_m = \nabla \cdot M$$

1.2 Πυκνότητα μαγνητικής ροής (μαγνητική επαγωγή Β)

Αυτό βέβαια δεν είναι κάτι το παράξενο, αφού είναι παρόμοιο με το γεγονός ότι δημιουργείται ένα μαγνητικό πεδίο *B*, γύρω από έναν αγωγό, που έχει πραγματική ηλεκτρική πυκνότητα ρεύματος *J*, σύμφωνα με τον νόμο του Ampère. Αυτό εκφράζεται ως:

$$\mu_{o} \cdot J = \nabla \cdot B$$



Σχήμα 4: Δημιουργία μαγνητικού πεδίου Β γύρω από αγωγό (Νόμος Ampère)

Όπου μ₀ είναι μια φυσική σταθερά όπου χρησιμοποιείται στο Μ.Κ.S. ή στο S.Ι. σύστημα μονάδων και ονομάζεται μαγνητική διαπερατότητα του κενού. Η διαπερατότητα μ₀ έχει τιμή 4π10⁻⁷ Wb(A.m)⁻¹. Ο νόμος του Ampère μπορεί να γραφεί είτε σαν το άθροισμα μίας πραγματικής πυκνότητας ρεύματος *J* συν την ισοδύναμη πυκνότητα ρεύματος *J_m* που παράγεται από ένα μαγνητικό υλικό του οποίου η μαγνήτιση μεταβάλλεται.

Δηλαδή :

$$\mu_o(J+J_m) = \nabla \cdot B$$

και έτσι:

$$\mu_{o} \cdot (J + \nabla \cdot \mathbf{M}) = \nabla \cdot B \Longrightarrow \mu_{o} \cdot J = \nabla \cdot (B - \mu_{o} \cdot M)$$

Τελικά αυτό που προκύπτει είναι η ανάγκη να συμπληρώσουμε τον καθορισμό των βασικών μαγνητικών ιδιοτήτων ώστε να είμαστε σε θέση να σχεδιάσουμε ένα μόνιμο μαγνήτη. Έγινε ο καθορισμός της μαγνήτισης M και η κατανόηση της ισοδυναμίας με μια πυκνότητα ρεύματος J, αλλά ήμασταν «αόριστοι» ως προς το μαγνητικό «πεδίο» B. Το B είναι ορισμένο ως πυκνότητα ροής, δηλαδή η πυκνότητα της μαγνητικής ροής που ρέει γύρω από ένα μαγνητικό κύκλωμα και εκφράζεται από τις προηγούμενες εξισώσεις.

Η τελευταία εξίσωση καθορίζει ότι η πυκνότητα ροής προκαλείται από πραγματικό ηλεκτρικό ρεύμα και από την μαγνήτιση ενός υλικού. Σε ένα μόνιμο μαγνήτη, ενδιαφερόμαστε για την πυκνότητα ροής *B* που παράγεται από την μαγνήτιση *M* ενός μαγνήτη. Άρα ενδιαφερόμαστε για τον όρο (*B*-μ_o*M*). Μπορούμε να πούμε ότι όσο πιο μεγάλο *B* μπορεί να δημιουργήσει η μαγνήτιση *M* τόσο το καλύτερο. Άρα ο όρος αυτός εκφράζει την δύναμη ενός μαγνητικού υλικού. Αυτό μας οδηγεί στον ορισμό του μαγνητικού πεδίου *H*, που είναι ανάλογο με τον όρο (*B*-μ_o*M*):

$$B = \mu_o \cdot (H + M)$$

Επίσης ο πιο γενικός νόμος του Ampère μπορεί να γραφτεί περιλαμβάνοντας την μαγνήτιση ενός υλικού *M* και την πραγματική πυκνότητα ρεύματος *J* ως εξής:

$$J = \nabla \cdot H$$

Αυτό εξακολουθεί να λέει ότι η μαγνήτιση δεν χρειάζεται να υπάρχει (M=0) για να έχουμε σε μια περιοχή παραγόμενο μαγνητικό πεδίο, ενώ το ηλεκτρικό ρεύμα μόνο μπορεί προφανώς να παράγει μαγνητικό πεδίο H, το οποίο μετά προκαλεί πυκνότητα μαγνητικής ροής, ως B=μ₀H. Επίσης δεν χρειάζεται η ύπαρξη πυκνότητας ρεύματος (J=0) για να παράγει μαγνητικό πεδίο. Η μόνιμη μαγνήτιση M ενός υλικού αρκεί για να παράγει μαγνητικό πεδίο H, τα οποία προκαλούν πυκνότητα μαγνητικής ροής B=μ₀ (H+M).

Παρακάτω, εξηγείται περισσότερο η φυσική σχέση μεταξύ των τριών βασικών μαγνητικών μεγεθών, *M*, *H* και *B*, του μόνιμου μαγνητισμού αλλά και η ενέργεια ενός μόνιμου μαγνητικού υλικού.

1.3 Μαγνητική επιδεκτικότητα-διαπερατότητα (Κατηγορίες υλικών)

Όλα τα υλικά έχουν μαγνητικές ιδιότητες μιας και όταν επιδρά πάνω τους εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, αυτά επηρεάζονται. Τα σιδηρομαγνητικά και τα σιδηριμαγνητικά εμφανίζουν μακροσκοπικά μαγνήτιση και είναι αυτά που καλούμε μαγνητικά υλικά. Η μαγνητική τους συμπεριφορά εκφράζεται από την μαγνητική επιδεκτικότητα:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

και την μαγνητική διαπερατότητα:

$$\mu = \frac{B}{H}$$

οι οποίες δίνουν τον βαθμό επηρεασμού του υλικού από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο Η.

Έτσι εφόσον $B=\mu H=\mu_0\mu_r H$ και από $B=\mu_0(H+M)$ τότε μέσω της $M=\chi H$ έχουμε $B=\mu_0(1+\chi)H$ που σημαίνει ότι $\mu_r=1+\chi$. Φυσικά η $\mu_r=\mu/\mu_0$ δεν είναι τίποτα άλλο από την σχετική διαπερατότητα. Ανάλογα με τις τιμές της επιδεκτικότητας και κατά συνέπεια της σχετικής διαπερατότητας διαχωρίζουμε τα μαγνητικά υλικά σε πέντε κατηγορίες:

- Τα διαμαγνητικά όπου χ<0 και μ_r≈1. Διαμαγνητικό είναι το υλικό το οποίο αποτελείται από άτομα τα οποία δεν έχουν συνισταμένη μαγνητική ροπή. Η μαγνητική επιδεκτικότητα των διαμαγνητικών υλικών είναι αρνητική, χ<0, εξαιτίας της αντίδρασης των μαγνητικών τους ροπών σε κάποιο εξωτερικό πεδίο. Η σχετική τους διαπερατότητα είναι περίπου ίση με τη μονάδα (μ_r≈1). Οι ροπές όλων των ηλεκτρονίων σ'ένα άτομο μπορούν να προσανατολιστούν στο χώρο κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να αλληλοεξουδετερώνονται όταν δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και να παράγουν μια αρνητική ροπή όταν αυτό εφαρμόζεται.
- 2) Τα παραμαγνητικά όπου χ>0 και μ_r≈1. Παραμαγνητικό είναι ένα υλικό στο οποίο όταν δεν επιδρά εξωτερικό πεδίο, οι ατομικές ροπές έχουν τυχαίες διευθύνσεις με αποτέλεσμα η συνισταμένη ροπή να είναι μηδέν. Το υλικό εμφανίζεται μη μαγνητισμένο. Όταν όμως επιδράσει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι μαγνητικές ροπές έχουν την τάση να προσανατολίζονται παράλληλα προς αυτό. Η θερμική κίνηση των ατόμων τείνει να διατηρήσει τον τυχαίο προσανατολισμό των ατομικών ροπών και δεν επιτρέπει τον πλήρη προσανατολισμό τους με αποτέλεσμα τον μερικό προσανατολισμό τους και την εμφάνιση μιας μικρής θετικής μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ>0). Η μαγνητική επιδεκτικότητα συνδέεται στα παραμαγνητικά υλικά με τη θερμοκρασία με τη σχέση: χ=C/T, όπου C η σταθερά Curie.
- 3) Τα σιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά υλικά όπου χ>>0 και μ_r>>1. Σιδηρομαγνητικά είναι τα υλικά τα οποία έχουν ιδιότητες όπως εμφάνιση μαγνήτισης και χωρίς την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου καθώς και υψηλές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας. Απ' τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες των σιδηρομαγνητικών υλικών είναι το ότι μαγνητίζονται πολύ εύκολα και ότι φτάνουν σε κατάσταση κορεσμού με την επίδραση πολύ μικρών εξωτερικών πεδίων. Συνήθως, πεδία 50-100 Oe είναι αρκετά για να φέρουν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό σε κατάσταση μαγνητικού κόρου. Οι ιδιότητες αυτές εξαφανίζονται όταν η θερμοκρασία του υλικού υπερβεί μια χαρακτηριστική για κάθε υλικό θερμοκρασία, που λέγεται θερμοκρασία Curie. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες απ' αυτήν, το υλικό συμπεριφέρεται σαν παραμαγνητικό και ακολουθεί το νόμο Curie-Weiss: χ=C/(T-θ), όπου θ η θερμοκρασία Curie. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά,

αυξάνοντας την τιμή του πεδίου που εφαρμόζεται, έχουμε μια αντίστοιχη αύξηση της μαγνήτισης. Κάποια στιγμή, η μαγνήτιση αποκτά τη μέγιστη τιμή της που λέγεται μαγνήτιση κόρου M_s. Από τη στιγμή αυτή και πέρα, όσο κι αν αυξηθεί η τιμή του πεδίου, η μαγνήτιση παραμένει σταθερή.

- 4) Αντιφερομαγνητικά λέγονται εκείνα τα υλικά στα οποία η μαγνητική επιδεκτικότητα έχει χαμηλή θετική τιμή που αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, επειδή η θερμική ενέργεια καταστρέφει τις διευθύνσεις των αντιπαράλληλων ροπών και τις εμφανίζει να ευθυγραμμίζονται με το μαγνητικό πεδίο. Τα υλικά αυτά ελάχιστα επηρεάζονται από την παρουσία εξωτερικού πεδίου. Αυτός ο αντιπαραλληλισμός των μαγνητικών ροπών σε ατομικό επίπεδο διατηρείται αν η θερμοκρασία είναι μικρότερη από μια χαρακτηριστική τιμή (T_N θερμοκρασία Neel). Πέρα απ' αυτή τη θερμοκρασία οι μαγνητικές ροπές αποκτούν τυχαίους προσανατολισμούς και τα υλικά συμπεριφέρονται σαν παραμαγνητικά.
- 5) Το σύνολο των ατόμων των οποίων οι μαγνητικές ροπές είναι παράλληλες, αποτελεί ένα υπόπλεγμα. Δυο υποπλέγματα έχουν αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές. Στην περίπτωση που οι μαγνητίσεις των δυο υποπλεγμάτων δεν είναι ίσες (όπως στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά), η διαφορά των μαγνητίσεων είναι σημαντική. Το υλικό έχει αυτόματη μαγνήτιση και ονομάζεται φεριμαγνητικό ή φερίτης. Μακροσκοπικά οι φερίτες, συμπεριφέρονται όπως τα σιδηρομαγνητικά υλικά. Μορφές φεριτών είναι οι σπινέλιοι, οι εξαγωνικοί και οι γρανάτες [2].

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με τα σιδηρομαγνητικά υλικά της τρίτης κατηγορίας.

1.4 Μαγνητοκρυσταλλική Ανισοτροπία

Στην παράγραφο 1.2 αποδείχθηκε ότι η μαγνήτιση Μ ενός μόνιμου μαγνήτη θα παράγει μαγνητική δύναμη Η που με την σειρά της θα επάγει πυκνότητα μαγνητικής ροής (μαγνητική επαγωγή) Β, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους άμεσα. Όταν αυτή η μαγνητική επαγωγή Β επιδράσει πάνω σε μια μικροσκοπική μαγνητική διπολική ροπή μ_m, τότε θα προκαλέσει ευθυγράμμισή της με το διάνυσμα Β (δίνοντάς της ενέργεια μέσο του έργου δύναμης).

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις που εκφράζουν αυτά τα δύο γεγονότα, βλέπουμε ότι το έργο Ε, μπορεί να εκφραστεί με δύο όρους:

$$E = -\mu_m \cdot B \cdot \cos \theta$$

$$B = \mu_o \cdot (H + M)$$

$$E = -\mu_o \cdot \mu_m \cdot H \cdot \cos \theta - \mu_o \cdot \mu_m \cdot M \cdot \cos \theta$$

Ο πρώτος όρος αντικατοπτρίζει το έργο που έγινε από την μαγνητική δύναμη (*εφαρμοζόμενο πεδίο*) πάνω στην υποθετική μαγνητική διπολική ροπή μ_m, ενώ ο δεύτερος όρος εκφράζει το έργο που παράγεται από την μέση κατανομή των ροπών που δρα πάνω στην ροπή μ_m (δηλαδή την πυκνότητα των διπολικών ροπών στο υλικό: μαγνήτιση).

Μαγνητοκρυσταλλική Ανισοτροπία

Η μελέτη αυτής της ενέργειας μέσα σε ένα μαγνητικό υλικό που χαρακτηρίζει γενικά ένα μαγνήτη οδηγεί στην πιο βασική ιδιότητα ενός μαγνήτη, το **συνεκτικό πεδίο** (*coercivity*). Θα επικεντρωθούμε σε αυτό με απλούστερο τρόπο, μιας και βοηθάει στην κατανόηση της λειτουργίας ενός μόνιμου μαγνήτη.

Από την έκφραση της ενέργειας:

$$E = -\mu_o \cdot \mu_m \cdot M \cdot \left(1 - 2\sin^2\frac{\theta}{2}\right)$$

Η ποσότητα που έχει την μεγαλύτερη βαρύτητα είναι ο δεύτερος όρος της εξίσωσης. Ο όρος αυτός είναι που μας βοηθάει στην μελέτη της ενέργειας μιας μαγνητικής κρυσταλλικής δομής. Λόγω αυτού, ο όρος αυτός καλείται ενέργεια μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας *E*_k, της οποίας η ελαχιστοποίηση εκφράζει την προτιμώμενη διεύθυνση για την στοιχειώδη ροπή μ_m μέσα σε ένα κρύσταλλο που έχει συνολική μαγνήτιση *M*.

Αντίθετα, η μεγιστοποίηση της συνάρτησης της ενέργειας μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, E_k , συμβαίνει όταν ο προσανατολισμός μιας στοιχειώδους ροπής μ_m είναι ασταθής μέσα σε ένα κρύσταλλο. Αυτή η συνάρτηση μεγιστοποιείται όταν το θ/2 είναι 180°, δηλαδή η μ_m έχει φορά αντίθετη από την συνολική μαγνήτιση M (η σταθερή κατάσταση είναι όταν η ροπή μ_m είναι ευθυγραμμισμένη με την συνολική μαγνήτιση M, στις 0° και 360°).

$$E_k = 2 \cdot \mu_o \cdot \mu_m \cdot M \cdot \left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$$

Σε ένα πραγματικό κρύσταλλο τα πράγματα είναι πολύ πιο πολύπλοκα, αλλά μπορούμε να πάρουμε την απλή αυτή ανάλυση σαν ένα βήμα εξήγησης της δύσκολης ερμηνείας μικροκαταστάσεων της ύλης και να περιγράψουμε τον μεταλλικό Σίδηρο (Fe), που είναι η πιο κοινή περίπτωση των υλικών από τον οποίο αποτελούνται οι περισσότεροι μόνιμοι μαγνήτες. Ο σίδηρος έχει μια κρυσταλλική δομή που παίρνουν μέρος στοιχειώδης ροπές μ_m σε ένα «χωρόκεντρωμένο-κυβικό» "body-centered-cubic" πλέγμα. Μιλώντας για τον Σίδηρο, η τελευταία εξίσωση, πρέπει να τροποποιηθεί ώστε το πρώτο μέγιστο να προκύπτει στις 45° παρά στις 180°, θέτοντας:



Σχήμα 5: Διεύθυνση εμφάνισης πρώτου μεγίστου για ένα «χωρό-κεντρωμένο-κυβικό» (bcc) πλέγμα Σιδήρου.

$$E_k = 2 \cdot \mu_o \cdot \mu_m \cdot M \cdot \left(\sin^2 2\theta\right)$$

Ορίζοντας $K_{\tau} = 8\mu_{0}\mu_{m}M$ ως την «σταθερά ανισοτροπίας» του υλικού τροποποιείται η παραπάνω σχέση ως:

$$E_k = \frac{K_1}{4} \cdot \left(\sin^2 2\theta\right)$$

Από την σκέψη μιας μικροσκοπικής ποσότητας όπως η μ_m έχουμε σκοπό να καταφέρουμε να χειριστούμε και να κατανοήσουμε τις μακροσκοπικές ποσότητες ενός υλικού. Μπορούμε τώρα να δούμε τον πρώτο όρο της έκφρασης της ενέργειας Ε που περιγράφει το έργο που παράγεται μέσο του πεδίου Η (E_f) πάνω σε μια στοιχειώδη ροπή μ_m. Φυσικά αυτό μπορούμε να το εφαρμόσουμε και με την μακροσκοπική ποσότητα M (magnetization). Θυμίζουμε ότι η μαγνήτιση M είναι η άθροιση των στοιχειωδών μαγνητικών ροπών μ_m πάνω σε ένα επίσης στοιχειώδη όγκο. Εάν αυτές οι ροπές είναι ευθυγραμμισμένες σε αυτόν τον όγκο, το M παίρνει την τιμή κορεσμού M_{sat} (saturation magnetization) και το πεδίο Η θα προσπαθήσει να στρέψει την M_{sat} (δηλ. όλες τις ροπές μ_m) μακριά από ένα προτιμητέο κρυσταλλικό επίπεδο που έχουν προσανατολιστεί πλήρως όλες οι ροπές και να τις φέρει σε ευθυγράμμιση με το πεδίο Η (βλέπε σχήμα 6).



Σχήμα 6: Στρέψη και ευθυγράμμιση διπολικών ροπών με το Η.

Αυτή η κατάσταση περιγράφεται από την εξίσωση του πρώτου όρου τροποποιήθηκε ώστε να οδηγήσει στην μακροσκοπική περίπτωση της Ε_f:

$$E_{f} = -\mu_{o} \cdot M_{sat} \cdot H \cdot \cos\left(\theta_{o} - \theta\right)$$

Τώρα η ολική ενέργεια Ε μέσα σε ένα μόνιμο μαγνήτη είναι το άθροισμα δύο όρων: της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας *E_k* και της ενέργειας πεδίου *E_f* :

$$E = \frac{K_1}{4} \cdot \left(\sin^2 2\theta\right) - \mu_o \cdot M_{sat} \cdot H \cdot \cos\left(\theta_o - \theta\right)$$

Σε κάθε πρακτική εφαρμογή, ένας μόνιμος μαγνήτης δουλεύει καλύτερα αν οι ιδιότητές του είναι τροποποιημένες ώστε να προβάλλουν μαγνητικό πεδίο σε μία προτιμώμενη διεύθυνση, που σημαίνει ότι η μαγνήτιση κόρου M_{sat} θα πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένη σε αυτή την προτιμώμενη διεύθυνση-άξονα. Έτσι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση ενέργειας για να ερευνήσουμε την ιδιότητα της M_{sat} να αντιστέκεται στην στροφή της, κάτω από την επίδραση ενός πεδίου Η και να χρησιμοποιήσουμε αυτή την πληροφορία για να χαρακτηρίσουμε την ποιότητα ενός μαγνητικού υλικού. Αυτό γίνεται αν θέσουμε το Η να έχει 180° σε σχέση με το M_{sat}, διαφορίζοντας την ενέργεια και βρίσκοντας την τιμή για την οποία γίνεται ελάχιστη η ολική ενέργεια θέτοντάς την παράγωγο ίση με το μηδέν.

Τα παραπάνω οδηγούν στην τιμή του πεδίου –Η που είναι αρκετά δυνατό (ιδεατός μαγνήτης) να γυρίσει την M_{sat} στην αντίθετη διεύθυνση από ότι βρισκόταν. Αλλιώς είναι το ποσό του ανάστροφου πεδίου που μπορεί να αντέξει ο μαγνήτης που βρίσκεται σε κόρο. Εφόσον τώρα η γωνία της M_{sat}, είναι 0°, αυτή η εξίσωση οδηγεί σε μια μοναδική ποσότητα αυτού του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου, που ονομάζεται πεδίο ανισοτροπίας του υλικού H_k:

$$H_{k} = \frac{2K_{1}}{\mu_{o}M_{s}}$$

Η τιμή του πεδίου ανισοτροπίας Η_k είναι η πιο θεμελιώδης χαρακτηριστική ιδιότητα ενός μόνιμου μαγνήτη, που εξαρτάται μόνο από την σταθερά ανισοτροπίας και την μαγνήτιση κόρου του υλικού. Η προέλευσή του βασίστηκε στην μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία, που υπάρχει σε όλους τους μαγνήτες.

Παρακάτω φαίνονται όλα αυτά μέσω γραφικής περιγραφής.

Ένας μαγνήτης που είναι στον κόρο (όλες οι ροπές έχουν στραφεί στην διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου) εξακολουθεί να έχει μαγνήτιση +M_{sat} μέχρι να βρεθεί ένα αντίθετο πεδίο - H_{ci}, όπου η μαγνήτιση αντιστρέφεται σε -M_{sat}. Μετά χρειάζεται πάλι πεδίο +H_{ci} να ξαναγυρίσει την μαγνήτιση πίσω στην τιμή +M_{sat}. Αυτή είναι μια ενδογενής μαγνητική χαρακτηριστική ιδιότητα του υλικού.





Το πρώτο τεταρτημόριο (πάνω δεξιά) εκφράζει την κατάσταση του μαγνήτη που αρχικά έχει μαγνητιστεί, ενώ το δεύτερο τεταρτημόριο (πάνω αριστερά) εκφράζει την κατάσταση του μαγνήτη που αντιστέκεται στο εφαρμοζόμενο πεδίο. Παρόλα αυτά μόνο το τεταρτημόριο δεύτερο αρκεί ώστε να σχεδιαστεί ένας μαγνήτης να δουλέψει για μια καλείται εφαρμογή και καμπύλη Στην απομαγνήτισης. παράγραφο 1.5 αναλύεται η σχέση του ιδεατού βρόχου απομαγνήτισης (Σχήμα 7) σε σχέση με πραγματικούς βρόχους απομαγνήτισης που έχουν μετρηθεί και μπορούν να

1.5 Μαγνητικές ιδιότητες σε Β - Η διάγραμμα

Στο εδάφιο 1.4, φάνηκε ότι ένα ιδεατό μαγνητικό υλικό που είναι πλήρως μαγνητισμένο, η μαγνήτιση του + M_{sat} παραμένει μέχρι να εφαρμοστεί ένα πεδίο αντιστροφής - H_{ci} , όπου σε αυτό το σημείο, η μαγνήτιση στρέφεται στην αντίθετη διεύθυνση στην τιμή - M_{sat} . Αυτός ο μηχανισμός περιγράφει το δεύτερο τεταρτημόριο του βρόχου υστέρησης της εσωτερικής μαγνήτισης του υλικού. Όπως ήδη αποδείξαμε, σε ένα μόνιμο μαγνήτη η μαγνήτιση M θα παράγει μαγνητικό πεδίο H που δημιουργεί πυκνότητα μαγνητικής ροής B. Αυτές οι τρεις φυσικές ποσότητες συνδέονται με την σχέση $B=\mu_0$ (H+M). Αυτή η σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή του βρόχου της εσωτερικής μαγνήτισης M - H σε «κανονικό» βρόχο B - H, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.



Σχήμα 8: Ιδεατός βρόγχος απομαγνήτισης Β – Η.

Εφόσον το Μ υπάρχει μόνο στο εσωτερικό του μαγνήτη ενώ το Β ρέει μέσω του μαγνήτη και εκτός από αυτόν στη γύρω περιοχή, η εξάρτηση του Β - Η είναι πολύ πιο χρήσιμη για πρακτικό μαγνητικό σχεδιασμό ενός μαγνήτη.

Η κλίση υπάρχει στο βρόχο Β - Η, *dB/dH*=μ_o, τουλάχιστον για- *H_{ci}*<*H*<+*H_{ci}*. Η σταθερά μ_o λέγεται μαγνητική διαπερατότητα του κενού και το *dB/dH* έχει την ίδια τιμή σε περιοχές κενού

χώρου όπου δεν υπάρχει μαγνητικό υλικό (M=0), οπότε ακόμα και για αυτό το ιδεατό μοντέλο μαγνητικού υλικού, η μαγνήτισή του Μ εμφανίζεται στο γύρο μέσο σαν κενό αέρος.

Όταν χρησιμοποιείται ο βρόχος B - Η για μαγνητικό σχεδιασμό, οι τιμές των τριών σημείων στον βρόχο συνήθως παρατίθενται στα στοιχεία κατασκευής του μαγνήτη:

- Παραμένουσα είναι η τιμή της μαγνητικής επαγωγής στο θετικό άξονα Β που τέμνει η καμπύλη Β - Η. Για ένα ιδανικό μαγνήτη η τιμή είναι: B_r=μ_o M_{sat}, και η B_r είναι πάντα η τιμή της πυκνότητας της μαγνητικής ροής στην περίπτωση που ο μαγνήτης δεν δέχεται κανένα μαγνητικό πεδίο (H=0).
- Συνεκτικό πεδίο είναι η τιμή του πεδίου στον αρνητικό άξονα Η που τέμνει ο βρόχος
 Β Η. Η τιμή -Η_c είναι η μαγνητική δύναμη που απαιτείται για να μειώσει την μαγνητική επαγωγή Β στο μηδέν, όπου για ένα ιδεατό βρόχο είναι -Η_c=μ_oM_{sat}.
 Βλέπουμε ότι αν στο πραγματικό βρόγχο απομαγνήτισης συγκρίνουμε το «κανονικό» συνεκτικό πεδίο με το εσωτερικό συνεκτικό πεδίο του μαγνήτη, δηλαδή -Η_c και -Η_{ci}, δεν είναι ίσα σε αλγεβρική τιμή όπως στον ιδεατό βρόγχο απομαγνήτισης, π.χ. η μαγνητική δύναμη που απαιτείται για να αντιστραφεί η μαγνήτιση του μαγνητικού υλικού.
- Μέγιστο ενεργειακό γινόμενο (*BH*)_{max} είναι το σημείο που βρίσκεται πάνω στον βρόχο B - Η στο δεύτερο τεταρτημόριο όπου το γινόμενο του B με το Η για τον μαγνήτη γίνεται μέγιστο. Σε ένα ιδεατό βρόχο, είναι ακριβώς στη μέση της γραμμής του δεύτερου τεταρτημορίου του βρόχου υστέρησης, με τιμή -(*BH*)_{max}=μ₀(½M_{sat})².

Ενώ ο μαγνήτης παραμένει σε μαγνητικό κόρο (όλες οι ροπές βρίσκονται στην ίδια κατεύθυνση με το πεδίο), +*M_{sat}*, μέχρι να εμφανιστεί ένα πεδίο αντιστροφής τιμής -*H_{ci}*, για να παράγει αντίθετη μαγνητική ροή. Το τυπικό εύρος του πεδίου είναι |-*H*|<|-*H_c*|. Παραδείγματος χάρη στη διεπιφάνεια ενός συστήματος μαγνήτη-αέρα όπου το διάνυσμα της επαγωγής Β και της μαγνήτισης Μ είναι κάθετο στη διαχωριστική επιφάνεια, η διατήρηση της μαγνητικής ροής πρέπει να είναι συνεχής διαμέσου της επιφάνειας αυτής. Οπότε το Η πρέπει να είναι διαφορετικό, όπως άλλωστε φαίνεται στο σχήμα 9.



Σχήμα 9: Διεπιφάνεια συστήματος μαγνήτη-αέρα.

Μπορούμε τώρα να περιγράψουμε την συμπεριφορά ενός πραγματικού μαγνήτη αν στηριχτούμε στο δεύτερο τεταρτημόριο του πραγματικού B - Η βρόχου υστέρησης, που ονομάζεται βρόχος απομαγνήτισης. Σε ένα πραγματικό μαγνητικό υλικό, ούτε η θεωρητική τιμή του εσωτερικού συνεκτικού πεδίου - H_{ci} μπορεί να επιτευχθεί ούτε βέβαια και όταν το πεδίο έχει την τιμή - H_{ci} η μαγνήτιση του αντιστρέφεται αυτόματα. Στην πραγματικότητα η εσωτερική καμπύλη απομαγνήτισης (φαίνεται στο σχήμα με διακεκομμένη γραμμή) δεν έχει μία απότομη μετάβαση από θετικό κόρο σε αρνητικό κόρο αλλά το «γόνατο» στην καμπύλη εκφράζει μια πιο ομαλή μεταβολή στην τιμή της μαγνήτισης του μαγνητικού υλικού. Η πραγματική «κανονική» καμπύλη απομαγνήτισης (συνεχής γραμμής στο σχήμα) επίσης έχει «γόνατο». Τα συνεκτικά πεδία - H_{ci} και - H_c είναι οι τιμές του πεδίου που βρίσκονται από την τομή της 'εσωτερικής' καμπύλης απομαγνήτισης και της 'κανονικής' καμπύλης απομαγνήτισης με τον άξονα Η. Στην καμπύλη απομαγνήτισης φαίνεται ότι καθώς το -Η αυξάνεται, η μαγνητική επαγωγή που ελευθερώνει ο μαγνήτης θα μειώνεται και τελικά θα μηδενιστεί στο πεδίο $H=-H_c$.



Σχήμα 10: Ανάλυση δευτέρου τεταρτημορίου βρόγχου απομαγνήτισης (Ιδεατός και πραγματικός). Διακρίνονται Β_r, BH_{max}, H_c, H_{ci}.

Έτσι λοιπόν πριν ακόμα το πεδίο φτάσει την τιμή του συνεκτικού πεδίου -*H_{ci}*, κάποιες ροπές στον μαγνήτη έχουν αρχίσει να μην είναι παράλληλες στη διεύθυνση που είχαν όταν το υλικό βρισκόταν σε κόρο με αποτέλεσμα να μειώνεται η συνολική μαγνήτιση, που εκφράζεται από το «γόνατο» στην καμπύλη απομαγνήτισης. Προφανώς είναι προτιμότερο το σημείο λειτουργίας του μαγνήτη να είναι πάντα πάνω από το «γόνατο» της καμπύλης απομαγνήτισης.

1.6 Παράγοντας απομαγνήτισης

Αν χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες 'm' και 'o' να χαρακτηρίζουν τις παραμέτρους μέσα και έξω από τον μαγνήτη, τότε η σχέση που περιγράψαμε παραπάνω μεταξύ της επαγωγής, του πεδίου και της μαγνήτισης, γίνεται:

$$B_m = B_o$$

$$B_m = \mu_o \cdot (H_m + M); B_o = \mu_o \cdot H_o$$

$$\therefore H_m = H_o - M$$

Αν ένα μαγνητικό υλικό έχει σχήμα ελλειψοειδές, τότε το πεδίο είναι ομογενές κατά μήκος του μεγάλου και του μικρού άξονα. Φυσικά αυτό συμβαίνει και αν έχει το σχήμα μιας σφαίρας που είναι ειδική περίπτωση του ελλειψοειδούς. Στο παρακάτω σχήμα 11 φαίνεται ένας σφαιρικός μαγνήτης σε ομογενές μαγνητικό πεδίο *B*_o, *H*_o, ενώ μέσα στο μαγνήτη τα *B*_m, *H*_m, είναι επίσης ομογενή.



Σχήμα 11 : Σφαιρικός μαγνήτης σε ομογενές μαγνητικό πεδίο εξωτερικά και εσωτερικά του μαγνήτη.

Φυσικά η μαγνητική επαγωγή μέσα στο υλικό είναι μεγαλύτερη από ότι στον αέρα. Άρα:

$$B_m > B_o$$

$$\therefore H_m > H_o - M$$

$$\therefore H_m = H_o - NM$$

θέτοντας 0 < *N* < 1. Το γινόμενο *NM* είναι γνωστό σαν ενδογενές απομαγνητίζον πεδίο (selfdemagnetizing field).

Αν Ν=0 τότε έχουμε την περίπτωση του επιπέδου που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 12: Επίπεδο για N=0. H_m=H_o.

Αν Ν=1 τότε έχουμε την περίπτωση του επιπέδου που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 13: Επίπεδο για N=1. Η_m=H_o – M.

Το Ν είναι απλά ένας αριθμός που μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά για κάθε σχήμα μαγνητικού υλικού, παρότι το ελλειψοειδές είναι η πιο απλή περίπτωση. Μπορούμε να πούμε ότι το Ν τείνει στην μονάδα σε ένα ελλειψοειδές όπως των παραπάνω σχημάτων, όταν το μελετήσουμε κατά τον μικρό άξονα ενώ κατά τον μεγάλο άξονα το Ν τείνει στο μηδέν. Το Ν ονομάζεται παράγοντας απομαγνήτισης και όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση είναι ο συντελεστής που συνδέει την μαγνήτιση του υλικού με το απομαγνητίζον πεδίο.

Η εξίσωση $B_m = \mu_0 (H_m + M)$ εκφράζει την καμπύλη απομαγνήτισης ενός μόνιμου μαγνήτη, αλλά άλλο είναι το χαρακτηριστικό που απαιτείται για να χαρακτηρίσουμε το σημείο της καμπύλης απομαγνήτισης στο οποίο μπορεί να λειτουργήσει ο μαγνήτης. Η «γραμμή φορτίου» θα είναι που θα καθορίσει τις φυσικές διαστάσεις ενός μαγνητικού κυκλώματος, λαμβάνοντας υπόψη και τον παράγοντα απομαγνήτισης. Έτσι λοιπόν η επαγωγή στο εσωτερικό μέρος του μαγνήτη είναι:

$$B_{m} = \mu_{o} \cdot (H_{m} + M) \Leftrightarrow B_{m} = \mu_{o} \cdot (H_{o} + M(1 - N))$$

Συγκρίνοντας τις δύο τελευταίες κάνοντας μια αναλογία και θέτοντας *H*_o=0, τότε προκύπτει η σχέση των πεδίων του μαγνήτη χωρίς εξωτερικό πεδίο:

$$\frac{B_m}{\mu_o H_m} = \frac{H_o + M(1 - N)}{H_o - NM}$$
$$\therefore \frac{B_m}{\mu_o H_m} = -\frac{1 - N}{N}$$

Η τελευταία σχέση εκφράζει και την γραμμή φορτίου του μαγνητικού υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μαγνητικά Πολυστρωματικά Υμένια

2.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη νέων υλικών με ασυνήθιστη δομική σύνθεση αποτελεί το κύριο αντικείμενο της σύγχρονης επιστήμης των υλικών [6]. Το ενδιαφέρον αυτό υποδεικνύεται από την κάθε είδους εξέλιξη της μηχανικής, βιομηχανίας και τεχνολογίας. Ένα καλό παράδειγμα αποτελεί η βιομηχανία της ηλεκτρονικής, όπου οι ανακαλύψεις στον τομέα των ημιαγωγών οδήγησαν στη μετάβαση από τις λυχνίες στις διόδους και στα τρανζίστορ και τελικά στα ολοκληρωμένα κυκλώματα μικρών διαστάσεων. Στη μετάβαση αυτή οφείλεται και η επανάσταση στις τεχνολογίες πληροφοριών, που βρίσκουν τεράστιο πλήθος εφαρμογών στην καθημερινή πραγματικότητα.. Η περαιτέρω ανάπτυξη της όμως περιορίζεται από την χωρητικότητα των διατάξεων αποθήκευσης πληροφορίας, που στις περισσότερες των περιπτώσεων βασίζονται σε αρχές μαγνητικής εγγραφής. Οι διατάξεις αυτές χρησιμοποιούν τα ήδη γνωστά σιδηρομαγνητικά υλικά όπως κράματα σιδήρου ή κοβαλτίου. Έτσι, η ανάπτυξη καινούριων σιδηρομαγνητικών υλικών αποτελεί ενεργό πεδίο μελέτης. Η βασική έρευνα των υλικών αυτών, ενισχύθηκε πρόσφατα, αφ'ενός με την παρασκευή και ανακάλυψη νέων μαγνητικών υλικών και αφ'ετέρου με την προώθηση ήδη γνωστών υλικών σε ασυνήθιστους σχηματισμούς. Παράλληλα, η αύξηση της πυκνότητας πληροφορίας προϋποθέτει αυστηρότερο έλεγχο της ασυνήθιστη δομική τους κατασκευή καθώς και από τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εμφανίζουν και που βρίσκουν σήμερα πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών.



Σχήμα 14: Κατηγοριοποίηση νανοδομημένων υλικών ανάλογα με τον αριθμό των μικρών διαστάσεων τους, αντιπροσωπευτικά υλικά και εφαρμογές τους. (1) μία νανοδιάσταση, (2) δύο νανοδιαστάσεις και (3) τρεις νανοδιαστάσεις.

Παράλληλα, καθώς οι ανάγκες μας για συρρίκνωση των διαστάσεων και αύξηση της πυκνότητας πληροφορίας ολοένα και αυξάνει, την τελευταία δεκαετία, χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής τα διαμορφωμένα μαγνητικά μέσα, ως τα καταλληλότερα υλικά για μαγνητικά μέσα εγγραφής υψηλής πυκνότητας. Η εξέλιξη στις τεχνικές εναπόθεσης και λιθογραφίας δημιούργησαν νέες ευκαιρίες στην παραγωγή δομών της κλίμακας υπο-μικρού και νανόμετρου. Συστήματα μαγνητικών φιλμ, διαμορφωμένων σε κουκίδες (dots) ή σειρές της κλίμακας του υπο-μικρού, έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων, δομών με διαστάσεις της τάξης των μαγνητικών περιοχών. Τα αποτελέσματα είναι καινούρια φαινόμενα ανισοτροπίας σχήματος, και μαγνητικών περιοχών, φαινόμενα σύζευξης μεταξύ των κουκίδων, και διπολικά φαινόμενα.

Επιπλέον, αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μαγνητικά νανοσωματίδια τα οποία αποτελούν, τα τελευταία χρόνια, αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Η αιτία είναι οι μοναδικές μαγνητικές τους ιδιότητες που τα καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικά τόσο από θεωρητική όσο και από τεχνολογική άποψη. Οι κρύσταλλοι τάξης μεγέθους νανόμετρου (nm), νανοκρύσταλλοι (NCs), εμφανίζουν πληθώρα ιδιοτήτων που είναι ποιοτικά και ποσοτικά διαφορετικές από αυτές των αντίστοιχων συμπαγών (bulk) υλικών. Κάτω από ένα κρίσιμο μέγεθος, τα μαγνητικά σωματίδια αποτελούνται πλέον από μια μόνο μαγνητική περιοχή, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα συμπαγή υλικά που παρουσιάζουν πληθώρα τέτοιων μαγνητικών περιοχών, και εμφανίζουν μοναδικά φαινόμενα, όπως υπερπαραμαγνητισμό, μαγνητικά φαινόμενα κβαντικής φύσης και ασυνήθιστα μεγάλο συνεκτικό πεδίο. Οι νέες αυτές ιδιότητες των νανοκρυστάλλων οφείλονται στο μεγάλο ποσοστό ατόμων που επικάθονται στην επιφάνεια των σωματιδίων και από τον πεπερασμένο αριθμό ατόμων σε κάθε κρυσταλλικό πυρήνα.

Τα πρώτα πεπερασμένου μεγέθους φαινόμενα, παρατηρήθηκαν σε μαγνητικά συστήματα ενώ ακολούθησαν, αργότερα, περισσότερο περίπλοκα φαινόμενα και σε μημαγνητικά μέταλλα. Η μεγάλη ενεργός επιφάνεια των νανοκρυστάλλων έχει προ πολλού χρησιμοποιηθεί για βελτιστοποίηση της χημικής δραστικότητας των καταλυτών.

Πρόσφατα, η μελέτη των φαινομένων πεπερασμένου μεγέθους μεταλλικών νανοκρυστάλλων έχει ενταθεί με στόχο την περαιτέρω εξέλιξη των ιδιοτήτων των υλικών διαστάσεων σωματιδίου και την εμφάνιση νέων ιδιοτήτων σε καινούρια υλικά και διατάξεις. Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα σταθεροποίησης ασυνήθιστων φάσεων των υλικών σε μορφή νανοκρυστάλλων.

Η μετασταθής φύση όλων των παραπάνω συστημάτων, λόγω ανυπαρξίας τους στη φύση, μας οδηγεί στη σκέψη ότι είναι δυνατή η διαμόρφωση τους κατά τρόπο τέτοιο ώστε να

βελτιωθούν ή ακόμη και να προκύψουν νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά που αλλιώς δεν θα ήταν δυνατό να εμφανιστούν.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1980 οι πολυστρωματικές δομές αποτελούσαν ένα πρωτοεμφανιζόμενο πεδίο έρευνας που απασχολούσε περιορισμένο αριθμό επιστημόνων. Η τεχνολογική πρόοδος των διατάξεων κενού που επιτελέστηκε τη δεκαετία του 1970 οδήγησε λίγα χρόνια αργότερα σε μεγάλες ανακαλύψεις στον τομέα των μαγνητικών πολυστρωματικών υλικών. Αντίθετα σήμερα, βρίσκονται στο επίκεντρο συστηματικής μελέτης τόσο σε επίπεδο βασικής όσο και εφαρμοσμένης έρευνας. Το έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον πηγάζει από την ασυνήθιστη δομική τους κατασκευή αλλά και από τις άκρως ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εμφανίζουν και που βρίσκουν σήμερα πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών.

Γενικά, οι φυσικές ιδιότητες των πολυστρωματικών δομών μπορούν να ταξινομηθούν σε ιδιότητες λεπτών υμενίων λόγω της γεωμετρικής τους κατασκευής, φαινόμενα γειτονίας διαφορετικών υλικών σε ατομικό επίπεδο, φαινόμενα σύζευξης και φαινόμενα που πηγάζουν καθαρά από τον πολυστρωματικό χαρακτήρα του υλικού. Ενδεικτικά αναφέρεται, ως ιδιότητα γειτονίας, η διαστρωματική σύζευξη διαδοχικών μαγνητικών στρωμάτων διαχωρισμένων από μη μαγνητικά λεπτά στρώματα. Επίσης, η γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση, μια συνέπεια της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης αποτελεί μια ιδιότητα που πρωτοπαρατηρήθηκε σε πολυστρωματικές δομές. Είναι σαφές πλέον, ότι η πολυστρωματική διαμόρφωση αποτελεί αντικείμενο έντονης επιστημονικής αναζήτησης, σε κάθε επίπεδο, καθώς νέα μη αναμενόμενα φαινόμενα παρουσιάζονται και η ανάγκη για τη θεωρητική τους ερμηνεία μαζί με τις πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές μεγαλώνουν συνεχώς.

Ως κύριος στόχος της μελέτης τέτοιων συστημάτων μπορεί να θεωρηθεί ο καλός έλεγχος και η κατανόηση της ανάπτυξης της πολυστρωματικής δομής. Ακολουθεί ο συστηματικός χαρακτηρισμός των υλικών αυτών που συνοδεύεται συνήθως από συσχετισμούς της πολυστρωματικής διαμόρφωσης με τις φυσικές τους ιδιότητες.

Οι διαμορφωμένες δομές αναπτύσσονται με διαδοχική επαναλαμβανόμενη απόθεση από δύο ανεξάρτητες πηγές υλικών σε κατάλληλο υπόστρωμα με τη βοήθεια ενός μηχανισμού κλείστρου. Ο χρόνος που το κλείστρο θα παραμείνει ανοιχτό (ή κλειστό) είναι ελεγχόμενος με αποτέλεσμα ένα μέσο πάχος t_α από το υλικό A να αναπτύσσεται ακολουθούμενο από ένα μέσο πάχος t_β από το υλικό B. Η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται N φορές. Η δομή αυτή συμβολίζεται A/B. Τα πάχη t_α και t_β αναφέρονται σαν επιμέρους πάχη ενώ το $t_{\alpha} + t_{\beta} = A$ σαν περίοδος διαμόρφωσης. Η δομή αυτή καλείται **πολυστρωματικό υμένιο**.



Σχήμα 15: Σχηματική αναπαράσταση πολυστρωματικού υμενίου

Η παρούσα μελέτη αναφέρεται σε συστήματα όπου το ένα τουλάχιστον συστατικό είναι μαγνητικό (Ni, Co, Fe) ή κράμα αυτού. Κατά συνέπεια τα υλικά αυτά θα λέγονται μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια. Τα επιμέρους πάχη α, β μπορούν να μεταβάλλονται από λίγα ατομικά επίπεδα μέχρι εκατοντάδες ή χιλιάδες ατομικά επίπεδα. Το κύριο ενδιαφέρον δίνεται σε μικρά α και β γιατί οι πολύ μεγάλες τιμές των α, β οδηγούν σε εξασθένηση των φαινομένων που οφείλονται στη διαμόρφωση και τα υλικά συμπεριφέρονται σαν τα επιμέρους συστατικά. Μια ιδανική δομή θα ήταν εκείνη όπου τα α, β κρατιούνται σταθερά και δεν υπάρχει αλληλοδιάχυση στις ενδοεπιφάνειες. Το κεφάλαιο των νέων μαγνητικών υλικών που άνοιξε με τα μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια συνεχίζεται και προβλέπεται να κυριαρχήσει στη βασική και εφαρμοσμένη έρευνα λόγω της χρήσης των υλικών αυτών αλλά και των διαδόχων τους (μεσοσκοπικά συστήματα νανοδιαστάσεων) σε πλήθος τεχνολογικές εφαρμογές αλλά και εξαιτίας των ιδιαιτεροτήτων που πηγάζουν από τη φύση των υλικών αυτών.

2.2 Πλεονεκτήματα πολυστρωματικών υμενίων

2.2.1 Φαινόμενα γειτονίας στην ενδοεπιφάνεια: κάθετη μαγνητική ανισοτροπία

Μεταλλικές πολυστρωματικές δομές από εναλλασόμενα στρώματα από μεταβατικά σιδηρομαγνητικά μέταλλα (Fe, Co, Ni) και ευγενή μέταλλα (Cu, Ag, Pd, Pt, Au) εμφανίζουν κάθετη μαγνητική ανισοτροπία και μπορεί να αξιοποιηθούν τεχνολογικά ως μαγνητο-οπτικά μέσα αποθήκευσης. Στα συστήματα αυτά, η ενδοεπιφανειακή μαγνητική ανισοτροπία κυριαρχεί και μπορεί να είναι κάθετη και εξαρτάται από τη φύση της ενδοεπιφάνειας. Το ενδοεπιφανειακό σπιν περιγράφεται καλά από τον υβριδισμό που συμβαίνει μεταξύ των d καταστάσεων μεταξύ των δύο μετάλλων και οδηγεί στον προσανατολισμό του σπιν εκτός του επιπέδου. Αυτή η μορφή κάθετης μαγνητικής ανισοτροπίας είναι ένα παράδειγμα φαινόμενου γειτονίας/ενδοεπιφάνειας η οποία δεν απαιτεί πολυστρωματική διαμόρφωση αλλά μελετάται σε τέτοιες δομές για ευκολία.

Η χρήση του Pd ως μη μαγνητικού στοιχείου (Fe/Pd, Co/Pd) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το Pd παρόλο που είναι μη μαγνητικό στοιχείο, έχει ασυνήθιστα υψηλή μαγνητική επιδεκτικότητα λόγω μεγάλης τιμής του παράγοντα Stoner. Σιδηρομαγνητικές προσμίξεις ή γειτονία με σιδηρομαγνητικά υλικά μπορούν να οδηγήσουν στην εμφάνιση μαγνητικής ροπής στα κατά τα άλλα μη μαγνητικό Pd. Το σύστημα Co/Pd, το πρώτο σύστημα στο οποίο παρατηρήθηκε κάθετη μαγνητική ανισοτροπία, αποτελεί αντικείμενο έντονης επιστημονικής μελέτης και καθώς η πόλωση του Pd επηρεάζεται έντονα από τις δομικές ατέλειες, η έρευνα εστιάζεται στον δομικό χαρακτηρισμό του συστήματος.

Τα πολυστρωματικά υμένια Co/Pt αποτελούν επίσης ένα σημαντικό ερευνητικό τομέα καθώς εμφανίζουν και κάθετη ανισοτροπία και υψηλή μαγνητο-οπτική απόκριση. Λόγω των ιδιαίτερων μαγνητο-οπτικών χαρακτηριστικών γίνεται προσπάθεια να ελαττωθεί το σημείο Curie, εισάγοντας Νi είτε στο στρώμα Co είτε στην ενδοεπιφάνεια. Κάθετη μαγνητική ανισοτροπία έχει επίσης εμφανιστεί στα συστήματα Fe/Au, Co/Au, Co/Cr και Fe/Tb.

Ένα άλλο φαινόμενο αλληλεπίδρασης στις ενδοεπιφάνειες εμφανίζεται στα συστήματα Co/SmCo (exchange sping), CoO/NiO (exchange bias) και αντισιδηρομαγνήτες FeF₂/CoF₂. Ένας σημαντικός τομέας που δεν έχει μελετηθεί εκτενώς είναι η διαφοροποίηση της δομικής από τη μαγνητική ενδοεπιφάνεια.

2.2.2 Φαινόμενα σύζευξης: Γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση

Διάφοροι τύποι μαγνητικής σύζευξης διαμέσου μη μαγνητικού διαχωριστικού στρώματος έχουν μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Η ανακάλυψη της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης στο σύστημα Fe/Cr, μαζί με την αντισιδηρομαγνητική σύζευξη και τις ταλαντώσεις της σύζευξης έφεραν νέα ώθηση στον τομέα αυτό. Ο βασικός μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για τα φαινόμενα σύζευξης είναι ο αντισιδηρομαγνητισμός που εμφανίζεται υπό χαμηλό πεδίο σε διαδοχικά στρώματα Fe σε αντίθεση με τη σιδηρομαγνητική συμπεριφορά που εμφανίζεται σε υψηλά πεδία. Το φαινόμενο αυτό σε συνδυασμό με τη εξαρτώμενη από το είδος του spin σκέδαση οδηγεί σε ενισχυμένα φαινόμενα σκέδασης ακόμα και σε μηδενικό πεδίο σε σύγκριση με τη συμπεριφορά σε υψηλά πεδία. Η GMR (Giant MagnetoResistance) είναι από τη φύση της μεγαλύτερη στην κάθετη γεωμετρία, η οποία παρά τις δυσκολίες εφαρμογής της σε λεπτά υμένια κερδίζει έδαφος με τη βοήθεια συμπληρωματικών τεχνικών όπως είναι η λιθογραφία.

Το σύστημα Fe/Cr είναι το πιο ευρέως μελετημένο σύστημα που έχει επίσης μελετηθεί και στην τριστρωματική του μορφή (spin valve). Ταλαντώσεις της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης σαν συνάρτηση του πάχους του διαχωριστικού στρώματος έχουν αναφερθεί σε δείγματα μεταβλητού πάχους (~ 2 ατομικά επίπεδα) ή σε υπερδομές (1.1-1, 1.8 nm). Το μέγεθος της GMR εμφανίζει μεγάλες μεταβολές φθάνοντας και μεγάλες τιμές όπως 220% ανεξάρτητα από τη μέθοδο ανάπτυξης και τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών. Τα διαχωριστικά στρώματα Cr στο σύστημα Fe/Cr απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή καθώς ο αντισιδηρομαγνητισμός του συμπαγούς Cr να σχετίζεται με την τελική συμπεριφορά.

Το σύστημα Co/Cu αποτελεί επίσης αντικείμενο έντονης επιστημονικής μελέτης καθώς εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά στις ταλαντώσεις της αντισηρομαγνητικής σύζευξης και GMR. Η υψηλότερη τιμή της GMR σε θερμοκρασία δωματίου και το χαμηλό συνεκτικό πεδίο το κάνουν πιο ελκυστικό για τεχνολογικές εφαρμογές. Το σύστημα αυτό έχει αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές (MBE, Sputtering, Εξάτμιση, IBS και ελεκτροαπόθεση), ενώ η δομή έχει χαρακτηριστεί με συνδυασμό τεχνικών σκέδασης ακτίνων-Χ. (specular, off-specular, anomalous). Η ενδοεπιφανειακή τραχύτητα που επηρεάζεται δραστικά αλλάζοντας την θερμοκρασία υποστρώματος ή το εύρος της ενδοεπιφάνειας (με ταυτόχρονη απόθεση υλικών). Η GMR ελαττώνεται καθώς αυξάνει η ενδοεπιφανειακή τραχύτητα πιθανότατα λόγω αλληλοδιάχυσης. Η άποψη αυτή είναι σε καλή συμφωνία με πειράματα σκέδασης ιόντων που έδειξαν σημαντική επιφανειακή διάχυση στο Co/Cu (111) ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως και στην περίπτωση του Fe/Cr, η αύξηση του πάχους του Co οδηγεί σε ελάττωση της GMR.

Η GMR και η AF σύζευξη έχουν αναφερθεί και σε άλλα συστήματα παρόλο που η τιμή της GMR είναι μικρή ή το φαινόμενο παρατηρείται μόνο σε σχετικά μικρά πάχη σιδηρομαγνητικού στρώματος. Η AF σύζευξη, που αποτελεί ένα εσωτερικό μηχανισμό για την GMR έχει παρατηρηθεί και σε άλλα συστήματα όπως είναι το άμορφο Fe/CuZr και τα ημιαγωγικά Fe/Si και Fe/Ge. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι τα φαινόμενα της AF σύζευξης και GMR είναι φυσικά φαινόμενα και όχι χαρακτηριστικά ενός συγκεκριμένου συστήματος υλικών.

2.2.3 Φαινόμενα υπερδομών

Υπερδομές που περιέχουν εναλλασόμενα στρώματα με οξείες ενδοεπιφάνειες παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον σε επίπεδο βασικής έρευνας. Πειράματα φωτοεκπομπής έχουν αναδείξει ενεργειακές ζώνες υπερδομών στο σύστημα Ag/Au ενώ στο σύστημα Fe/Cu στην περίπτωση Fe(1ML) / Cu(1ML) έχουν παρατηρηθεί ενεργειακές ζώνες που αποδίδονται στον διπλασιασμό της μοναδιαίας κυψελίδας στην διεύθυνση ανάπτυξης. Μέσα από πειράματα έχει καταδειχθεί ότι η ενδοεπιφανειακή τραχύτητα μπορεί να ελεγχθεί σε ατομικό επίπεδο, ενώ η ηλεκτρονική κατανομή επηρεάζεται ανάλογα, αξίζει να μελετηθούν νέα φυσικά φαινόμενα που να σχετίζονται με αυτό το γεγονός.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η συσχέτιση των φυσικών ιδιοτήτων με τα φαινόμενα υπερδομών δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Ταλαντώσεις στην παραμένουσα ειδική αντίσταση (ρ₀) και στην μαγνητοαντίσταση στο σύστημα Co/Ni έχουν αποδοθεί σε φαινόμενα υπερδομών, καθώς εξαρτώνται από το πάχος των στρωμάτων των συστατικών, την περίοδο της πολυστρωματικής δομής και το αριθμό των επαναλήψεων.
2.3 Πολυστρωματικές δομές – Παρόν και Μέλλον

Ο στόχος της παρούσας παραγράφου είναι να επισημάνει ορισμένους σημαντικούς σταθμούς των νεοτέρων χρόνων και τη σημερινή πραγματικότητα στον τομέα των μαγνητικών πολυστρωματικών υλικών. Τα μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια είναι υπερδομές που παρασκευάζονται με διαδοχική εναπόθεση δύο ή περισσότερων υλικών επάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και όπου το ένα τουλάχιστον από αυτά είναι μαγνητικό.

Οι μαγνητικές πολυστρωματικές δομές είναι χρήσιμες κυρίως ως μέσα αποθήκευσης και ως αισθητήρες στην τεχνολογία αποθήκευσης δεδομένων όπως φαίνεται παρακάτω:

 1955 Πρόταση για χρήση κομματιών (patches) από υμένια permalloy για μαγνητικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (Magnetic Random Access Memory, MRAMs) στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Η πρόταση απέτυχε τότε γιατί έκανε την εμφάνισή της η δυναμική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (dynamic RAM, DRAM) που βασίζεται στους ημιαγωγούς.

• 1958 Πρόταση για χρήση λεπτών υμενίων MnBi για μαγνητο-οπτική εγγραφή.

1973 Εφαρμογή των υμενίων σπάνιας γαίας-μεταβατικού μετάλλου (rare earth-transition metal, RETM) για μαγνητο-οπτική εγγραφή, που χρησιμοποιούνται και μέχρι τις μέρες μας.

1979 Η ΙΒΜ παρουσιάζει την τεχνολογία λεπτών υμενίων για κεφαλές σε σκληρούς δίσκους.
(Η διαδικασία τόσο της εγγραφής όσο της ανάγνωσης παρέμειναν επαγωγικές αλλά για την κατασκευή του πηνίου χρησιμοποιήθηκε η τεχνολογία λεπτών υμενίων).

1991 Εφαρμογή του φαινομένου της ανισοτροπικής μαγνητοαντίστασης (Anisotropic Magnetoresistance, AMR) από την IBM με την χρήση υμενίων από permalloy σε αισθητήρες οδηγών σκληρών δίσκων (Hard Disk Drive, HDD).

1997 Η IBM θέτει σε εφαρμογή αισθητήρες γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης, (Gigantic Magnetoresistance, GMR) σε HDD.

Κάποιες επιπλέον δυνατές εφαρμογές έχουν να κάνουν με τη ρομποτική και τους αισθητήρες ελέγχου μηχανικών κινήσεων, για παράδειγμα σε αυτοκίνητα. Σε τέτοιου είδους αισθητήρες η IEC έχει αξιοποιήσει μία εφαρμογή στους τεχνητούς αντισιδηρομαγνήτες (Artificial Antiferromagnets, AAF). Η ελαχιστοποίηση των διαστάσεων και η μεγάλη ευαισθησία των GMR βρίσκουν, επίσης, εφαρμογή σε διαδικασίες γαλβανικού διαχωρισμού σήματος το οποίο μέχρι τώρα υπήρξε η περιοχή των οπτοζευγών. Αντί να μετατρέπεται το ηλεκτρικό σήμα σε οπτικό, μπορεί κανείς χρησιμοποιώντας το πεδίο που παράγεται από τα ρεύματα μαζί με αισθητήρες GMR να επιτύχει γαλβανικό διαχωρισμό με τη βοήθεια μαγνητοζευγών (magnetocouplers). Επιπλέον, GMR σε συνδυασμό με μαγνητοσυστολικά υλικά βρίσκει εφαρμογή σε αισθητήρες πίεσης. Τα φαινόμενα της GMR καθώς και της μαγνητοαντίστασης σήραγγας (Tunnel Magnetoresistance, TMR) θεωρούνται τα καταλληλότερα για εφαρμογές σε αισθητήρες και μνήμες MRAM.

Η παρατήρηση στα 1978 ασυνήθιστων μαγνητικών ιδιοτήτων (εξαιρετικά υψηλές τιμές της μαγνήτισης) σε πολυστρωματικά υμένια Cum-Nin οδήγησε σε μια εκτενή μελέτη του συστήματος αυτού. Στη συνέχεια αποδείχθηκε ότι τα προηγούμενα αποτελέσματα δεν ήταν ορθά αλλά η εργασία πάνω στα υμένια Cum-Nin κατέληξε σε κάποια πρωτοποριακά για την εποχή συμπεράσματα.

Στα 1985 βρίσκεται κάθετη ανισοτροπία στο σύστημα Pdm-Con. Ο συνδυασμός της κάθετης ανισοτροπίας με υψηλές τιμές της στροφής Kerr στο σύστημα αυτό, καθώς και σε παρόμοια με βάση την Pt ανοίγει το δρόμο για μια ευρεία εφαρμογή των πολυστρωματικών υμενίων σαν μέσα μαγνητο-οπτικής αποθήκευσης πληροφορίας υψηλής πυκνότητας. Η αναγκαιότητα τέτοιων μέσων υπαγορεύεται από τις σημερινές απαιτήσεις των συσκευών υψηλής τεχνολογίας (ηλεκτρονικοί υπολογιστές, compact disks, κτλ.). Τελευταίες εξελίξεις στον τομέα αυτό περιλαμβάνουν προσπάθειες χρήσης τεχνικών λιθογραφίας για τη δημιουργία διατάξεων μεσοσκοπικών συστημάτων.

Περισσότερο ενδιαφέρουσα είναι η ιστορία της διαστρωματικής σύζευξης (Interlayer coupling) και της σχετιτιζόμενης με αυτή Γιγαντιαίας ΜαγνητοΑντίστασης (Giant MagnetoResistance): Στα 1986 για πρώτη φορά βρίσκεται με πειράματα σκέδασης φωτός από κύματα spin διαστρωματική σύζευξη αντισιδηρομαγνητικού τύπου σε τριστρωματικά υμένια Fe-Cr-Fe και σε ανάλογα υμένια με βάση τις σπάνιες γαίες. Το 1988 παρατηρείται το φαινόμενο της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης σε πολυστρωματικά υμένια Crm-Fen λίγους μήνες μετά την παρατήρηση ασυνήθιστων ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε πολυστρωματικά υλικά.Το νέο αυτό φαινόμενο ανοίγει δρόμο για την τεχνολογική εφαρμογή των πολυστρωματικών υμενίων ως ευαίσθητους αισθητήρες μαγνητικών πεδίων. Στα 1990 η εύρεση ταλαντώσεων της διαστρωματικής σύζευξης (Oscillatory coupling) με περίοδο 4-5 ατομικά επίπεδα του μη μαγνητικού συστατικού (Cr, Ru, Cu) οδηγεί σε μια κατακόρυφη άνοδο του ενδιαφέροντος για τα πολυστρωματικά υλικά και ακολουθεί μια συστηματική κατάταξη των μη μαγνητικών υλικών ως προς την επίδραση τους στη διαστρωματική σύζευξη. Στα 1991 βρίσκονται για πρώτη φορά ανάλογες ταλαντώσεις βραχείας περιόδου (2 ατομικών επιπέδων) σε υμένια με εξαιρετικά επίπεδες ενδοεπιφάνειες, όπως θα περίμενε κανείς θεωρώντας τη διαστρωματική σύζευξη ως ανάλογη μιας αλληλεπίδρασης RKKY. Το ίδιο έτος βρίσκεται σε υμένια τύπου Fe-Cr-Fe μη γραμμική διαστρωματική σύζευξη (biquadratic coupling).

Στη συνέχεια, εξάρτηση της περιοδικότητας της διαστρωματικής σύζευξης από το πάχος του προστατευτικού στρώματος (cap layer, overlayer) έχει αναφερθεί πρόσφατα. Ο περιορισμός των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας σε λεπτά στρώματα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κβαντομηχανικών καταστάσεων φρέατος (quantum well states) που αντανακλούν τη συμμετρία της επιφάνειας Fermi. Τέτοιες ανιχνεύθηκαν με πειράματα φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής (photoemission spectroscopy) πολωμένης δέσμης και σχετίζονται με τη διαστρωματική σύζευξη.

Όλες λοιπόν οι ιδιότητες που σχετίζονται με τη σύζευξη spin-τροχιάς βρίσκεται να παρουσιάζουν περιοδικότητα παρόμοια με τη διαστρωματική σύζευξη, όπως η μαγνητική ανισοτροπία και η στροφή Kerr.



Σχήμα 16 Ο αριθμός των δημοσιεύσεων που σχετίζονται με πολυστρωματικά υμένια ανά έτος όπου φαίνεται η αλματώδης εξέλιξη τα τελευταία χρόνια

Όσον αφορά στην Γιγαντιαία Μαγνητοαντίσταση (GMR) σημαντικά βήματα των τελευταίων χρόνων είναι η εύρεση του φαινομένου αυτού σε ασύμμετρα συστήματα με πολύ μικρή έως καθόλου διαστρωματική σύζευξη (spin valves), σε κοκκώδη κράματα (granular alloys) και σε ένα νέου τύπου υλικό που συνδυάζει τη δομή των κοκκωδών κραμάτων και των πολυστρωματικών υμενίων (granular multilayers).

Μια σημαντική κατηγορία κοκκωδών πολυστρωματικών υμενίων, το σύστημα Ag-Co, μελετάται στην παρούσα εργασία. Αξίζει εδώ να αναφερθεί και η γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση με το ρεύμα κάθετο στο επίπεδο των υμενίων (CPP GMR) και η κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση (Colossal MagentoResistance), παραπέμποντας σε νέες πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές.

Τέλος, πολυστρωματικά υμένια αναπτυγμένα πάνω σε κατάλληλα κατεργασμένα υποστρώματα προσφέρουν το ανάλογο μονοδιάστατων μαγνητικών διατάξεων (magnetic nanowires) με ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες και αναμενόμενες τεχνολογικές εφαρμογές.

Το καλύτερο πειστήριο για την αποδοχή των πολυστρωματικών και ιδιαίτερα των μαγνητικών πολυστρωματικών υμενίων από την επιστημονική κοινότητα αποτελεί το σχήμα 5 όπου φαίνεται η αλματώδης ενασχόληση με τα υλικά αυτά σε θέματα βασικής φυσικής και εφαρμογών. Ιδιότητες και φαινόμενα που παρατηρούνται για πρώτη φορά χρήζουν θεωρητικής ερμηνείας και εξάπτουν το επιστημονικό ενδιαφέρον για νέες τεχνολογικές αναζητήσεις.

Τέλος, πολυστρωματικά υμένια αναπτυγμένα πάνω σε κατάλληλα κατεργασμένα υποστρώματα προσφέρουν το ανάλογο μονοδιάστατων μαγνητικών διατάξεων (magnetic nanowires) με ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες και αναμενόμενες τεχνολογικές εφαρμογές. Το καλύτερο πειστήριο για την αποδοχή των πολυστρωματικών και ιδιαίτερα των μαγνητικών πολυστρωματικών υμενίων από την επιστημονική κοινότητα αποτελεί το *σχήμα 16* όπου φαίνεται η αλματώδης ενασχόληση με τα υλικά αυτά σε θέματα βασικής φυσικής και εφαρμογών. Ιδιότητες και φαινόμενα που παρατηρούνται για πρώτη φορά χρήζουν θεωρητικής ερμηνείας αλλά εξάπτουν το επιστημονικό ενδιαφέρον για νέες τεχνολογικές αναζητήσεις.

2.4 Δομικός χαρακτηρισμός πολυστρωματικών υμενίων

Μεταλλικές υπερδομές έχουν αναπτυχθεί από διάφορους συνδυασμούς στοιχείων χωρίς να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στις κρυσταλλογραφικές δομές των στοιχείων αυτών. Από τη μια μεριά, στοιχεία με καλή προσαρμογή πλέγματος δημιουργούν πλήθος στερεών διαλυμάτων έχοντας κατά κανόνα διαγράμματα φάσεων θερμοδυναμικής ισορροπίας. Έτσι οδηγούνται θερμοδυναμικά προς την αλληλοδιάχυση παρόλο που η ανάπτυξη λεπτών υμενίων είναι μια διαδικασία κινητικά περιορισμένη. Από την άλλη πλευρά, η καλή προσαρμογή πλέγματος δεν είναι απαραίτητη συνθήκη για την επιταξιακή ανάπτυξη. Έτσι, αν τα συστατικά της υπερδομής δεν σχηματίζουν κράματα, αναμένεται να είναι πιο απομονωμένα, παρόλο που αλληλοδιάχυση στο ατομικό επίπεδο έχει βρεθεί και σε τελείως αδιάλυτα συστήματα.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι ότι η ανάπτυξη μιας υπερδομής είναι αρκετά διαφορετική από την ανάπτυξη δύο στρωμάτων. Η δομή στην περίπτωση αυτή επηρεάζεται από την κατάσταση του υποστρώματος την ώρα της ανάπτυξης και τη θερμοκρασία κάτω από την οποία αναπτύσσεται κάθε στρώμα. Διαφορετικής υφής ενδοεπιφάνειες και στρώματα υλικών πηγάζουν απλά κάτω από διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης. Αν η θερμοκρασία την ώρα της ανάπτυξης είναι αρκετά υψηλή, φαινόμενα ανόπτησης και αλληλοδιάχυσης μπορούν να συμβούν και στα εσωτερικά (ήδη ανεπτυγμένα στρώματα). Επομένως ο δομικός χαρακτηρισμός πρέπει να ακολουθεί τη διαδικασία ανάπτυξης κάθε πολυστρωματικής δομής.

Σε πολυστρωματικά υμένια με σχετικά παχιά ενδιάμεσα στρώματα, ο λεπτομερής χαρακτηρισμός της ενδοεπιφάνειας δεν είναι και τόσο σημαντικός καθώς οι ιδιότητες των επιμέρους συστατικών κυριαρχούν στην τελική απόκριση της υπερδομής. Αντίθετα, σε περιπτώσεις όπου τα πάχη των συστατικών προσεγγίζουν το ένα ατομικό επίπεδο, ο δομικός χαρακτηρισμός κρίνεται απαραίτητος και ο μη καταστροφικός χαρακτηρισμός με την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD) αποτελεί ένα εύκολο και γρήγορο τρόπο αξιολόγησης της πολυστρωματικής δομής. Ισχυρές ρυθμιζόμενες πηγές φωτονίων παρέχουν διακριτική παρέχουν στοιχειακή διακριτική ικανότητα ενώ πολωμένα φωτόνια ή νετρόνια καταγράφουν τη μαγνητική δομή των υλικών αυτών.

Καθώς η ποσοτική ανάλυση των τεχνικών περίθλασης προϋποθέτει γνώση παχών του δείγματος και των συστατικών στρωμάτων, συμπληρωματικές τεχνικές δομικού χαρακτηρισμού όπως είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και διάφορες σαρωτικές μικροσκοπίες (SPM) ολοκληρώνουν το δομικό χαρακτηρισμό. Οι κύριοι τύποι δομικών ατελειών στις υπερδομές αυτές είναι η ενδοεπιφανειακή τραχύτητα, η αλληλοδιάχυση, η ατελής κρυσταλλικότητα, και ο προσανατολισμός κρυσταλλιτών. Η διάκριση μεταξύ της αλληλοδιάχυσης και της τραχύτητας είναι τεχνική καθώς πλησιάζοντας στο ατομικό επίπεδο η έννοια της αλληλοδιάχυσης χάνει τη σημασία της. Σε περιπτώσεις όπου μελετώνται κλίμακες μικρότερες από το μήκος συμφωνίας της τεχνικής χαρακτηρισμού, μια ενδοεπιφάνεια με τραχύτητα δείχνει σαν μια ομογενής ενδοεπιφάνεια εμφανίζοντας σαν απόκριση, με μια μέση συνάρτηση σκέδασης της δέσμης σύμφωνα με τη σχετική αναλογία των συστατικών. Σε πρώτη προσέγγιση, η αλληλοδιάχυση επηρεάζει την ένταση των κορυφών, ενώ οι διακυμάνσεις στο πάχος των στρωμάτων (τραχύτητα) διευρύνουν τις κορυφές. Επίσης ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών επηρεάζει τη διεύρυνση των κορυφών ενώ η θέση τους επηρεάζεται από μεταβολές στις ενδοατομικές αποστάσεις.

Στην πραγματικότητα, δεν υπάρχει ξεκάθαρη διαφοροποίηση μεταξύ της μορφής της αταξίας και της επίδρασης της σε ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό. Όλα τα χαρακτηριστικά της περίθλασης επηρεάζονται σε κάποιο βαθμό και μόνο με τη σύγκριση με προσομοιωμένα διαγράμματα περίθλασης όπου συμπεριλαμβάνονται οι δομικές ατέλειες.

Μαγνητικές υπερδομές που αποτελούνται από δύο υλικά, ένα σιδηρομαγνητικό και ένα μη σιδηρομαγνητικό υλικό, έχουν μελετηθεί κυρίως σε θέματα συρρίκνωσης μεγέθους, μαγνητικής ανισοτροπίας σε σχέση με τη σιδηρομαγνητική/μη μαγνητική ενδοεπιφάνεια, μαγνητικής σύζευξης μέσω του μη μαγνητικού στρώματος.

Ο συνδυασμός δύο ή περισσοτέρων υλικών σε πολυστρωματική διαμόρφωση παρέχει μια επιπλέον δυνατότητα στην ανάπτυξη νέων υλικών με επιθυμητά τεχνολογικά χαρακτηριστικά. Ο δομικός χαρακτηρισμός των πολυστρωματικών είναι πρωταρχική μελέτη με μεγάλη σημασία καθώς παρέχει ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες για τη διαμόρφωση των υμενίων και πολλές φορές ερμηνεύει ιδιαιτερότητες που εμφανίζονται στην περαιτέρω μελέτη των δομών αυτών.

Την τελευταία δεκαετία είναι γενικά αποδεκτή η άποψη ότι ο δομικός χαρακτηρισμός των πολυστρωματικών κρυσταλλικών μεταλλικών υμενίων (Crystallic Magnetic Multilayer, CMM) είναι πρωταρχικής σημασίας τόσο για την βελτίωση και τελειοποίηση των τεχνικών ανάπτυξης όσο για την αποτίμηση ποικίλλων φυσικών ιδιοτήτων και ιδιαίτερα των ανισοτροπικών. Η ανάγκη για έναν εκτενή και ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό γίνεται πολύ συχνά συνειδητή, ειδικά στην περίπτωση της σύγκρισης ή του συνδυασμού αποτελεσμάτων από διαφορετικές εργασίες.

Συγκεκριμένα, όταν στη διάρκεια της παρασκευής του πολυστρωματικού υμενίου ή της διαμόρφωσης (multilayering or modulation) βρεθεί ότι η συμπεριφορά κάποιας ιδιότητας εξαρτάται από τη δομή των υλικών, είναι πιο εμφανής η αναγκαιότητα μιας ξεκάθαρης γνώσης

των δομικών ιδιοτήτων. Έχει παρατηρηθεί, για παράδειγμα, η εξάρτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων ή των μαγνητικών φαινομένων μεταφοράς (magnetotransport properties) από τις παραμέτρους διαμόρφωσης ή από τη διαδικασία ανάπτυξης και συνεπώς η άμεση σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων δεν είναι πάντοτε δυνατή. Παρόλα αυτά, η ταχύτατη ανάπτυξη των μεθοδολογιών επιταξίας μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy, MBE) όπως επίσης η δυνατότητα για in-situ παρακολούθηση των κρίσιμων παραμέτρων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, καθιστούν ευκολότερη την αποτίμηση και τη σύγκριση αποτελεσμάτων από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες ή όταν η δουλειά σχετίζεται με CMM συνολικού πάχους μικρότερου από 100nm στα οποία δεν εμφανίζονται σημαντικές δομικές ατέλειες εξαιτίας των φαινομένων υστέρησης λόγω τάσεων (coherency-strain effects) που είναι η σημαντικότερη αιτία δομικών (ή και άλλων) μεταβολών.

Ο συσχετισμός των δομικών παρατηρήσεων των κρυσταλλικών CMM από τη μελέτη των πειραμάτων μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (Transition Electron Microscopy, TEM) με τις παραμέτρους διαμόρφωσης οδηγεί στην πρόταση ενός μοντέλου δομής (που συμπεριλαμβάνει και τους μηχανισμούς ανάπτυξης)3. Η σημαντικότερη ατέλεια των δομών CMM βρέθηκε ότι είναι η διδυμία διπλής θέσης (doublepositioning embedded twinning). Το μέγεθος, η πυκνότητα και η συνεκτικότητα των διδυμιών ποικίλλει ανάλογα με τις διαφορετικές πλεγματικές σταθερές και την περίοδο διαμόρφωσης, Λ. Επίσης παρατηρήθηκε ότι και άλλα είδη ατελειών εξαρτώνται από τις παραπάνω παραμέτρους. Θα χωρίσουμε τη μελέτη σε τρεις περιοχές, σύμφωνα με την έκταση των coherency strains. Συγκεκριμένα, θεωρούμε ότι η δομή επηρεάζεται και χαρακτηρίζεται από την υπέρθεση δύο σημάτων: του φορέα σήματος (carrier signal που καθορίζεται από το μέσο πλέγμα του CMM) και του εξαρτάται από το Λ.

A) Περιοχή πολύ μικρού Λ: Το σήμα διαμόρφωσης υπερτερεί έναντι του σήματος φορέα, τα φαινόμενα από τα coherency strains είναι πολύ έντονα και το σύστημα υπόκειται σε μία διαδικασία υποβάθμισης σε συμμετρία πρώτης τάξης (first-symmetry lowering). Στην περίπτωση των CMM fcc διαμόρφωσης <111> η διαδικασία αυτή καταλήγει σε μία ισοδύναμη διαδικασία στροφής 600. Επομένως, το αποτέλεσμα θα είναι η πιθανότητα διδυμίας διπλής θέσης και διαχωριστικών επιφανειών κρυσταλλιτών μικρής γωνίας, και η δημιουργία μίας δομής με διδυμίες που θα μοιάζει σα λαβύρινθος. Στη διαδικασία αυτή, είναι σημαντικό ο σχηματισμός των διδυμιών ως μία διεργασία εκτόνωσης της ενέργειας των τάσεων και ένα σημαντικό μέρος από την πλεονάζουσα ενέργεια των coherency strains να υποβοηθούνται από το σχηματισμό

συμπεριφορά ενώ οι ελαστικές ιδιότητες αναμένεται να μεταβληθούν σημαντικά. (Εξετάζοντας, για παράδειγμα, το φαινόμενο supermodulus effect θα αναμέναμε να ήταν ενεργό κυρίως σε αυτήν την περιοχή διαμόρφωσης. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να είμαστε προσεκτικοί και να εξετάζουμε τα δομικά χαρακτηριστικά των CMM που πρόκειται να συγκρίνουμε, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για ιδιότητες που εξαρτώνται άμεσα από τη δομή, πριν προχωρήσουμε στη σύγκριση των μηχανικών τους συμπεριφορών.) Η τελική δομή είναι συναφής, με εξαίρεση μικροδομικές κατοπτρικές ασυνέχειες στην περιοχή των διδυμιών. Όλες οι άλλες ατέλειες είναι σε ατομική κλίμακα, αφού εξαιτίας της μεταβολής της συμμετρίας, δεν βρίσκουμε σχέσεις τέλειας συμμετρίας στη διαμόρφωση των ατελειών.

B) Περιοχή μεσαίου Λ: Καθώς η περίοδος Λ αυξάνει τα φαινόμενα συνάφειας ελαττώνονται και το πλέγμα είναι λιγότερο ευάλωτο σε μετατροπές της δομής και πιο πολύ σε διάφορες ατέλειες. Το φαινόμενο του σήματος διαμόρφωσης του εξαρτώμενου από την τάση μειώνεται και ισοσταθμίζεται από τα φαινόμενα του σήματος φορέων με μία συνεχή υπέρθεση των δύο σημάτων, καθώς το Λ αυξάνει. Η προέκταση των δύο περιοχών μπορεί να προσεγγιστεί με τη θεώρηση των ελαστικών ιδιοτήτων των δύο συνιστωσών. Για τη δεύτερη περιοχή και για ένα μέρος της πρώτης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη θεωρία ελαστικότητας. (Παραδείγματος χάρη, η δεύτερη περιοχή εκτείνεται μέχρι περίπου Λ=8-10 ατομικά επίπεδα για τα συστήματα Cu-Ni και Pd-Ni, αντίστοιχα. Η περίοδος για την πρώτη περιοχή θα πρέπει να ισούται περίπου με 9 για 3-4 ατομικά επίπεδα, όπου πρέπει να χρησιμοποιήσουμε θεωρίες ελαστικότητας σε μικροσκοπική κλίμακα.) Σε αυτήν τη δεύτερη περιοχή, τα coherency strains είναι εν μέρει σημαντικά για κάποια Λ. Η ασυνάφεια είναι τώρα πιο ευρεία και το πλέγμα υπόκειται μία δεύτερη διαδικασία μείωσης της συμμετρίας.

Το αποτέλεσμα σ' αυτήν την περίπτωση θα είναι σχέσεις στροφής 300 και τα όρια των κρυσταλλιτών μεγάλων γωνιών με την πιθανότητα καλώς διαμορφωμένης κολονοειδούς ανάπτυξης και επιφάνειες οδοντωτές για ορισμένες τιμές του Λ μέχρις ότου το σήμα διαμόρφωσης γίνει ίσο με το σήμα φορέα του μέσου πλέγματος (δηλαδή μπορούμε να πούμε ότι σε αυτήν την περιοχή μειώνονται σημαντικά η διαμόρφωση των ελαστικών ιδιοτήτων και το supermodulus effect).

Γ) Περιοχή μεγάλου Λ: Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται από φαινόμενα μόνο του σήματος φορέα και η συμπεριφορά του CMM κυριαρχείται από φαινόμενα μέσου πλέγματος (averagelattice effects). Υπάρχουν μόνο ασθενή φαινόμενα παραμόρφωσης και δεν εμφανίζονται καθόλου αλλαγές στη συμμετρία. Διαπιστώνονται μόνο σχέσεις τέλειας συμμετρίας και, στην περίπτωση της δομής 111 fcc υμενίων, όλες οι <111> διευθύνσεις είναι ισοδύναμες. Ως αποτέλεσμα παρατηρούνται διδυμίες κατά την ανάπτυξη, αντίθετα με τις περιπτώσεις μικρότερου Λ. Επίσης, εφόσον υπερισχύει το μέσο fcc πλέγμα, παρατηρούνται συναφείς και τέλειας συμμετρίας ενδοεπιφάνειες διδυμιών, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Μπορούμε να ορίσουμε μία κρίσιμη τιμή της περιόδου, Λ_c, για κάθε ένα σύστημα CMM με μία ορισμένη διαμόρφωση. Για τα συστήματά μας βρίσκουμε ότι Λ_c~60 και 20 ατομικά επίπεδα για τα συστήματα Cu-Ni και Pd-Ni. Τέλος, για συστήματα με περίοδο μεγαλύτερη από Λ_c, δεν μπορούμε πλέον να μιλήσουμε για σύνθεση δομών ή για υπερπλέγματα (ή για πολυστρωματικά υμένια στην προκειμένη περίπτωση): τέτοια συστήματα είναι ασυναφείς δομές πολλών στρωμάτων (laminated structures) και περιορίζονται στις επιφάνειες.

Το παραπάνω μοντέλο περιλαμβάνει όλες τις παρατηρήσεις των δομικών μελετών και προτείνει ένα πιθανό σενάριο για την ταξινόμηση των δομικών ιδιοτήτων των κρυσταλλικών CMM. Τέλος, θα υπενθυμίσουμε τα φαινόμενα του ολικού πάχους καθώς και το μοντέλο της κολονοειδούς ανάπτυξης. Είναι σημαντικό να θυμόμαστε, όταν σχεδιάζουμε την ανάπτυξη των CMM ή κατά την ανάλυση ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη δομή, ότι η δομή ενός κρυσταλλικού συναφούς CMM μεταβάλλεται μετά την εναπόθεση κάποιου πάχους, εξαιτίας της διευθέτησης της υπερβολικής ενέργειας παραμόρφωσης. Επομένως, για την ανάπτυξη CMM όσο το δυνατό μικρότερης συγκέντρωσης σε ατέλειες, πρέπει να μειώσουμε το ολικό πάχος του υμενίου ανάλογα με τα συστατικά ή, στην περίπτωση που ένα συγκεκριμένο ολικό πάχος απαιτείται για κάποια μελέτη, το κατάλληλο πάχος CMM μπορεί να εναποτίθεται σε διαδοχικά buffer layers για να απορροφάται η ενέργεια παραμόρφωσης.

2.4.1 Δομικός χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων Χ

Για εργαστηριακούς και βιομηχανικούς σκοπούς, το ακτινογράφημα περίθλασης των ακτίνων X από κρυστάλλους είναι εκείνο το οποίο, κυρίως, μελετάται [2]. Οι κρύσταλλοι ενεργούν ως φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Γνωρίζουμε ότι ο κρύσταλλος είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη όμοιων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παράλληλων και ισαπέχοντων δικτυωτών επιπέδων (hkl). Καθοριστική ήταν η συμβολή των Bragg, όπου με τη βοήθεια του νόμου τους μπορούμε να ερμηνεύσουμε τα ακτινογραφήματα περίθλασης των ακτίνων X. Για την περιγραφή του νόμου, θεωρούμε τρία δικτυωτά επίπεδα της ομάδας (hkl) με χαρακτηριστική ισαπόσταση d και μια προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, μήκους κύματος λ, η οποία σχηματίζει γωνία θ με αυτά (Σχήμα 17)



Σχήμα 17 :Περίθλαση από σειρά παράλληλων δικτυωτών επιπέδων

Θεωρώντας ξεχωριστά κάθε επίπεδο, γνωρίζουμε ότι όλα τα σημεία του επιπέδου θα σκεδάζουν σε φάση κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας και τη διεύθυνση , η οποία σχηματίζει την ίδια γωνία θ με το επίπεδο (ανακλώμενη δέσμη) . Σε έναν κρύσταλλο όμως υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα τέτοια επίπεδα και για να υπάρξει εξερχομένη δέσμη από την πλεγματική διάταξη θα πρέπει όλες οι ανακλώμενες δέσμες να συμβάλλουν ενισχυτικά . Άρα , αρκεί οι ανακλώμενες , από δυο γειτονικά επίπεδα , δέσμες να έχουν διαφορά πορείας ίση με ακέραιο αριθμό μηκών κύματος . Από την σε φάση συμβολή των ανακλώμενων δεσμών προκύπτει η **εξίσωση Bragg** :

 $n\lambda = 2dsin\theta_B$

όπου n = 1, 2, 3, η τάξη της ανάκλασης.

Οι γωνίες θ μεταξύ ανακλώμενων δεσμών και προσπίπτουσας καθορίζονται από τις σταθερές της κυψελίδας του κρυστάλλου, ενώ οι εντάσεις των ανακλώμενων δεσμών καθορίζονται από τη σκεδαστική ικανότητα των ατόμων και τη θέση τους στην κυψελίδα. Επομένως, κάθε κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή άμορφη φάση που περιέχεται σε μίγμα χημικών ενώσεων παράγει ένα διάγραμμα περίθλασης Ι – θ_d , που την χαρακτηρίζει μονοσήμαντα . Για την ταυτοποίηση φάσεων στο διάγραμμα περίθλασης δείγματος ενός πολυκρυσταλλικού υλικού απαιτείται η χρησιμοποίηση διατάξεων που παρέχουν ακριβή και με μεγάλη διακριτική ικανότητα ακτινογραφήματα . Ιδιαίτερα για τη μελέτη λεπτών υμενίων , αφού οι ανακλάσεις που δίνουν είναι ασθενικές, οι απαιτήσεις από ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο είναι ιδιαίτερα αυξημένες . Η τεχνική XRD χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ από ένα κρυσταλλικό υλικό, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του υλικού αυτού, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών (όπως μέγεθος, κυψελίδας) και την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού υλικού). Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος . Οι μετρήσεις γίνονται σύμφωνα με τη γεωμετρία Bragg Brentano (Σχήμα 18).



Σχήμα 18 : Η γεωμετρία της μέτρησης που χρησιμοποιείται στις μεθόδους ανακλαστικότητας και περίθλασης ακτίνων X (σάρωση Bragg Brentano).

όπου με τη βοήθεια του ανιχνευτή (detector) , λαμβάνεται ένα ακτινογράφημα I – θ_d , που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της φάσης του λεπτού υμενίου. Όταν οι κρυσταλλίτες του λεπτού υμενίου είναι μεγαλύτεροι των 1520 Å, τότε στο ακτινογράφημα περιέχονται κορυφές που αντιστοιχούν στην περίθλαση της διερχόμενης δέσμης από συγκεκριμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα . Από το νόμο του Bragg υπολογίζεται η ισαπόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Γενικά οι χαρακτηριστικές κορυφές του υλικού είναι συνήθως διευρυμένες . Αυτό οφείλεται είτε στην απόκλιση της προσπίπτουσας δέσμης , είτε στον μη τέλειο μονοχρωματισμό της , είτε στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών είτε , τέλος , στις παραμορφωτικές τάσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυσταλλιτών (strain) . Η ύπαρξη του κάτοπτρου Goebel επιτρέπει τον πολύ καλό παραλληλισμό και μονοχρωματισμό της δέσμης των ακτίνων Χ και επομένως η πιθανή διεύρυνση του προφίλ των ανακλάσεων οφείλεται στη διαμόρφωση των κρυσταλλιτών του υμενίου. Όταν οι κρυσταλλίτες είναι μικρού μεγέθους (<1000 Å) και δεν είναι παραμορφωμένοι από τάσεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους κατά την ανάπτυξη τότε το μέγεθος των κρυσταλλιτών (Lg(Å)) του υμενίου εκτιμάται από τον τύπο του Sherrer :

 $L_g = \frac{0.9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta_B}$

όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας , FWHM το εύρος του προφίλ (rad) στο μισό της μέγιστης τιμής και θ_Bη χαρακτηριστική γωνία κατά Bragg .

2.4.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων-Χ (X-Ray Reflectivity)

Η XRR ή όπως λέγεται κατοπτρική ανακλαστικότητα είναι μια μη - καταστροφική τεχνική για τη μελέτη της δομής λεπτών υμενίων και είναι ευαίσθητη σε μεταβολές της ηλεκτρονικής πυκνότητας κάθετα στην επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού. Κυριότερα πλεονεκτήματα της είναι

η μεγάλη ακρίβεια της και η ικανότητα μελέτης της επιφάνειας του υλικού (σε γωνίες μικρότερες από την κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης), όπως και των διεπιφανειών και των εσωτερικών στρωμάτων (σε μεγαλύτερες γωνίες η δέσμη διέρχεται το υλικό). Με τη μέθοδο υπολογίζεται η πυκνότητα λεπτών υμενίων με σφάλμα μικρότερο του 5%, το πάχος και η επιφανειακή τραχύτητα των υμενίων με ακρίβεια μέχρι και 1Å. Κατά τη μέτρηση της ανακλαστικότητας η γωνία πρόσπτωσης Θ_{in} είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης Θ_{sc} και η μεταφορά ορμής της ακτινοβολίας κατά τους άξονες x και z είναι :

 $q_x = 0$ $q_z = 2k_0 \sin\theta$

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες εξισώσεις οι οποίες διέπουν την τεχνική και επιτρέπουν τον προσδιορισμό των παραπάνω στοιχείων των υλικών . Θεωρείται ένα πολυστρωματικό υμένιο όπως αυτό φαίνεται στο Σχήμα 19.



Σχήμα 19 : Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυχρωματικού υμενίου με Ν στρώματα

Η ανακλαστικότητα μιας δέσμης ακτινών Χ από το J στρώμα υπολογίζεται από τη σχέση :

$$R_{j} = e^{-izk_{j}d_{j}} \frac{R_{j+1} + r_{j,j+1}}{1 + R_{j+1} \cdot r_{j,j+1}}$$

Οπου

$$r_{j,j+1-\frac{k_{z,j}-k_{z,j+1}}{k_{z,i}+k_{z,i+1}}}, \quad k_{z,j} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\sin^2\theta - \sin^2\theta_{c,j} - i2\beta_j}$$

sin^θ_{σ,j} και ^β_j το ημίτονο της κρίσιμης γωνίας και η απορρόφηση του j στρώματος. Η συνολική ανακλαστικότητα του συστήματος δίνεται από τη σχέση[:]

$$I_R = I_0 R_0^2$$

Για την περίπτωση της ανάκλασης από μια απλή επιφάνεια , η ανακλαστικότητα της επιφάνειας δίνεται από την απολυτή τιμή του συντελεστή Fresnel υψωμένο στο τετράγωνο :

$$I_{R} = I_{o} \left| \hat{R} \right|^{2} = \frac{\sin \theta - \left| \sin \theta - \sin^{2} \theta - \sin^{2} \theta - i 2 \beta \right|^{2}}{\sin \theta + \left| \sin^{2} \theta - \sin^{2} \theta - i 2 \beta \right|^{2}}$$

όπου ^θε είναι η κρίσιμη γωνία του υλικού και β είναι το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης του υλικού. Για την απλή περίπτωση ενός λεπτού υμενίου πάνω σε κάποιο υπόστρωμα η ανακλαστικότητα δίνεται από τη σχέση:

$$I_{R} = I_{0} \left| \frac{\tilde{R}_{0,1} + \tilde{R}_{1,2} e^{-i2k_{Z,1}d}}{1 + \tilde{R}_{0,1} \cdot \tilde{R}_{1,2} \cdot e^{-i2k_{Z,1}d}} \right|^{2}$$

όπου d είναι το πάχος του λεπτού υμενίου και

$$k_{Z,1} = sin^2\theta - sin^2\theta_{C,1} - i2\beta_1$$

50

2.5 Μαγνητικός χαρακτηρισμός πολυστρωματικών υμενίων

Τα φαινόμενα που εμφανίζονται στα σιδηρομαγνητικά σώματα μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με την κλίμακα στην οποία μελετώνται. Σε μακροσκοπικό επίπεδο, καταγράφεται η μαγνητική ροή η οποία δίνει τελικά το βρόχο υστέρησης. Κοιτώντας λίγο πιο βαθιά μέσα στο υλικό, πρέπει να θεωρήσει κανείς τις μαγνητικές περιοχές με ομοιόμορφη μαγνήτιση που διαχωρίζονται από τα ενδιάμεσα τοιχώματα.

Ο σιδηρομαγνητισμός συμβαίνει όταν τα άτομα είναι διατεταγμένα σε ένα πλέγμα και οι ατομικές μαγνητικές ροπές μπορούν αν αλληλεπιδρούν. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από κλασσικές θεωρίες με την παραδοχή της ύπαρξης ενός μοριακού πεδίου εντός του σιδηρομαγνητικού υλικού, όπως προέβλεψε αρχικά ο Weiss to 1907. Το πεδίο αυτό είναι ικανό να φέρει το υλικό σε μαγνητικό κόρο. Στο πλαίσιο της κβαντικής μηχανικής, το μοντέλο του Heisenberg για το σιδηρομαγνητισμό περιγράφει την παράλληλη ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών σαν αποτέλεσμα σύζευξης ανταλλαγής μεταξύ γειτονικών ροπών.

Ο Weiss εισήγαγε την έννοια των μαγνητικών περιοχών εντός του υλικού, ως περιοχές όπου οι ατομικές μαγνητικές ροπές είναι ευθυγραμμισμένες. Η κίνηση των μαγνητικών αυτών περιοχών καθορίζει τη συμπεριφορά ενός υλικού εντός μαγνητικού πεδίου και συνεπώς η επιδεκτικότητα είναι συνάρτηση του εξωτερικώς εφαρμοζόμενου πεδίου. Συνεπώς, τα σιδηρομαγνητικά υλικά, συνήθως κατηγοριοποιούνται με βάση τη μαγνήτιση κόρου (τιμή μαγνήτισης όταν όλες οι περιοχές είναι ευθυγραμμισμένες και όχι με την επιδεκτικότητα.



Σχήμα 20 : Επίδραση του μαγνητικού πεδίου σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό. α). Η=0 & T< θερμοκρασία Curie β). Η=0 & T> θερμοκρασία Curie γ).Η≠ & T< θερμοκρασία Curie δ). Η≠ & T> θερμοκρασία Curie

Στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων μόνο ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο Co και το νικέλιο Ni είναι σιδηρομαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Καθώς τα σιδηρομαγνητικά υλικά θερμαίνονται, οι ατομικές μαγνητικές ροπές αποκλίνουν από την πλήρη ευθυγράμμιση με το εξωτερικό πεδίο και κατά συνέπεια η μαγνήτιση κόρου ελαττώνεται. Στο τέλος, η θερμική αστάθεια ενισχύεται τόσο πολύ που το υλικό μετατρέπεται σε παραμαγνητικό στη θερμοκρασία Curie T_c (Fe: T_c =770 °C, Co: T_c =1131 °C, Ni: T_c =358 °C). Σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία Curie T_c η επιδεκτικότητα ακολουθεί τον νόμο των Curie-Weiss.

2.5.1 Η σύζευξη ανταλλαγής

Η spin-spin σύζευξη ανταλλαγής η οποία οφείλεται στην ηλεκτροστατική σύζευξη μεταξύ των ηλεκτρονιακών νεφών και την απαγορευτική αρχή του Pauli, είναι η ιδιότητα που καθορίζει την διάταξη των spin σε μακροσκοπική κλίμακα. Παρόλο που η κβαντομηχανική θεώρηση του φαινόμενου περιγράφει ικανοποιητικά τη μικροσκοπική φύση της σύζευξης ανταλλαγής, απλουστευμένες προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται συχνά όταν μελετάται η μεσο η μακροσκοπική φύση του φαινόμενου. Μια κλασσική θεώρηση της σύζευξης ανταλλαγής είναι η οτοί φαινόμενου. Μια κλασσική θεώρηση της σύζευξης ανταλλαγής είναι η θεώρηση του μοριακού πεδίου όπου η σύζευξη μεταξύ στοιχειωδών μαγνητικών ροπών ερμηνεύεται θεωρώντας την ύπαρξη μαγνητικού πεδίου (μοριακό πεδίο Weiss) ανάλογου προς την ένταση της μαγνήτισης. Το μοντέλο αυτό περιγράφει ικανοποιητικά τις βασικές ιδιότητες ενός σιδηρομαγνήτη, όπως είναι η ύπαρξη και θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης ενώ δεν

Η μαγνήτιση ενός σιδηρομαγνητικού συστατικού σε μια μεταλλική πολυστρωματική δομή είναι εν γένει διαφορετική από εκείνη του συμπαγούς υλικού. Για πολύ λεπτά υμένια, η επιφάνεια των υμενίων συνεισφέρει σημαντικά στις φυσικές ιδιότητες. Στην επιφάνεια ενός σιδηρομαγνητικού μετάλλου, ο αριθμός συναρμογής είναι μικρότερος, η d ζώνη είναι στενότερη, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη πυκνότητα καταστάσεων και υψηλότερη μαγνήτιση σύμφωνα με το κριτήριο του Stoner για το σιδηρομαγνητισμό. Οι τάσεις που υπάρχουν στις ενδοεπιφάνειες επηρεάζουν επίσης τη μαγνήτιση καθώς η αλλαγή των ενδοατομικών αποστάσεων λόγω της προσαρμογής των πλεγμάτων των δύο υλικών η οποία μπορεί να οδηγήσει είτε σε ελάττωση είτε σε ενίσχυση της ενέργειας ανταλλαγής (δηλ. σε εξασθένιση ή ενίσχυση της σιδηρομαγνητικής κατάστασης). Επίσης η ηλεκτρονική κατάσταση των γειτονικού μετάλλου επηρεάζει τη σιδηρομαγνητική συνεισφορά. Καθώς αυξάνεται το πάχος του σιδηρομαγνητικού υλικού, η μαγνήτιση του υλικού προσεγγίζει την τιμή της μαγνήτισης του συμπαγούς υλικού. Στα πολυστρωματικά υλικά, η μαγνήτιση εξαρτάται και από το πάχος του μη μαγνητικού υλικού. Θεωρητικοί υπολογισμοί προβλέπουν ότι στο Νi η γειτονία με ένα ευγενές μέταλλο ελαττώνει τη μαγνήτιση ενώ στο Fe ενισχύεται η μαγνήτιση.

Στα λεπτά υμένια, ο εύκολος άξονας μαγνήτισης βρίσκεται συνήθως στο επίπεδο του υμενίου ενώ στα μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια ο άξονας εύκολης μαγνήτισης εξαρτάται από τη δομή του υμενίου οδηγώντας τον άξονα εύκολης μαγνήτισης κάθετα στο επίπεδο του υμενίου στην περίπτωση πολύ λεπτών μαγνητικών στρωμάτων και να τον διατηρήσει εκεί επιλέγοντας κατάλληλα το πάχος του μη μαγνητικού υλικού. Οι πρώτες αναφορές πάνω στο θέμα αυτό εμφανίστηκαν το 1980. Κάτω από συγκεκριμένο πάχος πολυστρωματικά υμένια του τύπου Co M (M=Pd, Pt, Au, Ir, Ru) εμφανίζουν κάθετη ανισοτροπία. Είναι επίσης δυνατή η χρήση ενός πολυστρωματικό συστήματος για μαγνητική εγγραφή αποτελούμενου από δύο σιδηρομαγνητικά συστατικά όπως αναφέρθηκε από ερευνητές της Philips, στην περίπτωση του συστήματος Co-Ni.

Η ενέργεια ανισοτροπίας ενός πολυστρωματικού υμενίου εξαρτάται από το φαινόμενο πεδίο ανισοτροπίας :

$$H_{eff} = 2\frac{K_{eff}}{M_s}$$

Η σταθερά ενεργούς ανισοτροπίας αποτελείται από την μονοαξονική (κυρίως λόγω τάσεων) ανισοτροπία όγκου *K_ν*, την ενέργεια απομαγνήτισης και την επιφανειακή/ενδοεπιφανειακή ενέργεια *K_s*

$$K_{eff} = 2\frac{K_s}{t_m} + K_v - 2\pi M_s^2$$

Όπου t_m το πάχος του μαγνητικού υμενίου. Για σχετικά παχιά υμένια (αρκετά nm) ο διπολικός

ενεργειακός όρος κυριαρχεί και η μαγνήτιση βρίσκεται στο επίπεδο του υμενίου. Σε λεπτά υμένια, ο όρος 2*K*_s/*t*_m υπερισχύει και η μαγνήτιση είναι κάθετη στην επιφάνεια του υμενίου. Στην περίπτωση του Co η μετάβαση αυτή συμβαίνει στα ~ 0.7 nm για πάχος Pt 1.3 nm. Η μαγνήτιση **M** είναι μια τοπική παράμετρος που προκύπτει ως μέσος όρος σε ορισμένο

όγκο όπου περικλείεται πλήθος στοιχειωδών μαγνητικών ροπών. Ο μαγνητικός χαρακτηρισμός πολυστρωματικών υμενίων περιλαμβάνει καταγραφές βρόχων υστέρησης, με την τεχνική VSM, απ' όπου αντλούνται πληροφορίες όπως η μαγνήτιση κόρου (MS), το πεδίο κόρου (HS), το συνεκτικό πεδίο (HC), η παραμένουσα μαγνήτιση (M_{rem}) και η τετραγωνικότητα του βρόχου.



Σχήμα 21 Τυπικός βρόχος υστέρησης σιδηρομαγνητικού υλικού, όπου φαίνονται τα διάφορα μετρούμενα μεγέθη (MS=S_y, HS=S_x, HC=C, M_{rem}=R).

2.5.2 Πολυκρυσταλλικά υλικά

Σε πολλά υλικά οι κρυσταλλίτες αυτοί είναι τυχαία προσανατολισμένοι κι έτσι πολλές ιδιότητές τους προκύπτουν σαν μέσος όρος, ως προς όλες τις διευθύνσεις, των αντίστοιχων ιδιοτήτων των κρυσταλλιτών. Σε άλλα υλικά, κυρίως σε αυτά τα οποία κατεργάζονται υπό ψύξη, οι άξονες των κρυσταλλιτών δεν είναι τυχαία προσανατολισμένοι, αλλά ως ένα βαθμό προσανατολίζονται ως προς κάποια ή κάποιες διευθύνσεις. Αν υφίσταται πολύ υψηλός βαθμός προσανατολισμού τότε θα αναμέναμε το όλο πολυκρυσταλλικό δείγμα να συμπεριφέρεται, ως προς τη δομή των περιοχών Weiss, ως μονοκρυσταλλικό. Από την άλλη μεριά, αν οι κρυσταλλίτες προσανατολίζονται τυχαία, έτσι ώστε οι διευθύνσεις της εύκολης μαγνήτισης γειτονικών κρυσταλλιτών να σχηματίζουν σχετικά μεγάλες γωνίες μεταξύ τους, τότε κάθε κρυσταλλίτης θα αναμενόταν να συμπεριφέρεται σε μεγάλο βαθμό σα να ήταν ένας μονοκρύσταλλος απομονωμένος απ' τους γειτονικούς του.

Έτσι, βλέπουμε ότι γενικά το μέγεθος μιας περιοχής Weiss μπορεί να είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο απ' το μέγεθος ενός κρυσταλλίτη. Είναι λοιπόν μάλλον ασύνηθες να έχουμε έναν ικανοποιητικό βαθμό προσανατολισμού, ώστε μία μεγάλη περιοχή Weiss να περιέχει πολλούς κρυσταλλίτες.

2.5.3 Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Ο νόμος του Faraday βοήθησε στην ανάπτυξη συστημάτων που να μπορούν να καταγράφουν την μαγνητική ροή που δημιουργείται μέσω της ταλάντωσης του δείγματος κατά την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου. Το δείγμα βρίσκεται στο κέντρο ενός κατά το δυνατό ομογενούς μαγνητικού πεδίου, μεταξύ σε δύο ή τεσσάρων πηνίων στα οποία αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού οποτεδήποτε συμβαίνει μεταβολή της μαγνητικής ροής σε εκείνη την περιοχή. Για να δημιουργηθεί λοιπόν μεταβολή της μαγνητικής ροής στην περιοχή των πηνίων πρέπει το δείγμα να ταλαντώνεται μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Η ταλάντωση παράγεται από ένα ηλεκτρομαγνητικό ταλαντωτή χαμηλών συχνοτήτων (π.χ. ένα ηχείο). Όσο πιο πολλά πηνία (ή σπείρες) έχουμε τόσο πιο ενισχυμένο σήμα (τάση) λαμβάνουμε. Το σήμα είναι ανάλογο της συχνότητας και αντιστρόφως ανάλογο του τετραγώνου της απόστασης πηνίου-δείγματος. Λόγω του ότι το σήμα είναι πολύ μικρό (για αυτό χρησιμοποιούνται όσο το δυνατό περισσότερα πηνία ανίχνευσης) χρειαζόμαστε ενισχυτή του σήματος. Οι μετρήσεις οι οποίες λαμβάνονται δείχνουν τη μαγνητική ροπή ως συνάρτηση του πεδίου Η. Για μαγνητικές μετρήσεις σε χαμηλότερες ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιείται είτε κρυοστατικό σύστημα είτε σύστημα φούρνου αντίστοιχα. Παρακάτω φαίνεται ένα μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος.



Σχημα 22: Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM).



Σχήμα 23: Σχηματική απεικόνιση VSM

2.6 Εφαρμογές πολυστρωματικών υμενίων

2.6.1 Μαγνητική Εγγραφή - Επιμήκη/κάθετα μέσα εγγραφής

Οποιοδήποτε σύστημα με δύο διακριτές σταθερές καταστάσεις μαγνήτισης οι οποίες μπορούν να εναλλαχθούν με ελεγχόμενο τρόπο μπορεί να αποτελέσει εν δυνάμει μέσο για εγγραφή πληροφορίας (αποθήκευση και ανάγνωση). Τα μαγνητικά υλικά που έχουν δύο σταθερές διευθύνσεις της μαγνήτισης τους (την θετική και την αρνητική κατάσταση κόρου) οι οποίες σταθεροποιούνται με τη βοήθεια του συνεκτικού τους πεδίου χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία εγγραφής. Η εξέλιξη της βιομηχανίας εγγραφής προϋποθέτει υψηλότερες πυκνότητες και γρηγορότερη προσπέλαση δεδομένων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί από τη συρρίκνωση του μεγέθους των διακεκριμένων μονάδων πληροφορίας, είτε αλλάζοντας τις παραμέτρους του υλικού ή βελτιώνοντας τα συνδεόμενα μηχανικά/ηλεκτρονικά εξαρτήματα ή εισάγοντας νέες φιλοσοφίες και μεθόδους μαγνητικής εγγραφής.

Στα παραδοσιακά μαγνητικά μέσα εγγραφής (ήχου, βίντεο, αναλογικά, ψηφιακά) οι διακεκριμένες μονάδες πληροφορίας εγγράφονται ως μικρές περιοχές ανεστραμμένης μαγνήτισης με τη μαγνήτιση του υλικού να βρίσκεται στο επίπεδο της ταινίας ή του δίσκου. Αυτή είναι η περίπτωση της επιμήκους εγγραφής με περιορισμούς που υπαγορεύονται από το μέγεθος της μονάδας πληροφορίας λόγω φαινόμενων απομαγνήτισης και της μεγάλων κενών μεταξύ των μονάδων πληροφορίας. Στην κάθετη εγγραφή, η μαγνήτιση είναι κάθετη στην επιφάνεια του μέσου, συρρικνώνοντας τις διαστάσεις των κενών μεταξύ των μονάδων πληροφορίας, επιτυγχάνοντας έτσι μεγαλύτερες πυκνότητες και υψηλότερες τιμές σήματος (SNR) σε μεγαλύτερες ταχύτητες.

Τα περισσότερα μαγνητικά μέσα εναποθέτονται πάνω σε άκαμπτα ή σε εύκαμπτα υποστρώματα είτε ως νανοσωματίδια μέσα σε ένα μη μαγνητικό πλέγμα (γ-Fe₂O₃, CrO₂, συνδυασμός Co με γ-Fe₂O₃, εξαφερρίτες) ή ως συνεχή μέσα (Fe, CoCr).

Οι απαιτήσεις για ένα επίμηκες μαγνητικό μέσο εγγραφής μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- υψηλή μαγνήτιση κόρου (M_s), υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση (M_r), υψηλή τετραγωνικότητα (S=M_r/M_s) ώστε να υπάρχει ένα αρκετά δυνατό σήμα.
- χαμηλή κρυσταλλική ανισοτροπία ώστε να ελαττωθεί η θερμοκρασιακή εξάρτηση.

- υψηλή ανισοτροπία σχήματος ώστε να σταθεροποιείται η κατεύθυνση της μαγνήτισης.
- αρκετά υψηλή τιμή συνεκτικού πεδίου ώστε να σταθεροποιείται η εγγραφόμενη μαγνητική κατάσταση, αλλά αρκετά χαμηλή ώστε να είναι δυνατή ή εγγραφή/ επανεγγραφή /διαγραφή της πληροφορίας από το μαγνητικό πεδίο της κεφαλής.
- αρκετά υψηλό σημείο Curie ώστε να υπάρχει θερμοκρασιακή σταθερότητα.
- Το υλικό πρέπει να έχει χαμηλό κόστος, να είναι χημικά, μηχανικά και περιβαλλοντικά σταθερό/ανθεκτικό και η διαδικασία παραγωγής του να είναι απλή και να εμφανίζει μια καλά καθορισμένη κολωνοειδής μικροδομή αν είναι υμένιο ή να αποτελείται από σωματίδια με προσανατολισμένο σχήμα (π.χ. ακίδες).



Σχήμα 24: Απαιτήσεις μαγνητικού υλικού για χρήση ως μαγνητικό μέσο (α) ή ως μαγνητική κεφαλή (β)

Τυπικές τιμές μαγνήτισης από κοκκώδη μαγνητικά μέσα (οξείδια) είναι από 300-10000 emu/cm³, με συνεκτικό πεδίο από 300 Oe για το σύστημα γ-Fe₂O₃ μέχρι 2.5 kOe για το σύστημα BaFe. Η τετραγωνικότητα των εμπορικών μέσων μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 0.5 και 0.8. Οι μεταλλικές επικαλύψεις έχουν μικρότερα πάχη εκείνα των οξειδίων (10-1 μm) και

εμφανίζουν υψηλότερα σήματα έχοντας παράγοντα επιστοίβασης μονάδα ενώ δεν εμφανίζουν εγγενή προβλήματα απομαγνήτισης.



Σχήμα 25: Επιμήκη α) και κάθετα β) μαγνητικά μέσα εγγραφής

Στην κάθετη εγγραφή όλες οι παραπάνω απαιτήσεις πρέπει να ικανοποιούνται και επιπλέον ο εύκολος άξονας πρέπει να είναι κάθετος στο επίπεδο του υμενίου. (δηλ. το πεδίο της φαινόμενης κρυσταλλικής ανισοτροπίας ΗΑ πρέπει να υπερισχύει του απομαγνητίζοντος πεδίου του μέσου 4πM_s).

Παρόλο που τα μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια αρχικά προτάθηκαν ως συστήματα μαγνητο - οπτικής αποθήκευσης, μπορούν εξίσου να αξιοποιηθούν και ως κλασσικά μέσα μαγνητικής εγγραφής είτε επιμήκη είτε κάθετα. Στα μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια, τα σιδηρομαγνητικά στρώματα συζευγνύονται μέσα από τα ενδιάμεσα μη μαγνητικά μεταλλικά στρώματα. Η σύζευξη αυτή εμφανίζει συμπεριφορά ταλάντωσης ανάλογα με το πάχος σύμφωνα με το μηχανισμό RKKY που την περιγράφει. Κατά συνέπεια, στο ίδιο σύστημα υπάρχει η δυνατότητα εμφάνισης σίδηρο ή αντισίδηρο μαγνητικής σύζευξης ανάλογα με το πάχος σύμφωνα με το μηχανισμό RKKY που την περιγράφει. Κατά συνέπεια, στο ίδιο σύστημα υπάρχει η δυνατότητα εμφάνισης σίδηρο ή αντισίδηρο μαγνητικής σύζευξης ανάλογα με το πάχος που μη μαγνητικού υλικού. Τα υποψήφια συστήματα για μαγνητική εγγραφή είναι μαγνητικά πολυστρωματικά συστήματα έχουν σιδηρομαγνητική σύζευξη. Ένα τέτοιο σύστημα είναι το κλασσικό μέσο όπως το CoNi-Cr ενώ τα συστήματα Co-Pt και Co-Pd αποτελούν πιθανούς υποψήφιους για τους παραδοσιακούς δίσκους. Το σύστημα Fe-Ti με τα εξής χαρακτηριστικά 5.2nm Fe/5.3nm Ti προτείνεται ως μέσο μαγνητικό πεδίο $H_c= 650$ Oe και τετραγωνικότητα S=0.7.

Από μετρήσεις των χαρακτηριστικών μετάβασης μεταξύ των δύο καταστάσεων μαγνήτισης σε ένα υμένιο 30 επαναλήψεων αποτελούμενο από 0.7 nm Co και 1.3 nm Pt πάνω σε υπόστρωμα Si, καταδείχθηκε η εξαιρετική του απόκριση ως επίμηκες μέσο εγγραφής με μαγνήτιση που αντίστοιχη στο ποσοστό του Co στο σύστημα και συνεκτικό πεδίο 722 Oe. Τα πολυστρωματικά υμένια αναμένεται να εμφανίσουν συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη των συνεχών λεπτών υμενίων που ήδη χρησιμοποιούνται ως μέσα εγγραφής.

Καθώς η πυκνότητα εγγραφής αυξάνει, ο θόρυβος σήματος αποτελεί ολοένα και πιο σημαντική πηγή προβλημάτων στην καταγραφή αξιόπιστων σημάτων και αυτό αποτελεί το βασικό πλεονέκτημα στην χρήση των πολυστρωματικών υμενίων έναντι των συμβατικών μέσων λεπτών υμενίων. Η δομική μελέτη πολυστρωματικής δομής αποτελούμενης από στρώματα CoNiCr και από στρώματα Cr έδειξε ότι οι κόκκοι CoNiCr είναι πιο απομονωμένοι στην πολυστρωματική δομή σε σχέση με το αντίστοιχο συμβατικό λεπτό υμένιο, οδηγώντας έτσι σε μια εξασθένιση όλων των φαινομένων σύζευξης είτε διαμέσου των στρωμάτων είτε εντός των σιδηρομαγνητικών κόκκων. Το γεγονός αυτό βελτιώνει σημαντικά τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά, ενώ παρόμοιες μελέτες έχουν δείξει μια έντονη εξάρτηση των χαρακτηριστικών

2.6.2 Μαγνητο-οπτικά μέσα

Στην παραδοσιακή μαγνητική εγγραφή η πληροφορία καταγράφεται σαν μια περιοχή ανεστραμμένης μαγνήτισης λόγω της επίδρασης της κεφαλής εγγραφής του μέσου. Η κεφαλή βρίσκεται είτε σε επαφή είτε πολύ κοντά στο μέσο γεγονός που θέτει μεγάλους περιορισμούς στον μηχανικό σχεδιασμό του συστήματος εγγραφής και αποτελεί την πιο συχνή αιτία βλαβών. Αντίθετα, η οπτική εγγραφή δεν απαιτεί επαφή η προσέγγιση του μέσου, έχει μεγαλύτερη πυκνότητα αφού χρησιμοποιείται δέσμη laser για την ανάγνωση της πληροφορίας, όμως τα αντίστοιχα οπτικά μέσα αποτελούν μνήμες προσπέλασης αφού η πληροφορία αποθηκεύεται με μορφή μόνιμης φυσικής μεταβολής στις ιδιότητες του μέσου. Πρόσφατα προτάθηκε ένας νέος τρόπος εγγραφής πληροφορίας: η θερμο-μαγνητο-οπτική εγγραφή. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής αυτής βρίσκεται στην αλληλεπίδραση πολωμένου με ένα μαγνητικό υλικό, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη στροφή του επιπέδου πόλωσης του φωτός σε αντίθετες διευθύνσεις εξαιτίας

αντίθετα μαγνητισμένων μαγνητικών περιοχών. Αυτή η διαφορά αξιοποιείται στη διαδικασία ανάγνωσης όπου χρησιμοποιείται η μαγνητο-οπτική απόκριση Kerr από ένα παλμό laser χαμηλής ισχύος.



Σχήμα 26: Σχηματική Αναπαράσταση θερμομαγνητικής εγγραφής

Η εγγραφή της πληροφορίας επιτυγχάνεται με μια θερμο-μαγνητο-οπτική διαδικασία. Μια δέσμη laser θερμαίνει τοπικά το υλικό μέχρι θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από τη θερμοκρασία Curie, όπου το συνεκτικό πεδίο είναι πολύ χαμηλό και η μαγνήτιση του υλικού μπορεί εύκολα να αλλάξει κατεύθυνση. Καθώς το υλικό ψύχεται στην θερμοκρασία κανονικής λειτουργίας υπό την επίδραση ενός πεδίου μετρίου μεγέθους, αυξάνει το συνεκτικό του πεδίο, οδηγώντας σε σταθεροποίηση την διεύθυνση της μαγνήτισης του και κατά συνέπεια την αποθηκευμένη πληροφορία. Οι απαιτήσεις ενός υλικού ώστε να χρησιμοποιηθεί σαν μαγνητοοπτική μνήμη είναι κατά βάση ανάλογες με εκείνες των μαγνητικών μνημών με μια επιπλέον προϋπόθεση, την μεγάλη μαγνητο-οπτική απόκριση (μεγάλη στροφή Kerr). Έχουν ήδη προταθεί διάφορα συστήματα (Nd-Fe, Dy-Fe, Tb-Fe, Dy-Co, Gd-Co) για θερμομαγνητο- οπτικά μέσα εγγραφής όπως είναι λεπτά υμένια από άμορφα κράματα σπάνιας γαίας – μετάλλου μεταπτώσεως, εμφανίζοντας προβλήματα σταθερότητας και διάβρωσης.

Η χρηστικότητα μαγνητικών πολυστρωματικών υμενίων (Co-Pt, Co-Pd, Co-Au) ως μέσα μαγνητο- οπτικής εγγραφής έχει ήδη καταδειχθεί από πλήθος δημοσιεύσεων σχετικών με την υψηλή τους απόκριση κυρίως σε μικρά μήκη κύματος. Η ενισχυμένη τους απόκριση Kerr προσφέρει δυνατότητες συμπύκνωσης της αποθηκευμένης πληροφορίας σε μήκη κύματος των σύγχρονων ημιαγωγικών laser. Η ανθεκτικότητα τους σε φαινόμενα οξείδωσης, διάβρωσης σε συνδυασμό με τη χημική και περιβαλλοντική τους σταθερότητα αποτελούν ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα για τη χρήση τους. Τέλος, η υψηλή τιμή ανακλαστικότητας ενισχύει την τιμή 1 kOe όταν το πάχος του Co κρατείται κάτω από τα 4 Å, ενώ η σχετικά χαμηλή στροφή Kerr που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.1 και 0.2 δεν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα καθώς η απόκριση τους ενισχύεται από τις υψηλές τιμές ανακλαστικότητας.

Έχουν προταθεί και άλλα εναλλακτικά συστήματα αποθήκευσης όπως είναι η αντικατάσταση των λεπτών υμενίων από άμορφα κράματα σπάνιας γαίας – μετάλλου μεταπτώσεως από τα αντίστοιχα πολυστρωματικά υμένια. Στα συστήματα αυτά, η μαγνήτιση καθορίζεται από το μέταλλο μεταπτώσεως ενώ η ανισοτροπία από τη σπάνια γαία. Βελτίωση των συστημάτων αυτών αποτελεί και η προσθήκη μη μεταλλικών στρωμάτων (TbFe-Al₂O₃) στην πολυστρωματική διαμόρφωση η οποία οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της μαγνητο-οπτικής δραστηριότητας και σε τετραγωνικούς βρόχους υστέρησης. Τέλος, υπάρχει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον και σε πολυστρωματικές δομές αποτελούμενες από δύο σιδηρομαγνητικά υλικά ή κράματα αυτών (Co-Ni₂, exCo₁-x-Pd).

2.6.3 Μαγνητικές πολυστρωματικές δομές ως υλικά σε κεφαλές εγγραφής

Η εγγραφή της πληροφορίας στα συμβατικά μέσα μαγνητικής αποθήκευσης επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του μαγνητικού πεδίου της κεφαλής εγγραφής, που αλλάζει τοπικά τη μαγνήτιση του μέσου ανάλογα με το μοτίβο της πληροφορίας (π.χ. 100010000001). Η διαδικασία ανάγνωσης βασίζεται στο σήμα που επάγεται εξαιτίας των μαγνητισμένων αυτών περιοχών στο πηνίο της κεφαλής. Η κεφαλή λοιπόν αποτελείται από ένα πηνίο και ένα πυρήνα μαλακού μαγνητικού υλικού που μπορεί να είναι σε μορφή ενός λεπτού υμενίου. Η ταχύτητα μιας μνήμης υπαγορεύεται από την ταχύτητα εγγραφής της κεφαλής. Τα μαγνητικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται σε μια κεφαλή είναι υψηλή μαγνήτιση, χαμηλό συνεκτικό πεδίο, υψηλή διαπερατότητα και μηδενική μαγνητοσυστολή. Προβλήματα απωλειών εμφανίζονται λόγω ρευμάτων Eddy. Το κράμα Permalloy αποτελεί ένα παραδοσιακό μαλακό μαγνητικό υλικό σε κεφαλές, ενώ πρόσφατα έχουν προταθεί και άλλα υλικά όπως είναι τα νιτρίδια του σιδήρου.

Πολυστρωματικές δομές διαφόρων τύπων έχουν προταθεί ως πυρήνες σε κεφαλές σε συστήματα αποθήκευσης υψηλής πυκνότητας. Η διαστρωμάτωση FeNb/FeNbB εμφανίζουν εξαιρετικές μαλακές μαγνητικές ιδιότητες, όταν τα πάχη των υλικών κρατιούνται κάτω από τα 15 nm. Οι πολυστρωματικές δομές αυτές εμφανίζουν καλή θερμική σταθερότητα μέχρι τους 6000 C, έχουν υψηλή μαγνήτιση 4πMs=12-16 kG και τιμές διαπερατότητας μέχρι 3000 (στο 1 MHz). Μεταξύ άλλων, η διαστρωμάτωση του κλασσικού Permalloy με σίδηρο αλλά και το σύστημα FeAIN/SiO2 εμφανίζουν εξίσου καλές ιδιότητες.

2.6.4 Μαγνητικές Μνήμες

Το ιδανικό μαγνητικό μέσο αποτελείται από μια τακτή διάταξη μαγνητικών στοιχείων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, είναι μιας μαγνητικής περιοχής και εμφανίζουν δύο σταθερές καταστάσεις. Τέτοιες μνήμες κατασκευάστηκαν τις δεκαετίες 1950, 1960 από διατάξεις μαγνητικών τόρων (<1 mm) που τοποθετήθηκαν σε ένα πλέγμα αγώγιμων καλωδίων δύο διαστάσεων.

Οι μνήμες με μαγνητικούς πυρήνες έχουν προφανών περιορισμούς στην πυκνότητα αποθηκευμένης πληροφορίας κυρίως λόγω της κατασκευής και συναρμολόγησης μικροσκοπικών εξαρτημάτων. Παρόλα αυτά, έχουν πλεονεκτήματα κυρίως λόγω της ανυπαρξίας κινητών τμημάτων και της μη αναγκαιότητας ξεχωριστής κεφαλής. Οι μνήμες αυτές χρησιμοποιήθηκαν σε ορισμένες ειδικές εφαρμογές στις οποίες η συμπαγής και μόνιμη αποθήκευση είναι πιο σημαντική από την χωρική πυκνότητα πληροφορίας.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα των μνημών αυτών χρησιμοποιούνται και σήμερα σε μια σειρά αποθηκευτικών συσκευών που αποκαλούνται μαγνητικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (Magnetic Random Access MemorieS). Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι τα μη κινητά μέρη, η ανυπαρξία κεφαλών και η ικανότητα τυχαίας πρόσβασης στην πληροφορία σε αντίθεση με τις ταινίες και τους δίσκους.



Σχήμα 27 : (α) Δομή μιας απλής spin valve. (β) Απλουστευμένη αναπαράστασης της κατασκευής και λειτουργίας μιας MRAM (γ) Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας ανάγνωσης και εγγραφής σε μια PSV (Pseudo Spin Valve) μνήμη τυχαίας προσπέλασης

Η πυκνότητα στις σύγχρονες MRAM μνήμες είναι της τάξης των δεκάδων kilobits/chip χρησιμοποιώντας ένα πλέγμα από στοιχεία μαγνητοαντίστασης MR. Αναμένεται σημαντική αύξηση του μεγέθους αυτού με τη χρήση spin-valve στοιχείων και βελτίωση στους τομείς σχεδιασμού και λιθογραφικής επεξεργασίας.

Τα στοιχεία μνήμης είναι PSV (Pseudo Spin Valve) δομές που αποτελούνται από ένα ελεύθερο στρώμα (μπορεί να αλλάζει την μαγνήτιση του εύκολα), ένα διαχωριστικό στρώμα και ένα μαγνητικό ημίσκληρο στρώμα με συνολικό πάχος 130 nm.

Η διαδικασία εγγραφής έγκειται στην ταυτόχρονη μαγνήτιση του ελεύθερου και του ημίσκληρου μαγνητικού στρώματος σε μια από τις δύο δυνατές κατευθύνσεις με τον κατάλληλο ηλεκτρικό παλμό. Μετά τη διαδικασία εγγραφής τα δύο στρώματα βρίσκονται σε παραμένουσα κατάσταση και η αντίσταση σε κάθε περίπτωση έχει την ίδια ελάχιστη τιμή. Η διαδικασία ανάγνωσης στηρίζεται στην εφαρμογή παλμού ο οποίος παράγει μαγνητικό πεδίο που αλλάζει το ελεύθερο στρώμα ενώ δεν επηρεάζει το ημίσκληρο στρώμα . Μετά την εφαρμογή του παλμού το ελεύθερο στρώμα επιστρέφει στην αρχική του παραμένουσα κατάσταση.

2.6.5 Ανιχνευτές με τη βοήθεια της μαγνητοαντίστασης

Είναι γνωστή η αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με κινούμενα φορτία στα μέταλλα και στους ημιαγωγούς. Η διαδικασία αυτή συνεισφέρει στους μηχανισμούς σκέδασης και κατά συνέπεια επηρεάζει την ηλεκτρική αντίσταση των μετάλλων. Κατά συνέπεια, η μεταβολή της αντίστασης ΔR/R μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέγεθος μέτρησης του πεδίου. Τα συνηθισμένα μαγνητικά υλικά δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στις μεταβολές του μαγνητικού πεδίου, εμφανίζοντας τιμές ΔR/R της τάξης του 1%.

Η ανάγκη ανίχνευσης ή και απεικόνισης μαγνητικού πεδίου απαιτεί την εύρεση και μέτρηση κατάλληλης φυσικής ποσότητας η οποία πρέπει να ακολουθεί με μεγάλη συμφωνία τις μεταβολές πεδίου. Ένα τέτοιο μέγεθος είναι η τάση Hall που χρησιμοποιείται για σειρά ετών στους αισθητήρες μαγνητικού πεδίου. Αν και η μαγνητοαντίσταση είναι ανάλογο μέγεθος, δεν χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση μαγνητικού πεδίου λόγω της μικρής της τιμής. Μετά το 1988 παρατηρήθηκε γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση σε πολυστρωματικά υμένια, μια νέα γενιά αισθητήρων αρχίζει να ξεπροβάλλει. Οι αισθητήρες αυτοί στηρίζονται στο φαινόμενο της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης και πλεονεκτούν σε σχέση με τους υπόλοιπους αισθητήρες σε δύο ζωτικούς τομείς στη ευαισθησία και στις διαστάσεις.

Λόγω της μεγάλης τιμής του μετρούμενου μεγέθους, οι αισθητήρες αυτοί παρουσιάζουν ισχυρή απόκριση ακόμη και σε πολύ μικρά πεδία αρκεί να επιλεχθεί το κατάλληλο υλικό που θα εμφανίζει το φαινόμενο στην κατάλληλη περιοχή πεδίων. Επιπλέον, επειδή τα υλικά που εμφανίζουν το φαινόμενο είναι λεπτά υμένια το πρόβλημα όγκου του αισθητήρα αντιμετωπίζεται σε σημαντικό βαθμό. Τέλος, ο συνδυασμός πολλών στοιχειών αισθητήρων μπορεί να δώσει αισθητήρες δύο ή τριών διαστάσεων με τους οποίους μπορεί να γίνει ολοκληρωμένη απεικόνιση μαγνητικού πεδίου. Οι αισθητήρες ΓΜΑ κυρίως χρησιμοποιούνται στα μαγνητικά μέσα αποθήκευσης, όπου όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα αξιοποιούνται πλήρως.

Το βασικό πλεονέκτημα των κεφαλών ΓΜΑ είναι η μεγαλύτερη ευαισθησία τους στα μαγνητικά πεδία του δίσκου. Αυτή η αυξημένη ευαισθησία είναι που επιτρέπει την ανίχνευση μικρότερου μεγέθους αποθηκευμένων μονάδων πληροφορίας (bits) καθώς και την ανάγνωση τους με μεγαλύτερους ρυθμούς. Το ισχυρότερο σήμα που δίνουν οι κεφαλές αυτές βοηθά στην ελάττωση του ηλεκτρονικού θορύβου. Οι κεφαλές αυτές υποστηρίζουν επιφανειακή πυκνότητα

πάνω από 12 *in*² και κυριαρχούν στην τεχνολογία κεφαλών ανάγνωσης μετά το 2000.



Σχήμα 28: Κεφαλή ανάγνωσης/εγγραφής σκληρού δίσκου

Άλλες εφαρμογές GMR αισθητήρων είναι σε ρομποτικές εφαρμογές, σε ανιχνευτές εμφυτεύσιμων ιατρικών συσκευών, σε φρένα ABS, σε ανιχνευτές χαμηλών πεδίων διάφορων καθημερινής χρήσης εφαρμογών, σε ανιχνευτές κωδικοποιημένων μαγνητικών πεδίων συστημάτων ασφαλείας και σε άλλες πολλές διατάξεις που έχουν ανιχνευτές μαγνητικών πεδίων. Τέλος κάποιες άλλες πιθανές μελλοντικές εφαρμογές των GMR υλικών είναι σε μαγνητικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (Magnetic Random Access Memories), σε υψηλής ακρίβειας πυξίδες και άλλες γεωφυσικές εφαρμογές όπως επίσης και σε ιατρικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η Τεχνική Sputtering

3.1 Γενική Εισαγωγή

Όταν μια επιφάνεια ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται από ενεργητικά σωματίδια «διαβρώνεται» (eroded) και απομακρύνονται επιφανειακά άτομα [8]. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται sputtering . Εκτός όμως από το sputtering παρατηρούνται και άλλα φαινόμενα κατά το βομβαρδισμό των επιφανειών με σωματίδια λόγω των αλληλεπιδράσεων των ενεργητικών ιόντων με την υλη . Η παρατήρηση μιας μεταλλικής εναπόθεσης στα γυάλινα τοιχώματα ενός σωλήνα εκκένωσης, αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Grove το 1853 και από τον Faraday το 1854 σε συνεργασία με τον Gassiot . Αρχικά, το sputtering θεωρήθηκε ως ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο το οποίο προκαλούσε την καταστροφή της καθόδου και του πλέγματος του σωλήνα εκκένωσης αερίου. Μετά από μισό περίπου αιώνα ο Goldstein (1902) παρουσίασε ισχυρές αποδείξεις ότι το φαινόμενο sputtering προκαλείται από τις συγκρούσεις / βομβαρδισμό των θετικών ιόντων , που δημιουργούνται από την εκκένωση , με την κάθοδο . Ο Goldstein πραγματοποίησε το πρώτο πείραμα με sputtering από δέσμες ιόντων (ion-beam) με εξαγωγή θετικών ακτινών μέσω μιας οπής από την κάθοδο και απέδειξε την εξαφάνιση της χρυσής επικάλυψης από το τοίχωμα του γυαλιού πάνω στο οποίο προσέπιπτε η εξερχομένη δέσμη. Παρόλη την πολύ αργή σχετικά κατανόηση και ερμηνεία του φαινομένου sputtering, πολύ σύντομα εντοπίστηκαν οι πιθανές χρήσεις του.

Το 1858 ο Plucker ανέφερε τις δυνατότητες της τεχνικής sputtering στις επικαλύψεις λεπτών υμενίων ενώ ο Wright παρατήρησε ασυνήθιστης ποιότητας κροσσούς συμβολής στα εναποτιθέμενα με την τεχνική sputtering μεταλλικά υμένα. Οι Crookes (1891), Granquist (1897), Holborn και Austin (1904) έθεσαν το φαινόμενο sputtering στο πεδίο της ποσοτικής πειραματικής έρευνας. Σήμερα, η τεχνική sputtering χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθορισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων και τέλος σε τεχνικές sputtering με πηγές ιόντων. **Sputtering**: Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων όπως φαίνεται στο σχήμα 29 . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «back-sputtering» ή απλά «sputtering» . Όταν ένα λεπτό φύλλο (thin foil) βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται μέσα στο φύλλο . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «transmission – sputtering». Στην περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευση του (implantation).



Σχημα 29 : Η διαδικασια του μηχανισμου sputtering

Οι όροι "Cathode sputtering", "Cathode disintegration" και "Impact evaporation" χρησιμοποιούνται με την ίδια σημασία. Αρκετές διατάξεις ή τεχνικές sputtering έχουν προταθεί για την ανάπτυξη υμενίων. Ανάμεσα σε αυτές τις διατάξεις ή μεθόδους η απλούστερη είναι η **dc diode sputtering** (βλ. σχήμα 30) η οποία αποτελείται από ένα ζεύγος επίπεδων ηλεκτροδίων (planar electrodes). Ένα από τα ηλεκτρόδια αυτά είναι η ψυχρή κάθοδος και το άλλο είναι η άνοδος. Η επιφάνεια της καθόδου αποτελείται από το υλικό ή το στόχο (target), το οποίο πρόκειται να εναποτεθεί. Τα υποστρώματα πάνω στα οποία πρόκειται να γίνει εναπόθεση τοποθετούνται στην άνοδο. Στο θάλαμο κενού (deposition chamber) εισάγεται το αδρανές αέριο (sputtering gas) που είναι συνήθως Αργο (Ar) με ενδεικτική μερική πίεση 0.1 Torr. Η εκκένωση αίγλης (glow discharge) δημιουργείται με την εφαρμογή μιας συνεχούς (dc) τάσης μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Τα ιόντα Ar⁺που δημιουργούνται κατά την εκκένωση επιταχύνονται προς την κάθοδο, προσπίπτουν πάνω στο στόχο, κάνουν sputter τον στόχο, με αποτέλεσμα να

δημιουργείται μια ροη από άτομα ή συσσωματώματα από το υλικό του στόχου που κινούνται προς την άνοδο και έτσι επιτυγχάνεται η εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου πάνω στο υπόστρωμα. Στα dc sputtering συστήματα – διατάξεις οι στόχοι αποτελούνται από μεταλλικά υλικά μιας και η εκκένωση αίγλης (π.χ. ροή ηλεκτρικού ρεύματος) δημιουργείται μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων.



Σχήμα 30: Σχηματικό διάγραμμα ενός dc diode sputtering συστήματος

Σε ένα dc sputtering σύστημα εάν γίνει απλή αντικατάσταση ενός μεταλλικού στόχου με ένα μονωτικό (insulator) υλικό, δεν μπορεί να δημιουργηθεί η εκκένωση αίγλης (ή είναι πολύ ασθενική, χωρίς πρακτική σημασία) εξαιτίας της άμεσης δημιουργίας επιφανειακής φόρτισης από τα θετικά ιόντα που προσπίπτουν στην επιφάνεια του μονωτικού υλικού. Για τη δημιουργία και διατήρηση της εκκένωσης αίγλης όταν χρησιμοποιούμε έναν μονωτικό στόχο, θα πρέπει να τοποθετηθεί στο στόχο μια rf (radio frequency) τάση. Το σύστημα αυτό ονομάζεται **rf diode sputtering** και μπορούν απευθείας πλέον από έναν μονωτικό στόχο να εναποτεθούν με αυτό λεπτά μονωτικά υμένια στο υπόστρωμα.

Όταν εισάγεται μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης ένα χημικώς ενεργό αέριο, όπως οξυγόνο και άζωτο τότε μπορούν να εναποτεθούν στο υπόστρωμα σύνθετα υμένια (π.χ. TiN, TiO₂) με την τεχνική sputtering κατάλληλων μεταλλικών (π.χ. Ti) στόχων. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως **reactive sputtering** και μπορεί να εφαρμοστεί τόσο στην dc όσο και στην rf μέθοδο (mode).

Στην τεχνική magnetron sputtering εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο στην κάθοδο το οποίο συνήθως είναι παράλληλο με την επιφάνεια της καθόδου. Τα ηλεκτρόνια στην εκκένωση αίγλης εκτελούν κυκλική κίνηση και το κέντρο της τροχιάς κινείται στη διεύθυνση ΕΧ Β με μια ταχύτητα κίνησης Ε/Β, όπου τα Ε και Β είναι το ηλεκτρικό πεδίο της εκκένωσης και το εφαρμοζόμενο εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο αντίστοιχα. Το μαγνητικό πεδίο προσανατολίζεται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η πορεία κίνησης των ηλεκτρόνιων να σχηματίζει έναν κλειστό βρόγχο. Αυτό το φαινόμενο παγίδευσης των ηλεκτρονίων αυξάνει τον ρυθμό συγκρούσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και των μορίων του sputtering αερίου μέσα στο θάλαμο (π.χ. Ar). Αυτό επιφέρει τη μείωση της πίεσης του sputtering αερίου από 10⁻² σε 10⁻⁴ Torr. Στην τεχνική magnetron sputtering η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί η πυκνότητα ρεύματος στο στόχο της καθόδου και κατά συνέπεια να αυξηθεί και ο ρυθμός με τον οποίο προκαλείται το sputtering του στόχου. Λόγω της χαμηλής πίεσης τα sputtered σωματίδια διανύουν το χώρο εκκένωσης (ή του πλάσματος) χωρίς να συγκρούονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός των ατόμων και σωματιδίων που φτάνουν στο υπόστρωμα και να επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης συγκριτικά με εκείνους που επιτυγχάνονται στα υψηλότερης πίεσης συστήματα εναπόθεσης.

3.2 Εισαγωγή Στις Τεχνικές Sputtering

Σήμερα οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταικών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Επιπλέον, οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες εφαρμογές στην παραγωγή αισθητήρων, διακοσμητικών γυαλιών, οπτικών διατάξεων κ.α. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά, πυρίμαχα μέταλλα τα οποία είναι πολύ δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές sputtering. Οι τεχνικές sputtering

εκτείνονται από το απλό dc glow discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγώγιμων στόχων, στο rf sputtering, όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητα του μπορεί να γίνει sputtered, μέχρι και την εξεζητημένη τεχνική ion beam sputtering (IBM) που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών. Όσον αφορά τους ρυθμούς εναπόθεσης, υπάρχουν σήμερα διαθέσιμες τεχνικές sputtering οι οποίες μπορούν να ανταγωνιστούν της τεχνικές εξάχνωσης ή άλλες τεχνικές με υψηλό ρυθμό ανάπτυξης.

Η φύση της διαδικασίας της τεχνικής sputtering είναι τέτοια που επιτρέπει στα διαθέσιμα ιόντα να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να διαμορφωθεί η χημεία και η δομή του υμενίου κατά τα επιθυμητά. Για παράδειγμα, η τεχνική sputtering στην οποία εφαρμόζεται αρνητική τάση πόλωσης στο υπόστρωμα (bias sputtering) και η τεχνική sputtering με υποβοήθηση δέσμης ιόντων (ion beam assisted sputtering, IBAS) αξιοποιούν τον βομβαρδισμό του υμενίου με ιόντα κατά την ανάπτυξή του. Αυτό οδηγεί σε διάφορα φαινόμενα κατά την διαδικασία ανάπτυξης ενός υμενίου όπως intermixing, αύξηση της adatom mobility κλπ, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να ελεγχθούν κατάλληλα. Άλλες μέθοδοι όπως μοριακή επιταξία (molecular beam epitaxy, MBE) ή χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD) πρέπει να ανατροφοδοτηθούν με συσκευές παράγωγης πλάσματος για να υπάρξουν διαθέσιμα ιόντα που να υποβοηθήσουν την εναπόθεση. Ένας από τους περιορισμούς που τίθεται στις διαδικασίες αυτές είναι η πίεση. Για παράδειγμα στις τεχνικές CVD που λειτουργούν σε σχετικά μεγάλες πιέσεις, περιορίζεται η χρήση των πυροβόλων ιόντων (ion beam guns) λόγω των προβλημάτων που δημιουργούνται από την οπισθοροή αερίου. Επιπλέον, στην τεχνική ΜΒΕ ή σε άλλες τεχνικές εξάχνωσης η βασική πίεση του θαλάμου δεν μπορεί να αυξηθεί χωρίς να επηρεαστεί η αρχική ροη. Παρόλα αυτά στις τεχνικές εξάχνωσης, CVD, MBE, κλπ μπορεί να χρησιμοποιηθεί υποβοήθηση (assisted) δέσμης ιόντων με χρήση electron cyclotron resonance (ECR) ιονισμό ή με τον ιονισμό της αρχικής δέσμης.

Ένα μειονέκτημα της τεχνικής sputtering είναι ότι απαιτείται συγκεκριμένη διαμόρφωση του συστήματος εναπόθεσης για ορισμένα υλικά στόχου, ενώ οι υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης που επιτυγχάνονται με χρήση magnetron sputtering σε ορισμένες περιπτώσεις αναιρούνται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του πλάσματος δημιουργείται σε μια περιορισμένη περιοχή της συνολικής επιφάνειας του στόχου στην οποία εντοπίζεται η αλληλεπίδραση μεταξύ μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός κρατήρα στο στόχο καθώς όλο και περισσότερο υλικό γίνεται sputtering από αυτή τη συγκεκριμένη περιοχή. Γενικά σε ένα συμβατικό σύστημα magnetron sputtering αναμένεται να γίνει sputtered μόνο το 25 – 30% του συνολικού υλικού του στόχου. Για την επίλυση αυτού του

προβλήματος χρησιμοποιείται συνήθως η περιστροφή του στόχου ή η εφαρμογή κατάλληλου μαγνητικού πεδίου με γραμμές όσο το δυνατόν πιο παράλληλες προς την επιφάνεια του στόχου.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, για το sputtering μονωτικών υλικών απαιτείται η εφαρμογή μιας rf τάσης στο στόχο, περιορίζοντας τη χρήση του dc sputtering στα αγώγιμα και μόνο υλικά. Αντιθέτως, το sputtering με δέσμες ιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αγώγιμα και σε μη-αγώγιμα υλικά όμως απαιτείται ουδετεροποίηση της δέσμης γιατί το φορτίο που δύναται να αναπτυχτεί στην επιφάνεια είναι δυνατόν να μειώσει ή ακόμη και να σταματήσει τη διαδικασία sputtering. Η ουδετεροποίηση γίνεται εν γένει με τη χρήση ενός filament στην πορεία της δέσμης . Αναπόφευκτα λοιπόν γίνεται ταυτόχρονα sputtering και του filament. Τα μειονεκτήματα είναι το filament πρέπει να αντικαθίσταται τακτικά, αλλά το κυριότερο είναι ότι τα σωματίδια που εξάγονται από το filament μπορεί να περιέχονται / εγκλωβίζονται στο αναπτυσσόμενο υμένιο και να του προσδίδουν ανεπιθύμητες ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Γενικά, όπως ήδη συζητήθηκε, οι διαδικασίες εναπόθεσης με τεχνικές εξάχνωσης πραγματοποιούνται σε θαλάμους με υψηλό κενό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μήκος ελεύθερης διαδρομής της ροής εξαχνούμενων σωματιδίων είναι χαμηλής ενέργειας της τάξης των kT. Αντίθετα, η τεχνική sputtering μπορεί να χρησιμοποιείται σε πιέσεις μερικών mTorr, δηλαδή σε θαλάμους με μέσο κενό. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στον εγκλωβισμό μέσα στο υμένιο ατόμων από το sputtering αέριο ειδικότερα κατά τον επιθυμητό ή όχι βομβαρδισμό του υμενίου κατά την ανάπτυξη του. Τα προβλήματα που δημιουργούνται από αυτόν τον εγκλωβισμό είναι ότι τροποποιείται η σύσταση και η στοιχειομετρία του εναποτιθέμενου υλικού και μπορεί να προκύψει , για παράδειγμα , ασθενική προσκόλληση του υμενίου στο υπόστρωμα. Σε ακραίες περιπτώσεις , οι εσωτερικές αυτές τάσεις μπορεί να οδηγήσουν στην αποκόλληση του υμενίου από το υπόστρωμα και την καταστροφή του. Συγκεκριμένοι περιορισμοί τίθενται με την τεχνική sputtering όσον αφορά το γεωμετρικό σχήμα του υποστρώματος και την ομοιομορφία του πάχους της επικάλυψης. Εξαίρεση στους περιορισμούς αυτούς είναι το cylindrical-hollow magnetron sputtering και το bias sputtering όπου οι τεχνικές αυτές επιτρέπουν στη ροη να οδηγείται ακόμη και πάνω σε μη επίπεδα υποστρώματα .
3.3 Αλληλεπιδράσεις πλάσματος – επιφάνειας στόχου

Παρόλο που και ο στόχος και το υπόστρωμα είναι ηλεκτρόδια, διαφορετικές διαδικασίες λαμβάνουν χώρα στα δυο αυτά ηλεκτρόδια. Οι επόμενες παράγραφοι περιγράφουν τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο στόχο.

Καθώς ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα , λαμβάνουν χώρα μια σειρά από διαδικασίες οι οποίες περιγράφονται διαγραμματικά στο σχήμα 31 . Αναφορικά κατά την αλληλεπίδραση των προσπιπτόντων θετικά φορτισμένων ιόντων οι διαδικασίες που συμβαίνουν είναι :

- Απελευθέρωση ουδέτερων ατόμων
- Ουδετεροποίηση και οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων (backscattered particles)
- Εκπομπή ακτίνων-Χ (X-ray emission)
- Παραγωγή Γένεση φωτονίων (photon generation)
- Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron emission)
- Διασκορπισμός των ατόμων του αερίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου (gas desorption)

Από την άλλη πλευρά, στον βομβαρδισμένο στόχο μπορούν να συμβούν τα ακόλουθα φαινόμενα:

- Αμορφοποίηση του στόχου (amorphisation)
- Εμφύτευση του ιόντος (implantation)
- Ενώσεις στοιχείων (compound formation)
- Δημιουργία διαδοχικών κρούσεων (cascade formation)
- Τοπική θέρμανση (local heating)
- Σημειακές ατέλειες (point detects)

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μέσα στο πλάσμα μπορούν να προκαλέσουν επιπλέον ιονισμό και να διατηρήσουν την εκκένωση, ενώ τα φωτόνια προκαλούν διεγέρσεις και θέρμανση του πλάσματος. Αύξηση του ιονισμού μπορεί να προκληθεί με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, ηλεκτρικού πεδίου, θερμιονικές εκπομπές κτλ.

Το χρώμα και η ένταση του πλάσματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού του στόχου, του αερίου που χρησιμοποιείται για το sputtering, της συνολικής πίεσης στο θάλαμο εναπόθεσης και του βαθμού διέγερσης. Έτσι, είναι δυνατό να ανιχνευτεί η παρουσία συγκεκριμένων ιόντων μέσα στο πλάσμα με την παρακολούθηση των χαρακτηριστικών μηκών κύματος που εκπέμπει το καθένα.





Όπως αναφέρθηκε , κάποιο ποσοστό από το αρχικά προσπίπτοντα ιόντα ουδετεροποιούνται και ανακλώνται από την επιφάνεια του στόχου με αρκετά μεγάλη ενέργεια . Τα σωματίδια αυτά μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο ιδίως όταν έχουν αρκετά μεγάλη ενέργεια ώστε να φτάσουν στο υπόστρωμα και στο αναπτυσσόμενο υμένιο προκαλώντας τον ενεργητικό βομβαρδισμό του . Η πιθανότητα ανάκλασης και ο αριθμός των ανακλώμενων ουδετεροποιημένων σωματιδίων ανά προσπίπτων ιόν εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά μάζας μεταξύ του αερίου που προκαλεί το sputtering (π.χ. Ar) και του υλικού του στόχου . Όταν τα προσπίπτοντα ιόντα (M_i) έχουν μικρότερη μάζα από τη μάζα των ατόμων (M_t) του στόχου (M_i<M_t) τότε μεγαλύτερο ποσοστό ιόντων θα ανακλαστεί με ταυτόχρονη ουδετεροποίηση . Το ποσοστό των ιόντων που προσπίπτουν κάθετα στην επιφάνεια του στόχου , υφίστανται ελαστική κρούση και οπισθοσκεδάζονται (ανάκλαση 180°) είναι ανάλογο προς την ποσότητα :

$[(M_i-M_t)/(M_i+M_t)]^2$

Τα ιόντα μπορούν επίσης να ανακλαστούν και στην περίπτωση όπου $M_i > M_t$. Αυτή όμως η διαδικασία απαιτεί περισσότερες από μια συγκρούσεις.



Σχήμα 32 : Διαδικασίες ανταλλαγής ορμής στο στόχο κατά την πρόσπτωση ενός ιόντος πάνω στην επιφάνεια του

Σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό εύρος , η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντος και στόχου οδηγεί στο sputtering . Η αλληλεπίδραση γίνεται γενικά με τη μορφή δυαδικών κρούσεων που ορμής . Η ορμή των εισερχόμενων ενεργητικών περιλαμβάνουν κυρίως ανταλλαγή σωματιδίων μεταφέρεται στο στόχο. Επομένως, η εξαγωγή από ένα sputtered σωματίδιο του στόχου απαιτεί μια ακολουθία κρούσεων έτσι ώστε το διάνυσμα της ορμής να αλλάξει διεύθυνση προς την επιφάνεια του στόχου. Οι κρούσεις μπορούν να προκληθούν σε βάθος περίπου 50 - 100 Å αλλά το μεγαλύτερο μέρος της ανταλλαγής ορμής συμβαίνει μέσα στα 10 Å κάτω από την επιφάνεια του υλικού του στόχου όταν η ενέργεια των προσπιπτόντων ιόντων του αδρανούς αερίου είναι 200 eV . Οι διαδικασίες ανταλλαγής ορμής φαίνονται στο σχήμα 32 . Κατά την knock-on διαδικασία χαμηλής ενέργειας, το άτομο της επιφάνειας του στόχου λαμβάνει μόνο ένα σύντομο χτύπημα και μεταφέρει την ενέργεια του στα γειτονικά επιφανειακά άτομα προκαλώντας το sputtering τους . Επίσης ένα πρωτογενές knock-on άτομο μπορεί να υποστεί αρκετές κρούσεις μέσα στο στόχο πριν να μεταβιβάσει την ορμή του στα άτομα που εν

συνεχεία θα προκαλέσουν το sputtering ή μπορεί να ανακλαστεί πίσω από μόνο του και να χτυπήσει το επιφανειακό άτομο από πίσω.

Μόνο ένα ποσοστό Χ της κινητικής ενέργειας των προσπιπτόντων σωματιδίων μεταφέρεται σε σωματίδια του στόχου και αυτό δίνεται από τη σχέση :

 $X = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2}$

3.4 Απόδοση του sputtering και ορισμός του Sputtering Yield

Η απόδοση του sputtering (sputter yield) είναι ο ρυθμός απομάκρυνσης των επιφανειακών ατόμων του υλικού του στόχου κατά τον βομβαρδισμό της επιφάνειας του με ιόντα. Ως απόδοση του sputtering ορίζεται ο λόγος του μέσου αριθμού των ατόμων που απομακρύνονται από την επιφάνεια του στόχου ανά προσπίπτων ιόν και δίνεται από τη σχέση:

S = (atoms removed) / (incident ions)

Η απόδοση του sputtering μπορεί να επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες :

- Ενέργεια των προσπιπτόντων ιόντων
- Υλικό του στόχου
- Γωνίες πρόσπτωσης των σωματιδίων
- Κρυσταλλική δομή της επιφάνειας του στόχου σύσταση στόχου

Ενέργεια των προσπιπτόντων ιόντων



Σχημα 33 : (a) Η απόδοση του sputtering για διάφορα υλικά στόχου ως συνάρτηση της ενέργειας ιόντων Ar⁺. (b) Η απόδοση του sputtering του Cu ως συνάρτηση της ενέργειας ιόντων Kr⁺.

<u>Υλικό του στόχου</u>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το sputtering των υλικών προσδιορίζεται κυρίως από μηχανισμούς μεταφοράς ορμής και ενέργειας του προσπίπτοντος ιόντος προς τα άτομα της επιφάνειας του στόχου. Επομένως, είναι αναμενόμενο ότι το S δεν εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά του υλικού του στόχου αλλά και από τη μάζα του προσπίπτοντος ιόντος. Το Σχήμα 34 αναφέρεται στην απόδοση του sputtering διαφόρων στοιχείων – υλικών του στόχου, όταν αυτά βομβαρδίζονται με διαφορετικά ιόντα αδρανών αερίων με ενέργεια 500 eV.

	Ion						
Element	He	Ne	Ar	Kr	· Xe		
Be	0.24	0.42	0.51	0.48	0.35		
с	0.07	-	0.12	0.13	0.17		
Al	0.16	0.73	1.05	0.96	0.82		
Si	0.13	0.48	0.50	0.50	0.42		
Τί	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43		
v	0.06	0.48	0.65	0.62	0.63		
Cr	0.17	0.99	1.18	1.39	1.55		
Mn	-	-	-	1.39	1.43		
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.00		
Co	0.13	0.90	1.22	1.08	1.08		
Ni	0.16	1.10	1.45	1.30	1.22		
Cu	0.24	1.80	2.35	2.35	2.05		
Ge	0.08	0.68	1.10	1.12	1.04		
Y	0.05	0.46	0.68	0.66	0.48		
Zr	0.02	0.38	0.65	0.51	0.58		
Nb	0.03	0.33	0.60	0.55	0.53		
Mo	0.03	0.48	0.80	0.87	0.87		
Ru	-	0.57	1.15	1.27	1.20		
Rh	0.06	0.70	1.30	1.43	1.38		
Pb	0.13	1.15	2.08	2.22	2.23		
Ag	0.20	1.77	3.12	3.27	3.32		
Sm	0.05	0.69	0.80	1.09	1.28		
Gd	0.03	0.48	0.83	1.12	1.20		
Dy	0.03	0.55	0.88	1.15	1.29		
Er	0.03	0.52	0.77	1.07	1.07		
Hf	0.01	0.32	0.70	0.80	_		
Ta	0.01	0.28	0.57	0.87	0.88		
W	0.01	0.28	0.57	0.91	1.01		
Re	0.01	0.37	0.87	1.25	-		
Os	0.01	0.37	0.87	1.27	1.33		
Ir	0.01	0.43	1.01	1.35	1.56		
Pt	0.03	0.63	1.40	1.82	1.93		
Au	0.07	1.08	2.40	3.06	3.01		
Th	0.00	0.28	0.62	0.96	1.05		
U	-	0.45	0.85	1.30	0.81		

Σχήμα 34 : Η απόδοση του sputtering διαφόρων υλικών για ενέργεια ιόντων 500 eV

Γωνίες πρόσπτωσης των σωματιδίων

Το S μεταβάλλεται ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης των ιόντων. Στα μέταλλα τα οποία έχουν μεγάλη απόδοση sputtering όπως Au, Ag, Cu και Pt, το S φαίνεται να εξαρτάται ασθενικά από τη γωνία πρόσπτωσης των ιόντων. Αντιθέτως, στα μέταλλα όπως Fe, Ta και Mo που έχουν μικρή απόδοση sputtering το S εξαρτάται ισχυρά από την γωνία πρόσπτωσης των ιόντων. Γενικά, θεωρώντας κάθετη πρόσπτωση ιόντος πάνω στην επιφάνεια ενός στόχου, η απόδοση του sputtering για βομβαρδισμό με ιόντα ενέργειας μέχρι 1 keV δίνεται από την εξίσωση του Sigmund :

 $S = \frac{(\sigma \tau \alpha \theta \varepsilon \rho \alpha) x E}{U \alpha \frac{M_t}{M_t}}$

Η απόδοση sputtering εξαρτάται επομένως άμεσα από τη συνάρτηση μεταφοράς ορμής x. Ο όρος α(Mt/Mi) είναι μια σχεδόν γραμμική συνάρτηση των (Mt/Mi), Ε είναι η κινητική ενέργεια του προσπίπτοντος ιόντος και U είναι η θερμότητα της εξάχνωσης για το υλικό του στόχου. Όπως προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση, η απόδοση μεγιστοποιείται όταν η μάζα των σωματιδίων που βομβαρδίζουν είναι ίση με τη μάζα των ατόμων του στόχου. Αυτό αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας των σωματιδίων που βομβαρδίζουν αλλά εξισώνεται σε υψηλότερες ενέργειες λόγω της παγίδευσης των σωματιδίων στο στόχο ή την εμφύτευση ιόντων . Είναι ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία υποστρώματος ή την κατάσταση φόρτισης του προσπίπτοντος σωματιδίου (τα ιόντα εν γένει ουδετεροποιούνται πριν φτάσουν στο στόχο λόγω του νέφους ηλεκτρονίων που βρίσκεται στην επιφάνεια του στόχου).

Το Σχήμα 35 δείχνει τη γενική εξάρτηση της απόδοσης S με τη γωνία πρόσπτωσης . Σε γωνίες ανάκλασης (Θ≈0°) η απόδοση είναι αμελητέα και αυξάνει σημαντικά με τη γωνία Θ μέχρι μια μεγίστη τιμή και κατόπιν μειώνεται απότομα για σχεδόν εφαπτομενική πρόσπτωση (Θ≈90°)



Σχήμα 35 : Εξάρτηση της απόδοσης του sputtering από τη γωνία πρόσπτωσης των ιόντων

Κρυσταλλική δομή της επιφάνειας του στόχου – σύσταση του στόχου

Η κρυσταλλική δομή της επιφάνειας του στόχου καθορίζει τη γωνιακή κατανομή των σωματιδίων που υπέστησαν sputtering από την επιφάνεια. Έχει βρεθεί ότι υπάρχει μια ενεργειακή εξάρτηση της απόδοσης S του sputtering στις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις για το ίδιο υλικό στόχου. Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι η χημική σύσταση του εναποτιθέμενου υμενίου είναι παρόμοια με αυτή του στόχου όταν αυτή αποτελείται από ένα υλικό κράματος. Η διατήρηση της στοιχειομετρίας πιστοποιεί για άλλη μια φορά ότι η διαδικασία του sputtering οφείλεται σε μηχανισμούς μεταφοράς ορμής και όχι σε θερμικά φαινόμενα όπως για παράδειγμα στην εξάχνωση. Όμως οι διαφορές στην απόδοση S του sputtering για τα διαφορετικά συστατικά του στόχου μπορούν να οδηγήσουν σε επιλεκτικό sputtering του ενός στοιχείου προκαλώντας τον εμπλουτισμό του επιφανειακού στρώματος με το συστατικό που έχει μικρότερη απόδοση στο sputtering. Ταυτόχρονα, η επιφανειακή συγκέντρωση του στοιχείου που έχει υψηλότερη απόδοση στο sputtering (sputtering yield) μειώνεται σημαντικά. Μετά από λίγο χρόνο, αποκαθιστάται μια σταθερή κατάσταση όπου η επιφανειακή σύσταση ενός συνθέτου στόχου διατηρεί μια ισορροπία στις αποδόσεις του sputtering των διαφόρων συστατικών και στην σύσταση του στόχου. Σε σταθερή κατάσταση ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\Theta_{A}S_{A}C_{A} = \Theta_{B}S_{B}C_{B}$$

Όπου Θ είναι το επιφανειακό ποσοστό, S είναι η απόδοση sputtering και C είναι η σύσταση όγκου των A και B συστατικών ενός δυαδικού στόχου. Η επίτευξη της σταθερής αυτής κατάστασης είναι αναπόφευκτη εκτός της περίπτωσης όπου δημιουργείται μια αύξηση στη θερμοκρασία του στόχου επιτρέποντας την ενδοδιάχυση των διαφόρων σωματιδίων, την αποσύνθεση του στόχου ή τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ στόχου και του sputtering αερίου. Όταν επικρατεί μια τέτοια κατάσταση δεν γίνεται εναπόθεση υμενίου. Αυτή η κατάσταση μπορεί να διαρκέσει από μερικά λεπτά μέχρι κάποιες ώρες για ορισμένους στόχους.

3.5 Σύνθετοι στόχοι – Προτιμητέο sputtering στοιχείων (preferential sputtering)

Γενικά, το sputtered υλικό είναι αρχικά σε ατομική μορφή αλλά μέσα στη συνολική ροή των ατόμων που έγιναν sputtered εμπεριέχονται και άλλα σωματίδια (π.χ. ηλεκτρόνια) που εξήχθησαν από το στόχο κατά την πρόσπτωση ενός ενεργητικού ιόντος. Όλες αυτές οι διαδικασίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 36. Τα προσπίπτοντα ιόντα μπορούν να ανακλαστούν πίσω εφόσον έχουν ουδετεροποιηθεί και να παίξουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του αναπτυσσομένου υμενίου. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και ο ρόλος τους για τη διατήρηση του πλάσματος έχουν ήδη αναλυθεί προηγουμένως. Εκτός από άτομα, είναι δυνατό να εξαρθούν επίσης από το στόχο και συσσωματώματα (clusters) και αρνητικά ιόντα μολονότι συμβάλλουν μόνο κατά ένα μικρό ποσοστό στη συνολική ροή. Το ενεργειακό εύρος των sputtered ατόμων είναι από 10 – 40 eV με μέση τιμή περίπου 25 eV. Τα sputtered άτομα εξάγονται σε τυχαίες διευθύνσεις λόγω των πολλαπλών ανακλάσεων που λαμβάνουν χώρα στο στόχο και επομένως έχουν μια σχεδόν συνημιτονοειδή κατανομή. Σε χαμηλές ενέργειες ιόντων , < 1000 eV , η κατανομή μπορεί να είναι υπο – συνημιτονοειδής , ενώ σε υψηλές ενέργειες , >3keV , η κατανομή είναι υπέρ – συνημιτοειδής.



Σχήμα 36 : Αλληλεπιδράσεις ιόντος – επιφάνειας στόχου

Το sputtering των σύνθετων στόχων σε χαμηλές ενέργειες υπό κανονική πρόσπτωση ιόντων προκαλεί την προτιμητέα εξαγωγή των ελαφρύτερων ατόμων με διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του στόχου, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των ελαφρύτερων ατόμων στις περιοχές του αναπτυσσόμενου υμενίου που βρίσκονται ακριβώς πάνω ή κάτω, ανάλογα με τη γεωμετρία του θαλάμου, από τον στόχο. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στις ελαστικές συγκρούσεις διότι τα ελαφρύτερα άτομα μπορούν να οπισθοσκεδαστούν από τα βαρύτερα που βρίσκονται από κάτω, ενώ δεν μπορεί να συμβεί το αντίστροφο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματικό Μέρος – Αποτελέσματα

4.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)



Από τη βιβλιογραφία και το paper "Structural and magnetic properties of Ru/Ni multilayers" [5] προκύπτουν οι παρακάτω γωνίες για τα εξής δείγματα :

A200	(sp328	Ru/Ni)	:	38.9° 41.8° 43.2°	hexagonal Ni hexagonal Ni Ru layer
A201	(sp329	Ru/Ni)	:	38.9° 42° 43.9°	hexagonal Ni hexagonal Ni Ru layer

A202	(sp330	Ru/Ni)	:	37°-40 42.9° 45°	0.6° hexagonal Ni Ru layer cubic Ni
A203	(sp326	Ni)	:	44.5°	cubic Ni

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η προσθήκη του Ru οδηγεί σε εξαγωνική κρυσταλλική δομή (hcp), την διαφοροποιεί δηλαδή σε σχέση με την αρχική κυβική εδροκεντρώμενη δομή (fcc) που βρισκόταν το Ni. Πιο συγκεκριμένα, στο υλικό A200 το οποίο είναι κράμα Ni-Ru παρατηρούμε δυο κορυφές εξαγωνικού Ni στις 38,9° και 41,8° υπό την παρουσία στρώματος Ru. Στο υλικό A201 τώρα, οι κορυφές εξαγωνικού Ni εμφανίζονται στις 38,9° και 42° αντίστοιχα, πάλι υπό την επίδραση στρώματος Ru. Στο υλικό A202, παρατηρούμε μια κορυφή κυβικού Ni στις 45° και μια κορυφή εξαγωνικού Ni στην περιοχή από 37° έως 40,6°. Έτσι, δεδομένου ότι το c/a_(hcp)=1,633nm, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αυξάνεται και παίρνει την τιμή V=27,50263nm³ και γίνεται φερρομαγνητικό το υλικό.

4.2 Μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος VSM (Vibrating Sample Magnetometry)

Οι βρόγχοι υστέρησης που προκύπτουν από το μαγνητόμετρο VSM είναι οι εξής για τα παρακάτω δείγματα :

<u>Για το Sp328 (1.5*1.1=1.65nm² Ru/Ni) :</u>



Μαγνήτιση κόρου : 0.53 memu/cm²

Παραμένουσα μαγνήτιση : 0.332 memu/cm².

Συνεκτικό πεδίο : Πάρα πολύ μικρό έως 0

(BH)max : Πάρα πολύ μικρό έως 0



Μαγνήτιση κόρου : 0.519 memu/cm²

Παραμένουσα μαγνήτιση : 0.0197 memu/cm²

Συνεκτικό πεδίο : Πάρα πολύ μικρό έως 0

(BH)max : Πάρα πολύ μικρό έως 0

<u>Για το Sp330 (1.5*1.1=1.65 Ru/Ni)</u> :



Ο λόγος που το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζει το συγκεκριμένο βρόγχο υστέρησης εξηγείται παρακάτω :

Σχετικά πρόσφατα, βρέθηκε σε πολυστρωματικά υλικά η ύπαρξη παρόμοιας RKKY (Ruderman - Kittel - Kasuya – Yosida) - τύπου αλληλεπίδρασης των μαγνητικών στρωμάτων μέσω των μη μαγνητικών και η εξάρτηση της από το πάχος των μη μαγνητικών στρωμάτων. Η αλληλεπίδραση αυτή ονομάζεται διαστρωματική σύζευξη. Η ενέργεια που συνοδεύει τη διαστρωματική σύζευξη μεταξύ δύο σιδηρομαγνητικών στρωμάτων Φ₁ και Φ₂ με μαγνητίσεις M₁ και M₂, αντίστοιχα μπορεί να περιγραφεί με απλό τρόπο ως:

$$E_{exch} = J_{exh} \cdot \left(\frac{\vec{M_1} \cdot \vec{M_2}}{\left| \vec{M_1} \right| \cdot \left| \vec{M_2} \right|} \right) = J_{exh} \cdot \cos \phi_{12}$$

Όπου J_{exch} είναι η σταθερά σύζευξης ανά μονάδα επιφάνειας και Φ₁₂ η γωνία μεταξύ των M₁ και M₂. Η διαστρωματική σύζευξη θεωρείται συνήθως μέχρι αποστάσεις 5-6 nm και το ισοδύναμο μαγνητικό πεδίο για μικρά πάχη (d≤1 nm) του μη μαγνητικού υλικού είναι H_{exch}≈10000 Oe.



Σχήμα 37 : α) Εγκάρσια μαγνητοαντίσταση κορεσμού (4.5 K) και β)Πεδίο κορεσμού (300 K) σε σχεση με το παχος του Ru για δομες της μορφης Si(111)/(100 Å) Ru/(20 Å) Co/tRuRu20/(50 Å) Ru τοποθετημενα σε θερμοκρασιες ● 40 C , $O_{.125}$ C , × 200 C .



Σχήμα 38 : Τυπική α) εγκάρσια μαγνητοαντίσταση (4.5 K) β) μαγνήτιση (300 K) σε σχέση με καμπύλες ενδογενών πεδίων για έξι υπερπλεγματικές δομές Co/Ru τοποθετημένα στους 125 °C. Οι δομές είναι της μορφής Si(111)/(100 Å) Ru/[(18 Å) Co/ tRu Ru]20/ (50 Å) Ru με πάχος στρώματος Ru 8, 11, 19, 27, 31 και 38 Å.



Μαγνήτιση κόρου : 1.605 memu/cm² Παραμένουσα μαγνήτιση : 0.799 memu/cm² Συνεκτικό πεδίο : 331.33 Oe (**BH**) max : 90.44 Oe Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι βρόγχοι υστέρησης των τεσσάρων δειγμάτων (sp326, sp328, sp329, sp330).



Παρατηρούμε λοιπόν ότι το δείγμα sp326 παρουσιάζει το μεγαλύτερο βρόγχο υστέρησης με τη μεγαλύτερη μαγνήτιση κόρου, παραμένουσα μαγνήτιση, συνεκτικό πεδίο κ (BH)max. Αυτό σημαίνει ότι είναι πιο σκληρό υλικό από τα υπόλοιπα δείγματα και αυτό γιατί πρόκειται περί καθαρού νικελίου (Ni) χωρίς την πρόσμιξη ρουθηνίου (Ru). Όσο για τα δείγματα sp328 και sp329, παρουσιάζουν περίπου την ίδια μαγνήτιση κόρου, ενώ το sp328 παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη παραμένουσα μαγνήτιση. Για το συνεκτικό πεδίο και το (BH) max δεν μπορούν να προκύψουν συγκριτικά συμπεράσματα καθώς πρόκειται για πολύ μαλακά μαγνητικά υλικά με πολύ λεπτούς βρόγχους υστέρησης. Τέλος, το δείγμα sp330 δεν παρουσιάζει έναν συνήθη βρόγχο υστέρησης όπως αναλύθηκε παραπάνω καθώς παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Έτσι, συγκεντρωτικά παρουσιάζεται το παρακάτω διάγραμμα σε σχέση με παλαιότερες μετρήσεις της μαγνήτισης ως προς το πάχος του νικελίου (Ni):



Τα δεδομένα για τα δείγματα sp328, sp329, sp165 και sp330 είναι τα εξης :

	Ni thickness (nm)	Ru thickness (nm)	Magnetization (memu/cm ²)
sp329	3	0.75	0.497
sp165	3	1.5	0.7
sp328	3	3	0.59
sp330	1.5	3	0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα – Προοπτικές



5.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Σχήμα 39 : Δείγματα περίθλασης ακτίνων Χ για διαφορετικά πολυστρώματα Si/Ru(9nm)/[Ru(1,5nm)/Ni(t_{Ni}nm)]. Το κάτω διάγραμμα είναι στρώματος Ru πάχους 12nm.

Μελετώντας τα δεδομένα μας και συγκρίνωντάς τα με παλαιότερες μελέτες [5], εξάγουμε τα παρακάτω συμπεράσματα τα οποία μπορεί να μας φανούν εξαιρετικά χρήσιμα για πιθανές ενεργειακές μελέτες. Για να εκτιμήσουμε την κρυσταλλική δομή των υμενίων GIXRD μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα πολυστρωματικά υμενια Ru/Ni.Τα διαγράμματα παρουσιάζονται στο σχήμα 39 μαζί με το φάσμα του μονοστρωματικού Ru 12nm, το οποίο εναποτέθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Η εξαγωνική δομή του Ru παρατηρείται καθαρά στο μονοστρωματικό Ru 12nm. Οι οξείες κορυφές Bragg παρατηρούνται στην περιοχή 50-52° πηγάζουν από το υπόστρωμα Πυριτίου (Si) μονού κρυστάλλου. Στα διαγράμματα GIXRD των πολυστρωματικών υμενίων Ru/Ni στο σχήμα 39, οι εξαγωνικές κορυφές Bragg Ρουθηνίου προέρχονται από δυο πηγές, η μια αποδίδεται στο 9nm buffer layer (+ στο σχήμα 39) και το άλλο από τα στρώματα Ru της πολυχρωματικής δομής (* στο σχήμα 39). Αυτό το πείραμα κορυφών Bragg επιβεβαιώνεται από τα GIDS του σχήματος 40. Τα φάσματα αυτά λαμβάνονται από μειούμενες τιμές της γωνίας πρόσπτωσης α. Όσο η γωνία πρόσπτωσης μειώνεται και πλησιάζει τη γωνία ολικής ανάκλασης (≈ 0.4°) η δέσμη της ακτίνας Χ διεισδύει περισσότερο στα επιφανειακά στρώματα και για αυτό το φάσμα XRD προέρχεται από τα επιφανειακά στρώματα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι αντανακλάσεις Bragg που προέρχονται από το Ru buffer layer αναμένεται να είναι σχετικά μειωμένες σε σχέση με τις αντανακλάσεις των Ru layers. Αυτο είναι που πραγματικά παρατηρείται στο σχήμα 40.



Σχήμα 40: Διαγράμματα GIXRD από [Ru(1,5nm)/Ni(1,5nm)] για διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης α.

Οι εναπομείνασες κορυφές Bragg προφανώς προκύπτουν από Ni και είναι κατάλληλες πρακτικά για τη συζήτηση της μεθοδολογίας των μετρήσεων και θα ήταν καλό για την καλύτερη κατανόηση αυτών των μετρήσεων να επικεντρωθούμε στο σχήμα πολυστρωματικής περίθλασης Ni (4.5 nm) στο σχήμα 39 . Οι δυο κορυφές στις περίπου 44.5 και 50° μπορούν να αποδοθούν στο κυβικό Ni με πλεγματική σταθερά 0.354 nm , που είναι κοντά στην τιμή του συμπαγούς κυβικού Ni. Οι κορυφές Bragg που απεικονίζονται στο εύρος 2θ (36-39°) μπορούν μόνο να αντιστοιχηθούν στο εξαγωνικό Ni . Η τελευταία μη καταγεγραμμένη κορυφή είναι ≈45.5° και θα συζητηθεί παρακάτω.

Για να περιορίσουμε τις αμφιβολίες περί επικαλύψεων των κορυφών μια σειρά από σαρώσεις καταγράφηκαν σε διάφορες γωνίες πρόσπτωσης α, όπως επίσης συμβατικές θ-2θ σαρώσεις συγκρίθηκαν για κάθε δείγμα έτσι ώστε : 1) να διαχωριστεί η συνεισφορά του buffer layer Ru από αυτήν της πολυστρωματικής δομής Ru/Ni και 2) να αποσαφηνίστει ότι οι παρατηρούμενες κορυφές είναι αντανακλάσεις Bragg και όχι δορυφόροι εξαιτίας πολυστρωματικής περιοδικότητας και 3) για να αποκτηθούν πληροφορίες για την κρυσταλλική υφή . Παραδείγματα από τέτοιες σαρώσεις δίνονται στα σχηματα 40 και 41. Εξαιτίας των φαινομένων διάθλασης, η θέση των κορυφών Bragg εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης. Όσο η γωνία πρόσπτωσης μειώνεται , οι κορυφές Bragg μετακινούνται σε υψηλότερες γωνίες . Παρόλα αυτά, η σχετική διαφορά Δ(2θ) στη γωνία πρόσπτωσης απεικονίζεται στο ένθετο του σχήματος 41 όπου η διαφορά μεταξύ της κορυφής ≈41° και ≈44° παρουσιάζεται (□,α). Οι κορυφές που ορίζονται ως κορυφές Bragg στο σχήμα 39 και συζητήθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο εκπληρώνουν την προϋπόθεση για συνεχή Δθ όταν έχουμε διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης . Αντίθετα , εξαιτίας του ότι η προβολή της περιοδικότητας του compositional modulation του πολυστρώματος του scattering vector μειώνεται η γωνία διαχωρισμού ενός satellite peak σε σχέση με μια κορυφή Bragg αυξάνεται αν αυξάνονται οι γωνίες πρόσπτωσης. Από τα σημεία [•] στο ένθετο του σχήματος 41 παρατηρούμε ότι η διαφορά γωνίας μεταξύ της κορυφής ≈45.5° και της κορυφής Bragg στις περίπου 44° αυξάνεται , αυξανομένων των γωνιών πρόσπτωσης. Γι'αυτό η κορυφή στις ≈45.5° δεν είναι μια κορυφή Bragg αλλά προέρχεται από την υπερπλεγματική δομή.



Σχήμα 41: Σύγκριση δειγμάτων Ru(1,5nm)/Ni(4,5nm) περίθλασης ακτίνων X για διαφορετικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης α.Η συμβατική θ-2θ σάρωση υποδεικνύεται ως α=θ

Από τα διαγράμματα GIXRD του εξαγωνικού Ru και του Ni layer οι πλεγματικές σταθερές (a και c) έχουν καθοριστεί στο σχήμα 45. Για τον υπολογισμό των πλεγματικών σταθερών χρησιμοποιήσαμε το ταίριασμα των προφίλ για να καθοριστούν οι ακριβείς θέσεις των κορυφών που αλληλοεπικαλύπτονται καθώς επίσης και η μετάθεση των κορυφών Bragg εξαιτίας φαινομένων διάθλασης. Οι πλεγματικές σταθερές των δύο εξαγωνικών φάσεων (Ru και Ni) σε συνάρτηση με το πάχος του στρώματος Ni παρουσιάζονται στο σχήμα 42 με τους αντίστοιχους κύριους όγκους να φαίνονται σαν ευθείες γραμμές. Οι πλεγματικές σταθερές του μονοστρωματικού Ru (δηλαδή για πάχος Ni ίσο με το μηδέν στο σχημα 42) είναι πολύ κοντά στις αναμενόμενες τιμές των συμπαγών υλικών. Το ίδιο ισχύει και για την κυβική δομή Ni.



Σχημα 42: Οι πλεγματικες σταθερες εξαγωνικου Νi (● για το α και ■ για το c) και Ru (Ο για το α και □ για το c) σε σχεση με στρωμα Νi ονομαστικου παχους, σε πολυστρωματα Ru/Ni.

Οι κανονικές θ – 2θ XRD σαρώσεις δείχνουν ότι το Νι τείνει να αυξηθεί σε (111) υφή, όπως χαρακτηριστικά προκύπτει στα sputtered φιλμ των κυβικών μεταλλικών δομών. Τα στρώματα Ru έχουν (002) υφή για πάχος Νι μέχρι 1,5 nm. Αυτή η υφή χάνεται για πάχος Νι πάνω από 3 nm και πρέπει να σχετίζεται με μηχανισμούς ανάπαυσης αταίριαστων τάσεων φόρτισης στη διεπιφάνεια.

5.2 Μαγνητομετρία

Στο σχημα 43 φαίνονται οι βρόγχοι υστέρησης για μια διάταξη Si/Ru(9nm)/[Ru(1,5nm)/Ni(t_{nm})]₈ πολυστρωματικών υμενίων. Μπορεί να παρατηρηθεί μια απώλεια σε μαγνητική ροπή καθώς τα στρώματα Ni γίνονται πιο λεπτά. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το εφαρμοζόμενο πεδίο παραάλληλο με το υπόστρωμα. Σε αντίθεση με το χαμηλό πεδίο κορεσμού των καμπυλών μαγνήτισης, όταν μετράμε με το εφαρμοζόμενο πεδίο κάθετα στην επιφάνεια του φιλμ υπάρχει ένα γραμμικό μέρος το οποίο παρουσιάζεται πάνω



Σχημα 43 : Βρογχοι υστερησης πολυστρωματων Si/Ru(9nm)/[Ru(1,5nm)/Ni(t_{Ni}nm)] με t=4,5nm για τους λευκους κυκλους, t=3nm για τους μαυρους κυκλους, t=1,5nm για τα κοκκινα τριγωνα και t=0,8nm για τα λευκα τριγωνα.

από 0,3 Τ. Αυτό δείχνει την παρουσία μιας τυπικής ομαλούς επιφάνειας με ανισοτροπία σχήματος. Τα φιλμ είναι πολυκρυσταλλικά και το υπόστρωμα περιστρέφεται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, έτσι ώστε να μη δημιουργηθεί άξονας ανισοτροπίας πάνω στο επίπεδο. Η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ στρωμάτων εκδηλώνεται με μια αύξηση στο πεδίο κορεσμού, ιδίως στους σύνθετους αντισιδηρομαγνήτες. Παρατηρείται RKKY σύζευξη για ελάχιστο πάχος ενδιάμεσου στρώματος Ru 1,5 nm. Η δομική ασυμβατότητα μεταξύ των στρωμάτων Ru και Ni μειώνει περαιτέρω την πιθανότητα σύζευξης ανταλλαγής. Η μόνη πιθανή

πηγή διαστρωματικής σύζευξης που παραμένει είναι η διπολική αλληλεπίδραση μεταξύ των στρωμάτων Νi ως αποτέλεσμα της αλληλοεξαρτώμενης τραχύτητας στη διεπιφάνεια. Παρόλα αυτά, τα μαγνητικά δεδομένα που φαίνονται παρακάτω υπονοούν ότι η διαστρωματική σύζευξη είναι αμελητέα καθώς η στρωματώδης υφή μειώνει τόσο το πεδίο κορεσμού, όσο και το πεδίο απομαγνήτισης. Στο σχημα 44, ο βρόγχος υστέρησης ενός [Ru(1,5nm)/Ni(4,5nm)] πολυστρωματικού υμενίου συγκρίνεται με ένα μονοστρωματικό υμένιο Ni με το ίδιο πάχος (4,5nm). Η σύγκριση έγινε μεταξύ δύο φιλμ με το ίδιο συνολικό πάχος Ni. Παρατηρείται μια εντυπωσιακή μείωση στο πεδίο κορεσμού (H_s) και το πεδίο απομαγνήτισης (H_c) στην περίπτωση του πολυστρωματικού υμενίου. Όταν το μονοστρωματικό φιλμ Ni εχει H_s=600 Oe και H_c=160 Oe αυτό πέφτει σε H_s=67 Oe και H_c=20 Oe στο πολυστρωματικό υμένιο. Το σχήμα του βρόγχου του μονοστρωματικού υμενίου Νi χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη των stripe domains.



Σχήμα 44: Σύγκριση βρόγχων υστέρησης ενός μονοστρώματος Ni 45nm (λευκοί κύκλοι), ενός μονοστρώματος Ni 12nm (μαύρα τρίγωνα) και ενός πολυστρώματος [Ru(1,5nm)/Ni(4,5nm)]

Είναι γνωστό οτι σε λεπτά μαλακά μαγνητικά φιλμ κάτω από ένα κρίσιμο πάχος, συμβαίνει μια απότομη αύξηση στα πεδία κορεσμού και απομαγνήτισης (για παράδειγμα σε permalloy 300nm) η οποία σχετίζεται με τη διαμόρφωση των stripe domains). Στα μονοστρωματικά φιλμ Νi τα οποία εναποτέθηκαν με ιοντοβολή κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα πολυστρωματικά υμένια

Ru/Ni της παρούσας εργασίας αυτό συμβαίνει ξαφνικά στα 40 nm. Αυτή η χαμηλή κρίσιμη τιμή πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός ότι το Ni τείνει να αναπτυχθεί στον (111) άξονα, τον εύκολο μαγνητοκρυσταλλικό άξονα ανισοτροπίας, κάθετα στην επιφάνεια του φιλμ. Βεβαίως, με την εξαίρεση των πολύ λεπτών φιλμ στα οποία κυριαρχούν η ελαστική ανισοτροπία και η ανισοτροπία διεπιφάνειας, η ανισοτροπία σχήματος υπερισχύει της μαγνητοκρυσταλλικής σε λεπτά φιλμ Ni, συνεπώς η μαγνήτιση αναμένεται να "απλωθει" πάνω στην επιφάνεια του φιλμ.

Παρόλα αυτά, οι συνθήκες είναι ευνο'ι'κές για τη δημιουργία των stripe domains οι οποίες έχουν ένα συστατικό της μαγνήτισης έξω από την επιφάνεια του φιλμ. Συνεπώς, ο μηχανισμός μέσω του οποίου το Ru interlayering κάνει τις μαγνητικές ιδιότητες πιο ήπιες φέρεται να εχει σχέση με τη συγκάλυψη του σχηματισμού της δομής του πεδίου ενδιαφέροντος μας εξαιτίας της αποσύζευξης. Αυτό έχει προταθεί σαν ενας πρακτικός τρόπος για να διατηρούνται οι ήπιες ιδιότητες σε εφαρμογές που αποκτούν παχιά σιδηρομαγνητικά στρώματα. Το πλεονέκτημα χάνεται για λεπτότερα στρώματα Νi, λεπτότερα δηλαδή από το κρίσιμο πάχος. Για παράδειγμα, ένα στρώμα Ni 12 nm έχει H_s=500 Oe και H_c=25 Oe (σχημα 43).

5.3 Συμπεράσματα

Το πραγματικό πάχος των στρωμάτων Νi και Ru, η πυκνότητα και η επιφανειακή τραχύτητα όπως καθορίστηκαν από τις μετρήσεις XRR συνοψίζονται στο σχημα 45. Θα έπρεπε να σημειωθεί ότι αυτές οι τιμές αντιπροσωπεύουν τους μέσους όρους και των οχτώ διαστρωμάτων της πολυστρωματικής δομής. Η πυκνότητα του Ni είναι σχεδόν σταθερή για όλα τα πολυστρωματικά δείγματα, κοντά σε αυτό του συμπαγούς υλικού, εκτός από το πολυστρωματικό υμένιο ονομαστικού πάχους Ni 1,5 nm για το οποίο η πυκνότητα είναι περιπου 13% χαμηλότερη από αυτή του συμπαγούς. Για λεπτά στρώματα Ni (<1,5 nm) η πυκνότητα στρωμάτων Ru είναι μικρότερη κατά 5% του συμπαγούς υλικού, ένα φαινόμενο το οποίο μπορεί να συνδέεται με την παρουσία εξαγωνικού στρώματος Ni στην κορυφή του στρώματος Ru που οδηγεί σε χαμηλότερη ενεργό πυκνότητα Ru και αυτή η μείωση είναι πιο πιθανή για τα

λεπτότερα στρώματα. Για παχύτερα στρώματα Ni (t_{Ni}>1,5 nm) η πυκνότητα Ru είναι αυτή του συμπαγούς που αντιστοιχεί σε λεπτότερα στρώματα Ru (≈1,7 nm). Γι'αυτό, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το πάχος του εναποθετημένου στρώματος Ni επηρεάζει τη δομή των εναποθετημένων στρωμάτων Ru και ότι υπάρχει ένα κρίσιμο πάχος Ni στα 1,5 nm.

			GI	XRD		XRR		
t _{Ni} (nm)	Layer	<i>c</i> (nm)	<i>a</i> (nm)	c/a	Atomic volume (nm ³)	Thickness (nm)	Roughness (nm)	Density, d (g cm ⁻³)
4.5	Ru	0.4265	0.2647	1.611	0.012 94	1.80	0.46	12.36
	Ni	0.4404	0.2686	1.640	0.01376	4.37	0.53	8.91
3.0	Ru	0.4243	0.2608	1.627	0.0125	1.52	0.38	12.08
	Ni	0.4324	0.2672	1.618	0.013 37	3.28	0.70	8.91
1.5	Ru	0.4187	0.257	1.629	0.01197	1.77	0.56	12.37
	Ni	0.4589	0.2747	1.671	0.014 99	1.45	0.60	7.75
1.0	Ru	0.4217	0.2615	1.613	0.01249	1.93	0.48	11.50
	Ni	0.461	0.282	1.635	0.015 87	0.94	0.55	8.91
0.75	Ru	0.4221	0.2626	1.607	0.0126	2.06	0.71	11.80
	Ni	0.4628	0.2837	1.631	0.01613	0.65	0.53	8.19
0	Ru	0.427	0.2689	1.588	0.01367			
Bulk	Ru	0.42811	0.27058	1.582	0.01322	_	_	12.36
	Ni hex	0.4343	0.26515	1.638	0.013 57	_		7.372
	Ni cubic		0.35238		0.01094			8.911

Σχήμα 45: Δομικές παράμετροι πολυστρωμάτων Si/Ru(9nm)/[Ru(1,5nm)/Ni(tNi) όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις GIXRD και XRR.

Οι μετρήσεις GIXRD δείχνουν ότι και οι κυβικές και οι εξαγωνικές φάσεις Νι είναι παρούσες σε όλα τα πολυστρωματικά δείγματα. Η πλεγματική σταθερά του κυβικού Νι είναι κοντά σε αυτή του συμπαγούς υλικού. Οι μετρήσεις PNR δείχνουν ότι το εξαγωνικό Νι εδράζεται στην κορυφή του εξαγωνικού Ru και το πάχος του είναι περίπου 1 nm ανεξαρτήτως του συνολικού πάχους του εναποθετημένου στρώματος Νi. Αντιπροσωπεύει ένα κρίσιμο πάχος πάνω από το οποίο η δομή ηρεμεί στη δομή του bulk Ni στην κατάσταση ισορροπίας. Κάποια ανάλογα παραδείγματα μπορούν να εντοπιστούν σε νανοσωματίδια Νi. Το συμπαγές Ni όπως επίσης και τα νανοσωματίδια Ni συνήθως κρυσταλλοποιούνται σε μια fcc δομή με σιδηρομαγνητικές ιδιότητες. Το πρότυπο XRD του δείγματος παρουσιάζεται ως η standard κάρτα βάσης δεδομένων με a=0,2653 nm και c=0,4348 nm. Η δομή hcp βρέθηκε να είναι σταθερή σε θερμοκρασίες μέχρι 380°C, πάνω από την οποία μετασχηματίζεται σε κυβική fcc δομή. Από αυτή τη θερμοκρασία και μετά Ni δομής hcp ή μείγματα από fcc και hcp νανοσωματίδια hcp Ni δίνουν μια ευρεία ποικιλία πλεγματικών σταθερών, πχ το α_{Ni(hcp})

κυμαίνεται μεταξύ 0,250 και 0,265 nm, ενώ το c_{Ni(hcp)} μεταξύ 0,397 και 0,435 nm έχοντας ως αποτέλεσμα μια διακύμανση του κλάσματος c/a από 1,59 εως 1,64 με το ιδανικό c/a για τη δομή hcp va είναι 1,633. Η μέση πλεγματική σταθερά (από όλα τα παραγμένα δείγματα στην παρούσα μελέτη), a_{Ni(hcp)}=0,257±0,007 nm είναι μεταξύ των πλεγματικών σταθερών που βρέθηκαν για τα Ni_{hcp} νανοσωματίδια τη στιγμή που η c_{Ni(hcp)}=0,45±0,01 nm είναι υψηλότερη.

Γι'αυτό, το περίπου 1nm διαταραγμένο στρώμα hcp Ni έχει κατά μέσο όρο μια παρόμοια πλεγματική σταθερά α_{Ni(hcp)} όπως τα νανοσωματίδια hcp αλλά η πλεγματική σταθερά c_{Ni(hcp)} είναι σημαντικά αυξημένη έχοντας σαν αποτέλεσμα το c/a να γίνεται 1,75. Η μεγάλη διαστολή του ατομικού όγκου (+18%) είναι συγκρίσιμη με αυτές που παρατηρούνται στα Fe/Ru υπερπλέγματα κυμαινόμενες από 14% έως 25% πάνω από την τιμή του ε-Fe και Cr στα Cr/Ru υπερπλέγματα.

Οι εξαρχής υπολογισμοί (ab initio calculations) δείχνουν ότι η συνολική ενέργεια του μαγνητικού hcp Ni είναι περίπου 0,02 eV/atom (μη-μαγνητικό 0,05 ev/atom) υψηλότερη από αυτή του fcc Ni. Γι'αυτό, η σταθεροποίηση της φάσης hcp Ni μπορεί να συνδεθεί με τα άτομα πρόσμιξης που εισήχθησαν κατά τη διάρκεια της παρασκευής νανοσωματιδίων Νί ή σε επιφανειακά φαινόμενα. Υπάρχει πειραματική απόδειξη ότι ο σχηματισμός φάσης hcp Ni εμφανίζεται σε συστήματα με υψηλή αναλογία επιφάνειας κατ' όγκο. Τα σωματίδια Νί που έχουν παραχθεί από χημική μείωση αλάτων Νί από ενεργά υδρίδια νατρίου σε οργανικά διαλύματα έχουν μια δομή hcp για μεγέθη μικρότερα των 4 nm τη στιγμή που μεγαλύτερα σωματίδια έχουν δομή fcc. Νησίδες hcp νικελίου οι οποίες αναπτύχθηκαν σε (001) επιφάνεια MgO μετασχηματίζονται στην κανονική fcc δομή όταν το μέγεθος των νησίδων υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή περίπου 2,5 nm. Επιπλέον, η εγγύτητα σε εξαγωνικές δομές μπορεί να σταθεροποιήσει το hcp Ni. Για παράδειγμα, ένα φιλμ hcp Ni παραγμένο από electrodeposition σε ένα μονοκρύσταλλο Co επανήλθε σε δομή fcc σε θερμοκρασία δωματίου αφού αφαιρέθηκε το υπόστρωμα. Υπάρχει επίσης ένα pressure window αερίου Ar σε magnetron sputtering που ευνοεί την ανάπτυξη σταθερών μονοφασικών εξαγωνικών φιλμ νανοκρυστάλλων Νi. Μπορούμε συνεπώς να συμπεράνουμε ότι το Νί που είναι εναποθετημένο πάνω σε φιλμ Ru παίρνει τη δομή hcp καθώς η αλληλεπίδραση Ru-Ni κάνει τη δομή hcp ενεργειακά πιο ευνο'ι'κή από την fcc. Το κρίσιμο πάχος της δημιουργίας ψευδομορφικού hcp Ni υπολογίζεται ότι είναι 1 nm ανεξάρτητα από το συνολικό πάχος του εναποθετημένου στρώματος Νi. Αυτό το αποτέλεσμα βρίσκεται σε αντιστοιχία με την παρατηρημένη hcp δομη Fe σε εναποθετημένο σε MBE Fe/Ru και με τα πειραματικά αποτελέσματα πάνω σε Fe/Ru πολυστρωματικά υμένια τα οποία προήλθαν από εξάτμιση σε επιταχυντήρα ηλεκτρονίων υψηλού κενού που δείχνει ότι ακόμα και ένα στρώμα Ru πάχους 0,6 nm μπορεί να εξαναγκάσει τη μετασταθή hcp δομή μέχρι στρώμα

σιδήρου Fe πάχους 1,2 nm. Στα υπερπλέγματα Cr/Ru, τα στρώματα Cr που είναι λεπτότερα από 0,8 nm υιοθετούν μια ελαφρώς διαστρεβλωμένη hcp δομή, συνοδευόμενη από μια εκτεταμένη αύξηση του ατομικού όγκου. Γι'αυτό το hcp Ru περιορίζει τα ήδη εναποθετημένα άτομα Νι μέσα σε μια hcp δομή. Καθώς το πάχος του εναποθετημένου Νι αυξάνεται πάνω από το 1 nm, το διεπιφανειακό φαινόμενο Ru-Ni ελαχιστοποιείται και γι'αυτό η φάση bulk stable fcc Νι εξελίσεται. Η διαφορά μεταξύ των δομών hcp και fcc μπορεί να γίνει κατανοητή σαν ένα αποτέλεσμα διαφορετικής αλληλουχίας στενά στοιβαγμένων ατομικών στρωμάτων (ABAB έναντι ABCABC). Γεωμετρικά, η μετάβαση από hcp σε fcc δομή μπορεί να πραγματοποιηθεί με μια ολίσθηση της επιφάνειας (111) fcc προς την κατεύθυνση [112] fcc μέσω ενός διανύσματος 1/3 [112] fcc όμως η συνθήκη $a_{hcp} = a_{fcc} / \sqrt{2}$ που προκύπτει από αυτόν τον μηχανισμό ολίσθησης δεν υπακούεται από τις σταθερές πλέγματος του hcp και fcc Ni. Στην πραγματικότητα υπάρχει μια αναντιστοιχία πλέγματος της τάξης του 6% η οποία προκαλεί αύξηση των μηχανισμών χαλάρωσης της παραμόρφωσης στα πλαίσια του κρίσιμου πάχους του 1 nm. Το μέσο μήκος συνεκτικότητας στην κάθετη διεύθυνση (σαρώσεις θ-2θ στο XRD) ποικίλει από 9,6 έως 12 nm για τα λεπτότερα και τα παχύτερα στρώματα αντίστοιχα. Αυτό φανερώνει ότι η αλληλουχία των ατομικών στρωμάτων στην κατεύθυνση που αναπτύσεται συσχετίζεται για περίπου 2 (παχύτερο πολυστρώμα) έως 3,5 (λεπτότερο πολυστρώμα) διαστρώματα, πράγμα το οποίο φανερώνει μέχρι ενός βαθμού ανάπτυξη σε στήλες. Η ενδοεπιφανειακή διάμετρος των στηλών αυτών είναι περίπου 10,6 nm όπως προκύπτει αν εφαρμόσουμε τη φόρμουλα Scherrer στις κορυφές GIXRD.

Γενικεύοντας τα παραπάνω για όλα τα πολυστρώματα, το πρώτο 1 nm του εναποθετημένου στρώματος Ni αναπτύσεται στη μετασταθή hcp δομή και αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διεπιφάνεια Ni-Ru. Το υπόλοιπο του στρώματος εναποθετημένου Ni έχει την ισορροπημένη fcc δομή. Τώρα, το hcp Ni πάχους 1 nm δέχεται δυο διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις, μια από το hcp Ru και μια από το fcc Ni. Διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις οι οποίες προκαλούν μετασχηματισμούς φάσης και / ή σε τάσεις στο αντίστοιχο στρώμα διαβρώνει γρήγορα σε απόσταση από τη διεπιφάνεια και αναμένεται να υπάρχει και μια κρίσιμη απόσταση μετά την οποία οι ιδιότητες του συμπαγούς υλικού κυριαρχούν. Καθώς οι πειραματικά καθορισμένες τιμές είναι μέσοι όροι γύρω από το ολικό πάχος του στρώματος πρέπει να περιμένουμε ότι οι τιμές των λεπτών στρωμάτων αντιπροσωπεύουν τη διεπιφανειακή δομή τη στιγμή που για παχιά στρώματα, η διεπιφανειακή δομή θα επηρεάσει ελάχιστα το μέσο όρο, ο οποίος θα τείνει προς τις ιδιότητες του συμπαγούς. Οι πειραματικές τιμές για στρώματα ενδιάμεσου πάχους θα αντανακλά ταυτόχρονα τις διεπιφανειακές και συμπαγείς δομές. Αυτό όντως παρατηρείται στο σχήμα 42. Τόσο το α όσο και το c, για αμφότερα τα εξαγωνικά Ni και

Ru, για t_{Ni} >3 nm τείνουν στις αξίες του συμπαγούς υλικού. Για ένα στρώμα Ni μικρότερου πάχους, το πλέγμα εξαγωνικού Ni επεκτείνεται τόσο προς την a όσο και προς την c διεύθυνση κατά 6%. Σε αντίθεση το πλέγμα Ru συμπιέζεται με τη μέγιστη απόκλιση (Δa / a ≈ -5% , Δc / c ≈ -2%) στο 1,5 nm (σχήμα 42).

Παρολο που υπαρχει μια διαφορά στα πλεγματικά περιεχόμενα αμφοτέρων των εξαγωνικών Νi και Ru έναντι του πάχους στρώματος Ni, το c/a είναι σχεδόν ανεξάρτητο και για τα δυο από το πάχος στρώματος Ni. Από τα στοιχεία του σχήματος 45 φαίνεται ότι (c/a)=1,64±0,02 και (c/a)_{Ru}=1,62±0,01 τη στιγμή που η μέση τιμή είναι πάνω από όλα τα κατασκευασμένα πολυστρώματα. Από τους εξαρχής υπολογισμούς (ab initio calculations) έχει βρεθεί ότι ο λόγος c/a σε ηρεμία είναι 1,64 το οποίο συμφωνεί με τις μέσες πειραματικές τιμές. Παρόλα αυτά για t=1,5 nm ο λόγος c/a για Ni έχει την υψηλότερη τιμή γύρω στο 1,67 και την αντίστοιχη για Ru 1,63 η οποία είναι επίσης η υψηλότερη. Για το συγκεκριμένο πάχος στρώματος Ni, περίπου 1nm είναι hcp δομής και περίπου 0,5 nm fcc δομής. Γι'αυτό, για το συγκεκριμένο δείγμα, η αναντιστοιχία πλέγματος hcp και fcc θα έχει τη μεγαλύτερη επίδραση, εισάγοντας μια συγκεκριμένη παραμόρφωση στη δομή hcp και στο Ni και στο Ru. Καθώς το ονομαστικό πάχος στρώματος Ni αυξάνεται, το πάχος μετάβασης από hcp σε fcc δομή δεν έχει τόσο μεγάλη επίδραση στο hcp Ni και διαμέσου αυτού στο στρώματα Ni χάνεται για στρώματα παχύτερα των 3 nm.

Μπορεί να αμφισβητηθεί ότι η εξαγωνική δομή που εντοπίζεται στη διεπιφάνεια Ru/Ni δεν είναι hcp Ni αλλά ένα κράμα hcp RuNi. Το σύστημα Ni-Ru χαρακτηρίζεται από μια θετική θερμότητα σχηματισμού (περίπου +1 kJ/mol) μαζί με μια μικρή διαφορά ατομικού μεγέθους (η ακτίνα των ατόμων Ni και Ru είναι 1,25Å και 1,33Å αντίστοιχα). Καθώς τα Ni και Ru είναι μηαναμίξιμα στην κατάσταση ισορροπίας, θα υπάρχει ένας έντονος διαχωρισμός μεταξύ τους κατά την εναπόθεση του πολυστρώματος. Ο σχηματισμός φάσεων σταθερής κατάστασης μηισορροπημένου hcp RuNi πλούσιο σε Ni, κατά τη διάρκεια του magnetron sputtering έχει εξαναγκαστεί να γίνεται μόνο κάτω από την ανάμιξη ιόντων ξένου 200 keV. Οι πλεγματικές σταθερές του Ni₇₅Ru₂₅ σχηματισμένες από ενώσεις ιόντων ανάμιξης (a=0,251 nm , c=0,404 nm) ή αυτές που καθορίστηκαν από τους εξαρχής υπολογισμούς (a=0,256 nm , c=0,417 nm) είναι πολύ διαφορετικές από αυτές που πρόεκυψαν στην παρούσα μελέτη, (a)=0,275 nm και (c)=0,451 nm. Ο σχηματισμός ενός πλούσιου σε Ni (>75 at% Ni) εξαγωνικής φάσης RuNi στη διεπιφάνεια Ru/Ni δε μπορεί να εξαιρεθεί πλήρως. Ακόμη και σε αυτή την περίπτωση όλες οι απόψεις που συζητήθηκαν και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι βάσιμα και όποτε το Ni (hcp) αναφέρεται οφείλει να αντικατασταθεί από την hcp φάση RuNi πλούσια σε Ni. Οι μαγνητικές ιδιότητες των πολυστρωμάτων Ru/Ni έχουν προσδιοριστεί με PNR και μετρήσεις μαγνήτισης. Από τις μετρήσεις PNR το Ru βρέθηκε με πειραματική ακρίβεια (±0,002μ_B/atom) να είναι μη-μαγνητικό. Επίσης, στα πολυστρώματα Ni₈₀Fe₂₀/Ru βρέθηκε μέσω PNR ότι η μέγιστη επίπτωση πόλωσης που ασκείται στο στρώμα Ru είναι λιγότερη από 0,03μ_B.

Το στρώμα hcp Ni στην κορυφή του Ru είναι σιδηρομαγνητικό και η μαγνητική ροπή ανά άτομο αυξάνεται με το πάχος του στρώματος Νί και είναι συσχετισμένη με την αύξηση της μαγνητικής ροπής του στρώματος fcc Ni (table 2). Η μαγνητική ροπή του hcp Ni ακόμα και για το παχύτερο στρώμα (0,11μ_B/atom) είναι πολύ χαμηλότερη από την τιμή 0,59μ_B/atom που επιτεύχθηκε στους εξαρχής υπολογισμούς (ab initio calculations). Παρόλα αυτά, υπάρχουν διιστάμενες αναφορές για τις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων hcp Ni για το αν είναι μη-μαγνητικά, σιδηρομαγνητικά ή αντισιδηρομαγνητικά. Οι εξαρχής υπολογισμοί δείχνουν ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ μαγνητικού και μη-μαγνητικού hcp Ni είναι περίπου 0,05eV/atom. Από τη δημιουργία της μετασταθούς φάσης hcp αντί για την fcc φάση ισορροπίας συνεπάγεται ενεργειακή διαφορά σε αυτή τη σειρά και όπως υποστηρίχτηκε παραπάνω, αυτή η ενέργεια μπορεί να προμηθευτεί από διεπιφανειακά άτομα ή άτομα πρόσμιξης, η ποικιλία των μαγνητικών καταστάσεων που παρατηρείται στο hcp Ni δεν πρέπει να εκπλήσσει. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι εξαρχής υπολογισμοί προβλέπουν ένα μαγνητικό ή μη-μαγνητικό hcp Ni με ατομικό όγκο περίπου 11Å³ ενώ οι ατομικοί όγκοι των δικών μας δεδομένων είναι πολύ υψηλότεροι. Παρατηρείται ότι καθώς το πάχος του εναποθετημένου Νί αυξάνεται, ο ατομικός όγκος του hcp Ni μειώνεται και επίσης η μαγνητική του ροπή αυξάνεται. Πιθανώς σε πολύ παχύτερα στρώματα Νί στα οποία τα φαινόμενα διεπιφάνειας θα είχαν ελαχιστοποιηθεί, ο ατομικός όγκος σε ηρεμία και η μαγνητική ροπή για hcp Ni θα μπορούσαν να επιτευχθούν. Μείωση στη μαγνητική σταθερά του hcp Ni μέσω της ενσωμάτωσης ατόμων Ru φαίνεται απίθανη καθώς είναι δύσκολο να ερμηνεύσει κανείς την αντιστοιχία της μαγνητικής ροπής του hcp Ni με το πάχος του στρώματος Ni.

	Layered structure	Thickness (nm)	Moment (μ_B)	Roughness (nm)
[Ru(1.5 nm)/Ni(4.5 nm)]×8	Ru	1.55	0	0.82
	Ni1	0.96	0.11 ± 0.04	0.57
	Ni2	3.85	0.61 ± 0.02	0.79
[Ru(1.5 nm)/Ni(3.0 nm)]×8	Ru	1.52	0	0.99
	Ni1	1.22	0.08 ± 0.04	0.22
	Ni2	2.12	0.56 ± 0.02	0.50
[Ru(1.5 nm)/Ni(1.5 nm)]×8	Ru	1.89	0	1.03
	Ni1	0.78	0.04 ± 0.04	0.30
	Ni2	0.59	$0.40\pm\ 0.02$	0.45

Σχήμα 46: Δομικές και μαγνητικές παράμετροι όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις PNR

Εφόσον οι μετρήσεις PNR δείχνουν ότι το Ru δεν είναι μαγνητικό και ότι τα πολύ λεπτά στρώματα hcp Ni έχουν χαμηλή μαγνητική ροπή, πρέπει να αναγνωρίσουμε ότι η μαγνήτιση του συμπαγούς υλικού αντικατοπτρίζει τη ροπή του fcc Ni. Επομένως, από τις τιμές της μαγνήτισης κορεσμού, του πραγματικού πάχους Ni και της πυκνότητας που προήλθαν από τις μετρήσεις XRR, μπορούμε να υπολογίσουμε τη μαγνητική ροπή ανά άτομο στο στρώμα Ni. Aυτές οι τιμές παρουσιάζονται στο σχήμα 47 μαζί με τις τιμές που προήλθαν από το PNR. Παρατηρούμε ότι η συμφωνία μεταξύ μικροσκοπικών και μακροσκοπικών μεγεθών είναι πολύ ικανοποιητική, λαμβάνοντας υπ'όψιν πως οι μαγνητικές ροπές ανά άτομο που αποκομίσαμε από τη μαγνήτιση έχουν υποτιμηθεί καθώς το πραγματικό πάχος του fcc Ni είναι μικρότερο από το ολικό πάχος του Νi που μετρήθηκε από το XRR. Η ποικιλία της μαγνητικής ροπής του fcc Ni σε σχέση με το πάχος των φιλμ όπως φαίνεται στο σχήμα 47 είναι συγκρίσιμη με παρόμοια αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν σε άλλα πολυστρωματικά συστήματα Ni. Από το σχήμα 47 παρατηρούμε ότι για μεγάλο πάχος στρώματος Ni, η μαγνήτιση τείνει στην τιμή του συμπαγούς υλικού, δηλαδή περίπου 0,6μ_b/atom.



Σχήμα 47 : Μαγνητική ροπή ανά άτομο fcc Ni σε σχέση με το πραγματικό πάχος στρώματος Ni t_{Ni} όπως προκύπτει από τις μετρήσεις XRR και PNR.

Επίσης το διάγραμμα της εξάρτησης της μαγνήτισης από το πάχος, υποδεικνύει ένα μαγνητικά νεκρό στρώμα περίπου 0,6 nm το οποίο υπάρχει σε όλα τα δείγματα. Αυτό το νεκρό στρώμα είναι το hcp Ni το οποίο βρέθηκε από τις μετρήσεις PNR περίπου 1 nm για όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν και έχει πολύ χαμηλή μαγνητική ροπή ανά άτομο.

Ανακεφαλαιώνοντας, κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο magnetron sputtering πολυστρώματα Si/Ru(9nm)/[Ru(1,5nm)/Ni(t_{Ni}nm)] όπου t_{Ni} από 0,8 έως 4,5nm. Η δομή των εναποθετημένων πολυστρωμάτων προσδιορίστηκε με GIXRD και XRR, ενώ η μαγνητική τους συμπεριφορά με μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος και μετρήσεις PNR. Περίπου 1 nm Ni στην κορυφή του Ru είναι εξαγωνικής δομής ανεξαρτήτως από το πάχος του εναποθετημένου Νi. Το υπόλοιπο από το εναποθετημένο στρώμα Νi είναι fcc δομής σε ισορροπία. Για λεπτότερα από 1,5 nm στρώματα Ni, το πλέγμα του Ru συμπιέζεται ενώ το πλέγμα του εξαγωνικού Ni διαστέλλεται. Για παχύτερα από 1,5 nm στρώματα Ni, οι πλεγματικές σταθερές και πυκνότητες πλησιάζουν τις τιμές του συμπαγούς υλικού. Το hcp Ni είναι σιδηρομαγνητικό αλλά έχει μαγνητική ροπή πολύ χαμηλότερη από αυτή που περιμέναμε στους εξαρχής υπολογισμούς. Η μαγνητική ροπή του fcc Ni αυξάνεται με το πάχος του στρώματος Ni και τείνει στην τιμή του συμπαγούς υλικού. Η διεπιφανειακή δομική ασυμβατότητα προσφέρει μια μαγνητική απομόνωση η οποία μπορεί να είναι χρήσιμη ώστε να δημιουργηθούν παχιά φιλμ Νί χαμηλής απομαγνήτισης.

Αναφορές

[1] <u>http://el.wikipedia.org, Μαγνητισμός</u>, Μαγνητικά Μεταλλικά Υλικά, Σύνθετα.

[2] W.D. Calister Jr., " Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών " Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.

[3] Ιωάννης Δ. Χρυσουλάκης, "Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών ", Εκδοσεις Παπασωτηρίου, 2006

[4] Παπαθανασίου Ευάγγελος, "Κατασευή Διάταξης Μαγνητομέτρου Μετατόπισης Δείγματος ", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ,Διπλωματική Εργασία, 2002.

[5] Κ. Μεργια, "Δομικές και Μαγνητικές Ιδιότητες Πολυστρωματικών Υμενίων Ρουθηνίου/Νικελίου", Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Επιστήμης Υλικών,Διπλωματική Εργασία, 2011

[6] Μ. Αγγελακέρης, Μαγνητικά Πολυστρωματικά Υμένια, Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2006

[7] Μάριος Κοψίδης, Μαγνητικά Πολυστρωματικά Υμένια ως Υποψήφια Μέσα Μαγνητικής Εγγραφής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης,Διπλωματική Εργασία, 2009

[8] Σ. Λογοθετίδης, Επιστήμη των Υμενίων και Επιφανειών και Τεχνικές Ατομικών Διαστάσεων, Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογίες, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2007

[9]http://en.wikipedia.org/wiki/RKKY interaction

[10] S.S.P. Parkin, N. More and K.P. Roche "Oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structures : Co/Ru, Co/Cr and Fe/Cr", IBM Almaden Research Center, 650 Harry Road, San Jose, California, 1989

[11] Α.Μπάνος, "Μελέτη της Διαμεταλλικής Ένωσης Σπάνιας Γαίας-Μεταβατικού Μετάλλου Sm(Co_{0.855}Fe_{0.1}Zr_{0.04}B_{0.005})_{7.5} σε Μορφή Ταινιών για Πιθανές Ενεργειακές Εφαρμογές ,Πανεπιστήμιο Δυτικης Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Διπλωματική Εργασια, 2011

Παράρτημα: Ιδιότητες των μετάλλων

ΝΙΚΕΛΙΟ



General	properties
aonorai	

Name, symbol, number : Nickel, Ni, 28 Element category : transition metal Group, period, block : 10, 4, d Standard atomic weight : 58.6934 Electron configuration : [Ar] 4s² 3d⁸ Electrons per Shell : 2, 8, 16, 2

DI I I	
Dhuciool	nronortioo
rnvsicai	DIDDELLES
	p. 0 p 0 0 0

Phase : solid		,				
Density (near r.t.)	: 8.908 g·cm⁻	-3				
Liquid density at r	n.p. : 7.81 g·c	m ⁻³				
Melting point : 172	28 K, 1455 °C	C, 2651 ⁰F				
Boiling point : 318	86 K, 2913 ℃	, 5275 °F				
Heat of fusion : 17	7.48 kJ·mol ⁻¹					
Heat of vaporizati	on : 377.5 kJ·	mol ⁻¹				
Molar heat capaci	ty : 26.07 J⋅m	lol ^{−1} ·K ^{−1}				
Vapor pressure	5					
· · · P (Pa)	1	10	100	1 k	10 k	100 k
at T (K)	1783	1950	2154	2410	2741	3184
Atomic properties

Oxidation states : $4^{[1]}$, 3, 2, 1 $^{[2]}$, -1(mildly basic oxide) Electronegativity : 1.91 (Pauling scale) Ionization energies (more) : 1st: 737.1 kJ·mol⁻¹ 2nd: 1753.0 kJ·mol⁻¹ 3rd: 3395 kJ·mol⁻¹ Atomic radius : 124 pm Covalent radius : 124±4 pm Van der Waals radius : 163 pm

Miscellanea

Crystal structure : face-centered cubic (fcc) Magnetic ordering : ferromagnetic Electrical resistivity (20 °C) : 69.3 n Ω ·m Thermal conductivity : 90.9 W·m⁻¹·K⁻¹ Thermal expansion (25 °C) : 13.4 µm·m⁻¹·K⁻¹ Speed of sound (thin rod) (r.t.) : 4900 m·s⁻¹ Young's modulus : 200 GPa Shear modulus : 76 GPa Bulk modulus : 180 GPa Poisson ratio : 0.31 Mohs hardness : 4.0 Vickers hardness : 638 MPa Brinell hardness : 700 MPa CAS registry number : 7440-02-0

ΡΟΥΘΗΝΙΟ



General properties

Name, symbol, number : Ruthenium, Ru, 44 Element category : transition metal Group, period, block : 8, 5, d Standard atomic weight : 101.07 Electron configuration : [Kr] 4d⁷ 5s¹ Electrons per shell : 2, 8, 18, 15, 1

Physical properties

Density (near r.t.)	: 12.45 g·cm⁻	-3				
Liquid density at r	n.p. : 10.65 g [.]	∙cm ⁻³				
Melting point : 26	07 K, 2334 🔍	C, 4233 ⁰F				
Boiling point : 442	23 K, 4150 ℃	, 7502 ⁰F				
Heat of fusion : 38	8.59 kJ·mol ⁻¹					
Heat of vaporizati	on : 591.6 kJ·	mol ⁻¹				
Molar heat capac	ity : 24.06 J∙m	$\mathrm{IOI}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$				
Vapor pressure	-					
P (Pa)	1	10	100	1 k	10 k	100 k
at T (K)	2588	2811	3087	3424	3845	4388

Atomic properties

Oxidation states : 8, 7, 6, 4, 3, 2, 1,^[1], -2 (mildly acidic oxide) Electronegativity : 2.2 (Pauling scale) Ionization energies : 1st: 710.2 kJ·mol⁻¹ 2nd: 1620 kJ·mol⁻¹ 3rd: 2747 kJ·mol⁻¹ Atomic radius : 134 pm Covalent radius : 146±7 pm

Miscellanea

Crystal structure : hexagonal Magnetic ordering : paramagnetic^[2] Electrical resistivity (0 °C) : 71 n Ω ·m Thermal conductivity : 117 W·m⁻¹·K⁻¹ Thermal expansion (25 °C) : 6.4 µm·m⁻¹·K⁻¹ Speed of sound (thin rod) (20 °C) : 5970 m·s⁻¹ Young's modulus : 447 GPa Shear modulus : 173 GPa Bulk modulus : 220 GPa Poisson ratio : 0.30 Mohs hardness : 6.5 Brinell hardness : 2160 MPa CAS registry number : 7440-18-8