

# Rozprawa doktorska

# WYSOKOROZDZIELCZA SPEKTROSKOPIA RENTGENOWSKA NANOSTRUKTURYZOWANYCH MAGNETYCZNYCH TLENKÓW ŻELAZA

# KRZYSZTOF PITALA

Promotor:

# DR HAB. INŻ. MARCIN SIKORA

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH

Promotor pomocniczy: DR INŻ. ANTONI ŻYWCZAK

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH

Kraków, 2023

### Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

### Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

### Oświadczenie promotora pomocniczego rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora pomocniczego rozprawy

#### Serdecznie dziękuję mojemu promotorowi dr. hab. Marcinowi Sikorze

Za opiekę naukową oraz cierpliwość i dobrą atmosferę towarzyszącą badaniom w ACMIN oraz na wyjazdach naukowych na badania synchrotronowe. Dziękuję za możliwości wyjazdu na szkolenia, konferencje i badania i każdą okazaną pomoc w ich trakcie oraz możliwość rozwijania się również w innych kierunkach nauki

#### Dziękuję mojemu promotorowi pomocniczemu dr Antoniemu Żywczakowi

Za życzliwość, wprowadzenie w aspekty techniczne, naukowe i aparaturowe Clean Roomu i przekazanie swojej wiedzy i doświadczenia, a także za rozmowy na tematy naukowe i rozrywkowe

Dziękuję Julkowi Kuciakowskiemu, Kubie Pawlakowi oraz Krzyśkowi Maćkoszowi, doktorantom z ACMIN, za wsparcie, rozwijające rozmowy naukowe i z wiedzy ogólnej oraz za to, że mogłem zawsze liczyć na ich pomoc merytoryczną i fizyczno-diagnostyczną przy utrzymaniu aparatury naukowej z której wspólnie korzystaliśmy

Dziękuję pozostałym Pracownikom ACMIN, a w szczególności **Grzegorzowi Kulinowskiemu** oraz **Jackowi Pojałowskiemu** za wsparcie techniczne oraz wszystkim mentorom, którzy wprowadzali mnie w techniki wytworzenia próbek i ich analizy: **Kamili Kollbek** za reaktywne rozpylanie magnetronowe, **Marcie Gajewskiej** za TEM, **Oli Szkudlarek** oraz **Kasi Berent** za cenne uwagi dotyczące SEM oraz wszystkim użytkownikom Clean Roomu, z którymi miałem okazję współpracować

#### I would also like to thank James M Ablett

from Soleil for sharing his precious measurement time and faith in my research, when others doubted

### Przede wszystkim podziękowania należą się mojej narzeczonej Justynie,

za wyrozumiałość, poświęcony czas, długie rozmowy, wsparcie na duchu i wielką wiarę w powodzenie, dbanie o balans zdrowia, odpoczynku, ruchu i pracy. Za dawanie radości, nadziei i naukę przyjmowania komplementów. Za miłość, która dawała siły na kolejne wyzwania i trudności

# Dziękuję moim **Rodzicom**

za miłość, wsparcie, cierpliwość i zainteresowanie moimi badaniami i radość z każdych, nawet małych sukcesów naukowych, a także za możliwość kontynuowania uzyskania wykształcenia na studiach doktoranckich.

#### Dziękuję moim Siostrom,

Asi za cierpliwe słuchanie i bycie przykładem odpowiedzialności oraz Hani za nieocenione konsultacje estetyczne przy plakatach i wykresach oraz chęć współpracy naukowo-plastycznej w projektach ASP.

### Dziękuję moim przyjaciołom, Dawidowi i Kubie

za poświęcenie swojego czasu, miejsca, uwagi i przestrzeni w trakcie mojego pisania pracy. Bez ich wsparcia byłoby zdecydowanie ciężej.

#### Dziękuję mojemu przyjacielowi Tomkowi

za cenne uwagi dotyczące redakcji pracy, wzajemne wspieraniu w dążeniach do ukończenia doktoratów i przykład, że ciężka praca daje owoce.

Dziękuję Babci za "Luz – Spokój – Dystans"





# Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

# NARODOWE CENTRUM NAUKI

Niniejsza praca doktorska została wykonana w ramach grantu SONATA : "Sprzężenia i anizotropia magnetyczna wieloskładnikowych nanokompozytów i ferrofluidów badane technikami wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej" - 2014/14/E/ST3/00026

Podziękowania dla grantu: "Nowe nanokompozytowe materiały funkcjonalne na bazie hematytu otrzymywane techniką reaktywnego rozpylania magnetronowego" nr. 2015/17/D/ST3/00968

Dostęp do ESRF został sfinansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu: DIR/WK/2016/19 oraz Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach grantu: 2021/WK/11

Praca wsparta infrastrukturą badawczą Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH

# Spis treści

1.	WYKAZ	skrótów9			
2.	STRESZO	CZENIE			
3.	Abstra	ст14			
4.	Wstęp te	eoretyczny17			
4	4.1. Właściwości magnetyczne materiałów17				
	4.1.1.	Typy faz magnetycznych17			
	4.1.2.	Konsekwencje zmiany wymiarowości na własności magnetyczne materii 21			
	4.1.3.	Anizotropia magnetyczna			
	4.1.4.	Domeny magnetyczne, a anizotropia			
4	.2. Tle	nki żelaza29			
5.	CEL PRA	ACY			
6.	Część E	Eksperymentalna			
6	.1. Tec	hniki wytwarzania próbek			
	6.1.1.	Reaktywne rozpylanie magnetronowe			
	6.1.2.	Osadzanie z wykorzystaniem lasera impulsowego			
	6.1.3.	Fotolitografia			
	6.1.4.	Nanolitografia elektronowa			
	6.1.5.	Trawienie przy pomocy plazmy argonowej			
	6.1.6.	Litografia za pomocą skupionej wiązki jonów41			
6.2. Metody charakterystyki wytworzonych próbek		tody charakterystyki wytworzonych próbek42			
	6.2.1.	Mikroskopia elektronowa			
	6.2.2.	Magnetometria			
	6.2.3.	Techniki synchrotronowe			
7.	WYNIK	۲I 67			
7	.1. Nar	nokompozyty otrzymane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego 67			
	7.1.1.	Wytworzenie67			

	7.1.2.	Metodologia badawcza68		
	7.1.3. Właściwości magnetyczne i morfologia			
	7.1.4. Wyniki pomiarów spektroskopowych			
7.	7.2. Nanostruktury z magnetytu wytworzone za pomocą litografii elektronowej			
	7.2.1.	Zmiany w widmach HERFD-XANES nanostrukturyzowanego magnetytu 84		
	7.2.2. Wytworzenie nanostruktur magnetytowych przykrytych złotem			
	7.2.3.	Wytworzenie oraz nanostrukturyzacja magnetytu przykrytego cienkimi		
	warstwami miedzi i kobaltu95			
	7.2.4.	Badania spektroskopowe cienkiej warstwy magnetytu100		
	7.2.5.	Badania spektroskopowe nanostruktury pozytywowych z serii Fe3O4:nS 103		
	7.2.6.	Magnetometria RIXS-MCD dla nanostruktur magnetytowych 105		
	7.2.7.	Wyniki badań nanostruktur negatywowych z serii Cu/Co_Fe3O4112		
8.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI			
9.	SPIS RYSUNKÓW, TABEL			
10.	BIBL	IOGRAFIA128		
11.	SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH137			
12.	SPIS PUBLIKACJI			

# 1. WYKAZ SKRÓTÓW

α-Fe2O3	Chematyt
γ–Fe2O3	Maghemit
APD	Avalanche Photo Diode
AFM	Atomic Force Microscope
AIS	Autoionization Spectroscopy
AS	Approach to Saturation
CEE	Constant Emission Energy
CIE	Constant Incident Energy
СТМ	Charge Transfer Multiplet
DFT	Density Function Theory
DM	Diamagnetic
DOS	Density of States
EBL	Electron Beam Lithograpy
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
:F	Thin Film
FDMNES	Finite Difference Method Near Edge Structure
Fe3O4	Magnetite
FEG	Field Emission Gun
FIB	Focused Ion Beam
FM	Ferromagnetic
GE	Grazing Emission
GI	Grazing Incidence
GUI	Graphical User Interface
HERFD	High Energy Resolved Fluorescence Detected
LHF	Linear High Field
LSDA	Local Spin Density Approximation
MCA	Magnetocrystalline Anisotropy
MFC	Mass-flow Controller
MLD	Magnetic Linear Dichroism
MP	Magnetization Profile
MRI	Magnetic Resonance Imaging
NC	Nanocomposite
NL	Negative Left
NMP	1-methylo-2-pyrrolidon
NR	Negative Right
:nS	nanoStructure
PL	Positive Left
PLD	Pulsed Laser Deposition
PM	Paramagnetic
ΡΜΑ	Perpendicular Magnetic Anisotropy
PPMS	Physical Property Measurement System

PR	Positive Right
PVD	Physical Vapour Deposition
QWP	Quarter Wave Plate
RAES	Resonant Auger Spectroscopy
RIXS-MCD	Resonant Inelastic X-ray Scattering with Magnetic Circular Dichroism
RPES	Resonant Photoemission Spectroscopy
RT	Room Temperature
RXES	Resonant X-ray Emission Spectroscopy
RXS	Resonant X-ray Scattering
SEM	Scanning Electron Microscope
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
TEY	Total Fluoroscence Yield
VAN	Vertically Aligned Nanocomposite
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XES	X-ray Emission Spectroscopy
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

# 2. STRESZCZENIE

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy preparatyki cienkich warstw magnetycznych tlenków żelaza w formie nanokompozytów oraz nanostruktur. Wytworzone materiały zbadano technikami spektroskopowymi i magnetycznymi określając wpływ kształtu nanostruktur na właściwości magnetyczne (głównie anizotropię magnetyczną). Najistotniejszą metodą pomiarową, do której w ramach grantu NCN zatytułowanego "Sprzężenia i anizotropia magnetyczna wieloskładnikowych nanokompozytów i ferrofluidów badane technikami wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej, zostały przygotowane badane próbki, była metoda RIXS-MCD (ang. Resonant Inelastic X-ray Spectroscopy with Magnetic Circular Dichroism), która jest precyzyjną, selektywną względem pierwiastka oraz jego poziomu utlenienia (element- and site-selective spectroscopy) metodą badania uporządkowania magnetycznego tlenków metali przejściowych.

Na początku pracy przedstawiono teoretyczne właściwości magnetyczne materii. Przedstawiono pętle magnetyczne (profile namagnesowania) wraz z ich parametrami, typy faz magnetycznych oraz właściwości i rodzaje anizotropii magnetycznej. Opisano przyczyny występowania anizotropii magnetycznej i wpływ zmiany wymiarów, symetrii i efektów interfejsu na jej wielkość. Następnie zostały opisane domeny magnetyczne oraz właściwości nanokompozytów, w tym nanokompozytów warstwowych o ziarnach zorientowanych prostopadle (*ang. vertically aligned nanocomposites* – VAN).

Kolejny rozdział zajmuje opis właściwości badanych tlenków żelaza - magnetytu, hematytu oraz maghemitu, których nanostruktury mogą być potencjalnie wykorzystywane, odpowiednio, w spintronice z powodu wysokiej polaryzacji spinowej na poziomie Fermiego, w medycynie przez wzgląd na ich biokompatybilność z organizmem człowieka oraz fotokatalizie ze względu na szeroką przerwę energetyczną.

W kolejnym rozdziale opisano techniki i metody powstawania cienkich warstw, za pomocą których otrzymano dwie serie próbek nanostrukturyzowanych tlenków żelaza. Pierwsze z nich wykonano za pomocą metody reaktywnego rozpylania magnetronowego. W odpowiednich warunkach napylania otrzymano nanokompozyty charakteryzujące się wzmocnioną prostopadłą anizotropią magnetyczną. Następnie opisano metodę osadzania z wykorzystaniem lasera impulsowego (*ang. Pulsed Laser Deposition* - PLD) wykorzystaną do otrzymania cienkich warstw magnetytowych, które następnie zostały poddane procesowi

litografii elektronowej połączonej z trawieniem przy pomocy plazmy argonowej. W ten sposób wytworzone zostały nanostruktury magnetytowe o różnej anizotropii kształtu. Na części z wytworzonych cienkich warstw magnetytu przeprowadzono również proces nanostrukturyzacji za pomocą innej metody - skupionej wiązki jonów galu (*ang. Focused Ion Beam* - FIB) w celu analizy potencjalnego wpływu na strukturę materiału i porównanie go do trawienia jonami argonu.

Inspekcji wykonanych nanostruktur dokonano za pomocą skaningowej (*ang. Scanning Electron Microscope* - SEM) i transmisyjnej (*ang. Transmission Electron Microscope* - TEM) mikroskopii elektronowej, przy użyciu których określono rozmiar i grubość otrzymanych nanostruktur. Opis tych metod oraz pozostałych technik eksperymentalnych wykorzystanych do charakteryzowania właściwości fizycznych otrzymanych materiałów przedstawiono w rozdziale szóstym. Poza metodami mikroskopii elektronowej przedstawia on metodę magnetometrii wibracyjnej (*ang. Vibrating Sample Magnetometer* - VSM), którą wykorzystano zbadania kątowej zależności magnesowania nanokompozytów.

Najistotniejszą częścią rozdziału szóstego jest opis synchrotronowych technik spektroskopowych wykorzystanych do badania własności magnetycznych i strukturalnych. Przedstawiono w nim podstawowe sposoby oddziaływania promieniowania X z materią oraz metody badania wzbudzeń i relaksacji elektronowych, w szczególności metodę RIXS-MCD i wynikające z niej HERFD-XANES (ang. *High Energy Resolved Fluoroscence Detected – X-ray Absorption Near Edge Structure*) oraz HERFD-XMCD (ang. *High Energy Resolved Fluoroscence Detected – X-ray Magnetic Circular Dichroism*), które dają informację na temat lokalnej i globalnej struktury mierzonego materiału oraz właściwości magnetycznych. Ostatecznie przedstawiona została metoda magnetometrii RIXS-MCD wykorzystana do otrzymania profili magnetycznych wytworzonych nanokompozytów oraz nanostruktur.

Przedstawiono również parametry wykorzystanych stanowisk pomiarowych w synchrotronach ESRF (Grenoble, Francja) oraz Soleil (St Aubin, Francja)

W kolejnym rozdziale przedstawiono szczegółową metodologię wytworzenia badanych warstw nanokompozytowych oraz wyniki z pomiarów. Przeanalizowano przyczyny powstawania wzmocnienia prostopadłej anizotropii magnetycznej oraz wpływ morfologii i grubości warstw na ich charakterystykę magnetyczną. Przedstawiono metodę korekcji pętli histerezy otrzymanej z pomiarów VSM z wykorzystaniem wyników magnetometrii RIXS-MCD. W tym samym rozdziale przedstawiono również proces otrzymania nanostruktur

magnetytowych przy użyciu litografii elektronowej korzystając z fotoczułego rezystu negatywowego oraz fotorezystu pozytywowego w postaci wgłębień odtwarzających nanostruktury w litej warstwie. Opisano szczegółowo wyniki pomiarów synchrotronowych cienkich warstw magnetytu, nanostruktur magnetytowych oraz warstw i nanostruktur przykrytych miedzią oraz kobaltem. Na zakończenie tego rozdziału przeprowadzono analizę zmian indukowanych w lokalnej strukturze magnetytu w wyniku procesów bombardowania jonami argonu i galu. Analiza ta została przeprowadzona w oparciu o symulacje teoretyczne widm absorpcji wykonanych za pomocą pakietu FDMNES (ang. *Finite Difference Method Near Edge Structure*).

W ostatnim rozdziale pracy zostały podsumowane najważniejsze wyniki oraz przedstawione możliwe kierunki dalszych badań.

# **3. ABSTRACT**

The presented dissertation concerns the preparation of magnetic thin films of iron oxides in the form of nanocomposites and nanostructures. The fabricated materials were investigated by spectroscopic and magnetic techniques determining the influence of the shape of the nanostructures on the magnetic properties (mainly magnetic anisotropy). The most relevant measurement method, for which under the NCN grant titled "Sprzężenia i anizotropia magnetyczna wieloskładnikowych nanokompozytów i ferrofluidów badane technikami wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej" the samples were prepared, was the RIXS-MCD (Resonant Inelastic X-ray Spectroscopy with Magnetic Circular Dichroism), which is an element- and site-selective spectroscopy method for studying the magnetic ordering of transition metal oxides.

At the beginning of the thesis, the theoretical magnetic properties of matter are presented. Magnetic loops (magnetization profiles) with their parameters, types of magnetic phases and properties and types of magnetic anisotropy are presented. The reasons for the occurrence of magnetic anisotropy and the effect of dimensional change, symmetry and interface effects on its magnitude are described. Next, the magnetic domains and properties of nanocomposites, including layered nanocomposites with vertically aligned nanocomposites (VAN) grains, are described.

The next chapter is devoted to a description of the properties of the studied iron oxides - magnetite, hematite and maghemite, whose nanostructures can be potentially used, in spintronics due to their high spin polarization at the Fermi level, in medicine for the sake of their biocompatibility with the human body, and photocatalysis due to their wide energy gap, respectively.

The next section describes the techniques and methods used for the fabrication of thin films by which two kinds of researched materials, made out of iron oxide, were obtained. The first was made using the reactive magnetron sputtering method. Under suitable sputtering conditions, nanocomposites characterized by enhanced perpendicular magnetic anisotropy were obtained. Next, the Pulsed Laser Deposition (PLD) method used to obtain magnetite thin films was described, which were then subjected to electron beam lithography combined with etching using argon plasma. In this way, magnetite nanostructures with different shape anisotropy were produced. A nanostructurizing process was also carried out on some of the fabricated magnetite thin films using another method - Focused Ion Beam (FIB) in order to analyze the potential effect on the structure of the material and compare it to argon ion etching.

Inspection of the fabricated nanostructures was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), with which the size and thickness of the resulting nanostructures were measured. A description of these methods and the other experimental techniques used to characterize the physical properties of the materials obtained is presented in the sixth section. In addition to electron microscopy methods, it presents the Vibrating Sample Magnetometer (VSM) method, which was used to develop the magnetic profiles of the nanocomposites.

The most important part of the chapter sixth is the description of synchrotron spectroscopic techniques used to study magnetic and structural properties. The basic interactions of X-rays with matter are also presented, as well as how to measure electronic excitations and relaxations that occur in irradiated materials, in particular the RIXS-MCD method and the resulting HERFD-XANES (High Energy Resolved Fluorescence Detected – X-ray Absorption Near Edge Structure) and HERFD-XMCD (High Energy Resolved Fluorescence Detected - X-ray Magnetic Circular Dichroism), which give information on the local and global structure of the material being measured and the magnetic properties. Finally, the RIXS-MCD magnetometry method used to obtain magnetic profiles of fabricated nanocomposites and nanostructures is presented.

After the description of the methods, the parameters of the used measuring stations at the ESRF (Grenoble, France) and Soleil (St Aubin p. Paris, France) synchrotrons are presented.

The next chapter presents the detailed methodology for the fabrication of the nanocomposite layers studied and the results of their inestigations. The origin of the formation of the enhanced perpendicular magnetic anisotropy and the influence of the morphology and thickness of the layers on their magnetic characteristics are analyzed. A method for correcting the hysteresis loop obtained from VSM measurements using the results of RIXS-MCD magnetometry is presented. The same chapter also presents the process of obtaining magnetite nanostructures by electron lithography using a photo-sensitive negative resist and a positive photoresist in the form of indentations reproducing nanostructures in a solid layer. The results of synchrotron measurements of magnetite thin films, magnetite nanostructures, and layers and nanostructures covered with copper and cobalt are described in detail. This chapter concludes with an analysis of the changes induced in the local magnetite structure as a result of argon and

gallium ion bombardment processes. This analysis was carried out based on theoretical simulations of X-ray absorption spectra by means of the Finite Difference Method Near Edge Structure (FDMNES) package.

The final chapter of the paper summarizes the main results and presents possible directions for further research.

# 4. Wstęp teoretyczny

### 4.1. Właściwości magnetyczne materiałów

4.1.1. Typy faz magnetycznych

Ze względu na właściwości magnetyczne materiały można podzielić na diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki, ferrimagnetyki oraz antyferromagnetyki [1]–[3].

Materiały, które wykazują właściwości diamagnetyczne są substancjami posiadającymi ujemną podatność magnetyczną. Ich cząsteczki lub atomy nie posiadają zlokalizowanych momentów magnetycznych. Gdy diamagnetyk zostanie umieszczony w zewnętrznym polu magnetycznym indukuje się w nim słaby moment orbitalny przeciwny do zwrotu wektora przyłożonego pola. Przykładowymi diamagnetykami są woda, złoto lub krzem.

Paramagnetyzm natomiast wynika z obecności momentów magnetycznych elektronów w atomach i cząsteczkach. Umieszczenie materiału paramagnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym powoduje porządkowanie się jego momentów magnetycznych zgodnie ze zwrotem wektora zewnętrznego pola magnetycznego, co odpowiada dodatniej podatności magnetycznej. Całkowite namagnesowanie paramagnetyków bez zewnętrznego pola wynosi zero. Przykładowymi paramagnetykami są tlen, sód, platyna, czy też aluminium.

Materiałami magnetycznymi, które są najistotniejsze w budowie i projektowaniu urządzeń magnetycznych są ferromagnetyki. W ferromagnetykach momenty magnetyczne sąsiednich atomów sprzęgają się równolegle za pośrednictwem oddziaływania wymiennego. Bez obecności zewnętrznego pola magnetycznego w ferromagnetykach obserwuje się obszary jednorodnego namagnesowania zwane domenami magnetycznymi, dzięki którym ferromagnetyk po usunięciu zewnętrznego pola wykazuje spontaniczne namagnesowanie (niezerową remanencję magnetyczną). Powyżej temperatury Curie, T<sub>C</sub>, charakterystycznej dla każdego ferromagnetyka, ich struktura magnetyczna przestaje mieć uporządkowany charakter i ferromagnetyki transformują się w paramagnetyki. Wówczas do obliczenia ich podatności stosuje się prawo Curie-Weissa (wzór 4.1).

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C},\tag{4.1}$$

gdzie C to stała Curie-Weissa, T to temperatura, a  $T_C$  to temperatura Curie.

Materiał ferrimagnetyczny również wykazuje spontaniczne namagnesowanie poniżej temperatury porządkowania magnetycznego. Najczęściej występują w nim dwie podsieci, których momenty magnetyczne są różne i ustawiają się anty- lub równolegle względem siebie. Ferrimagnetyki również wykazują niezerową remanencję magnetyczną.

Antyferromagnetyk poniżej temperatury Néela, T<sub>N</sub>, wykazuje bardzo małą podatność dodatnią. Przyczyną takiego zachowania jest antyrównoległe sprzężenie momentów sąsiednich atomów magnetycznych. Pomimo silnego sprzężenia wymiennego nie wykazują one spontanicznego namagnesowania, gdyż wypadkowe momenty magnetyczne sumują się do zera. Jednak po przyłożeniu bardzo dużego pola magnetycznego obserwuje się w nim skok namagnesowania wynikający z rozerwania sprzężenia i uporządkowania równoległego momentów w kierunku zewnętrznego pola.

Przegląd różnych typów materiałów magnetycznych oraz schematyczne przedstawienie zależności ich własności magnetycznych w funkcji pola i temperatury prezentuje rysunek 4.1.

Tabela 4.1 Przegląd typów faz magnetycznych oraz ich zależności od zewnętrznego pola magnetycznego (na podstawie [2])

Rodzaj uporządkowania	Schemat	M(H)
Diamagnetyzm		
Paramagnetyzm		
Ferromagnetyzm		$\rightarrow$
Ferrimagnetyzm	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	
Antyferromagnetyzm		
Superparamagnetyzm		

Superparamagnetyzm to zjawisko magnetyczne, które występuje w nanocząstkach, o rozmiarach rzędu nanometrów. W przeciwieństwie do materiałów magnetycznych o regularnej strukturze, w superparamagnetykach nie ma trwałego namagnesowania ani długotrwałego porządku magnetycznego. Zamiast tego, cząsteczki superparamagnetyk zachowują się jak bardzo silne momenty paramagnetyczne, które mogą zmieniać swoje kierunki magnetyzacji w odpowiedzi na działanie nawet słabego pola magnetycznego i wykazują nasycenie magnetyczne w temperaturze pokojowej.

Z zależności namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego, M(H), czyli tzw. pętli histerezy magnetycznej można odczytać podstawowe parametry materiału magnetycznego. W szczególności w przypadku materiału ferromagnetycznego są to remanencja  $M_r$ , koercja magnetyczna  $H_c$ , oraz magnetyzacja nasycenia  $M_s$ . Pole nasycenia to minimalna wartości natężenia pola magnetycznego H, w którym namagnesowanie M osiąga maksymalną wartość zwaną magnetyzacją nasycenia. Remanencją jest namagnesowanie pozostałe w próbce po zmniejszeniu pola magnetycznego od wartości pola nasycającego próbkę do wartości pola równej zeru. Koercja to natężenie pola magnetycznego potrzebnego do zredukowania namagnesowania do zera po uprzednim nasyceniu, tudzież przełączenia wszystkich momentów magnetycznych domen w materiale w jednym kierunku i zwrocie. Graficzną reprezentację tych wartości przedstawiono na rysunku 4.1.



Rysunek 4.1 Przykładowa pętla histerezy cienkiej warstwy magnetytu wraz z zaznaczonymi na niej własnościami magnetycznymi jak remanencja  $M_r$ , pole koercji  $H_c$  oraz namagnesowanie nasycenia  $M_s$ .

Ferromagnetyki możemy podzielić na dwa rodzaje w zależności od wartości ich pola koercji. Materiały, które wykazują szeroką, zbliżoną do kwadratu pętlę M(H) oraz wartość pola koercji wyższą niż 100 kA/m nazywamy ferromagnetykami twardymi lub magnesami trwałymi. Są to ferromagnetyki, które zachowują stan silnego namagnesowania pomimo odjęcia zewnętrznego pola magnetycznego. Ich remanencja jest bliska namagnesowaniu nasycenia. Miękkie ferromagnetyki mają natomiast wąską pętlę magnetyczną i znikomą remanencję w porównaniu z namagnesowaniem nasycenia.

W przypadku materiałów o skomplikowanej budowie i strukturze takich jak nanokompozyty lub układy wielowarstwowe mamy do czynienia z bardziej złożonym profilem namagnesowania, który wynika z superpozycji wielu przyczynków do sygnału magnetycznego próbki. Przykładowy profil namagnesowania z tymi cechami przedstawiono na rysunku 4.2. W rozdziale siódmym przedstawiony jest sposób podziału pętli magnetycznej na części składowe.



Rysunek 4.2 Przykładowe pętle histerezy cienkiej warstwy nanokompozytu tlenków żelaza. Kształt pętli w polu magnetycznym przyłożonym równolegle do powierzchni próbki (00) różni się znacząco od kształtu obserwowanego dla pomiaru próbki o powierzchni ustawionej prostopadle do kierunku wektora linii pola magnetycznego (90). Niebieski profil namagnesowania posiada otwartą pętlę oraz wykazuje złożony profil namagnesowania o dwóch punktach przegięcia. Cechy te świadczą o skomplikowanej strukturze magnetycznej materiału.

### 4.1.2. Konsekwencje zmiany wymiarowości na własności magnetyczne materii

W przypadku, gdy rozmiary obiektu są redukowane do wielkości nanometrowych (na przykład grubość warstwy) zwiększa się znacząco udział atomów powierzchniowych w stosunku do atomów umieszczonych w objętości. W przypadku nanostruktur wytwarzanych z warstw litych udział powierzchni jest dodatkowo zwiększany przez powierzchnie boczne. Sytuacja, w której atomy (powierzchni) tracą swoich najbliższych sąsiadów powoduje złamanie symetrii translacyjnej, co pociąga za sobą konsekwencje w postaci zmian struktury elektronowej i z tego powodu właściwości magnetycznych. Dla cienkich warstw właściwości te silnie zależą od grubości warstwy.

W przypadku materiałów magnetycznych takich jak metale przejściowe 3d (niecałkowicie wypełnione pasmo 3d), do których również należy żelazo (Fe) atomy powierzchniowe ze względu na mniejszą liczbę sąsiadów przypominają bardziej atomy swobodne. Powoduje to modyfikację momentu magnetycznego, który dąży do wartości charakterystycznych dla momentu magnetycznego swobodnego atomu [4]. Złamana symetria translacji może powodować również obniżenie temperatury Curie spowodowane silniejszym wpływem wzbudzeń termicznych na atomy powierzchni. Innym, z perspektywy przedstawionych w tej pracy badań najważniejszym efektem utraty najbliższych sąsiadów, jest modyfikacja anizotropii magnetycznej.

### 4.1.3. Anizotropia magnetyczna

Anizotropia to wykazywanie właściwości fizyko-chemicznych zależnych od kierunku, w którym dana właściwość jest rozpatrywana. Jednym z rodzajów anizotropii jest anizotropia magnetyczna, która objawia się tym, że materiał magnetyczny posiada wyróżnione osie wzdłuż których proces przemagnesowania odbywa się łatwiej niż w innych kierunkach. Kierunki te mogą być zdefiniowane przez osie krystalograficzne lub też poprzez kształt i rozmiar (nano)struktur. W przypadku gdy pole magnetyczne jest przyłożone zgodnie z kierunkiem łatwego magnesowania, czyli z kierunkiem jaki przyjmuje wektor magnetyzacji, pętla histerezy materiału ferromagnetycznego w idealnych warunkach przyjmuje kształt prostokątny. W kierunku łatwym układ posiada najmniejszą wartość energii anizotropii magnetycznej. Wzdłuż niego układa się wektor namagnesowania wówczas gdy do układu nie przyłożono żadnego zewnętrznego pola magnetycznego. Kierunek najmniej korzystny energetycznie dla układu, czyli ten z największą energią anizotropii, nazywany jest kierunkiem trudnym. Pomiar wzdłuż kierunku znajdującego się pomiędzy łatwym i trudnym dają wynik pośredni. Przykładowe pętle histerezy wyliczone za pomocą modelu Stonera-Wolfhartha dla kierunku łatwego, trudnego i kierunków pośrednich pokazano na rysunku 4.3 [1].



Rysunek 4.3 Pętle namagnesowania dla modelu Stonera-Wolfharta dla różnych kątów pomiędzy kierunkiem wektora linii pola magnetycznego, a osią latwą (niebieska linia), gdzie występuje otwarta, kwadratowa pętla histerezy oraz względem osi trudnego namagnesowania (czerwona linia), gdzie histereza nie występuje. (na podstawie [1])

Tendencję magnetyzacji, do ułożenia wzdłuż osi łatwej układu jest zależna od gęstości energii anizotropii opisanej następująco:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta \tag{4.2}$$

Gdzie  $\theta$  to kąt pomiędzy wektorem namagnesowania, a osią łatwą. Współczynnik anizotropii magnetycznej  $K_1$  ma jednostkę  $J/m^3$ . Anizotropia jest zależna od temperatury

i zanika w temperaturze Curie, wraz z daleko-zasięgowym uporządkowaniem magnetycznym. Wyróżniamy trzy rodzaje anizotropii magnetycznej związanej z kształtem próbki, jej strukturą krystaliczną oraz teksturą (atomową lub w mikroskali). Są to anizotropia kształtu, anizotropia magnetokrystaliczna oraz anizotropia magnetoelastyczna lub inaczej wyindukowana. Inną możliwością podziału anizotropii jest podział ze względu na wymiarowość. Wówczas wyróżniamy anizotropię powierzchniową oraz objętościową. Źródłem anizotropii magnetycznej są głównie dwa oddziaływania: dipolowe oddziaływanie magnetyczne (D-D) oraz oddziaływanie spin-orbita (S-O). Oddziaływanie D-D wpływa na anizotropię kształtu ze względu na dalekozasięgowy charakter.

Głównym przyczynkiem do kształtów pętli histerezy w przypadku nanostruktur jest anizotropia kształtu związana z efektem odmagnesowania, czy też wpływem pola odmagnesowania (Rys. 4.4) i zaburzeniem struktury domenowej, która jest ograniczona przez kształt nanostruktur. Obecność anizotropii kształtu jest obserwowana poprzez różne nachylenie krzywych M(H) w zależności od kąta pomiędzy wyróżnioną powierzchnią próbki a kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego. W przypadku nanostruktur o kształcie pasków momenty magnetyczne łatwiej ustawią się wzdłuż najdłuższego wymiaru struktury, a trudniej w kierunkach poprzecznych. Ponadto elementy nanostruktur przy odpowiednio małej odległości od siebie mogą wykazywać oddziaływanie dipolowe zmieniając właściwości mierzonego materiału [5], [6].

Anizotropia kształtu spowodowana jest przez istnienie pola własnego próbki, czyli tzw. pole odmagnesowania, które ma szczególnie duży wpływ w przypadku cienkich warstw. Powstaje ono wówczas gdy materiał magnetyczny zostanie namagnesowany polem przyłożonym równolegle, a następnie zostanie z tego pola usunięty. Wówczas na końcach magnesu wytworzą się bieguny magnetyczne pokazane na rysunku 4.4a. Linie pola magnetycznego łączą bieguny ze zwrotem od bieguna północnego do południowego. Bezźródłowość pola magnetycznego opisana w prawach Maxwella [7] powoduje, że strumień indukcji pola magnetycznego wytworzonego wewnątrz materiału ma zwrot przeciwny do pola magnesującego materiał. Rysując w ten sposób linie otrzymujemy je zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz materiału, co przyczynia się do jego odmagnesowania (Rys 4.4b).

23



Rysunek 4.4 Schemat linii pół magnetycznych magnesu sztabkowego bez przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. a) pole H oraz b) pole indukcji B. Wektory poniżej rysunków wskazują wartości oraz kierunki B,  $H_d$  oraz  $4\pi M$  w objętości magnesu. (na podstawie [3])

Jest to istotny efekt w przypadku pomiarów właściwości magnetycznych oraz może być wykorzystany do modyfikacji właściwości magnetycznych nanostruktur. Biorąc pod uwagę pole odmagnesowania, relacja  $B = \mu_0(H + M)$  przy braku zewnętrznego pola magnetycznego przekształca się w  $B = -\mu_0(H_d - M)$ . Dla ferro- i ferrimagnetyków pole odmagnesowania silnie wpływa na kształt mierzonej pętli histerezy, szczególnie w kierunkach trudnych. Natomiast dla słabszych magnetyków efekt ten jest zaniedbywalny. Pole odmagnesowania można również zapisać w postaci  $H_d = NM$ , gdzie N jest współczynnikiem demagnetyzacji, a M namagnesowaniem w danym polu. Współczynnik N jest zależny od kształtu próbki i kierunku przyłożenia pola. Współczynniki demagnetyzacji w kierunkach prostopadłych są od siebie zależne i sumują się do jedności (N<sub>x</sub>+N<sub>y</sub>+N<sub>z</sub> = 1). Dla kuli, dla której kształt jest jednakowy dla każdego z trzech prostopadłych kierunków współczynnik N jest niezależny od orientacji i wynosi ¼ wzdłuż każdej osi (x, y, z), podczas gdy dla nieskończenie długiego pręta ułożonego wzdłuż linii pola magnetycznego wynosi 0, a dla ułożonego w poprzek wynosi ½. Dla cienkiej warsty współczynnik jest bliski 1 dla kierunku prostopadłego do jej powierzchni i bliski 0 w płaszczyźnie warstwy.

Anizotropia magnetokrystaliczna (ang. *Magnetocrystalline Anisotropy* - MCA) jest właściwością materiału zależną od jego struktury krystalicznej (elektronowej). Proces magnetyzacji jest różny w zależności od kierunku krystalograficznego, wzdłuż którego przyłożono zewnętrzne pole magnetyczne. MCA odzwierciedla wówczas symetrię kryształu. Energia anizotropii magnetycznej dla kryształów przyjmuje różne zależności kątowe [1]. Przykładowe powierzchnie izoenergetyczne w zależności od symetrii struktury krystalicznej przedstawiono na rysunku 4.5.



Rysunek 4.5 Powierzchnie izoenergetyczne dla energii anizotropii magnetokrystalicznej żelaza, kobaltu oraz niklu. W żelazie są trzy osie łatwe (100), w kobalcie jedna [001], a w niklu cztery (111). W zależności od symetrii struktury komórkowej anizotropia magnetokrystaliczna może się bardzo mocno różnić [1].

Źródłem MCA są interakcje pola krystalicznego (D-D) oraz oddziaływanie spin-orbita (SO). Namagnesowanie kryształów do nasycenia dla pewnych kierunków krystalograficznych będzie wymagało znacznie większego zewnętrznego pola magnetycznego niż dla innych kierunków. Na rysunku 4.6 przedstawiono zależność namagnesowania monokryształu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w kierunku dwóch osi krystalograficznych w temperaturze ciekłego helu w celu zmniejszenia potencjalnego wpływu innych rodzajów anizotropii. Różnica między nachyleniem krzywych M(H) uzyskanych dla różnych kierunków pomiaru ukazuje anizotropię magnetokrystaliczną [8].



Rysunek 4.6 Krzywe magnetyzacji kryształu magnetytu zmierzone dla różnych osi krystalograficznych. Różnice w pomiarach ukazują anizotropię magnetokrystaliczną badanej próbki [8]. Na grafice obok przedstawiono kierunki krystalograficzne z podpisami kierunków namagnesowania.

Mierząc profil namagnesowania materiału (kryształu) możemy określić pole anizotropii  $H_a\left[\frac{kA}{m}\right]$  jako pole potrzebne do nasycenia magnetyzacji jednoosiowego kryształu w kierunku trudnym. Wówczas przy minimalizacji energii otrzymujemy równanie o postaci:

$$H_a = 2 K_u / \mu_0 M_s, \qquad 4.3$$

Gdzie  $K_u$  to stała anizotropii magnetycznej o jednostce  $\left[\frac{J}{m^3}\right]$ , a  $\mu_0$  to stała przenikalności magnetycznej równa  $4\pi \cdot 10^{-7} \frac{V \cdot s}{A \cdot m}$ .

Anizotropia magnetoelastyczna jest związana z odkształceniami elastycznymi układu, przyłożonym napięciem lub depozycją albo wygrzewaniem nieuporządkowanej struktury w polu magnetycznym w celu wytworzenia tekstury na poziomie atomowym. Występuje również w układach wielowarstwowych, szczególnie gdy odległości międzyatomowe w sieci krystalicznej poszczególnych materiałów są znacząco różne od siebie. Projektując odpowiednio napięcie między warstwami (ang. *strain design*) otrzymujemy możliwość kontroli właściwości magnetycznych (i anizotropii) warstw [9], czy też indukować wzrost uporządkowanych nanostruktur, np. w postaci rurek [10]–[18].

Wszelkie zmiany w symetrii struktury krystalicznej prowadzą do modyfikacji anizotropii wynikającej z oddziaływania S-O. Zmienia się ona w sąsiedztwie powierzchni w wyniku nagłego zmniejszenia się ilości najbliższych sąsiadów atomów powierzchniowych i redukcji symetrii ich otoczenia. Wówczas zostaje obniżona symetria translacji w kierunku normalnej do powierzchni układu. Ten efekt powoduje, iż kierunek namagnesowania faworyzuje prostopadłe ustawienie względem powierzchni próbki (ang. *perpendicular magnetic anisotropy* – PMA). W ten sposób oddziaływanie S-O staje się głównym składnikiem powstania anizotropii powierzchniowej  $K_s$  (anizotropia Néela) [19]. Do anizotropii powierzchniowej przyczynek ma również chropowatość oraz kształt powierzchni [20]. Z uwagi na to, iż przyczynki do energii anizotropii związane z orientacją warstwy względem normalnej do powierzchni są dużo silniejsze niż te związane z anizotropią w płaszczyźnie, te ostatnie często się zaniedbuje i wówczas wyrażenie na energię anizotropii możemy przedstawić w postaci wzoru:

$$E_i = -K_1 \cos^2 \theta \qquad 4.4$$

Dla dodatniej stałej  $K_1$  minimum energii przypada dla kąta  $\theta$  równego 0. Wówczas kierunek prostopadły do powierzchni próbki jest faworyzowany (kierunek łatwy). Natomiast dla ujemnych wartości  $K_1$  oś łatwa układu leży w płaszczyźnie materiału cienkowarstwowego. W przypadku bardziej skomplikowanych układów konieczne jest uwzględnienie wyższych rzędów powyższego rozwinięcia [21]–[25].

Drugim wspomnianym sposobem podziału anizotropii magnetycznych nanostruktur jest fenomenologiczny podział efektywnej stałej anizotropii magnetycznej  $K_e$  na objętościową  $K_v$ oraz powierzchniową  $K_s$  oraz uwzględnienie grubości *t* zgodnie ze wzorem 4.5 [26]:

$$K_e = K_v + \frac{2K_s}{t} \tag{4.5}$$

Wyrażenie 4.5 uwzględnia wpływ obu powierzchni (górnej i dolnej) powstałej przy zmianie grubości materiału. Dla cienkiej warstwy zazwyczaj uwzględnia się jedną powierzchnię (współczynnik  $K_s$  jest równy 1), a dla nanostruktur nawet trzy (powierzchnia górna i dwie boczne). Graficzne przedstawienie K<sub>e</sub>·t w funkcji grubości umożliwia wyznaczenie obu stałych, jednakże w przypadku tej pracy badania w zależności od grubości warstwy nie zostały przeprowadzone.

Mnożnik przy  $K_s$  uwzględnia wpływ obu powierzchni (górnej i dolnej) powstałej przy zmianie rozmiarów materiału. W przypadku nanostruktur (czyli w przypadku próbek, jakie były badane w niniejszej pracy) czynnik 2 może być zastąpiony przez 1 (tylko górna warstwa wpływa na anizotropię) lub 3 (warstwa górna i boczne wpływają na anizotropię).

Zmieniając wymiarowość materiału wpływamy na jego właściwości magnetyczne (anizotropię) oraz chemiczne. Zmiany te można wprowadzić za pomocą różnych procesów. W tej pracy głównymi sposobami, które wykorzystano było wytworzenie nanostruktur z cienkich warstw materiału tlenkowego oraz wytworzenie nanokompozytów, w których struktura i tekstura oraz sposób wytworzenia materiału wpływają na jego właściwości. Nanostruktury można wytworzyć korzystając z metod litograficznych (EBL [27], [28], litografia koloidalna [29]) połączonych z trawieniem jonowym, a także za pomocą trawienia zogniskowaną wiązką jonów (FIB [30]). Bombardowanie wysokoenergetycznymi jonami argonu w pierwszym przypadku lub jonami galu w drugim przypadku, poza kształtowaniem geometrii, może również powodować modyfikację właściwości krystalicznych i elektronowych materiału [31]. Stąd wpływ nanostrukturyzacji na anizotropię magnetyczną może być dwojaki. Wycinając nanostruktury zwiększa się stosunek powierzchni do objętości materiału, co wpływa na jego anizotropię kształtu (i powierzchniową), a implementowane jony argonu lub galu mogą zmienić strukturę lokalną materiału skutkując zmianami w anizotropii magnetokrystalicznej. Również napylenie innych metali na powierzchnię materiału może wprowadzić zmiany anizotropii powierzchniowej oraz promować tworzenie międzywarstwy, gdy atomy z zewnętrznych warstw są dopowane do struktury tlenku [32].

W przypadku wytworzenia nanokompozytów w technikach napylania odpowiednie warunki procesu mogą doprowadzić do segregacji chemicznej materiału i wytworzyć wtrącenia faz, które mają inne właściwości od materiału matrycy, a swoim kształtem i ułożeniem mogą w istotny sposób wpływać na wypadkowy sygnał magnetyczny wytworzonej warstwy materiału [33]. Ograniczenie objętości warstw magnetycznych wpływa również na rozmiary domen magnetycznych, które się w takim materiale wytworzą. W przypadku wtrąceń i nanostruktur tlenków żelaza o rozmiarach rzędu pojedynczych nanometrów możliwe jest wpływanie na ich charakterystykę magnetyczną. W przypadku nanostruktur sferycznych (nanocząstek) możliwe jest przejście do stanu superparamagnetycznego [1], [34], podczas gdy dla wydłużonych struktur domena ferromagnetyczna układa się przeważnie wzdłuż kierunku łatwego magnesowania.

### 4.1.4. Domeny magnetyczne, a anizotropia

W przypadku nanostruktur często dochodzi do sytuacji w której rozmiary domen magnetycznych w danym materiale są zmodyfikowane, a ich objętość znacznie mniejsza niż w materiale makroskopowym. Domeny magnetyczne są obszarami wewnętrznej struktury magnetycznej substancji, w których magnetyzacja (kierunek namagnesowania) jest zorganizowana jednorodnie [1]–[3]. W różnych domenach magnetycznych magnetyzacja może przyjmować różne kierunki, tworząc lokalne obszary o innej orientacji magnetycznej. Wpływ domen magnetycznych na anizotropię magnetyczną i inne właściwości magnetyczne jest istotny i związany z organizacją struktury magnetycznej materiału.

W zależności od rozmiarów oraz koercji magnetycznej wyróżniamy różne rodzaje układów domen. Układy jednodomenowe, w których magnetyzacja jest skierowana jednorodnie w całej objętości najczęściej są obserwowane w nanocząsteczkach, gdy rozmiary nanocząsteczek są zbyt małe, aby poprzez wytworzenie większej ilości domen zminimalizować energię. Kolejnym rodzajem są układy wielodomenowe, czyli obszary, w których magnetyzacja podzielona jest na różne obszary z różnymi kierunkami. Domeny magnetyczne wpływają na anizotropię magnetyczną, z uwagi na ich preferowane ułożenie oraz energię zawartą w granicach międzydomenowych. Wymiarowość oraz rozmiary nanostruktur z materiału magnetycznego mają istotny wpływ na kształt i rozmiary domen poprzez ograniczenie możliwości ustawienia oraz wyznaczenie dodatkowych sztucznych granic domenowych. W materiale z organizacją jednodomenową, koercja magnetyczna może być niższa, co oznacza łatwiejszą zmianę kierunku magnetyzacji.

Powstawanie domen magnetycznych wynika z konkurencji różnych energii wewnętrznych, takich jak energia wymiany, energia magnetostrykcyjna i energia anizotropii magnetokrystalicznej. Energia wymiany powoduje, że elektrony w materiale mają tendencję do ustawiania swoich spinów równolegle. Ta energia faworyzuje uporządkowanie magnetyzacji i tworzenie jednorodnych domen magnetycznych. W przypadku energii anizotropii magnetokrystalicznej, w zależności od orientacji krystalograficznej materiału, energia anizotropii może faworyzować określony kierunek magnetyzacji, co prowadzi do powstawania domen o uporządkowanej orientacji magnetostrykcyjna. Jest ona związana ze zmianą wymiarów materiału pod wpływem modyfikacji zewnętrznego pola magnetycznego. Ta energia może wpływać na powstawanie domen magnetycznych poprzez preferencję określonej orientacji magnetyzacji, która minimalizuje energię magnetostrykcyjną.

W rezultacie tych konkurencyjnych energii, w materiale magnetycznym dochodzi do spontanicznego uporządkowania magnetyzacji w określonych obszarach, tworząc domeny magnetyczne. Powstawanie domen magnetycznych jest zjawiskiem dynamicznym i wpływają na nie różne czynniki, takie jak temperatura, pola magnetyczne zewnętrzne, stres mechaniczny czy obecność defektów w strukturze materiału [28], [35]–[37].

# 4.2. Tlenki żelaza

Ferryty są związkami chemicznymi tlenku żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z tlenkami metali o wartościowości od jeden do cztery. Posiadają różne struktury krystalograficzne, m.in. kubiczną i heksagonalną. Tlenki żelaza wykorzystywane do otrzymania nanostruktur oraz nanokompozytów do badań przeprowadzonych na potrzeby tej pracy doktorskiej, czyli magnetyt oraz maghemit posiadają strukturę spinelu (Rys. 4.7). W związku z tym należą do grupy nazywanej ferrytami spinelowymi, ponieważ krystalizują w strukturze spinelu MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W takiej strukturze kationy zajmują położenia w lukach pomiędzy atomami tlenu. Luki występujące w strukturze spinelowej dzielą się na dwa rodzaje: tetraedryczne (T<sub>d</sub>) oraz oktaedryczne (O<sub>h</sub>). W zależności od zapełnienia tych luk atomem żelaza na stopniu utlenienia drugim lub trzecim lub brakiem atomu, właściwości magnetyczne i strukturalne tlenków żelaza różnią się między sobą, dzięki czemu istnieje możliwość silnego sterowania odpowiedzią magnetyczną tych materiałów w zależności od niewielkiej modyfikacji ich struktury i/lub składu chemicznego [38].

Najstarszym znanym przez człowieka materiałem wykazującym interesujące właściwości magnetyczne jest magnetyt (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lub FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ze wszystkich minerałów naturalnie występujących na Ziemi magnetyt posiada największy sygnał magnetyczny. Jest ferrimagnetykiem, którego temperatura Curie wynosi 858 K. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> posiada sieć przestrzenną odwróconego spinelu, należy do grupy przestrzennej  $Fd\overline{3}m$  i zachodzi w nim

charakterystyczne przejście fazowe do struktury jednoskośnej poniżej temperatury Verweya (Tv) równej 125 K. Stała sieci Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosi a = 8,397 Å. Magnetyt ma strukture odwróconego spinelu z 1/3 atomów żelaza (Fe<sup>3+</sup>) rozmieszczoną w ośmiu (z 64) luk tetraedrycznych, a pozostałe atomy żelaza (Fe<sup>3+</sup> oraz Fe<sup>2+</sup>) sa równomiernie rozmieszczone w szesnastu lukach oktaedrycznych występujących w komórce elementarnej (32 atomy tlenu) [39] (Rys. 4.7). Magnetyzacja nasycenia magnetytu wynosi ok. 92 Am<sup>2</sup>/kg (emu/g) [1], [40] co w przeliczeniu na objętość, przy gęstości równej



Rysunek 4.7 Struktura krystaliczna magnetytu. Atomy przedstawione na schemacie odpowiadają kolorami odpowiednio:  $Fe^{2+/3+}$  w luce oktaedrycznej,  $Fe^{3+}$  w luce tetraedrycznej oraz  $O^2$ . (Na podstawie ref. 39)

5,2 g/cm<sup>3</sup> daje moment magnetyczny równy 480 kA/m – wartość referencyjna wykorzystywana w tej pracy. Magnetyt można otrzymać za pomocą metod takich jak: metody hydrotermiczne, synteza przez bakterie, wydobycie minerałów, spiekanie, metodę strąceniową, czy napylanie żelaza w odpowiednich warunkach. Jest wykorzystywany w zapisie magnetycznym, procesie katalizy, czy w postaci proszku jako sorbent arszeniku. W formie nanocząstek znajduje zastosowania w medycynie (np. hipertermia, MRI, czy transport leków) [41], a w postaci ferrofluidu w motoryzacji (tłumienie drgań karoserii, czy foteli), w sprzęcie audio przy tłumieniu drgań głośnika [42]–[44] oraz w układach chłodzących, czy przemyśle zbrojeniowym. Może służyć również jako medium artystyczne.

Maghemit ( $\gamma$ -Fe2O3) ma strukturę podobną do magnetytu, ale większość atomów żelaza posiada wartościowość równą trzy. Należy do grupy przestrzennej  $Fd\overline{3}m$ . Stała sieci

maghemitu jest równa a = 8,34 Å. Każda komórka elementarna składa się z 32 jonów tlenu, 21 1/3 jonów Fe<sup>3+</sup> oraz 2 1/3 wakansji. Osiem kationów okupuje luki tetraedryczne, a pozostałe są losowo rozmieszczone wewnątrz luk oktaedrycznych (Rys. 4.7). Temperatura Curie maghemitu jest nieznacznie niższa od magnetytu i wynosi ok. 850 K. Magnetyzacja właściwa wynosi ok. 82 Am<sup>2</sup>/kg co w przeliczeniu na objętość przy gęstości 4,9 g/cm<sup>3</sup> daje moment magnetyczny 428 kA/m. Maghemit w wysokich temperaturach między 523 K, a 1023 K ulega transformacji do romboedrycznego hematytu [45], [46]. Maghemit otrzymywany jest w procesie utlenienia magnetytu, w metodach hydrotermalnych oraz wydobyciu z zasobów naturalnych. Jest wykorzystywany jako magnetyczny pigment w zapisie elektronicznym. Nanocząstki maghemitowe znajdują zastosowanie w biomedycynie z uwagi na ich biokompatybilność i niższą od magnetytu toksyczność [47], [48].

Hematyt ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jest najstarszym znanym tlenkiem żelaza i jest powszechnie spotykany w glebie i skałach. Charakteryzuje go krwistoczerwony kolor w postaci proszku i czarny lub szary w postaci kryształu. Posiada romboedryczną strukturę krystaliczną korundu ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Stałe sieci hematytu wynoszą a = 5,04 Å oraz c = 13,77 Å. Hematyt jest

antyferromagnetykiem kolinearnym poniżej przejścia Morina ( $T_M \sim 250 \text{ K}$ ) i antyferromagnetykiem niekolinearnym o niewielkim wkładzie ferromagnetycznym powyżej  $T_M$ . Powyżej temperatury Néela wynoszącej 948 K staje się paramagnetykiem. Jego właściwości magnetyczne silnie zależą od wielkości ziarna, szczególnie przy rozmiarach nanometrowych [49]. Hematyt otrzymujemy za pomocą metod hydrotermalnych, metodą strąceniową, za pomocą utlenienie innych związków żelazowych oraz wydobywając go z naturalnych zasobów. Hematyt wykorzystywany jest przy produkcji biżuterii, polerowaniu, do produkcji pigmentów, czy w czujnikach oraz posiada potencjał na



Rysunek 4.8 Struktura krystaliczna hematytu. Atomy przedstawione na schemacie odpowiadają kolorami odpowiednio:  $Fe^{3+}$  oraz  $O^{2-}$ . (Na podstawie ref. 40)

wykorzystanie w antyferromagnetycznej spintronice przyszłości [50], [51].

# 5. CEL PRACY

Magnetyczne struktury wykazują wysoki potencjał do wielu obecnych oraz przyszłych zastosowań, szczególnie w obszarach spintroniki [52]–[57] oraz biomedycyny [58]. Dogłębne ich zrozumienie oraz kontrola ich właściwości jest wymagana, aby móc otrzymać wysokowydajne urządzenia. Modyfikacja właściwości materiału obserwowana w skomplikowanych nanostrukturach jest określona głównie przez rozmiar, wymiarowość, symetrię oraz efekty interfejsu. Jedną z najważniejszych właściwości magnetycznych nanomateriałów jest anizotropia magnetyczna, która może być kontrolowana poprzez kształt oraz rozmiar nanostruktur i składników nanokompozytów [59]–[63]. W ten sposób można wywrzeć wpływ na proces magnetycznego odwrócenia oraz/i zjawiska transportu elektronowego i spinowego.

Anizotropia magnetyczna jest istotna dla magnetyzacji materiału umieszczonego w zewnętrznym polu. Łatwa oś magnetyczna jest zdeterminowana przez MCA oraz anizotropię kształtu. W przypadku cienkich warstw oraz nanostruktur, im mniejszy jest ich rozmiar oraz wymiarowość tym większy wpływ anizotropii powierzchni. Ferr(i/o)magnetyczne tlenki, szczególnie te, które posiadają strukturę elektronową pół-metali [64], jak CrO<sub>2</sub> (I typu) lub Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (II typu) są potencjalnymi kandydatami dla następnej generacji materiałów wykorzystywanych w elektronice spinowej. Jednakże niska MCA jest główną przeszkodą powstrzymującą zaimplementowanie ich w urządzeniach. Wydajne metody wzmocnienia anizotropii magnetycznej lub jej modyfikacji oraz metody pomiaru tych zmian są intensywnie poszukiwane [65], [66].

Pierwszym celem realizowanej pracy doktorskiej było wytworzenie nanostruktur oraz nanokompozytów tlenków żelaza o podobnym składzie chemicznym w formie cienkich warstw o zbliżonej grubości, lecz istotnie różnej anizotropii magnetycznej. Modyfikacja anizotropii magnetycznej nanokompozytów została wywołana przez ich teksturę zależną od warunków napylania warstw, natomiast w przypadku nanostruktur za pomocą geometrii oraz rozmiarów liniowych obiektów uzyskanych w procesie litografii warstw epitaksjalnych.

Drugim celem było określenie możliwości analizy wpływu nanostrukturyzacji na anizotropię magnetyczną oraz inne własności magnetyczne, takie jak pole koercji, remanencja, czy namagnesowania nasycenia, wytworzonych nanostruktur za pomocą synchrotronowych metod spektroskopowych, ze szczególnym uwzględnieniem techniki magnetometrii RIXS-MCD [67]–[70].

Ostatnim celem była obserwacja wpływu litografii metodami EBL oraz FIB na właściwości strukturalne i magnetyczne tlenków żelaza. Na potrzeby tej pracy wybrano technikę nanostrukturyzacji top-down z wykorzystaniem litografii elektronowej, czyli otrzymanie nanostruktur poprzez "wycięcie" ich z cienkich warstw materiału. Badania zmian wprowadzonych przez trawienie jonami argonu lub galu bazowały na analizie zmian w strukturze widm HERFD-XANES i HERFD-XMCD, na podstawie których możliwe było określenie zmian w stechiometrii i lokalnej strukturze atomowej oraz uporządkowaniu magnetycznym w objętości nanostrukturyzowanego magnetytu.

# 6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 6.1. Techniki wytwarzania próbek

### 6.1.1. Reaktywne rozpylanie magnetronowe

Jedną z metod wytworzenia magnetycznych nanokompozytów z tlenków żelaza jest reaktywne rozpylanie magnetronowe, które należy do technik fizycznego osadzania z fazy gazowej (*ang. physical vapour deposition*, PVD).

W magnetronowym źródle rozpylania [71], [72] silne pole elektryczne wynikające z potencjału opadania katody przyspiesza elektrony wtórne w kierunku normalnym do powierzchni tarczy z rozpylanym materiałem (rysunek 6.1). Konfiguracja pola magnetycznego jest zwykle zaprojektowana tak, aby linie pola były równoległe do powierzchni tarczy, co skutkuje siłą Lorentza  $E \times B$ , która działa na elektrony wtórne. Elektrony są w ten sposób ograniczone do poruszania się po cykloidalnych orbitach dryfu równoległych do powierzchni tarczy, co powoduje dodatkową jonizację kolizyjną atomów gazu szlachetnego (najczęściej argonu) wypełniającego komorę reakcyjną skutkując powstaniem plazmy o wysokim prądzie [73]. Plazma erodując materiał tarczy, uwalnia jej atomy, które przyspieszane są w kierunku podłoża, na którym są osadzane. Reaktywne napylanie magnetronowe pozwala na napylanie czystego metalu (zazwyczaj Ti, Ta, Al, czy Fe) lub ich związków powstających z połączenia w reakcji napylonego metalu z odpowiednim gazem złożonym, zwykle azotem lub tlenem. Metoda ta zapewnia również większą kontrolę nad stechiometrią osadzanej warstwy poprzez regulację zawartości jonów gazu reakcyjnego. Główną wadą rozpylania reaktywnego jest to, że powierzchnia warstwy, która jest zwykle utrzymywana w podwyższonej temperaturze, również może reagować z gazem reakcyjnym, tworząc izolacyjną warstwę powierzchniową. Dodatkową trudnością tej metody w przypadku napylania z tarczy magnetycznej jest fakt, iż wymagany jest zasilacz wysokiej mocy wraz z silnym magnesem przy magnetronie, którego moment magnetyczny jest silniejszy od pola odmagnesowania tarczy. Z tego powodu próbki cienkich warstw tlenków żelaza nie były pozyskiwane z tarczy magnetytowej z uwagi na zbyt wolną szybkość osadzania, lecz z tarczy maghemitowej. Za pomocą reaktywnego rozpylania magnetronowego można uzyskać warstwy różniące się składem chemicznym i strukturą atomową od rozpylanego z tarczy materiału [74]-[78]. Jest to możliwe nie tylko poprzez składu gazu reakcyjnego w komorze - skład atomowy mieszaniny argonu, tlenu oraz azotu - ale również poprzez kontrolę innych parametrów procesu, m.in. napięcie katody, charakter pola elektrycznego (stałe, zmienne, impulsowe), odległość katody od podłoża oraz szybkość obrotów stolika, na którym umieszczone jest podłoże. Metoda ta umożliwia również równoczesne osadzanie wielu materiałów, dzięki czemu można wytwarzać kompozyty wielu materiałów lub wpływać na główny składnik próbki za pomocą równocześnie napylanych domieszek. Za pomocą tej metody otrzymano nanokompozyty z tlenków żelaza opisane w rozdziale 7.1.





### 6.1.2. Osadzanie z wykorzystaniem lasera impulsowego

Osadzanie z wykorzystaniem lasera impulsowego jest również techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej, podczas której cząstki materiału z tarczy wybijane są za pomocą wysokoenergetycznego lasera w komorze wysokiej lub ultrawysokiej próżni. Następnie plazma materiału wytworzonego w ten sposób jest nanoszona na podłoże zamocowane do obrotowego stolika (Rysunek 6.2). Proces PLD składa się z pięciu etapów [79]–[81]:

- Absorpcja energii światła laserowego na powierzchni próbki,
- Ablacja materiału i wytworzenie plazmy
- Transport oparów materiału poprzez plazmę z tarczy do podłoża
- Osadzanie materiału na powierzchni podłoża
- Nukleacja i wzrost warstw

Zaletą metody PLD jest możliwość otrzymywania warstw monokrystalicznych, które odtwarzają orientację i uporządkowanie atomowe podłoża, czyli rosną epitaksjalnie. Przy depozycji każdego nowego materiału tarczy wymagana jest optymalizacja parametrów osadzania warstw. W przypadku tlenków proces ten wymaga ustalenia następujących parametrów: składu i ciśnienia gazów, w tym odpowiedniego ciśnienia parcjalnego tlenu w komorze próżniowej, a także temperatury podłoża, energii impulsu laserowego, częstotliwości impulsów, a w niektórych przypadkach również energii fotonów. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na otrzymane rezultaty jest orientacja i struktura podłoża, w tym stała sieci krystalicznej [82]–[85]. Im lepiej dopasowana jest wielokrotność stałej sieci krystalicznej podłoża do stałej sieci krystalicznej materiału osadzanego tym większa szansa na otrzymanie epitaksjalnej cienkiej warstwy bez dodatkowego naprężenia, które może wpływać na właściwości warstwy. Warto jednak zaznaczyć, że indukowanie naprężenia jest często efektem pożądanym i jest wykorzystywany przy tworzeniu wielowarstwowych układów materiałów multiferroicznych i nadprzewodzących.



Rysunek 6.2 Schemat układu do nanoszenia warstw metodą PLD. Plazma pochodząca z ablacji atomów tarczy jest osadzana na podłożu umieszczonym na obrotowym uchwycie (na podstawie [81]). Kolory podpisów odpowiadają kolorom części układu.
#### 6.1.3. Fotolitografia

Jedną z podstawowych metod wytworzenia struktur z litej warstwy materiału jest fotolitografia lub litografia optyczna. Jej uproszczony schemat przedstawiono na rysunku 6.3 [86]. Jest to jedna z najtańszych i najszybszych technologii litografii jednakże posiada ograniczenia dyfrakcyjne zezwalając na struktury o rozmiarach mikronowych. Proces fotolitografii składa się z następujących kroków:

A – przygotowanie podłoża z materiałem,

B – naniesienie cienkiej warstwy rezystu,

C – wybiórcze naświetlenie za pomocą diod UV, przy użyciu fizycznej maski wydrukowanej na szkle lub folii,

D – wywołanie rezystu, w wyniku którego otrzymujemy struktury dopełniające kształtem wykorzystaną maskę w przypadku użycia rezystu negatywowego (po prawej) lub otrzymujemy strukturę identyczną do maski w przypadku użycia rezystu pozytywowego (po lewej).



Rysunek 6.3 Schemat procesu fotolitografii, na podstawie [86]

Proces naświetlania w fotolitografii może być również przeprowadzony bez maski – z wykorzystaniem cyfrowego procesora światła (ang. *Digital Light Processor - DLP*). Urządzenie tego typu (np. dostępny w ACMiN MicroWriter ML3 firmy Durham Magnetooptics wyposażony w źródło światła o długości 385 nm) pozwala otrzymać struktury o rozdzielczości podobnej do litografii optycznej, jednak jest bardziej uniwersalna w użyciu z uwagi na brak fizycznej maski. Selektywne naświetlenie rezystu wykonuje się korzystając z modułu DLP. Składa się on z matrycy zwierciadeł, które odbijają światło w stronę przygotowanego materiału z warstwą rezystu. Dzięki zaimplementowanemu oprogramowaniu urządzenie interpretuje maskę wytworzoną w programie graficznym odwracając tak zwierciadła, żeby odbiły promienie odtwarzając oczekiwane kształty na naświetlanej próbce.

Ostatnimi etapami procesu litografii jest wytrawienie nieprzykrytego materiału z wykorzystaniem działa jonowego, a następnie chemiczne lub fizyczne usunięcie pozostałego rezystu w procesie zwanym lift-offem. Na zakończenie każdego procesu konieczne jest sprawdzenie dokładności wykonanych struktur za pomocą mikroskopii optycznej lub SEM.

Niestety, metoda fotolitografii (również w zastosowaniem modułu DLP) nie pozwala na otrzymanie struktur mniejszych od 385 nanometrów, co wykluczyło ją jako potencjalnego kandydata na wykonanie nanostruktur zaplanowanych w realizacji tej pracy. Dlatego szczegółowe parametry poszczególnych kroków procesu litografii, w tym otrzymanie cienkiej warstwy rezystu i przygotowanie jej do naświetlania oraz jej trawienie po naświetleniu przedstawione są w kolejnym podrozdziale na przykładzie nanolitografii elektronowej.

## 6.1.4. Nanolitografia elektronowa

W celu nanostrukturyzacji cienkich warstw magnetytowych wykorzystano technikę litografii elektronowej (*ang. electron beam lithography* - EBL). Pozwala ona na uzyskanie struktur o rozdzielczości 10 nanometrów i rozmiarach liniowych rzędu 100 nm. Umożliwia uzyskanie dowolnych dwuwymiarowych kształtów dostosowanych do rozdzielczości i właściwości wykorzystywanych rezystów – polimerów fotoczułych. Zmiana rozmiarów materiału oraz wprowadzenie zmian strukturalnych, szczególnie w trakcie trawienia jonowego, może wpływać na anizotropię magnetyczną otrzymanych nanostruktur poprzez anizotropię kształtu oraz anizotropię magnetokrystaliczną.

Podłoża z materiałem przed procesem litografii oczyszczono w acetonie, a następnie w alkoholu etylowym w myjce ultradźwiękowej w celu uzyskania jak najczystszej powierzchni. Pyły i inne nieczystości, utrudniają propagację rezystu powodując jego nierówne i niejednorodne rozprowadzenie w procesie rozprowadzenia wirowego (ang. spin coating). W tym procesie (Rys. 6.4A) pierwszym krokiem jest naniesienie za pomocą czystej, sterylnej pipety rezystu na podłoże umieszczone na stoliku spincoatera (Spin 150 firmy Polos). Dzięki odpowiedniej optymalizacji prędkości wirowania (siły odśrodkowej) względem lepkości polimeru rozprowadza się cienką, równomierną warstwę rezystu fotoczułego (Rys. 6.4B). Następnie rezyst jest wygrzewany na płycie grzewczej w celu usunięcia z niego resztek rozpuszczalnika dzięki czemu zmniejsza się lepkość warstwy, zwiększa adhezja do podłoża oraz zestala jego powierzchnia zapobiegając uwalnianiu się rozpuszczalnika w próżni. Wygrzewanie przed, jak i po procesie litografii zwiększa wytrzymałość rezystu na trawienie. Wpływa to również na kolejne etapy nanolitografii, w szczególności na dawkę wiązki padających elektronów wymaganą do naświetlenie polimeru. Czas nagrzewania oraz temperaturę należy dostosować do grubości podłoża, typu rezystu oraz jego daty ważności, czy nawet do wilgotności panującej w pomieszczeniu. Rezyst można wygrzewać również w suszarkach lub piecach, jednakże wydłuża to czas procesu z uwagi na gorszy transport ciepła.

38

W procesie naświetlania wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy Raith eLine+ (20 keV, apertura 30  $\mu$ m). Precyzyjne poruszanie się stolika z próbką z dokładnością do 1 nm zapewnia interferometr laserowy. W przeciwieństwie do litografii optycznej

w procesie litografii elektronowej światłoczuły rezyst jest naświetlany za pomocą wiązki elektronów (Rys. 6.4C), a proces selektywnego naświetlania wybranych obszarów dokonywany jest przy użyciu tzw. beam blankera (wygaszacz wiązki) zainstalowanego w mikroskopie firmy Zeiss sterowanego za pomocą programu do litografii (eLine+). Beam blanker (Rys. 6.5), jak sama jego nazwa wskazuje wygasza wiązkę elektronów, kierując ją poza obszar naświetlany (próbkę) zgodnie z projektem maski, która przekształcana przez jest oprogramowanie urządzenia. Najpierw cała maska jest dzielona na kwadraty o wielkości obszaru zapisu (ang. Write Field - WF). Równocześnie obliczane są informacje jaka część tych



Rysunek 6.4 Schemat procesu litografii elektronowej, na podstawie [86]

obszarów zostanie naświetlona w czasie skanowania wiązką elektronów. W przypadku naświetlenia większych struktur, stolik z podłożem porusza się pomiędzy kolejnymi kwadratami WF. Dobranie WF (oraz apertury) wpływa na rozdzielczość otrzymanej nanostruktury, ale również na długość naświetlania. Im mniejszy WF tym dokładniejsze nanostruktury, ale tym bardziej istotna jest stabilność działa oraz dokładność przeprowadzonych kroków wewnątrz programu, gdyż naświetlając kwadrat po kwadracie musimy się upewnić, żeby były ze sobą dokładnie połączone (tzw. stitching).



Rysunek 6.5 Zasada działania wygaszacza wiązki (beam-blankera). Po przyłożeniu napięcia wiązka elektronów jest zakrzywiana i nie trafia do próbki. Na podstawie materiałów szkoleniowych Raith [86].

Każdy błąd wykonany w trakcie procesu litografii może spowodować, iż wykonywana ścieżka będzie przerwana, gdy struktury obrócą się nieznacznie względem siebie. System Eline+ umożliwia wykonanie wieloetapowych procesów litografii za pomocą dostosowywania reprezentacji maski, próbki, podłoża i stolika, dzięki czemu z dokładnością do WF można na wykonane wcześniej struktury nanieść kolejne w precyzyjnie wybrane miejsca. W przypadku każdej litografii jednym z najistotniejszym parametrów jest dostosowanie elektronów (deponowanej energii) przypadającej na naświetlany obszar. Dla rezystu negatywowego struktura prześwietlona (zbyt duża dawka) będzie za szeroka, podczas gdy struktura niedoświetlona będzie zbyt mała oraz ma większe szanse na utratę adhezji z podłożem w trakcie wywoływania. W przypadku litografii pozytywowej zależność ta jest odwrócona.

#### 6.1.5. Trawienie przy pomocy plazmy argonowej

Kolejnym krokiem w procesach litografii jest trawienie warstwy. W tym procesie nadmiar materiału niezasłonięty przez fotoczuły rezyst jest usuwany z powierzchni próbki. W przypadku próbek przygotowanych na potrzeby niniejszej pracy wykorzystano trawienie w plazmie gazowej. Proces ten przeprowadzono w systemie Microsystems IonSys 500 za pomocą działa jonowego Tamiris 120f. Dzięki zintegrowanemu spektrometrowi masowemu (SIMS Hiden) system ten umożliwia precyzyjne trawienie z dokładnością do nanometrów. Dzięki temu proces można przerwać zanim zacznie się nadtrawiać podłoże. Częstym problemem obserwowanym podczas trawienia materiału wstępnego jest możliwość inkorporacji gazu procesowego w strukturę krystaliczną materiału, wybijanie atomów z sieci krystalicznej, czy też ich przestawianie między lukami, co może wpłynąć na właściwości materiału, szczególnie w przypadku tlenków [32]. Możliwe jest również występowanie zjawiska powtórnego osadzania (redepozycji) wytrawianego materiału, które może być minimalizowane poprzez obrót podłoża wokół osi normalnej do powierzchni oraz nachylenie tej osi względem kierunku padania trawiących jonów. Nachylenie może jednak wprowadzić efekt cieniowania, co może doprowadzić do błędnego odtworzenia rozmiaru zaprojektowanych obiektów, szczególnie przy małych rozmiarach struktur i grubej warstwie rezystu.

Ostatnim elementem procesów fotolitografii i nanolitografii elektronowej jest tzw. lift-off, w którym za pomocą specjalnego rozpuszczalnika (removera) usuwany jest rezyst pozostający na materiale po procesie trawienia. Proces ten przeważnie trwa, aż do usunięcia rezystu z powierzchni wytworzonych nanostruktur, często jednak wymaga dodatkowego użycia myjki ultradźwiękowej, podgrzania lub nawet plazmy tlenowej, szczególnie w przypadku długotrwałego trawienia, które prowadzi do metamorfizacji struktury polimerów.

## 6.1.6. Litografia za pomocą skupionej wiązki jonów

Kolejną techniką nanostrukturyzacji wykorzystaną w przedstawianych badaniach jest litografia za pomocą skupionej wiązki jonów (FIB) [30]. Umożliwia ona nie tylko wycinanie kształtów, ale również napylanie struktur za pomocą ablacji. Ponadto jest techniką, którą wykorzystuje się w wycinaniu lameli dostosowanych do badania ich przekroju za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. W tej pracy wykorzystano wysokorozdzielczy, dwuwiązkowy skaningowy mikroskop elektronowy Versa 3D wyposażony w działo elektronowe z emisją polową (ang. Field Emission Gun-FEG) oraz działo jonowe (FIB) oparte na jonach galu. Za pomocą zogniskowanej wiązki jonów wykonano nanostrukturyzację materiału w celu porównania właściwości struktur wytworzonych za pomocą metod EBL (trawienie argonem przez maskę polimerową) oraz FIB (selektywne trawienie jonami galu). Dodatkowo technika FIB była wykorzystywana do wycinania lameli z wybranych próbek warstw i nanostruktur w celu weryfikacji jakości warstw, oraz kształtu i rozmiarów. Istotną wadą zastosowania działa jonowego w procesie litografii jest znacznie dłuższy niż dla EBL czas wytwarzania struktur o tych samych rozmiarach oraz silniejsza amorfizacja powierzchni. Istnieje również duże prawdopodobieństwo implantacji jonów galu w sieci krystalicznej nanostrukturyzowanego materiału, co w przypadku struktur wytwarzanych z tlenków metali może istotnie wpłynąć na ich właściwości elektronowe i magnetyczne. Niewątpliwą zaletą FIB jest możliwość uzyskania lepszej rozdzielczości (Rys. 6.6) i otrzymywanie nanostruktur przy mniejszej liczbie kroków procesu, co znacząco zmniejsza liczbę parametrów procesu niezbędnych do optymalizacji, a zatem zmniejsza szansę popełnienia błędów.



Rysunek 6.6 Przykładowa struktura inspirowana wypustkami skórnymi rekina wytworzona za pomocą techniki FIB. Szerokość każdego paska to ok. 330 nm. Na prawej wstawce przedstawiono mapę zebraną za pomocą mikroskopii korelacyjnej (ang. Correlative Probe and Electron Microscopy - CPEM). Na wstawce przedstawiono przekrój przez topografię AFM struktury ukazującą charakterystyczne maksima powstałe na brzegach każdego paska w wyniku redepozycji.

# 6.2. Metody charakterystyki wytworzonych próbek

#### 6.2.1. Mikroskopia elektronowa

Jedną z metod wykorzystanych do inspekcji nanostruktur była skaningowa mikroskopia elektronowa. W tym wypadku wykorzystano ten sam system, który brał udział w litografii elektronowej: Raith eLine+. Próbki obrazowano przy napięciu przyspieszającym elektronów równym 10 kV. Wykorzystano oba detektory dostępne w urządzeniu. Dzięki wykorzystaniu specjalnego detektora wewnątrzsoczewkowego (inLens) możliwe było obrazowanie powierzchni próbek z wysoką wydajnością detekcji, co powoduje uzyskanie lepszej rozdzielczości i detektor SE2 (secondary electron) dający wysoki kontrast topograficzny

wytworzonych nanostruktur [87]. Porównanie obrazów tej samej nanostruktury badanej z wykorzystaniem obu detektorów przedstawiono na rysunku 6.7.



Rysunek 6.7 Porównanie wyglądu powierzchni nanostrukturyzowanej próbki obrazując za pomocą detektorów inLens (po lewej) oraz SE2 (po prawej). Podczas gdy inLens ukazuje lepszą rozdzielczość, detektor SE2 pozwala na lepszy kontrast topograficzny.

Przekrój oraz strukturę wytworzonych próbek badano najpierw wycinając z nich za pomocą FIBa lamele o grubości ok. 100 nanometrów przykryte uprzednio warstwą platyny. Proces ten wykonano w mikroskopie elektronowym FEI Quanta 3D 200i wyposażonym w działo FIB Ga<sup>+</sup>. Lamele następnie zobrazowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (200 kV FEI Tecnai TF 20 X-TWIN). Na rysunku 6.8 przedstawiono przykładowy proces wycięcia lameli [88]. Często w celu zminimalizowania zniszczeń przed procesem wycinania lameli napyla się na wybrany obszar platynę za pomocą FIB lub węgiel za pomocą napylarki węglowej.



Rysunek 6.8 Obrazowanie SEM głównych kroków przygotowania lameli do obrazowania: Kształtowanie lameli: (a) wycięcie za pomocą FIB obszaru dookoła lameli; (b) wycięcie jednego z boków oraz podstawy lameli; wyciągnięcie i przeniesienie: (c) przyczepienie nanomanipulatora oraz wycięcie drugiego boku lameli; (d–f) przeniesienie lameli; (g) przyczepienie lameli do uchwytu TEM; (h) odłączenie nanomanipulatora; pocienianie: (i) pocienianie lameli; (j) obrazowanie lameli. (na podstawie [88])

#### 6.2.2. Magnetometria

Magnetometria jest techniką wykorzystywaną do badania właściwości magnetycznych materii. W zależności od metody detekcji strumienia pola magnetycznego wytwarzanego przez próbkę badanego materiału wyróżniamy następujące typy: magnetometr wibracyjny, torsyjny, atomowy, AC oraz SQUID. Badanie właściwości magnetycznych jest również możliwe z wykorzystaniem technik spektroskopii optycznej, takich jak magneto-optyczny efekt Kerra (*ang. Magneto-optic Kerr Effect* – MOKE), a także spektroskopii rentgenowskiej, takich jak magnetometria XMCD i RIXS-MCD z wykorzystaniem kołowo spolaryzowanego promieniowania X wytwarzanego przez źródła synchrotronowe.

Magnetometr typu VSM jest obecnie jednym z najpowszechniej wykorzystywanych. Działa on w oparciu o prawo Faradaya, które mówi, że siła elektromotoryczna indukcji jest proporcjonalna do strumienia pola magnetycznego zgodnie z zależności opisaną wzorem 6.1 [2]:

$$\xi_{sem} = -\frac{d\Phi_B}{dt},\tag{6.1}$$

gdzie  $\xi_{sem}$  to siła elektromotoryczna, a  $\Phi_B$  to strumień pola magnetycznego. Magnetyczna próbka umieszczona w stałym, jednorodnym polu wytwarzanym przez nabiegunniki elektromagnesu orientuje momenty magnetyczne pojedynczych domen magnetycznych zgodnie z kierunkiem pola magnetycznego. Poruszając się harmonicznie pomiędzy cewkami detekcyjnymi, indukuje siłę elektromotoryczną, proporcjonalną do namagnesowania próbki. Pomiar kalibruje się za pomocą niklowej kulki o znanym namagnesowaniu w określonym polu magnetycznym. Próbki w formie cienkiej warstwy można skalibrować również grubą warstwą napylonego żelaza (100 nm) na podłoże krzemowe w celu zapewnienia podobnych warunków geometrycznych detekcji strumienia pola magnetycznego.

Pomiary magnetyczne zostały przeprowadzone przy użyciu magnetometru wibracyjnego firmy LakeShore, typ 7407. Cewki detekcyjne ułożone są w symetrii kwadrupola umożliwiając prowadzenie detekcji kwadraturowej pozwalającej na redukcję szumów i błędów pomiarowych do poziomu rzędu 10<sup>-7</sup> emu. Schemat działania urządzenia przedstawiono na rysunku 6.9 [89].



Rysunek 6.9 Schemat działania magnetometru wibracyjnego. Próbka oscyluje wewnątrz jednorodnego pola magnetycznego wytworzonego między nabiegunnikami elektromagnesu. Detekcja odbywa się za pomocą czterech cewek pomiarowych w ustawieniu kwadraturowym. Wytworzona siła elektromotoryczna zgodnie z prawem Faradaya wytwarza w cewkach siłę elektrodynamiczną wprost proporcjonalną do namagnesowania [89]

Magnetometr VSM umożliwia pomiar zależności podatności magnetycznej stałoprądowej,  $\chi_{DC}$ , oraz namagnesowania, M, w funkcji temperatury,  $\chi(T)$ , i M(T), przyłożonego pola magnetycznego: M(H), albo w funkcji kąta pomiędzy powierzchnią próbki, a kierunkiem pola magnetycznego. Z krzywych M(H) uzyskuje się informację o podstawowych właściwościach magnetycznych, czyli o polu koercji, remanencji, magnetyzacji nasycenia  $H_c$ ,  $M_r$ ,  $M_s$ . Otrzymane dane przedstawione na wykresach będą posiadały różne kształty w zależności od charakteru magnetycznego próbki zgodnie z tabelą 4.1.

Magnetometria wibracyjna jest techniką służącą do badania objętościowych właściwości magnetycznych materiałów. W trakcie pomiarów cienkich warstw mierzony jest nie tylko materiał osadzony na podłożu, ale również wszelkie interfejsy między cienką warstwą, a podłożem oraz samo podłoże i uchwyt na próbkę. Powoduje to, iż w przypadku cienkich warstw sygnał pochodzący od podłoża i uchwytu, których objętość jest kilka rzędów wielkości większa od warstwy, może zdominować wypadkowy sygnał. Wiąże się to z wymogiem usunięcia sygnału tła, które w przypadku podłoża jest zazwyczaj diamagnetyczne, a w przypadku uchwytu jest słabo paramagnetyczne. W obu przypadkach zależność ta jest liniowa i nie wykazuje histerezy magnetycznej, i w znaczny sposób wpływa na otrzymane wyniki.

W związku z tym można ją usunąć na następujące sposoby:

- Pomiar pustego podłoża, na którym zostaje naniesiona w późniejszym etapie warstwa wraz z uchwytem. Niestety ta metoda nie bierze pod uwagę interfejsów między warstwą, a podłożem, które wprowadzają dodatkowe przyczynki do sygnału, szczególnie w przypadku, gdy sygnał materiału badane warstwy jest bardzo mały
- Usunięcie tła liniowego w wysokim polu (LHF Linear High Field) przy założeniu diamagnetycznych i paramagnetycznych przyczynków od sygnału magnetycznego podłoża oraz uchwytu. Wówczas wyznacza się dwie linie po obu stronach pętli histerezy, które są dopasowane do nich tak, żeby po odjęciu osiągnąć nasycenie sygnału magnetycznego tj. stałą wartość namagnesowania dla najwyższych pól. W tym wypadku jednakże istnieje możliwość, że próbka nie osiągnęła nasycenia i nachylenie liniowego sygnału tła będzie za duże powodując błędny wynik. Ta procedura również nie uwzględnia, iż materiał naniesiony na podłoże może być wielofazowy, z elementami, które wykazują liniową zależność M(H).
- Zastosowanie prawa dążenia do nasycenia (*ang. approach-to-saturation* AS) [90],
   [91], które zakłada, iż część ferromagnetycznego składnika w wysokich polach nie osiągnęła namagnesowania nasycenia, ale obie gałęzie pętli histerezy znajdują się w odwracalnym reżimie, tj. są już połączone. Ta metoda dopasowuje dane w wyższych polach za pomocą modelu:

$$M(B) = \chi_{HF}B + M_s + \alpha B^{\beta}$$

$$6.2$$

gdzie  $\chi_{HF}$  jest podatnością magnetyczną w wysokich polach, Ms jest momentem nasycenia, a  $\alpha$  i  $\beta$  są to współczynniki asymptotyczności nasycenia [92], [93]. W tej pracy metodę tą zastosowano korzystając z programu Hystlab, który służy do analizy i korekty błędów pomiarowych profilów namagnesowania materiałów [90], [91].

 Pomiar selektywnej pętli magnetycznej za pomocą technik spektroskopowych, np. XMCD lub RIXS-MCD, a następnie porównanie otrzymanego profilu magnetycznego z tym zmierzonym za pomocą VSM. W tym przypadku mierzony jest wyłącznie profil magnesowania wybranego pierwiastka, a zatem zmierzony sygnał powinien jednoznacznie odwzorowywać charakter magnesowania tej objętości warstwy, w której znajdują się momenty magnetyczne wybranego pierwiastka. W przypadku tej pracy oznacza to badanie profili namagnesowania żelaza w warstwach tlenków bez przyczynków od innych pierwiastków, w tym Si, Mg i O, czyli pierwiastków składowych podłoży. W przypadku zastosowania twardego promieniowania X (metoda RIXS-MCD) głębokość uzyskiwanej informacji jest rzędu kilku mikronów, co pozwala na pomiar warstw "zakopanych" (buried layers) [67] i cienkich warstw niezależnie od ich grubości.

Ostatnią z wymienionych metod zastosowano do pomiaru właściwości magnetycznych nanokompozytów otrzymanych z wykorzystaniem rozpylania magnetronowego. W przypadku nanostruktur, z uwagi na małą ilość materiału magnetycznego oraz ich projekt, który przewidywał wiele różnych kształtów na jednej próbce, magnetometria wibracyjna nie jest możliwa do zastosowania z powodu zbyt słabej czułości i niemożliwości odróżnienia sygnałów od poszczególnych nanostruktur. Stąd potrzeba wykorzystania technik spektroskopowych, które posiadają większą rozdzielczość w przypadku tych pomiarów. Dodatkowo za pomocą metod spektroskopii rentgenowskiej można określić skład chemiczny próbek i ich stechiometrię, określając w ten sposób z jakiego tlenku żelaza składają się otrzymane próbki.

## 6.2.3. Techniki synchrotronowe

W przypadku nanostruktur laboratoryjne techniki pomiarowe służące do pomiarów właściwości magnetycznych – VSM, SQUID, PPMS, strukturalnych - XRD, czy składu chemicznego - XPS mogą być niewystarczające lub zbyt czasochłonne z uwagi na niewystarczającą ilość materiału magnetycznego, jak i rozdzielczość metody.

W takich przypadkach z pomocą mogą przyjść techniki badawcze bazując na wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego, które charakteryzuje się wysoką intensywnością oraz światłością (ang. *brilliance*, intensywność znormalizowana przez kąt bryłowy emisji i szerokość pasma energetycznego), wysoką kolimacją, niską emitancją, wysokim stopniem polaryzacji oraz ciągłym widmem od podczerwieni po zakres twardego promieniowania X. Otrzymuje się je z przyspieszonych do prędkości relatywistycznych cząstek naładowanych poddając je przyśpieszeniu dośrodkowemu na zakrzywieniach torów zamkniętych akceleratorów. Najczęściej wykorzystywanymi cząstkami są elektrony zgrupowane w paczki (ang. *bunches*), których tor jest zakrzywiany przez prostopadłe pole magnetyczne generowane przez magnesy odchylające. W wyniku działającej na elektrony składowej przyspieszenia dośrodkowego cząstki tracą energię emitując promieniowanie elektromagnetyczne. Przy tym generowane są fotony o szerokim zakresie energii. Promieniowanie to może zostać dodatkowo zintensyfikowane poprzez zastosowanie bardziej

złożonych układów magnetycznych, takich jak wigglery oraz undulatory umieszczane na sekcjach prostych synchrotronu. Z uwagi na nadzwyczajną intensywność w bardzo szerokim zakresie widmowym, możliwość monochromatyzacji promieniowania oraz dużą kątową zdolność rozdzielczą, techniki synchrotronowe przedstawiają szerokie możliwości badania właściwości materii, takie jak struktura jądrowa, struktura elektronowa, struktura atomowa, reaktywność, czy specjacja chemiczna i strukturalna [94], [95]. Dodatkowo promieniowanie synchrotronowe uzyskiwane z magnesów odchylających jest spolaryzowane liniowo w płaszczyźnie synchrotronu oraz eliptycznie powyżej i poniżej tej płaszczyzny. Wykorzystanie odpowiednich polaryzacji umożliwia pomiary właściwości magnetycznych materiałów za pomocą magnetycznego dichroizmu kołowego (ang. X-ray magnetic circular dichroism - XMCD) [96]-[98] oraz magnetycznego dichroizmu liniowego (ang. X-ray magnetic linear dichroism - XMLD). Promieniowanie synchrotronowe znalazło swoje zastosowanie w wielu dziedzinach nauki m.in. biologii, fizyce, chemii, geologii, naukach materiałowych, elektronice itp. Właściwości tego promieniowania, a w szczególności szeroki zakres długości fal elektromagnetycznych i charakterystyczna, impulsowa struktura czasowa, pozwala na badanie struktury krystalicznej materiałów, dynamiki procesów chemicznych i zmian strukturalnych zarówno na powierzchni, pod nią oraz we wnętrzu materiałów. Umożliwia również otrzymanie informacji na temat struktury elektronowej oraz jej ewolucji, cząstkowych momentów magnetycznych, czy też geometrii wiązań chemicznych.

Wiazka fotonów o energii rzędu setek lub tysięcy elektronowoltów oddziałuje z materia na wiele sposobów. Do najważniejszych należą rozpraszanie elastyczne i nieelastyczne, ze szczególnym uwzględnieniem pełnej absorpcji fotonu. W procesach absorpcji foton ulega anihilacji i przekazuje całą energię elektronom rdzenia atomowego. W zależności energii możemy w ten sposób wybić elektron ponad poziom Fermiego, do stanów nieobsadzonych lub poza próbkę, co umożliwia badanie widm XAS (ang. X-ray absorption spectroscopy) lub XPS (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy). Pozostała na poziomie rdzeniowym dziura jest zapełniana przez relaksację elektronów z wyższych poziomów energetycznych (słabiej związanych jadro). Wówczas generowane fotony promieniowania przez są charakterystycznego, których widma są badane przez technikę fluorescencji promieniowania X (ang. X-Ray Fluorescence Spectrometry - XRF). Innym procesem relaksacji o wysokim prawdopodobieństwie, szczególnie dla wzbudzeń z zakresu miękkiego promieniowania X, jest emisja elektronów Augera, w której relaksujący elektron przekazuje energię innemu elektronowi z tej samej powłoki. Sumaryczny ładunek elektronów Augera i elektronów fotoemisji (ang. Total Electron Yield - TEY) jest proporcjonalny do współczynnika absorpcji fotonów. Pomiar tego ładunku może być wykonany poprzez badanie prądu przepływającego od uziemienia do próbki (ang. drain current). Taka metoda jest jednakże wrażliwa tylko na powierzchnie i przy grubszych próbkach nie umożliwia uzyskania informacji z całej próbki. Kolejną metodą, jest metoda całkowitej fluorescencji (ang. Total Fluorescence Yield - TFY), polegająca na pomiarze intensywności wszystkich fotonów fluorescencji opuszczających próbkę. Niestety, w tym przypadku zachodzi zjawisko samoabsorpcji, wynikające z faktu, iż fotony generowane na znacznej głębokości mogą ponownie wchodzić w interakcję z materiałem. W przypadku, gdy elektron z obsadzonych poziomów spada w miejsce dziury rdzeniowej dochodzi do emisji fotonów charakterystycznych lub do emisji elektronu(Augera lub fotoemisji). Procesy te można de facto łączyć ze sobą dokonując równoczesnych pomiarów polegających na próbkowaniu w funkcji energii padającej ilości fotonów lub elektronów wyemitowanych z próbki. Wówczas mamy do czynienia z procesami rezonansowymi: RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) oraz RXES (Resonant X-ray Emission Spectroscopy), w przypadku fotonów oraz RPES (Resonant Photoemission Spectroscopy), RAES (Resonant Auger Spectroscopy), czy AIS (Autoionization Spectroscopy), w przypadku elektronów. Uproszczone schematy tych technik spektroskopowych zostały pokazane na rysunku 6.10 [94], [95]. W badaniach prowadzonych w ramach tej pracy wykorzystana została technika RIXS, dlatego szerzej zostaną opisane tylko pokrewne metody spektroskopowe, czyli XAS i XERFD-XANES oraz ich magnetyczny dichroizm kołowy, czyli metody XMCD, HERFD-XMCD i RIXS-MCD.



Rysunek 6.10 Uproszczone schematy procesów fizycznych charakteryzujących rentgenowskie techniki spektroskopowe ze względu na badane mierzone przejścia elektronowe i emitowane cząstki [95].

#### 6.2.3.1. Poszerzenie czasu życia dziury rdzeniowej

W przypadku spektroskopowych metod pomiarowych ważne jest uwzględnienie istotnego czynnika, która niezależnie od czynników aparaturowych wpływa na rozdzielczość energetyczną widm. Czynnikiem tym jest poszerzenie związane z charakterystycznym czasem życia wzbudzonego układu elektronowego. Poszerzenie to wynika z zasady nieoznaczoności Heisenberga, która mówi, iż iloczyn niepewności pomiaru energii oraz niepewność pomiaru czasu jest mniejszy lub równy połowie zredukowane stałej Plancka. Oznacza to, iż czas

istnienia dziury rdzeniowej powstałej po wybiciu elektronu przez wzbudzenie za pomocą promieniowania synchrotronowego, wpływa w znaczący sposób na rozdzielczość pomiarową eksperymentu. W przypadku wzbudzeń 1*s* czas życia dziury rdzeniowej [99] jest rzędu  $10^{-15}s$ , a w przypadku wzbudzeń 2*p* czas życia dziury [100] jest rzędu  $10^{-14}s$ . Korzystając z zasady nieoznaczoności Heisenberga okazuje się, iż czas ten ma znaczący wpływ na rozdzielczość energetyczną obserwowanych zjawisk. W przypadku wzbudzenia  $1s \rightarrow 3d$  rozdzielczość energetyczną jest rzędu 1 eV, a w przypadku relaksacji  $2p \rightarrow 1s$  jest rzędu 0,1 eV. Oznacza to, iż dla cech charakterystycznych widma oddalonych od siebie o mniej niż 1 eV przy pomiarze w procesie absorpcji na krawędzi K (wzbudzenie elektronu 1s) będą się one nakładały, podczas gdy przy pomiarze na krawędzi L (wzbudzenie elektronu 2*p*) lub w dwufotonowym procesie *1s2p* RIXS cechy te mogą być rozróżnialne, gdyż podwójne przejście  $1s \rightarrow 3d + 2p \rightarrow 1s$  ma ten sam stan końcowy co przejście bezpośrednie  $2p \rightarrow 3d$ .

#### 6.2.3.2. Metoda XANES

W procesie absorpcji natężenie *I* promieniowania elektromagnetycznego przenikającego przez materiał można opisać prawem Lamberta-Beera:

$$I(E) = I_0(E)exp(-\mu(E)d)$$
6.3

gdzie  $I_0$  jest natężeniem promieniowania padającego,  $\mu$  współczynnikiem absorpcji danej substancji, który zależy od energii promieniowania, a d jest grubością mierzonej próbki. Współczynnik  $\mu$  maleje wraz z rosnącą energią fotonów (malejącą długością fali E-M). W widmie  $\mu(E)$  obserwuje sie charakterystyczne skoki współczynnika absorpcji zwiazane z rezonansową absorpcją fotonów przez elektrony z poziomów związanych. W eksperymencie, po ustawieniu odpowiedniej energii fotonów bliskiej krawędzi absorpcji badanego pierwiastka mierzy się natężenie wiązki promieniowania przed i za próbką otrzymując widmo zależności  $\mu(E)$ . Na rysunku 6.11 przedstawione jest przykładowe widmo absorpcji rentgenowskiej w zakresie **XANES** wraz z zaznaczeniem krawędzi absorpcji oraz obszaru przedkrawędziowego [94].



Rysunek 6.11 Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów w pobliżu krawędzi absorpcji K.

W widmie XANES widoczny jest skokowy wzrost współczynnika absorpcji związany z rezonansowym wzbudzeniem elektronów rdzeniowych do nieobsadzonych stanów elektronowych powyżej poziomu Fermiego. Jest on ściśle związany z energią wiązania elektronów i jest różny dla każdego pierwiastka i krawędzi. Obserwując zmiany w położeniu krawędzi absorpcji możliwe jest wyznaczenie wartościowości próbkowanego pierwiastka oraz symetrii jego lokalnego otoczenia w próbkach tlenków metali poprzez porównanie energii i kształtu krawędzi charakterystycznych zakresie absorpcji oraz rezonansów w przedkrawędziowym z widmami próbek referencyjnych. Przykład takiej zależności jest przedstawiony na rysunku 6.12, na którym prezentowane są schematycznie widma krawędzi absorpcji K w czystym żelazie i jego dwóch tlenkach. Im krawędź absorpcji jest bardziej przesunięta w stronę wyższych energii tym średni stopień utlenienia żelaza w danym materiale jest wyższy. Najniższą energię krawędzi absorpcji ma żelazo metaliczne, następnie magnetyt, a najwyższą hematyt.



Rysunek 6.12 Schemat widm XANES żelaza, magnetytu oraz hematytu. Im wyższa energetycznie pozycja krawędzi absorpcji, tym bardziej utleniony jest materiał.

#### 6.2.3.3. Metoda RIXS

W dwufotonowej spektroskopii RIXS obserwuje się proces wzbudzenia elektronu ze stanów rdzenia atomowego do nieokupowanego stanu powyżej poziomu Fermiego, poprzez odpowiedni dobór energii fotonów padających na próbkę, równocześnie rejestrując intensywność fotonów promieniowania emitowanego w procesie relaksacji promienistej tj. zapełnienia dziury rdzeniowej przez elektrony z wyższych powłok.

Gdy energie fotonów padającego i emitowanego w procesie są identyczne nie następuje przekaz energii do badanego układu. Mamy wówczas do czynienia z rezonansowym elastycznym rozproszeniem promieniowania X (*ang. Resonant X-ray Scattering* - RXS). W tym dwustopniowym procesie energia układu padających ( $E_p$ ) i wychodzących ( $E_w$ ) fotonów w każdym z kroków jest opisana zależnością:

$$0 \xrightarrow{XAS} E_p - E_w \xrightarrow{XES} 0$$

a końcowa energia transferu jest równa zeru.

W przypadku, gdy w procesie rozpraszania tracona jest energia, wówczas proces jest nazywany nieelastycznym (ang. resonant inelastic X-ray scattering - RIXS) lub rezonansową emisją (*ang. resonant X-ray emission spectroscopy* - RXES). W typowym eksperymencie RIXS otrzymujemy spektrum emisji promieniowania rentgenowskiego o dużej rozdzielczości energetycznej odpowiadającej energii ekscytacji skanowanej wzdłuż krawędzi absorpcji odpowiedniego pierwiastka i energii emisji skanowanej w obszarze energii linii fluoroscencyjnej. Schemat energetyczny RIXS-a 1s(2,3)p dla jonów metalu przejściowego przedstawiono na rysunku 6.13. Dla stanu podstawowego 3d<sup>N</sup> (np. 1s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>) proces RIXS prowadzi przez pośredni stan 1s<sup>1</sup>3d<sup>N+1</sup> (1s<sup>1</sup>2p<sup>6</sup>3d<sup>6</sup>) do finałowego stanu 2p<sup>5</sup>3d<sup>N+1</sup> (1s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>3d<sup>6</sup>), czyli stanu końcowego w absorpcji na krawędzi L.



Rysunek 6.13 Schemat energetyczny widma 1s(2,3)p RIXS w jonie metalu przejściowego. Osie pionowe opisują całkowitą energię konfiguracji elektronowej. Na grafice przedstawiono tylko wzbudzenia 1s-3d. (Na podstawie Glatzel and Bergmann[101])

Z rysunku 6.13 można wywnioskować, iż końcowe stany procesu 1s(2,3)p RIXS badane dwoma fotonami twardego promieniowania rentgenowskiego odpowiadają stanom końcowym jednofotonowego procesu XANES na krawędziach L i M obserwowanym w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Otrzymane widmo jest dwuwymiarowe (Rys. 6.14). Na osi rzędnych znajduje się zazwyczaj energia fotonów wzbudzających, a na osi odciętych energia transferu, która jest różnicą między energią fotonów wzbudzających, a fotonów emitowanych z próbki. Wewnątrz mapy RIXS wyróżniamy dwa rodzaje cech widmowych. Wzdłuż linii diagonalnych obserwowane są wzbudzenia do stanów nieobsadzonych powyżej poziomu Fermiego. Podczas gdy energia stanów pośrednich konfiguracji elektronowej zwiększa się wraz z energią ekscytacji w spektrum RIXS, energia stanu końcowego konfiguracji elektronowej (energia transferu) również rośnie. Dlatego też linie diagonalne odpowiadają stałej energii emisji. Dodatkowo obserwowane są, szczególnie w zakresie przedkrawędziowym wzbudzenia do dyskretnych, pośrednich stanów związanych. Mają one zwykle formę maksimum o charakterystycznych krzyżowych poszerzeniach energetycznych w kierunku pionowym – związane z czasem życia dziury w stanie pośrednim – oraz w kierunku poziomym – związane z czasem życia dziury w stanie podstawowym.

W obszarze dwuwymiarowego spektrum RIXS (Rys. 6.14) [69] możemy wyekstrahować dwa rodzaje cięć. Skan w kierunku pionowym oznacza skan przy stałej energii ekscytacji, więc stany pośrednie również są niezmienne. Zmieniają się natomiast stany końcowe i obserwowane są różne relaksacje z tych stanów. Taki skan pokazuje wszystkie, możliwe do otrzymania przejścia

fluorescencyjne dla jednej energii wzbudzenia (rezonansowe widmo emisji rentgenowskiej). Kolejnym cięciem jest cięcie diagonalne. W tym przypadku analizator spektrometru jest ustawiony na jedną, konkretną energię emisji, a energia ekscytacji jest skanowana wzdłuż krawędzi absorpcji (XAS). W tym wypadku zachowywana jest stała różnica między pośrednim, a końcowym stanem, więc taki skan ukazuje wszystkie możliwe rezonanse, które zachodzą dla określonej energii emisji i zmieniającej się energii wzbudzenia. Dzięki takiemu skanowi otrzymuje się widmo analogiczne do XANES, ale z bardziej wyraźnymi rezonansami. Takie widmo jest nazywane widmem HERFD-XANES (ang. High Energy Resolved Fluoroscence Detected XANES) [94]. Jest ono pozbawione tła przedkrawędziowego oraz jest selektywne względem pierwiastka oraz jego poziomu utlenienia (site- and element-selective spectroscopy). Spektroskopię RIXS można



Rysunek 6.14 Dwuwymiarowe widmo RIXS z zaznaczonymi przykładowymi cięciami: diagonalnym, mierzonym dla stałej energii emisji (ang. Constant Emission Energy – CEE) oraz cięciem pionowym dla stałej energii fotonów (ang. Constant Incident Energy – CIE) przechodzącymi przez maksima spektralne widma. (Na podstawie [69])

również połączyć z magnetycznym dichroizmem kołowym (ang. *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) otrzymując spektroskopową metodę pomiaru właściwości magnetycznych materii. Dokładniejsze omówienie widm HERFD-XANES i RIXS-MCD jest przedstawione w kolejnych podrozdziałach.

#### 6.2.3.4. HERFD-XANES

Mierząc precyzyjnie określone dzięki pomocy mapy RIXS diagonalne widmo CEE, odpowiadające energii maksymalnej emisji, otrzymujemy widmo HERFD-XANES. W takim widmie możemy tak jak w widmie XANES wyróżnić charakterystyczne obszary, których przyczynek pochodzi od różnego typu oddziaływań i przejść, a z których można wyciągnąć informacje na temat lokalnej struktury atomowej i struktury elektronowej. Zastosowanie tej metody detekcji, mimo że komplikuje układ eksperymentalny, ma niewątpliwą zaletę polegająca na swoistym "wyostrzeniu" cech widmowych z powodu zredukowanego efektu poszerzenia ze względu na czas życia dziury oraz braku tła przedkrawędziowego. Dzięki temu szczegółowe badanie struktury widmowej w możliwe jest bardziej obszarze przedkrawędziowym. Ponadto będąc dwuetapowym procesem [94], w którym w przypadku żelaza badane są fotony z zakresu twardego promieniowania rentgenowskiego możliwe jest badanie stanów charakterystycznych dla jednofotonowego procesu absorpcji z wykorzystaniem fotonów miękkiego promieniowania rentgenowskiego. W ten sposób, pomimo niższego przekroju czynnego na procesy dwufotonowe, możliwe jest próbkowanie znacznie większych objętości badanych materiałów, a same pomiary są łatwiejsze ze względu na możliwość wykonywania ich bez konieczności stosowania komór próżniowych. Dodatkowo, w procesach dwufotonowych możliwe jest obserwowanie stanów pośrednich, które mogą zawierać interesujące dodatkowe informacje o strukturze elektronowej i magnetycznej badanego materiału, które są niedostępne w metodach jednofotonowych.

Przyczynkiem do kształtu głównej krawędzi K są dipolowe wzbudzenia  $1s \rightarrow 4p$  (D), których subtelna struktura jest odbiciem symetrii krystalicznej i średniej gęstości ładunku próbkowanego pierwiastka. Za kształt obszaru przedkrawędziowego odpowiadają głównie przejścia kwadrupolowe  $1s \rightarrow 3d$  (Q), których struktura jest zdeterminowana przez strukturę multipletową stanu wzbudzonego modyfikowaną przez symetrię lokalnego pola krystalicznego i transfer ładunku między metalem i ligandem [102]. Dla wyższych energii obszaru przedkrawędziowego, w bezpośrednim sąsiedztwie początku obszaru krawędzi mogą pojawić się cechy w widmie, za które odpowiedzialne są wzbudzenia dipolowe (D') do stanów 4pabsorbującego atomu metalu, M, które poprzez lokalny stan 4p łączą go z najbliższym atomem metalu, M', poprzez hybrydyzację typu M(4p)–O(2p)–M'(3d) w tlenkach metali (Rys. 6.15). Wytwarza się wówczas tak zwany pik nielokalny (*ang. non-local peak*). Chociaż w stanie podstawowym stany powstałe w wyniku hybrydyzacji międzywęzłowej 4p - 3d za pośrednictwem tlenu mają podobną energię do lokalnych stanów 3d, różnica w ekranowaniu rdzeń-dziura separuje energetycznie lokalny wkład 1s3d i nielokalny wkład 1s3d w widmach absorpcji rentgenowskiej, przy czym efekt ten może być praktycznie badany wyłącznie przy wykorzystaniu detekcji typu HERFD-XANES. Intensywność nielokalnego wzbudzenia 1s3d dostarcza informacji na temat siły hybrydyzacji międzywęzłowej 4p - 3d, w której pośredniczy tlen, co jest ważną właściwością fizyki tlenków metali.

Do najważniejszych zalet techniki HERFD-XANES w odniesieniu do tlenków żelaza należy możliwość rozróżnienia cech widmowych pochodzących od atomów na różnym stopniu utlenienia,  $Fe^{2+}$  oraz  $Fe^{3+}$ . A ponieważ stan końcowy procesu dwufotonowego 1s2p HERFD-XANES jest identyczny do stanu końcowego wzbudzeń na krawędzi  $L_{2,3}$ , widma takie oferują ten sam zakres informacji co widma krawędzi L i zdecydowanie lepszą rozdzielczość energetyczną niż standardowe widma XAS w obszarze krawędzi K [103].



Rysunek 6.15 a) gęstość stanów (DOS) nieobsadzonych w stanie podstawowym i stanie końcowym procesu RIXS z zaznaczonym obsadzeniem orbitalu 1s. Najniżej leżące puste stany mogą być typu d lub międzywęzłowe typu p-d, które nakładają się w stanie podstawowym. W końcowym stanie XAS stany te są rozseparowane energetycznie z uwagi na różne ekranowanie dziury-elektronu 1s b) Schematyczne przedstawienie położenia poszczególnych przejść w widmie HERFD-XANES c) schematyczna reprezentacja przejść na krawędzi K; Q to przejścia kwadrupolowe, D to przejścia dipolowe, a D' to nielokalne przejścia dipolowe. d) schemat orbitali 3d oraz 4p metalu oraz orbital 2p tlenu uczestniczących w każdym z przejść (Zaadaptowano ze [102])

W przypadku tlenków żelaza główny pik w obszarze przedkrawędziowym (pre-pik) może przyjąć różny kształt w zależności od stopnia utlenienia żelaza oraz symetrii luki krystalograficznej, w której się znajduje. Zależności te przedstawiono na schemacie (Rys. 6.16) opracowanym na podstawie badań Wilke et al. i Westre et al. [104], [105] Struktura

przedkrawędziowa określa zatem jednoznacznie otoczenie (luki tetraedryczne lub luki oktaedryczne) hybrydyzację orbitali. Jak oraz wynika z cytowanych prac wysokość głównego pre-piku jest w przypadku żelaza w strukturze spinelu silnie skorelowane ze względną zawartością żelaza lukach w tetraedrycznych, a jego położenie energetyczne jest odbiciem średniego



Rysunek 6.16 Teoretyczne kształty obszaru przedkrawędziowego widm absorpcji żelaza na krawędzi K w zależności od obecności żelaza na określonym stopniu utlenienia znajdującego się w luce tetra- lub oktaedrycznej. (Na podstawie [103], [104])

stopnia utlenienia jonów żelaza w badanym materiale. Zatem struktura przedkrawędziowa pozwala analizować skład fazowy poszczególnych tlenków żelaza w badanych próbkach.

Dodatkowy pik typu non-local pojawiający się w obszarze przedkrawędziowym może świadczyć o modyfikacji struktury lokalnej materiału spowodowanej defektami, np. przeskokami jonów żelaza między dostępnymi lukami w strukturze spinelu, wakansami tlenowymi lub implantacją jonów w procesie trawienia i litografii.

Analogicznie do widm XANES również w widmach HERFD-XANES pozycja krawędzi absorpcji może być analizowana poprzez porównanie z widmami próbek referencyjnych i pozwala określić średni stopień utlenienia badanego pierwiastka (żelaza). Warto jednak zaznaczyć, ze podobnie do widm XANES badanych z wykorzystaniem detekcji typu TFY, również w widmach HERFD-XANES próbek o dużej zawartości żelaza i grubości porównywalnej lub większej od długości absorpcji fotonów (ang. attenuation length) może zajść zjawisko samoabsorpcji. Objawia się ono silnym tłumieniem cech rezonansowych w obszarze krawędzi i za krawędzią absorpcji. Efekt ten można korygować, przy czym z uwagi na pomiary cienkich warstw, w tej pracy korekta samoabsorpcji była niezbędna tylko dla widm referencyjnych uzyskanych z próbki monokrystalicznego magnetytu.

#### 6.2.3.1. *RIXS-MCD*

Dichroizm to zależność współczynnika absorpcji dla światła o różnej polaryzacji. Jest obserwowany, gdy symetria materiału zostaje złamana. W szczególności dichroizm kołowy jest możliwy dzięki złamaniu symetrii inwersyjnej, albo parzystości operacji Magnetyczny dichroizm kołowy w absorpcji promieniowania odwrócenia czasu. rentgenowskiego (XMCD) powstaje w wyniku złamania parzystości operacji odwrócenia czasu przez pole magnetyczne. Widmo XMCD uzyskuje się jako różnicę między dwoma widmami XAS z wektorem polaryzacji kołowej (lub eliptycznej) równoległym i antyrównoległym (polaryzacja prawoskrętna i lewoskrętna) do momentu magnetycznego badanego materiału. XMCD powstaje w wyniku wzbudzenia elektronu rdzeniowego do nieobsadzonych stanów związanych i pochodzi z elektrycznych przejść dipolowych lub kwadrupolowych. Z wyjątkiem krawędzi K, efekt jest silny ze względu na duże sprzężenie spin-orbita dla elektronów rdzenia atomowego. W uproszczeniu, XMCD na krawędziach L metalu 3d można opisać jako dwuetapowy proces. Stan rdzenia 2p metalu 3d jest podzielony na dwa poziomy: j = 3/2(krawędź L<sub>3</sub>) i poziom j = 1/2 (krawędź L<sub>2</sub>), gdzie spin i moment orbitalny są sprzężone, odpowiednio, równolegle i antyrównolegle (Rys. 6.17). W pierwszym etapie emisja światła o wektorze równoległym lub antyrównoległym do momentu orbitalnego 2p skutkuje wzbudzonymi elektronami o preferowanym spinie odpowiednio w górę lub w dół. W drugim etapie wzbudzony elektron lokuje się w nieobsadzonym stanie pasma walencyjnego 3d. Jeżeli dostępna gęstość nieobsadzonych stanów spin-up jest mniejsza niż stanów spin-down, to widmo XMCD ma ujemny pik na krawędzi  $L_3$  i dodatni pik na krawędzi  $L_2$  i na odwrót [96], [97].

W materiałach magnetycznych o zlokalizowanych momentach obecność oddziaływań spin-orbita i elektrostatycznych (pola krystalicznego) prowadzi do unikalnej struktury multipletowej. Ponieważ światło oddziałuje tylko z orbitalną, a nie spinową częścią funkcji falowej, XMCD można wykorzystać do rozróżnienia spinowej i orbitalnej części momentu magnetycznego i w niektórych przypadkach wyznaczyć je ilościowo za pomocą reguły sum [106], [107].



Rysunek 6.17 (a) Schemat dwuetapowego obrazu XMCD dla pojedynczego elektronu w procesie wzbudzenia rezonansowego dla materiału magnetycznego. W pierwszym etapie spolaryzowany kołowo foton wzbudza spolaryzowany spinowo elektron z rozszczepionego przez oddziaływanie spin-orbita poziomu 2p. Z poziomu  $2p_{3/2}$  (krawędź  $L_3$ ) prawoskrętne promieniowanie rentgenowskie ( $\mu^+$ ) wzbudza z większym prawdopodobieństwem elektrony ze stanów spin-up, a lewoskrętne ( $\mu^-$ ) elektrony ze stanu spin-down. Natomiast z poziom  $2p_{1/2}$  (krawędź  $L_2$ )  $\mu^+$  wzbudza z większym prawdopodobieństwem elektrony spindown, a  $\mu^-$  elektrony spin-down. W drugim kroku spolaryzowane spinowo elektrony muszą znaleźć miejsce w niezajętym paśmie 3d, które w materiale magnetycznym ma różną gęstość dostępnych stanów dla elektronów spin-down i spin-up. Z uwagi na to, iż elektrony 3d są spolaryzowane występuje różnica w widmie pomiarowym. (b) Widmo XAS metalicznego Co na krawędzi  $L_{2,3}$  dla przeciwnych polaryzacji kołowych fotonów oraz ich widmo uśrednione i różnicowe (XMCD). Na podstawie [96].

W przypadku krawedzi  $L_{2,3}$  metali przejściowych lub krawedzi  $M_{4,5}$  w ziemiach rzadkich technika XMCD jest bardzo użyteczna z uwagi na wysoka polaryzację widm. Dla uporządkowanych magnetycznie materiałów efekt XMCD może sięgać 50%. Unikalną cechą, z powodu której tak złożona technika badawcza jak XMCD, stała się powszechnie wykorzystywana jest możliwość bezpośredniego zastosowania magnetooptycznych reguł sumowania (ang. sum rules), dzięki którym możliwe jest wyodrębnienie przyczynków orbitalnych i spinowych do momentów cząstkowych badanego pierwiastka. W przypadku badań XMCD na krawędzi K jonów 3d możliwe jest również badanie tych samych pustych stanów 3d, co w przypadku krawędzi L<sub>2,3</sub>, za pomocą elektrycznych przejść kwadrupolowych, które są nałożone na przejścia dipolowe do pustych stanów 4p w niecentrosymetrycznych komórkach. Jednak analiza widm otrzymanych w ten sposób nie jest łatwa z powodu ich niewielkiego kontrastu magnetycznego. Z powodu krótkiego czasu życia dziury w poziomie 1s rozdzielczość energetyczna widm absorpcji rentgenowskiej na krawędziach K metali 3d jest bliska 1 eV, co powoduje że rezonanse dla wzbudzeń do stanów o przeciwnej polaryzacji magnetycznej wzajemnie się wygaszają [108]. Okazuje się, iż właśnie dzięki pomiarowi alternatywnej drogi relaksacji dla pomiarów 1s2p RIXS (próbkującej ewolucję emisji na linii K (2p1s), po rezonansowym, kwadrupolowym wzbudzeniu elektronu z powłoki 1s do stanu 3d)

otrzymuje się ostrzejsze widma przy rozdzielczości energetycznej charakterystycznej dla procesu emisji K, czyli ~ 0,1 eV, w których zaobserwować można silną polaryzację magnetyczną w obszarze przedkrawędziowym. W tym wypadku wykonuje się pomiary w obszarze energetycznym krawędzi K próbkując nieobsadzone stany zbudowane głównie z magnetycznych orbitali 3d przy zmiennej polaryzacji kołowej promieniowania padającego na próbkę (Rys. 6.18) [69]. Zaletą metody 1s2p RIXS-MCD jest jej selektywność względem

pierwiastka i jego stopnia utlenienia. Dzięki dużej głębokości wnikania i uzysku emisji twardego promieniowania X możliwy jest pomiar warstw skomplikowanej zakopanych oraz struktury wewnętrznej w próbkach wielowarstwowych lub w nanocząstkach typu core-shell [67], [69]. Z tego samego powodu metoda 1s2p RIXS-MCD jest kompatybilna Z wymagającymi środowiskami pomiarowymi, takimi jak wykorzystanie komórek pomiarowych wypełnionych cieczą [34], [109] lub badania w wysokich ciśnieniach. Również przy pomiarach magnetycznych pozwala na korzystanie z wygodniejszych rozwiązań ustawień zewnętrznego pola magnetycznego z uwagi na brak ograniczeń związanych z koniecznością stosowania aparatury Konieczność próżniowej. taka występuje w przypadku badania widm XMCD na





krawędziach  $L_{2,3}$ , czyli w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego X. W przypadku tego zakresu energii fotonów praktycznie niemożliwe są badania magnetyczne na cieczach lub w wysokich ciśnieniach.

Warto podkreślić, że w przypadku badań widm metali przejściowych 3d sygnał magnetyczny w technice 1s2p RIXS-MCD obserwowany w obszarze prepiku jest znacznie silniejszy w porównaniu z detekcją TFY i również jest pozbawiony tła związanego z emisją nierezonansową, co istotnie podwyższa stosunek sygnału do tła (i szumu). Jest to związane ze zmniejszeniem poszerzenia czasu życia oraz rezonansowej, dwu-fotonowej naturze procesu RIXS. Przewagą metody RIXS-MCD jest możliwość wyciągnięcia dokładniejszych i dodatkowych informacji precyzyjnie określając energię wzbudzenia i emisji dla których

otrzymujemy największy kontrast magnetyczny, co umożliwia badanie profili magnesowania selektywnie dla wybranego pierwiastka oraz, w układach o mieszanej walencyjności i/lub wielu podsieciach, selektywnych dla wybranego stopnia utlenienia i lokalnego otoczenia. Dzięki połączeniu widma RIXS (Rys. 6.14) z XMCD można otrzymać dopełniające widmo dwuwymiarowym magnetycznym kontrastem. Na rysunku 6.19 przedstawiono widmo RIXS-MCD zmierzone na krawędzi K żelaza dla próbki magnetytowej. Na rysunku 6.19 przedstawiono sumę pomiarów zależności energii transferu od energii fotonów mierzonych w obu polaryzacjach kołowych. Natomiast odejmując je od siebie otrzymujemy widmo, na którym widoczne obszary ukazują kontrast magnetyczny dla mierzonego materiału wraz z oznaczeniem dla jakich energii osiągnie swoje ekstrema. Widma normalizowane są maksymalną wartością widma 1s2p RIXS. W przypadku widma 1s2p RIXS-MCD wyróżniamy zarówno maksimum, jak i minimum kontrastu magnetycznego, na których później można dokonywać pomiarów magnetometrii RIXS-MCD. Dodatkowy charakterystyczny punkt zaznaczony czerwonym okręgiem wskazuje sygnał pochodzący od dwuwartościowego żelaza. Z uwagi na jego niską wartość można stwierdzić, iż nie przyczynia się w znacznym stopniu do sygnału magnetycznego mierzonego materiału.



Rysunek 6.19 Dwuwymiarowe widma 1s2p RIXS i 1s2p MCD magnetytu na krawędzi K żelaza ukazujące charakterystyczne obszary odpowiadające ekstremum pomiarowym, na których wykonując dalsze pomiary za pomocą cięć przechodzących przez ekstrema otrzymujemy najoptymalniejsze widma świadczące o właściwościach strukturalnych i magnetycznych badanego materiału. Czerwonym kółkiem zaznaczono cechę spektrum pochodzącą z żelaza 2<sup>+</sup> (zaadaptowane z [[69]]).

#### 6.2.3.2. Magnetometria RIXS-MCD

Selektywne profile magnesowania zbierane za pomocą pomiaru kontrastu efektu RIXS-MCD w funkcji natężenia zewnetrznego pola magnetycznego zazwyczaj były wykonywane w punkcie widma RIXS-MCD odpowiadającemu najsilniejszemu magnetycznemu kontrastowi (Rys. 6.20B oraz 6.20D zaznaczone czarnym rombem [34]). Wybierając energię padającą z monochromatora na współrzędne odciętych maksimum z mapy RIXS-MCD oraz ustawiając się na wartość energii emisji równą wartości rzędnych maksimum kontrastu RIXS-MCD. Początkowo pomiary wykonywano jako niezależne profile intensywności RIXS dla wybranej skrętności/polaryzacji (lewo- lub prawoskrętnej) promieniowania synchrotronowego, a następnie powtarzano ten sam pomiar dla polaryzacji przeciwnej i odejmowano od siebie uzyskane wyniki. W ten sposób zbadane zostały profile magnesowania nanokompozytów. W kolejnych pomiarach skrętność była zmieniana dla każdej wartości pola magnetycznego w badanym profilu. W ten sposób możliwe było zmniejszenie możliwych artefaktów pomiarowych związanych z możliwym dryfem czasowym pozycji wiązki na próbce, co było szczególnie istotne w badaniach nanostruktur. Po odjęciu obu pomiarów od siebie otrzymano profil magnetyzacji próbki RIXS-MCD(H). Powyższa metodologia pomiarowa jest równoważna z pomiarem serii widm HERFD-XMCD w zależności od natężenia przyłożonego pola magnetycznego (Rys. 6.21A), a umożliwia pomiar pojedynczej pętli histerezy w znacznie krótszym czasie (rzędu kilku minut). Pole magnetyczne było zorientowane równolegle do padającej wiązki promieniowania rentgenowskiego. Było wytworzone za pomocą elektromagnesów, w których nabiegunnikach były wydrążone dziury dla padającej wiązki promieniowania (Rys 6.22). Intensywność fotonów emitowanych była mierzona w kierunku prostopadłym. Pomiar pętli magnetycznej można było wykonywać dla dowolnej orientacji próbki, jednak z uwagi na geometrię nabiegunników i układu analizatorów emisji rentgenowskiej, pomiary wykonywano w zakresie kąta między płaszczyzną próbki, a kierunkiem wiązki padającej zmieniającym się w zakresie od 15 do 75 stopni, które przyjmujemy odpowiednio za padający pod małym kątem (ang. grazing incidence - GI) oraz wychodzące pod mały kątem (ang. grazing emission - GE) (Rys. 6.22jkl).



Rysunek 6.20 Dwuwymiarowe widma 1s2p RIXS i 1s2p RIXS-MCD nanostruktury magnetytowej wraz z widmami liniowymi uzyskanymi poprzez "cięcia" dla wybranych charakterystycznych energii emisji. Widmo RIXS (A) powstaje poprzez dodanie pomiarów przeprowadzonych przy obu polaryzacjach, natomiast widmo XMCD (B) powstaje poprzez odjęcie tych pomiarów. Czarna przerywana kropkami linia odpowiada cięciu, w którym znajduje się maksimum widma RIXS zaznaczone czarnym rombem (maksimum Kal), podczas gdy przerywana oraz kropkowana linia odpowiadają odpowiednio skanowi, w którym znajdują się mniejsza wartość kontrastu oraz maksimum kontrastu widma RIXS-MCD. Pomiary indywidualnych widm HERFD-XANES i RIXS-XMCD wykonano dla wybranej energii emisji (tzw. CEE -Constant Emission Energy) odpowiadającej wcześniej wymienionym punktom, czyli odpowiednio, 6403,9 eV, 6403,5 eV oraz 6405,0 eV. Można również generować skany CIE – Constant Incident Energy, otrzymując widma XES jednakże ich analiza nie jest przedstawiana w tej pracy. Na wykresie (C) przedstawiono wyniki pomiarów HERFD-XANES oraz HERFD-XMCD, które ujawniają silną zależność efektu XMCD od intensywności widma HERFD-XANES. Widma HERFD-XANES powstały poprzez dodanie pomiarów obszaru przedkrawędziowego zebrane dla dwóch przeciwnych skretności światła spolaryzowanego eliptycznie, a widmo HERFD-XMCD znajdujące się na insecie powstało poprzez ich odjęcie. Po normalizacji tych widm (D) do maksimum intensywności prepiku sygnał XMCD jest nadal najsilniejszy dla linii czarnej. Zauważalne jest, że po normalizacji amplituda efektu XMCD w zakresie przedkrawędziowym jest podobna w szerokim zakresie energii emisji. Natomiast wybór energii emisji może mieć istotny wpływ na położenie rezonansów zarówno w widmie HERFS-XANES, jak i XMCD. Mapa kolorystyczna widm RIXS-XMCD jest analogiczna do stosowanej w artykule[34], czyli kolor szary oznacza sygnał równy zero, a kolory czerwony i niebieski, odpowiednio, sygnał dodatni i ujemny.



Rysunek 6.21 A) Zależność sygnału 1s2p RIXS-MCD (skanów liniowych CEE) żelaza w cienkiej epitaksjalnej warstwie magnetytu w funkcji natężenia pola magnetycznego. Sposób pomiaru histerezy wykorzystany w niniejszej pracy odpowiada badaniu zmienności sygnału HERFD-XMCD w jego ekstremum (czarne punkty). B) Przykładowe pętle zmierzone dla nanostruktury magnetytu o geometrii cienkich pasków dla różnych geometrii – liczba oznacza kąt pomiędzy płaszczyzną próbki a kierunkiem pola magnetycznego, symbol V oznacza ustawienie pasków prostopadle do kierunku pola magnetycznego, a symbol H oznacza ustawienie pasków równolegle do kierunku pola magnetycznego . Przedstawione wyniki to symetryzowane, M(H)=-M(-H), średnie z serii pomiarów.

#### 6.2.3.3. *Parametry stanowisk pomiarowych*

Pomiary 1s2p HERFD-XANES i HERFD-XMCD oraz magnetometrii 1s2p RIXS-MCD zostały wykonane na krawędzi K żelaza na linii pomiarowej GALAXIES w Synchrotronie Soleil w St.Aubin [110]. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 6.22. W celu otrzymania kołowo spolaryzowanej wiązki promieniowania X wykorzystano połączenie monochromatora wiązki padającej (Rys. 6.22b) w postaci podwójnego monokryształu Si(111) oraz ćwierćfalówki rentgenowskiej (quarter wave plate Rys. 6.22d) wykonanej z diamentu (111) o grubości 0.5 mm. Widma emisji rentgenowskiej były analizowane przez zestaw dwóch analizatorów Ge(440) w postaci sferycznie wygiętych kryształów (Rys. 6.22h) o promieniu krzywizny 1 metra ustawionych w geometrii pionowego koła Rowlanda wraz z detektorem krzemowym z dyspersją energii (silicon drift detector – SDD Rys. 6.22i) i próbką. Detektor i punkt emisji znajdowały się na wspólnej linii pionowej, a analizatory poruszały się w płaszczyznach koła Rowlanda w kierunku poziomym i pionowym, bez zmiany kąta.



Rysunek 6.22 Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego na linii GALAXIES w synchrotronie Soleil. Poczynając od lewej linia pomiarowa składa się ze źródła promieniowania synchrotronowego, czyli (b) undulatora umieszczonego na odcinku prostym (a) synchrotronu. Kolejnymi istotnymi elementami są (c) monochromator energii promieniowania padającego, (d) płytka ćwierćfalowa służąca do ustawienia (e) polaryzacji kolowej promieniowania. Następnie wiązka fotonów przechodzi przez nabiegunniki (f) elektromagnesu trafiając na (g) próbkę ustawioną pod kątem (w tym przypadku równym 15 stopni). Wyemitowane promieniowanie z próbki jest filtrowane przez (h) wygięte sferycznie kryształy analizatorów, a jego intensywność jest mierzona przez (i) detektor półprzewodnikowy.

Schematyczne przedstawienie geometrii pomiarowej Grazing Emission, czyli dla kąta 75 stopni (j) oraz geometrii Grazing Incidence, czyli dla kąta 15 (k) stopni względem linii pola magnetycznego wygenerowanego przez nabiegunniki elektromagnesu. Pole indukcji magnetycznej jest równoległe do kierunku padającej wiązki promieniowania (pomarańczowa strzałka).

(1) Schematyczne przedstawienie geometrii pomiarowej nanostruktur. W przypadku nanostruktur o geometrii pasków wykonano pomiar w każdej z trzech nierównoważnych konfiguracji, natomiast dla pozostałych nanostruktur pominięto jeden z pomiarów pod kątem 15 stopni, gdyż geometrie 15H i 15V były w tych przypadkach równoważne.

Dodatkowe widma 1s2p HERFD-XANES o lepszej rozdzielczości energetycznej zostały zebrane na linii pomiarowej ID26 w Europejskim Synchrotronie (ESRF) w Grenoble. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej na krawędzi K żelaza przy użyciu podobnego układu pomiarowego do przedstawionego na rysunku 6.22. Wykorzystano przy tym monochromator wiązki padającej w postaci podwójnego kryształu Si(311), a widma emisji rentgenowskiej były analizowane przez zestaw czterech sferycznie wygiętych kryształów Ge(440) o promieniu krzywizny 1 metra. Również w tym przypadku analizatory oraz detektor (fotodioda lawinowa) były ustawione wraz z punktem emisji w geometrii pionowego koła Rowlanda, jednak w tym przypadku analizatory i próbka znajdowały się na wspólnej płaszczyźnie poziomej, a analizatory poruszały się po liniach prostych w kierunku próbki oraz zmieniały kąt [111], [112].

# 7. WYNIKI

# 7.1. Nanokompozyty otrzymane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego

Wyniki badań zaprezentowane w podrozdziale 7.1 przedstawiają wyniki częściowo opublikowane w artykule w Journal of Magnetism and Magnetic Materials uzupełnione o dodatkowe wyniki i przedstawione w sposób bardziej szczegółowy.

# 7.1.1. Wytworzenie

Procesy depozycji nanokompozytowych warstw tlenków żelaza przeprowadzono w systemie Mantis Deposition Ltd. w temperaturze pokojowej (ok. 23 °C). Do procesu wykorzystano tarczę wykonaną z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [MaTecK Item Code: TA.PM.3N.100522, czystość 99.9%]. W przypadku nanokompozytów, zmiennymi warunkami napylania była obecność azotu (0-5  $cm^3 s^{-1}$ ) w komorze preparacyjnej, obroty stolika z podłożem oraz napylanie próbki o strukturze kanapki napylając warstwy tytanu pomiędzy grubszymi warstwami tlenku żelaza. Przed napyleniem materiału, krzemowe podłoża Si(100) zostały oczyszczone w płynie do czyszczenia w myjkach ultradźwiękowych, acetonie, a następnie w etanolu. Każdy etap procesu czyszczenia trwał ok. 10 minut. W oparciu o pomiary pętli histerezy w temperaturze pokojowej, z 27 próbek przygotowanych tą metodą, do dalszych badań wybrano zestaw pięciu cienkich warstw, z których dwie wykazywały silną anizotropię, a pozostałe trzy najbardziej zróżnicowane kształty pętli histerezy. W przypadku pozostałych próbek, te z warstwami tytanowymi zostały wygrzane dodatkowo w próżni w temperaturach 300, 500 oraz 700 °C, jednakże wyniki spektroskopowych pomiarów wskazały, iż ze wzrastającą temperaturą redukują się do metalicznego żelaza [113]. W związku z tym zrezygnowano z ich dalszej analizy.

Pierwsza cienka warstwa nanokompozytowa (NC1) została napylona za pomocą plazmy argonowej z przepływem 45  $cm^3 s^{-1}$  z dodatkową obecnością 5  $cm^3 s^{-1}$  azotu w komorze preparacyjnej. Druga cienka warstwa nanokompozytowa (NC2) została otrzymana w czystej plazmie argonowej (45  $cm^3 s^{-1}$ ) oraz bez obrotów stolika z podłożami. Trzecia cienka warstwa nanokompozytowa (NC3) została otrzymana w tych samych warunkach co NC2, jednakże czas depozycji był półtora razy dłuższy. Czwarta (NC4) i piąta (NC5) cienka warstwa

nanokompozytowa zostały napylone w tych samych warunkach do odpowiednio pierwsza i druga, jednakże w trakcie depozycji włączono obroty stolika. Wszystkie próbki zostały napylone korzystając z takiej samej mocy magnetronu równej 150 W. Ciśnienie procesowe wynosiło odpowiednio 6,5·10<sup>-3</sup>; 6,4·10<sup>-3</sup>; 6,8·10<sup>-3</sup>; 6,9·10<sup>-3</sup> oraz 6,8·10<sup>-3</sup> Torr dla próbek NC1, NC2, NC3, NC4 oraz NC5 podczas gdy ciśnienie bazowe było rzędu 10<sup>-8</sup> Torr. Powierzchnia target została oczyszczona 10-minutowym wyładowaniem plazmowym w celu oczyszczenia tarczy z powierzchniowych tlenków i otrzymania odpowiedniej stechiometrii. Korzystając z profilometru Bruker DektakXT zmierzono grubości próbek, które wyniosły ok. 23 nm dla NC1, NC2, NC4 i NC5 oraz 42 nm dla NC3.

#### 7.1.2. Metodologia badawcza

W celu wyznaczenia anizotropii magnetycznej nanokompozytów, za pomocą magnetometru VSM zmierzono w temperaturze pokojowej ich pętle histerezy magnetycznej w dwóch kierunkach – prostopadle i równolegle do kierunku pola magnetycznego, pozyskując informacje o polu koercji, remanencji oraz nasycenia magnetycznej próbek. Następnie przeprowadzono szczegółową charakterystykę anizotropii wykonując pomiary pętli histerezy w funkcji kąta z krokiem 10÷15 stopni z dokładnością 2 stopni. Dane polarne zostały symetryzowane za pomocą uśredniania względem głównej osi symetrii. Za pomocą programu Hystlab [90], [91] wyznaczono namagnesowanie nasycenia poprzez dopasowanie profili M(H) metodami LHF oraz AS. Następnie wykonano obrazowanie morfologii wybranych warstw z wykorzystaniem TEM i przeprowadzono ich szczegółowe badania za pomocą technik synchrotronowych, tj. HERFD-XANES, HERFD-XMCD i magnetometrii RIXS-MCD.

## 7.1.3. Właściwości magnetyczne i morfologia

Na rysunku 7.1 przedstawiono porównanie pętli histerezy próbek NC1, NC2, NC3, NC4 oraz NC5. Zestawienie to ukazuje istotną różnicę pomiędzy odpowiedzią magnetyczną próbek NC2 i NC3 względem pozostałych próbek. Znormalizowane profile magnetyczne próbkowane za pomocą pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż powierzchni próbek są bardzo podobne dla wszystkich pięciu próbek, tak jak można by było się spodziewać dla ciągłych warstw wytworzonych z tego samego materiału o podobnej anizotropii magnetokrystalicznej, grubości oraz chropowatości. Jednakże dla nanokompozytów NC2 i NC3 w pomiarze w geometrii, gdzie linie pola magnetycznego ułożone były prostopadle do powierzchni próbki, obserwujemy znaczące otwarcie pętli histerezy, podczas, gdy pozostałe próbki wykazują minimalną zmianę kształtu profilu namagnesowania w funkcji kąta pomiaru (Rys. 7.2). Widoczne jest to również w pomiarach polarnych właściwości magnetycznych (Hc oraz Mr/Ms). Dla próbek NC1, NC4 i NC5 pola koercji są izotropowe, a różnice w remanencji są spowodowane wpływem anizotropii kształtu i geometrii pomiaru, co jest wynikiem spodziewanym dla litych warstw o rozmiarach liniowych rzędu milimetrów i grubości kilkudziesięciu nanometrów. W przypadku NC1 pole koercji ma podobną wartość w obu geometriach (6,4 mT dla orientacji równoległej oraz 5,6 mT dla prostopadłej), podczas gdy dla NC2 zauważyć można jego 10-krotny wzrost w geometrii prostopadłej (58,1 mT) i tylko nieznaczny dla geometrii równoległej (8,6 mT). W przypadku próbek NC4 oraz NC5 pole koercji jest nieznacznie większe dla obu orientacji względem NC1 i wynosi odpowiednio 10,9 mT i 12,6 mT oraz 18,7 mT i 6,5 mT, odpowiednio, dla orientacji równoległej i prostopadłej. Dalsze wzmocnienie podobne do NC2 widoczne jest w próbce NC3, gdzie wartość pola koercji w kierunku prostopadłym jest równa 93,1 mT, a w kierunku równoległym do powierzchni próbki jest równa 12 mT. Z uwagi na to, iż warstwa NC3 została wykonana w tych samych warunkach procesu co NC2 to wykazuje również zwiększoną anizotropię w kierunku prostopadłym, która jest jeszcze mocniej zaznaczona niż w NC2. Warstwa NC2, jak i NC3 wykazują nie tylko największą zmienność w zakresie pola koercji, ale również najwyższą remanencję przy pomiarze w geometrii prostopadłej, podczas gdy dla pozostałych próbek remanencja jest większa w geometrii równoległej, a histereza jest praktycznie izotropowa. Znikoma zmienność pola koercji wskazuje, iż to kształt warstwy i wynikające z niego pole odmagnesowania jest



Rysunek 7.1 Zestawienie znormalizowanych pętli histerezy zmierzonych dla wytworzonych nanokompozytów w zależności od geometrii pomiaru przedstawionej w prawym dolnym rogu. Niebieska pętla oznacza pomiar dla powierzchni NC ułożonej prostopadle do linii pola magnetycznego, a czerwony dla orientacji równoleglej. Obecność gazów w komorze oznaczono jako Ar – argon oraz N – azot. Spirala oznacza wprowadzenie stolika w obroty w trakcie nanoszenia warstwy.

głównym źródłem magnetycznej anizotropii tych próbek. Ponadto potwierdza to dopasowanie (linia ciągła na Rys. 7.2) kątowych zależności koercji (Hc) oraz znormalizowanej remanencji (M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub>) za pomocą zależności typu:

$$y = A_1 \cdot \cos^2 \alpha + B_1 \cdot \sin^2 \alpha + A_2 \cdot \cos^4 \alpha + B_2 \cdot \sin^4 \alpha + A_3 \cdot \cos^6 \alpha + B_3 \cdot \sin^6 \alpha, \qquad 7.1$$

gdzie  $\alpha$  to kąt pomiędzy powierzchnią próbki, a wektorem indukcji pola magnetycznego. Parametry dopasowania jednoznacznie sugerują pojedynczą, jednoosiową anizotropię warstwy

NC1 ( $A_2$ ,  $B_2$ ,  $A_3$ ,  $B_3$  równe 0), złożoną anizotropię warstwy NC2 (obecność wyższych rzędów) oraz znikomą anizotropię warstwy NC4 (zaniedbywalnie niskie współczynniki w z NC1 porównaniu oraz NC2). Szczególnie interesująca jest zależność NC2, która wykazuje mieszana anizotropię, W której czynnik odmagnesowania rywalizuje ze wzmocnioną anizotropią magnetokrystaliczną kierunku W prostopadłym do powierzchni próbki, świadczy zwiększone o czym pole tym kierunku. W koercji W celu odnalezienia źródła i przyczyny tak dużej różnicy W charakterze anizotropii magnetycznej pomiędzy tymi warstwami przestudiowano morfologię kompozytów NC1 oraz NC2 za pomocą TEM [114]. Na rysunku 7.3 można zaobserwować różnicę pomiędzy znaczącą ich Nanokompozyt NC1 przekrojami. przedstawia kwazi-homogeniczną cienką warstwę z niewielką ilością małych sferycznych elementów (średnica poniżej 5 nm) wbudowanych pobliżu w



Rysunek 7.2 Pomiary kątowej zależności pola koercji (Hc) oraz remanencji Mr unormowanej do namagnesowania nasycenia Ms. Czerwonym kolorem przedstawiono wyniki dla warstwy NC1, niebieskim dla NC2, a zielonym dla NC4. Kropkami przedstawiono dane pomiarowe, natomiast czarne linie prezentują wyniki dopasowania w oparciu o zależność 7.1. Wyniki zostały przedstawione w jednakowych skalach, zdeterminowanych przez maksymalne wartości obserwowane dla warstwy NC2.

interfejsów jakie tworzy podłoże z warstwą tlenku żelaza oraz na powierzchni próbki przykrytej przez platynę. Natomiast w przekroju nanokompozytu NC2 obserwujemy dobrze zdefiniowaną teksturę scharakteryzowaną poprzez wydłużone, głównie prostopadłe do powierzchni nanokompozytu wtrącenia, których wymiary poprzeczne są rzędu 10 nm.

Z uwagi na to, iż na koercję bardzo mocno wpływają interakcje pomiędzy rozmiarem, kształtem oraz strukturą materiału takie jak orientacja ziaren, czy kształt krystalitów i struktury magnetycznych domen, jest bardziej prawdopodobnym, iż prostopadłe wtrącenia oddziaływają na magnetyczną anizotropię. Ponadto, w trakcie napylania





Rysunek 7.3 Przekroje próbek NC1 (zaznaczona czerwonym konturem) oraz NC2 (zaznaczona niebieskim konturem) w postaci cienkich lamel zostały zmierzone za pomocą TEM. Górna część grafik przedstawia obrazy TEM, natomiast na dolnej części grafiki znajdują się szkice ukazujące wyraźnie odmienną morfologię wtrąceń w postaci formacji sferycznych oraz kolumnowych struktur odpowiednio dla NC1 oraz NC2. Interfejsy pomiędzy macierzą cienkiej warstwy, a podłożem i wtrąceniami są zaznaczone zielonymi odpowiednio ciągłymi i przerywanymi liniami.

magnetronowego proces segregacji chemicznej może prowadzić do powstania formacji ziaren o zmiennej w stosunku do materiału matrycy teksturze [115]. W tym wypadku różnica kontrastów zauważalna w obrazowaniu TEM (Rys. 7.3) może sugerować, że zarówno prostopadłe jak i sferyczne wtrącenia mogą być zbudowane z krystalitów o różnej orientacji, ale silne zmiany w wartości pola koercji sugerują, że nie można wykluczyć różnej stechiometrii tlenków żelaza w objętości warstwy. W ten sposób anizotropia mierzonych cienkich warstw nie jest zdominowana tylko poprzez kształt wtrąceń i związaną z tym anizotropię kształtu, ale również przez anizotropię teksturalną oraz magnetokrystaliczną [116] zakładając iż występowanie faz o innej stechiometrii (np. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) jest zależne od orientacji ziaren. W celu weryfikacji tej hipotezy niezbędne było przeprowadzenie pomiarów spektroskopowych, które mogłyby ujawnić różnice w składzie chemicznym i/lub nanostrukturze z tych warstw.

# 7.1.4. Wyniki pomiarów spektroskopowych

Na rysunku 7.4a przedstawiono widma 1s2p HERFD-XAS zmierzone na krawędzi K żelaza. Wyniki tych pomiarów ukazują widoczne przesunięcie pozycji krawędzi absorpcji miedzy NC2 (niebieskie diamenty) a NC1 (czerwone kółka) z pozycji charakterystycznej dla magnetytu, którego stosunek zawartości żelaza Fe<sup>2+</sup> oraz Fe<sup>3+</sup> jest równy 1:2, w kierunku wyższych energii, sugerując zdecydowaną przewagę jonów żelaza Fe<sup>3+</sup> charakterystycznych dla hematytu i maghemitu. Z widmem HERFD-XANES warstwy NC2 "zlewa się" widmo warstwy NC3 sugerując podobną stechiometrię tej warstwy. Położenie krawędzi absorpcji warstw NC4 oraz NC5 pokrywa się z położeniem krawędzi absorpcji referencyjnej próbki hematytu, choć w żadnej z tych próbek nie występuje podwójny pre-pik charakterystyczny dla tego tlenku żelaza (Rys. 7.6). Wyniki powyższe są potwierdzeniem, iż skład chemiczny warstw NC2 i NC3 jest odmienny od pozostałych warstw i odbiega znacząco od stechiometrii tarczy, czyli Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pomimo tego, że atomowy azot i azotek żelaza są widoczne w widmie XAS na miękkim promieniowaniu X (Pitala SI Fig S2 [117]) jego ilość jest zaniedbywalna i nie wpływa znacząco na dalszą analizę.


Rysunek 7.4 Selektywna pierwiastkowo charakterystyka chemiczna i magnetyczna nanokompozytów wykonana za pomocą wysokorozdzielczej spektroskopii twardego promieniowania X na krawędzi K żelaza. (a) widmo 1s2p HERFD-XANES dla warstw NC1 oraz NC2 porównane z widmami referencyjnymi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Widmo HERFD-XANES dla próbki NC3 zostało opuszczone dla czytelności, ponieważ jest praktycznie identyczne z widmem warstwy NC2 (patrz rysunek 7.5). Natomiast widma warstw NC4 oraz NC5 przedstawiono na rysunku 7.6. (b) przybliżenie zestawienia widm absorpcji w obszarze przedkrawędziowym z zaznaczeniem pozycji piku mierzonego w magnetycie w postaci przerywanej pionowej linii. Ukazuje on, że może nieidealnie, ale NC2 oraz NC3 mają tą samą pozycję pre-piku co magnetyt (c) Sygnał HERFD-XMCD obserwowany w obszarze przedkrawędziowym dla NC1, NC2 oraz NC3 porównany z próbką referencyjną magnetytu.

Widma HERFD-XANES nanokompozytów NC2 oraz NC3 potwierdzają, że obie cienkie warstwy są praktycznie identyczne w zakresie ich składu chemicznego (Rys. 7.5). Ponadto pojedynczy pre-pik i podobna charakterystyka widm absorpcji na krawędzi wszystkich próbek w stosunku do próbek referencyjnych wskazuje, iż nanokompozyty posiadają strukturę spinelową. W związku z tym zmiana, pozycji krawędzi musi być wytłumaczona ewolucją średniego poziomu utlenienia jonów żelaza. Próbki NC2 oraz NC3 są skomponowane w znacznym stopniu z magnetytu, podczas gdy pozostałe wykazują średni stopień utlenienia żelaza bliski Fe<sup>3+</sup>, a zatem są złożone głównie z maghemitu [104], [105], [118]. Potwierdzenie tego faktu obserwujemy na wykresach pokazujących przybliżony obszar pre-piku widma HERFD-XANES (7.4a, 7.5, 7.6).

Widma wszystkich warstw ukazują pojedynczy pik charakterystyczny dla tetraedrycznej pozycji atomów w strukturze spinelowej żelaza [105], który przemieszcza się w kierunku wyższej energii fotonów zawartość jonów  $\mathrm{Fe}^{2+}$ . zmniejszając Różnica literaturowa między pozycjami magnetytu oraz maghemitu wynosi ok. 0,45 eV [104], [118]. Jest to wartość przybliżona do tej otrzymanej w trakcie eksperymentu przy porównaniu widm próbek NC1 i NC2. Na rysunku 7.4c przedstawione jest widmo HERFD-XMCD, które zawiera wybrane informacje na magnetycznych temat właściwości mierzonych nanokompozytów [67]. Amplituda magnetycznego dichroizmu w detekcji 1s2p HERFD jest wrażliwa przede wszystkim na magnetyczną polaryzację żelaza w lukach tetraedrycznych [69]. Jest ona minimalnie



Rysunek 7.5 Zestawienie widm HERFD-XANES dla próbek NC1, NC2 oraz NC3 wraz z referencjami magnetytu oraz hematytu. Widma NC2 oraz NC3 mają praktycznie taki sam kształt wskazując na to, iż średnie atomowe środowiska żelaza w obu jest prawie identyczne. Potwierdza to posiadanie takiego samego składu oraz właściwości próbki NC3 co próbki NC2

mniejsza dla NC1 względem NC2 i NC3, co pokrywa się z przewidywaną, mniejszą magnetyzacją dla próbek, w których domieszka maghemitu jest większa względem czystego magnetytu. W połączeniu z obserwacjami i wynikami metod VSM, TEM oraz HERFD-XMCD można założyć, iż nanokompozyty NC2 oraz NC3 są zbudowane z magnetytu z prostopadłymi wtraceniami uformowanymi z fazy o innej orientacji krystalograficznej. W takim razie pozostałe próbki, w szczególności NC1 są prawdopodobnie złożone z maghemitowej matrycy z małymi magnetytowymi wtraceniami, które prawdopodobnie wykazują superparamagnetyczną naturę magnetyczną z uwagi na ich rozmiary – średnica wyraźnie mniejsza od 10 nm [5]. W widmie absorpcji NC1 nie zauważono obecności hematytu, co oznacza że jego ewentualna zawartość jest pomijalnie mała w porównaniu z pozostałymi fazami tlenków żelaza (maghemitu i magnetytu). W przypadku widm HERFD-XANES warstw NC4 oraz NC5, położenie krawędzi absorpcji jest bliskie tej obserwowanej dla referencji hematytu, ale struktura lokalna odwzorowana w kształcie i pozycji pre-piku jednoznacznie wskazuje na strukturę spinelu. Połączenie obu wyników jednoznacznie wskazuje, iż warstwy te są zbudowane z maghemitu.

Potencjalny wkład magnetytu oraz maghemitu do objętości warstw nanokompozytowych NC1 i NC2 próbowano określić poprzez oszacowanie powierzchni ciemnych i jaśniejszych obszarów widocznych na obrazowaniu TEM (Rys. 7.3) oraz przyrównanie ich widm do kombinacji liniowej widm próbek referencyjnych. Jednakże taka superpozycja zarówno w przypadku widm HERFD-XMCD i HERFD-XANES jest niemożliwa. Jest to spowodowane faktem, iż sygnał HERFD-XMCD z obu warstw jest znacznie niższy od sygnału referencyjnej próbki magnetytu uzyskanego w tych samych warunkach. Taka niezgodność sugerowałaby, że badane nanokompozyty są dalekie od stanu magnetycznego nasycenia w polu magnetycznym o indukcji 0,4 T, co jest sprzeczne z wynikami uzyskanymi na podstawie znormalizowanych profili magnetycznych VSM (Rys. 7.1). Oznacza to, iż dekompozycja widm uzyskanych dla warstw nanokompozytów wymaga uwzględnienia dodatkowych faz o niskim namagnesowaniu w objętości tych próbek, np. interfejsy pomiędzy wtrąceniami, a matrycą oraz pomiędzy matrycą, a podłożem powstałe z uwagi na niedopasowanie podłoża krzemowego z napylanym tlenkiem żelaza [92], [119]–[122].



Rysunek 7.6 Zestawienie widm absorpcji HERFD-XANES dla próbek NC1, NC2 oraz NC4 i NC5, a także przybliżenie obszaru przedkrawędziowego. Podczas gdy widmo warstwy NC2 odtwarza kształt widma referencyjnej próbki magnetytu, widmo próbki NC1 ma przesuniętą pozycję krawędzi absorpcji oraz pre-piku w kierunku wyższych energii wskazując na większą zawartość jonów trójwartościowego żelaza. Jeszcze większe przesunięcie jest obserwowane dla widm uzyskanych z warstw NC4 oraz NC5. Zaobserwowane przesunięcie pre-piku oraz krawędzi absorpcji jest w tym przypadku zbliżone do wartości obserwowanych dla struktury spinelu zawierającej wyłącznie jony Fe<sup>3+</sup> [104], czyli maghemitu. Próbki zostały pomierzone pod kątem 15 stopni względem linii pola magnetycznego (GI).

W celu głębszego zrozumienia tej nieścisłości wykonano badania magnetometrii 1s2p RIXS-MCD. Pomiar amplitudy magnetycznego dichroizmu w zależności od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego pozwala nam na pomiar pętli histerezy (profilu magnetycznego), która od pętli otrzymanej za pomocą metody VSM będzie się różniła tym, iż nie zawiera tła od diamagnetycznego sygnału podłoża i paramagnetycznego sygnału uchwytu na próbkę. Dzięki temu nie ma wątpliwości, czy magnetyczne tło liniowe (para

i diamagnetyczne) zostało dobrze, czy źle odjęte. Otrzymujemy w ten sposób pętlę, która posiada wszystkie przyczynki pochodzące z nanokompozytu – jego matrycy, wtrąceń oraz interfejsów podłoże-warstwa oraz matryca-wtrącenia. Niestety, krzywe magnesowania RIXS-MCD cienkich warstw, pomimo długiego czasu akwizycji wykazywały znaczący szum statystyczny, a ponadto zakres możliwych pól magnetycznych w czasie eksperymentu synchrotronowego był ograniczony do wartości niższych od 0,5 T. Dlatego oszacowanie składu fazowego wykonano na podstawie skorygowanych krzywych magnesowania VSM, od których odjęto sygnał tła.

Sposoby usuwania tła w pomiarach zostały profilów magnetycznych VSM ukazane na rysunku 7.7. Przedstawia on zestawienie pętli histerezy warstwy NC2 w geometrii równoległej uzyskanych z pomiarów VSM i RIXS-MCD. Porównanie to ukazuje bardzo silny wkład diamagnetyczny do pętli histerezy otrzymanych z badań VSM pochodzący od podłoża. Jego usunięcie wraz z korekcją kształtu z wykorzystaniem metod AS oraz LHF wykonano za pomocą programu Hystlab [90], [91]. Jednak wyniki tej operacji są niejednoznaczne prowadząc do różnych



Rysunek 7.7 Zestawienie oryginalnych pomiarów pętli histerezy z wykorzystaniem magnetometrii VSM (VSM) i RIXS-MCD (XMCD) wraz z pętlami powstałymi po wprowadzeniu korekt algorytmem AS, LHF oraz poprawionym pętlą RIXS-MCD (XMCD corr.).

wartości namagnesowania nasycenia w wysokim polu ( $\mu_0$ H > 1 T), natomiast ukazują jakościowo zbliżone do siebie kształty pętli magnetycznych w porównaniu z metodą synchrotronową w zakresie małych pól. Jednak ilościowe dopasowanie przedstawione w dalszej części tego rozdziału pokazuje, że różnice są znaczące.

Selektywne krzywe magnesowania żelaza dla warstw nanokompozytowych otrzymano z pomiarów RIXS-MCD dla energii padającej równej 7115,0 eV oraz dla energii emisji równej 6403,9 eV. Za ich pomocą, możliwa jest jednoznaczna korekta krzywych magnesowania VSM w celu wyekstrahowania z nich pętli histerezy warstw magnetycznych. W tym celu, zakładając, że sygnał RIXS-MCD jest proporcjonalny do namagnesowania cienkiej warstwy oraz sygnał podłoża w VSMie jest liniowy w całym polu wykorzystujemy zależność:

## $VSM(H) = A \cdot RIXS \cdot MCD(H) + \chi_s \cdot H$ 7.2

gdzie VSM(H) to profil magnesowania zmierzony z wykorzystaniem magnetometru VSM, RIXS-MCD(H) to profil magnesowania selektywnego zmierzony metodą spektroskopowa, a *H* to natężenie pola magnetycznego,  $\chi_s$  to podatność (diamagnetyczna/paramagnetyczna) sygnału tła, *A* jest stałą skalującą amplitudę RIXS-MCD do namagnesowania VSM.

Za pomocą zależności 7.2, można otrzymać zestaw parametrów A oraz  $\chi_s$ , które zapewniają najlepsze ilościowe dopasowanie pomiędzy danymi otrzymanymi obiema metodami w zakresie pola magnetycznego dostępnego w pomiarach RIXS-MCD. Otrzymano w ten sposób wysokiej jakości profile magnetyczne bazujące na wynikach VSM, które nie zawierają w sobie przyczynków od podłoża, czy nie niosą ze sobą niepewności wyboru numerycznej metody korekcji. Metodę tą zastosowano do skorygowania profili magnesowania warstw NC1, NC2 oraz NC3 dla kierunków pola magnetycznego bliskich orientacji prostopadłej (75 lub GE) oraz równoległej (15 lub GI) do powierzchni warstw. Wyniki pomiarów magnetometrii RIXS-MCD i skorygowanych pomiarów VSM przedstawiono na rysunku 7.8 w zakresie dodatniej ćwiartki pętli histerezy.



Rysunek 7.8 Porównanie profili magnesowania zmierzonych w geometrii GE (niebieskie kropki) oraz GI (czerwone kropki) dla warstw NC1, NC2 oraz NC3. Profile magnetyczne zmierzone za pomocą magnetometrii VSM zostały skorygowane przez odjęcie liniowego tła para-/dia-magnetycznego za pomocą trzech metod AS (czerwona kropkowana linia), LHF (niebieska kropkowana linia), oraz w oparciu o porównanie z pomiarami magnetometrii RIXS-MCD (czarna linia).

Wyniki przedstawione na rysunku 7.8 ukazują nieznacznie większe otwarcie pętli histerezy dla NC2 oraz NC3 w kierunku prostopadłym do powierzchni i większe nachylenie pętli przy wyższych polach w porównaniu do tych, których można spodziewać się przy normalizacji za pomocą LHF. Oznacza to, iż w wypadkowym sygnale magnetycznym wszystkich warstw widoczny jest duży przyczynek paramagnetyczny, który jest pomijany w korektach numerycznych.

W celu uzyskania ilościowej informacji na temat wkładów każdego z różnych magnetycznych składników, wszystkie skorygowane profile zostały dopasowane za pomocą trzech komponentów – jednego liniowego oraz dwóch nieliniowych – w celu wyznaczenia wkładu od obserwowanych faz morfologicznych do całkowitego profilu magnesowania. Symulowano obecność liniowego wkładu paramagnetycznego (PM) i dwóch komponentów nieliniowych - faz ferromagnetycznych i/lub superparamagnetycznych (FM1 oraz FM2). Te ostatnie modelowano za pomocą zmodyfikowanej funkcji Brillouina (wzór nr 7.3) uwzględniającej możliwość rozszczepienia ze względu na obecność histerezy magnetycznej. Funkcje Brillouina [123] wybrano spośród różnych sposobów dopasowywania (rozważano również funkcje arctg oraz Langevina) ze względu na najlepsze wyniki dopasowania numerycznego.

$$RIXS-MCD(x) = K\left[\left(\frac{2b+1}{2b}\right) \coth\left(\frac{2b+1}{2b}(x\pm h)\right) - \frac{1}{2b} \coth\left(\frac{1}{2b}(x\pm h)\right)\right]$$
7.3

W wyrażeniu 7.3 K jest współczynnikiem odpowiadającym za normalizację magnetyzacji i ma sens wartości RIXS-XMCD w nasyceniu magnetycznym, h określa wielkość pola koercji, natomiast b jest parametrem odpowiadającym za nachylenie gałęzi pętli histerezy. Natomiast zmienna x ma wymiar indukcji pola magnetycznego. Kalibracja pola magnetycznego do wartości jednostek odpowiednich dla funkcji cotangensa hiperbolicznego jest możliwa za pomocą wyrażenia:

$$x = b \frac{g\mu_b}{k_b T'}$$
7.4

gdzie *g* to współczynnik żyroskopowy równy 2,  $\mu_b$  to magneton Bohra równy 9,27 ·  $10^{-24} \frac{J}{T}$ , k<sub>b</sub> to stała Boltzmanna równa 1,38 ·  $10^{-23} \frac{J}{K}$ , a *T* jest równy temperaturze, w której odbywał się pomiar próbki, czyli w temperaturze pokojowej równej 293 K.

W celu zapewnienia zgodności pomiędzy wynikami dopasowania profili magnesowania tych samych warstw w różnych orientacjach poczyniono następujące założenia: (i) wkład paramagnetyczny jest taki sam dla obu kierunków pomiarów tej samej próbki; (ii) stosunki ilości wszystkich wkładów (FM1, FM2 oraz PM) powinny być takie same dla obu kierunków pomiaru dla każdego z nanokompozytów w nieskończenie wysokim polu (sumaryczne namagnesowanie nasycenia jest izotropowe). Parametry, które otrzymano w wyniku dopasowani, są względnymi wartościami wkładu do sygnału namagnesowania nasycenia od każdej z faz, oraz odwzorowują zmiany nachylenia oraz pola koercji w zależności od geometrii każdej z faz. Podczas gdy namagnesowanie nasycenia może odzwierciedlać objętość poszczególnych faz, to pozostałe dwa parametry mogą służyć jako wskaźniki osi łatwego magnesowania. Dzięki porównaniu ich wartości można również wyznaczyć parametry stałej anizotropii (K).

Wyniki dopasowywania przedstawiono w tabeli 7.1 oraz na rysunku 7.9. Wartości uzyskanych parametrów, wskazują na występowanie anizotropii kształtu w przypadku próbek NC1, NC4 oraz NC5 oraz złożonej anizotropii dla próbek NC2 oraz NC3. Wkład FM1 w próbce NC1 pokazuje szybkie nasycenie, zaniedbywalną koercję oraz podobne nachylenie w obu kierunkach. W związku z tymi cechami, można go przypisać jako superparamagnetyczną odpowiedź pochodzącą od sferycznych, magnetytowych wtrąceń wbudowanych w głównie maghemitową matrycę. W takim modelu anizotropia magnetyczna obserwowana w warstwie NC1 jest głównie zdominowana przez wpływ pola demagnetyzacji, czyli anizotropię kształtu. Otrzymane z dopasowania wartości parametrów wskazują, iż wszystkie komponenty mają podobny udział w wypadkowym sygnale magnetycznym tej warstwy. Ponadto komponent FM2 ukazuje podobną, słabą i dodatnią anizotropię dla wszystkich próbek. Założono, iż w związku z tym prawdopodobnie ta część sygnału pochodzi od matrycy. Składnik paramagnetyczny obecny w każdej z próbek wskazuje, iż znacząca objętość warstw nie wykazuje tendencji do spontanicznego magnesowania i pochodzi prawdopodobnie od interfejsów, które powstaływewnątrz nanokompozytów w wyniku wybranego procesu osadzania (patrz rys. 7.3).



Rysunek 7.9 Profile namagnesowania VSM skalibrowane za pomocą magnetometrii RIXS-MCD zmierzone w geometrii GI: NC1 (a), NC2 (c) oraz NC3 (e) oraz GE: NC1 (b), NC2 (d) oraz NC3 (f). Każdy profil został dopasowany superpozycją dwóch nieliniowych komponentów ferromagnetycznych (FM1 oraz FM2) i jednym liniowym składnikiem (PM). Składniki FM1, FM2 oraz PM dopasowują się do przyczynków pochodzących odpowiednio z wtrąceń, matrycy oraz interfejsów.

Stałe anizotropii dla całych warstw nanokompozytów otrzymane jako różnica pola pod pętlą między geometriami GI oraz GE [1] równe odpowiednio są 0.04 kJ/m<sup>3</sup>, -7.2 kJ/m<sup>3</sup>, -9.5 kJ/m<sup>3</sup>, dla NC1, NC2, NC3. Są to wartości znacząco niższe od wartości efektywnej anizotropii nieoddziaływujących ze sobą nanocząstek magnetytowych o rozmiarach między 7, a 24 nm, która mieści się pomiędzy 10, a 25 kJ/m<sup>3</sup> [124], [125]. Natomiast wartości otrzymane dla warstw NC2 i NC3 są porównywalne do stałych anizotropii cienkich warstw magnetytowych oraz próbek objętościowych magnetytu, których wartości wynoszą odpowiednio  $2 \div 7 \text{ kJ/m}^3$  oraz  $11 \div 19 \text{ kJ/m}^3$  [125]–[128]. W związku z tym, stałe magnetycznej anizotropii warstw typu VAN (warstwy NC2 oraz NC3) są wyraźnie wzmocnione względem jednorodnych magnetytowych warstw poprzez wydłużone wtrącenia.

Warstwa	Typ jonów	Grubość [nm]	Morfologia	FM1		FM2		РМ	Suma
				Ms [%]	K [kJ/m <sup>3</sup> ]	Ms [%]	K [kJ/m <sup>3</sup> ]	Ms [%]	Ms [kA/m]
NC1	$Ar + N_2$	23	Sferyczne ziarna	33	0.15	36	0.17	31	172
NC2	Ar	23	Podobne do VAN	23	-8.5	55	1.3	22	325
NC3	Ar	42	Podobne do VAN	20	-11.2	52	1.7	28	319

Tabela 7.1 Parametry fizyczne nanokompozytów oraz parametry ich anizotropii: względna magnetyzacja nasycenia M<sub>s</sub> oraz stała anizotropii K wyliczone na podstawie profili magnetycznych RIXS-MCD wyekstrahowanych w wyniku dopasowania wielofazowego.

Słaba anizotropia pozostałych próbek, jest prawdopodobnie wynikiem oddziaływania międzycząsteczkowego małych, sferycznych superparamagnetycznych wtrąceń umieszczonych w maghemitowej matrycy.

W przypadku próbki NC2 stałe magnetycznej anizotropii dla składników FM1 oraz FM2 mają przeciwne wartości znaków. Taka zależność sugeruje, iż są zbudowane z dwóch ferromagnetycznych komponentów – jednego odpowiedzialnego za właściwości mierzone w kierunku prostopadłym – FM1 i drugiego odpowiedzialnego za właściwości przy pomiarze wzdłuż powierzchni próbki. Dodatkowo można założyć, że FM1 to sygnał pochodzący od wydłużonych magnetytowych wtrąceń, podczas gdy FM2 to maghemitowa lub magnetytowa matryca o innej od fazy FM1 orientacji krystalograficznej ziaren. Sygnał paramagnetyczny pochodzi wówczas, podobnie jak w NC1, NC4 oraz NC5 z bogatych interfejsów wytworzonych

pomiędzy poszczególnymi fazami, lub ziarnami. W związku z tym, skomplikowana anizotropia występująca w badanych nanokompozytach magnetycznych, charakteryzująca się poszerzeniem pętli w kierunku prostopadłym i znikomym polem koercji w kierunku równoległym jest głównie utożsamiana z anizotropią magnetokrystaliczną i anizotropią kształtu wyindukowaną poprzez magnetyczne, podłużne wtrącenia. Jest to zgodne z obserwacją, iż anizotropia magnetyczna w tlenkach żelaza może być również modyfikowana poprzez chemiczną segregację w nanokompozytach typu VAN, czyli dzięki zjawisku konkurencyjnemu do efektów proponowanych przez Hoshi et al. [119], [129] oraz Liu et. al [116], t.j. odpowiednio poprzez anizotropii wywołanej, odpowiednio, przez naprężenia oraz teksturę.

Z uwagi na to, iż grubsza próbka NC3 wykazuje cechy, które posiada próbka NC2, aczkolwiek wyraźnie wyostrzone, czyli szerszą pętlę histerezy oraz zarysowanie się dodatkowego kształtu/punkt przegięcia na ramionach pętli, można, pomimo braku TEM, założyć, iż posiada ona analogiczną morfologię. Dodatkowe wzmocnienie składowej prostopadłej do anizotropii w tej próbce sugeruje, iż posiada ona wtrącenia magnetytowe o wzroście kolumnowym, które prawdopodobnie są dłuższe od wtrąceń NC2, proporcjonalnie do grubości warstwy i które odpowiadają za większą koercję fazy FM1 zmierzonej w kierunku prostopadłym do powierzchni. Jednakże FM2 oraz FM1 w przypadku NC3 mają mniejszą magnetyzację, a wkład paramagnetyczny jest o 20 procent silniejszy w tej próbce względem NC2. Może być to spowodowane dłuższymi i szerszymi interfejsami pomiędzy macierzą, a wtrąceniami spowodowanymi dłuższą grubością warstwy. Podobnie jak w NC2, NC3 wykazuje przeciwne znaki stałych anizotropii magnetycznej dla składników FM1 oraz FM2. Jednakże parametry otrzymane z grubszej warstwy, są większe niż te z cieńszej próbki przygotowanej w tych samych warunkach. Oznacza to, iż wzrost kolumnowy prowadzi do wzmocnienia anizotropii prostopadłej warstwy z teksturą zbliżając się do wartości efektywnej anizotropii magnetycznej próbki objętościowej. Dalsze badania związane z pogrubieniem warstw przygotowanych w tych warunkach mogą dać możliwość zaobserwowania limitu wzrostu kolumnowego oraz wpływu wtrąceń na właściwości magnetyczne całej warstwy.

Wyniki uzyskane z pomiarów nanokompozytów z tlenków żelaza uzyskanych za pomocą rozpylania magnetronowego, dają możliwość wytworzenia cienkich warstw tlenków żelaza o wzmocnionej prostopadłej anizotropii magnetycznej. Takie warstwy składają się z podłużnych wtrąceń wytworzonych w trakcie segregacji chemicznej napylanych tlenków oraz wzrostu kolumnowego [130], co nadaje im cech warstw VAN. VANy robią się coraz bardziej popularne ostatnimi czasy w szeregu różnych badań, z uwagi na mnogość technik ich

wytworzenia [33], [131]–[133] oraz istotną kontrolę własności anizotropowych składu chemicznego, własności plazmonicznych oraz magnetycznych [13], [134], [135], czy wytwarzania struktur fraktalnych inspirowanych naturą [136].

Dekonwolucja skorygowanych przez badania RIXS-MCD magnetycznych profili ukazuje, iż składnik utożsamiany z wtrąceniami (FM1) zwiększa się wraz z grubością warstwy, chociaż nie wytworzono warstw grubszych niż 42 nm. Słaby wkład ferromagnetyczny z osią łatwą ułożoną wzdłuż powierzchni napylonej warstwy oraz silny paramagnetyczny wkład są obecne w każdej zbadanej próbce. Są one utożsamiane odpowiednio z maghemitową matrycą oraz interfejsami. W zależności od morfologii główny składnik (FM1) jest albo superparamagnetyczny albo ferromagnetyczny. Wkład superparamagnetyczny generowany jest przez sferyczne wtrącenia występujące w próbkach NC1 oraz NC4, natomiast wydłużone wtrącenia z magnetytu determinują otwarcie się pętli w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki w przypadku NC2 oraz NC3. Badania przedstawione mogą być impulsem do rozwoju technik wzmacniania prostopadłej magnetycznej anizotropii oraz umożliwić owocne użycie ich właściwości w aplikacjach spintronicznych, co wymaga jednak dodatkowych badań.

# 7.2. Nanostruktury z magnetytu wytworzone za pomocą litografii elektronowej

W podrozdziale 7.2 zaprezentowane są wyniki badań, które zostały zainicjowane jeszcze na etapie przygotowania pracy magisterskiej i szczegółowo kontynuowane w ramach pracy doktorskiej. Przedstawione są nie tylko wyniki badań zakończonych sukcesem, ale również przykłady trudności napotykanych w procesie nanostrukturyzacji cienkich warstw tlenków żelaza.

### 7.2.1. Zmiany w widmach HERFD-XANES nanostrukturyzowanego magnetytu

Pierwszymi próbkami nanostruktur badanymi w ramach niniejszej pracy były układy pasków wytworzonych jeszcze w trakcie przygotowywania pracy magisterskiej. Zostały one wykonane na 15 nm warstwie magnetytu osadzonego epitaksjalnie z wykorzystaniem metody PLD na podłożu MgO i przykrytych zabezpieczającą warstwą platyny o grubości 10 nm. Warstwa została wykonana w Aragońskim Instytucie Nanotechnologii w Saragossie (INA) [79], [80]. Wstępne pomiary HERFD-XANES tych nanostruktur ukazały wyraźne zmiany w kształcie widm, co sugeruje istotny wpływ procesów nanostrukturyzacji na strukturę lokalną żelaza w magnetycie. Zależność tą postanowiono zbadać dokładniej w ramach pracy Badania HERFD-XANES (Rys. 7.10) przeprowadzono doktorskiej. W obszarach nanostrukturyzowanych z wykorzystaniem EBL i naświetlanych za pomocą wiązki jonów galu techniką FIB oraz na niezmienionej części próbki (pristine), która podczas trawienia jonowego była zasłonięta i zabezpieczona taśmą mylarową. Dało to możliwość porównania cech spektralnych próbek względem referencyjnych warstw magnetytu i hematytu. Wszystkie obszary nanostrukturyzowane, wraz z brzegiem próbki, który nie zachował czystości struktury lokalnej, wykazują cechy widmowe obserwowane w referencji magnetytowej. Posiadają zarówno charakterystyczne dwa garby i wysokie maksimum na krawędzi absorpcji znane z widm tlenków żelaza o strukturze spinelu, a także dobrze zarysowany pojedynczy pre-pik. W żadnym z badanych obszarów warstwy nie występuje podwójny pre-pik charakterystyczny dla hematytu, aczkolwiek w obszarze przedkrawędziowym można zauważyć wyraźne przesunięcie pre-pików obszaru EBL oraz FIB sugerujące utlenianie żelaza (występowanie maghemitu) oraz pojawienie się dodatkowych struktur widmowych w okolicach energii równej 7,1165 keV. Również niezmieniony przez litografię materiał posiada inne cechy widoczne w pre-piku, które mogły zostać spowodowane utlenieniem się materiału po usunięciu jego warstwy ochronnej w trakcie trawienia lub ściągania taśmy mylarowej. Pojawiający się dodatkowy pik jest tak zwanym nielokalnym pikiem związanym z dystorsjami i zmianami wprowadzonymi do lokalnej struktury materiału.



Rysunek 7.10 (a) Zestawienie widma HERFD-XANES dla znanostrukturyzowanej próbki magnetytu przykrytej cienką warstwą platyny (10 nm). Pomiarów widma absorpcji dokonano na obszarze znanostrukturyzowanym litografią elektronową, na obszarze naświetlonym za pomocą FIB oraz na obszarze niezmienionym, który w trakcie procesów trawienia był zabezpieczony taśmą mylarową. (b) przybliżenie na obszar przedkrawędziowy ukazujący zmiany zachodzące w prepiku po procesach nanostrukturyzacji. Wyniki te porównane są z pomiarami dla referencyjnych próbek magnetytu i hematytu.

Nanostrukturyzacja wysokoenergetycznymi jonami argonu w suchej plaźmie oraz nanostrukturyzacja jonami galu w technice FIB w trakcie trawienia usuwają materiał nieprzykryty fotoczułym rezystem. Procesy te nie wpływają istotnie na strukturę warstw przykrytych w przypadku przygotowywania nanostruktur z metali i typowych półprzewodników. W przypadku tlenków żelaza o strukturze spinelu, w której część luk w strukturze krystalicznej jest pusta jest możliwe wybicie atomów żelaza lub implantacja jonów plazmy trawiącej. Z tego powodu trawienie jonowe, poza usunięciem wybranych przez techniki litografii obszarów materiałów, może również wpływać na strukturę atomową/krystaliczną ścian bocznych wytworzonych nanostruktur pozostawiając materiał zniszczony, zmodyfikowany lub nawet zamorfizowany. W trakcie procesu może nastąpić proces redepozycji usuwanego materiału, a także implantacja jonów w strukturę tlenków.

Zmiany lokalnej struktury magnetytu zaobserwowane w obszarze przedkrawędziowym widm absorpcji HERFD-XANES (Rys. 7.10) zostały zasymulowane za pomocą programu FDMNES (ang. Finite Difference Method Near Edge Structure) w celu znalezienia przyczyny potencjalnych zmian. Kod FDMNES w celu obliczeń absorpcyjnych wymaga podania geometrycznej struktury atomowej wokół absorbującego atomu. FDMNES wykorzystuje teorię funkcjonału gęstości (ang. Density Functional Theory – DFT) z lokalnym potencjałem korelacyjno-wymiennym zależnym od spinu (LSDA). Kod FDMNES [137], [138] uwzględnia oddziaływanie spinowo-orbitalne elektronów rdzenia i opcjonalnie także w stanach walencyjnym i fotoelektronowym.

Struktura magnetytu zawiera trójwartościowe atomy żelaza rozmieszczone na ośmiu lukach tetraedrycznych (1/8 wszystkich luk T<sub>d</sub>) oraz trójwartościowe i dwuwartościowe w szesnastu lukach oktaedrycznych (połowa wszystkich luk O<sub>h</sub>). Potencjalne zmiany zachodzące w strukturze to wybijanie atomów żelaza ze struktury, wybijanie żelaza z luk tetraedrycznych do luk oktaedrycznych, a także możliwość wbudowywania lub podstawiania atomów galu lub azotu w strukturę krystaliczną.

Biorąc pod uwagę możliwe pochodzenie cech widmowych w zakresie przedkrawędziowym (pole krystaliczne jonów żelaza w lukach tetraedrycznych oraz oktaedrycznych) oraz możliwego wkładu sąsiednich jonów metali w postali dodatkowego piku w tym obszarze pochodzącego od dipolowych przejść nielokalnych (Rys. 6.15), zaproponowano kilka zmodyfikowanych otoczeń atomowych żelaza w strukturze spinelu. Za pomocą programu Westa wybrano różne ustawienia struktury krystalicznej magnetytu,

86

a następnie z wykorzystaniem programu własnego autorstwa napisanego w Matlabie wygenerowano serię plików wsadowych struktury krystalicznej odtwarzające potencjalne zmian w strukturze magnetytu. Wygenerowano struktury, w których pojawiały się wakansje atomów żelaza w lukach tetraedrycznych lub oktaedrycznych, podstawienia atomu galu oraz dyfuzja atomu żelaza z jednego typu luki do drugiego typu luki. Symulacje przeprowadzono dla klastrów atomowych zawierajacych różne ilości najbliższych sąsiadów atomu absorbującego, zdefiniowanych przez promień oddziaływania. Mniejszy promień odzwierciedla widmo absorpcji lokalnej struktury, a im większy tym bardziej przekształca się w absorpcję globalnej struktury. Na rysunku 7.11 przedstawiono widmo absorpcji niezaburzonej struktury magnetytu oraz jedyne dwa spośród wielu zasymulowanych widm, które ujawniają istnienie dodatkowych cech spektralnych powyżej pre-piku, a ponizej krawędzi absorpcji, czyli w zakresie dipolowych przejść nielokalnych. Zieloną linią narysowano wyniki symulacji obszaru przedkrawędziowego widma absorpcji żelaza w luce tetraedrycznej z sąsiednią luką oktaedryczną wypełnionej atomem galu. Strukturę tego układu przedstawiono na schemacie otoczonym zieloną ramką. Drugi schemat otoczony ramką niebieską oraz linia niebieska odpowiadają układowi, w którym sąsiednie atomy żelaza znajdują się w najbliższych do siebie luce oktaedrycznej (Oh) oraz tetraedrycznej (Th). Taka geometria atomowa nie występuje naturalnie w strukturze magnetytu w temperaturze pokojowej, ale została ostatnio zaproponowana jako możliwa do realizacji w wysokich temperaturach [139].



Rysunek 7.11 Porównanie obszaru przedkrawędziowego widma magnetytu z symulacjami widm absorpcji dla potencjalnych zmian w strukturze magnetytu wprowadzonymi w procesie litografii EBL lub FIB. Zielonym kolorem oznaczono widmo oraz schemat struktury atomowej inkorporacji atomu galu w lukę oktaedryczną przy żelazie w luce tetraedryczej, natomiast niebieskim kolorem oznaczono widmo oraz schemat struktury atomowej żelaza w pustej luce oktaedrycznej znajdującej się w sąsiedztwie atomu żelaza w luce tetraedrycznej. Kształt obszarów przedkrawędziowych sugeruje, iż dodatkowe prepiki pochodzące z przejść nielokalnych dla nanostruktur opisywanych w tej pracy pochodzą raczej z modyfikacji w postaci zmiany położenia atomów żelaza.

Symulacja dla pierwszej struktury posiada dodatkowy prepik przesunięty wyraźnie w kierunku wyższych energii, jednak nie odtwarza on umiejscowienia oraz kształtu piku nielokalnego widocznego na rysunkach 7.10 dla próbki naświetlanej jonami galu ani też kolejnych nanostruktur otrzymanych za pomocą tej metody, których widma zostaną przedstawione w dalszej części. Pozornie zdaje się to wykluczać możliwość implantacji atomów galu w strukturze magnetytu, ale z powodu nieuwzględnienia w symulowanej strukturze relaksacji strukturalnych, które niewątpliwie towarzyszą implantacji, taka mozliwość nie może być wykluczona. Natomiast symulacja dystorsji struktury spinelu poprzez osadzenie żelaza w naturalnie pustej luce oktaedrycznej jakościowo odtwarza widmo absorpcji próbek nanostrukturyzowanych za pomocą litografii elektronowej z dodatkowym prepikiem pojawiającym się ok. 3 eV dalej od głównego piku magnetytu. W tym wypadku można również zauważyć dodatkową zmianę kształtu głównego prepiku związaną ze zmniejszeniem wpływu atomów żelaza w lukach tetraedrycznych [104], [105], której nie zaobserwowano w wynikach eksperymentalnych. Niemniej jednak na podstawie tego porównania można wnioskować, iż proces trawienia jonowego wpływa na lokalną stukturę magnetytu wprowadzając atomy żelaza do niezapełnionych luk w strukturze spinelu. Dokładniejsze symulacje potencjalnych zmian mogą być rozważane w przyszłości z uwzględnieniem możliwej relaksacji strukturalnej oraz rozważeniem większej ilości przypadków oraz ze zmienną ilością atomów absorbujących.

Przedstawione wyniki symulacji wskazują, że proces trawienia wysokoenergetycznymi jonami może prowadzić do zmian strukturalnych polegających na wbudowywaniu się galu w strukturę magnetytu lub (co wydaje się bardziej prawdopodobne) metamorfizacji lokalnej struktury polegającej na wybijaniu atomów żelaza z luk tetraedrycznych (T<sub>d</sub>) do pustych luk oktaedrycznych (O<sub>h</sub>) występujących w tym tlenku, efektywnie zmieniając odległości orbitali pomiędzy najbliższymi sąsiadami i umożliwiając przejścia dipolowe MOM' opisane w rozdziale 6.2.3.4. Podwyższenie wysokości piku nielokalnego wraz obniżeniem pre-piku dla obszarów naświetlonych FIBem oraz obserwacją wyostrzenia garbów na krawędzi absorpcji może również sugerować dodatkowy sygnał pochodzący wbudowywania się jonów żelaza w podłoże MgO [67], które mogło tam się znaleźć w trakcie intensywnej nanostrukturyzacji, a także może znajdować się w podłożu w postaci nieczystości wytworzonych w procesie powstawania podłóż MgO. Potencjalny wpływ tych zmian strukturalnych na właściwości magnetyczne nanostruktyzowanego magnetytu będzie poruszony w kolejnych podrozdziałach.

### 7.2.2. Wytworzenie nanostruktur magnetytowych przykrytych złotem

Kolejna seria nanostruktur została wykonana w ACMiN AGH na warstwach magnetytu osadzonych na podłożach z tlenku magnezu MgO(001) dostarczonych przez Crystec GmbH. Długość komórki elementarnej MgO wynosi 4.2 Å, a zatem osadzany magnetyt, dla którego ta wartość wynosi 8.4 Å, może rosnąć epitaksjalnie z największym dopasowaniem. Przed napyleniem materiału, podłoża o wymiarach 2x1 cm zostały wyczyszczone w czasie 10 minut w acetonie oraz etanolu. Podłoża zostały umieszczone wewnątrz systemu PLD (Neocera LLC, USA) na dystansie 5 cm od tarczy. W procesie wykorzystano ekscymerowy system laserowy firmy Coherent (COMPexPro 110 F) wyposażony w laser typu KrF o długości fali z zakresu ultrafioletu (248 nm). Cienkie warstwy napylano z tarczy magnetytowej (Kurt J. Lesker 99,9 %) o średnicy 1 cala i grubości 0,5 cm. Depozycja odbyła się na podłożu podgrzanym do temperatury 410 °C przy ciśnieniu 1·10<sup>-6</sup> Torr.

Otrzymane próbki zostały przykryte warstwą złota o grubości ok. 10 nm za pomocą rozpylania magnetronowego, w który jest wyposażony system do trawienia jonowego IonSys 500. Następnie zostały poddane nanostrukturyzacji za pomocą EBL, połączonej z trawieniem za pomocą argonowego działa jonowego lub Ga<sup>+</sup> FIB w celu otrzymania nanostruktur, których kształt wpływałby na anizotropię magnetyczną poprzez modyfikację pola odmagnesowania w nanoskali.

Dla wytworzenia nanostruktur wykorzystano dwa rodzaje rezystu. W przypadku pierwszej serii próbek nazwanych Fe3O4:nS (Magnetite: Nanostructure) został wykorzystany negatywowy rezyst AR-N 7520.07, który został najpierw wygrzany przez minutę w temperaturze 85 °C na płycie grzewczej, a następnie rozprowadzony na warstwie przy użyciu spincoatera przy prędkości obrotowej 4000 rpm. W pierwszym kroku naświetlono zestaw 4x8 kwadratów 100x100 µm<sup>2</sup> wywołując je za pomocą developera AR 300-47 w czasie 50 sekund i zatrzymując proces poprzez 30-sekundową neutralizację w wodzie destylowanej. Następnie warstwę z naniesionymi kwadratami rezystu poddano trawieniu jonowemu w celu usunięcia materiału nieprzykrytego. W trakcie procesu wykorzystano wiązkę jonów Ar<sup>+</sup> o gęstości strumienia równej 500 µA/cm<sup>2</sup>. Proces przerwano w momencie pojawienia się sygnału magnezu w widmie SIMS otrzymując w ten sposób informację o czasie trawienia pełnej grubości warstwy. W celu usunięcia rezystu przykrywającego kwadraty wykorzystano remover NMP w procesie lift-offu aż do zniknięcia pozostałości polimeru. Następnie wykonano kolejny krok nanostrukturyzacji wykorzystując metodę trójpunktową, która pozwala na

podstawie poprzednio otrzymanych trzech charakterystycznych punktów odtworzyć ustawienie naświetlania (obrót, skalę oraz przesunięcie) wykorzystane w trakcie pierwszego procesu litografii, na poprzednio wytworzonej strukturze, otrzymując w ten sposób ostateczne kształty w postaci pasków o szerokości 100 nm, 200 nm, 500 nm oraz 1 µm, kwadratów ułożonych jak plansza szachowa o wymiarach 500x500 nm (chess) oraz sześciokątów o boku o grubości 500 nm (hex) w dwóch konfiguracjach przedstawionych na rysunku 7.12. W pierwszej konfiguracji sześciokąty były ułożone w rzędy, a drugiej ustawione tak, żeby ich boki były do siebie równoległe. Cztery z kwadratów 100x100 µm<sup>2</sup> pozostawiono niezmienione w celu późniejszego znanostrukturyzowania za pomocą metody FIB. Ostatecznie, z uwagi na długi czas wytwarzania nanostruktur za pomocą FIB obszary te zostały tylko naświetlone wiązką jonów galu w celu zbadania wpływu tego procesu na strukturę atomową magnetytu. Rozmieszczenie nanostruktur na warstwie przedstawiono na rysunku 7.12. Ustawienie nanostruktur na próbkach zaprojektowano tak, żeby ułatwić ich pomiar na synchrotronie - stałe odległości 400 µm pomiędzy nanostrukturami tego samego kształtu i większe odległości równe 600 µm pomiędzy różnymi kształtami umożliwiają łatwiejszą identyfikację miejsca, na które pada wiązka promieniowania rentgenowskiego.



Rysunek 7.12 Schemat cyfrowej maski wykorzystanej do wytworzenia nanostruktur magnetytowych za pomocą EBL oraz suchego trawienia jonowego. Czerwone kwadraty to miejsca, w których wytworzono wybrane kształty. Czarną zewnętrzną linią zaznaczono granice warstwy magnetytu. Po prawej stronie schematycznie przedstawione są poszczególne maski dla nanostruktur. Ich kolorystyka będzie przydatna w dalszej części pracy.

Obrazy SEM otrzymane po procesie nanostrukturyzacji przedstawione są na grafice rysunku 7.13. Dla każdego kształtu wykonano po 4 takie same obszary w celu maksymalizacji prawdopodobieństwa otrzymania oczekiwanych nanostruktur. Związane jest to z faktem, iż dokładność i ciągłość otrzymanych nanostruktur może zostać ograniczona przez zabrudzenie powierzchni powstałe w trakcie procesu trawienia lub lift-offu, zerwanie części rezystu poprzez mechaniczny kontakt z pęsetą lub innymi warunkami zewnętrznymi. Dodatkowo na wynik wpływać zabrudzony podczas poprzednich litografii lub nierównomiernie może rozprowadzony rezyst, nawet pomimo wykorzystania w tym celu spincoatera - źle ułożony lub źle wyczyszczony po poprzednich procesach stolik procesowy (chuck) na którego montuje się próbkę powodują, iż rozprowadzanie polimeru po pochylonej powierzchni próbki jest niejednorodne. Ponadto różne grubości rezystu światłoczułego wymagają różnej dawki naświetlającej, aby z każdego obszaru otrzymać ten sam rozmiar naświetlanych obszarów. Na dokładność otrzymanych struktur oraz precyzję ich połączenia może również wpływ stabilność działa elektronowego - im dłuższy proces tym większa szansa na utratę dobrego zszywania obszarów powodu rozkalibrowania pozycji wiązki elektronowej. Sytuacja taka jest szczególnie prawdopodobna, gdy proces naświetlania nie jest zoptymalizowany – długotrwałe naświetlenie zwiększa szanse destabilizacji wiązki, więc taki proces wymagałby ustawienia kalibracji obszaru zapisu (WF alignment) raz na jakiś czas. Pomimo, iż można wykonać ten proces automatycznie, przy bardzo mały strukturach mniejsze ryzyko byłoby przy manualnym wsparciu użytkowania. Oznacza to, że proces wytwarzania i optymalizacji nanostruktur jest czasochłonny, a minimalne błędy na każdym kroku mogą spowodować brak sukcesu w krokach następnych.

W celu sprawdzenia jakości wykonanych nanostruktur dokonano inspekcji za pomocą SEM. Zdjęcia SEM wybranych nanostruktur magnetytowych przedstawiono w postaci galerii na rysunkach 7.13 oraz 7.14:



Rysunek 7.13 Galeria zdjęć uzyskana za pomocą obrazowania SEM wytworzonych nanostruktur. Zostały one pokolorowane tak, żeby odpowiadały kolorom odpowiadającym im masek z rysunku 7.12. Zaczynając od lewego górnego rogu i kontynuując zgodnie ze wskazówkami zegara, na rysunku przedstawiono nanostruktury w formie pasków 1-mikrometrowych, 200-nanometrowych, 500-nanometrowych kończąc na nanostrukturze w geometrii "chess". Na obrazkach można zauważyć możliwe błędy przygotowania próbek jak przesunięcie naświetlania w drugim etapie, lub obecność drobnych zanieczyszczeń w postaci residuum rezystu. Na szczęście nie wpływa znacznie na pomiar na synchrotronie, gdyż jest możliwość ustawienia się na maksimum sygnału nanostruktury, a wiązka jest zdecydowanie mniejsza od rozmiarów kwadratu.



Rysunek 7.14 Galeria obrazów uzyskana za pomocą obrazowania SEM wytworzonych nanostruktur magnetytowych. Zostały one pokolorowane tak, żeby odpowiadały kolorom odpowiadającym im masek z rysunku 7.12. Zaczynając od lewego górnego rogu i kontynuując zgodnie ze wskazówkami zegara na rysunku przedstawiono nanostruktury w formie pasków 100-nanometrowych, heksagonalne ustawione rzędami i kolumnami, heksagonalne w ustawieniu skośnym kończąc na nananostrukturze w geometrii pasków 500 nm Na obrazkach można zauważyć inne możliwe zdarzenia losowe powstałe w trakcie przygotowania próbek jak przesunięcie i odpadnięcie części rezystu w strukturze pasków 500 nm lub zbyt duża dawka dla pierwszych heksagonów spowodowana zbyt małą odległością między nimi.

Następnie z obszaru, na którym znajdowała się nanostruktura o paskach grubości 200 nm wycięto metodą FIB w poprzek pasków cienką lamelę, która została poddana obrazowaniu TEM. Została wybrana nanostruktura, której nie mierzono na synchrotronie z uwagi na potencjalną możliwość dalszych pomiarów pozostałych kształtów nanostruktur. Z uwagi na to, że trawienie warstw powinno być izotropowe można założyć, że pozostałe struktury, w przypadku zachowania tej samej dokładności wytrawienia zachowują się tak samo. Na rysunku 7.15 zestawiono zdjęcia TEM pojedynczego paska oraz trzech sąsiednich pasków. Uzyskane obrazy potwierdziły wysoką jakość wykonanych nanostruktur i ich dobre przyleganie do podłoża.



Rysunek 7.15 Obrazy TEM przedstawiające pojedynczą nanostrukturę oraz zestaw trzech pasków ukazujący odległości uzyskane pomiędzy nimi. Układ jest periodyczny, a struktury przystają do siebie.

Pomimo tego, że nanostruktura była projektowana na pasku o przekroju prostokątnym o szerokości 200 nm i odległości 200 nm, z obrazu TEM można odczytać (za pomocą programu ImageJ), iż uzyskano paski w kształcie trapezu o górnej krawędzi szerokiej na 200 nm oraz dolnej krawędzi o szerokości 250 nm oraz o grubości ok. 42 nm. Trapezy znajdują się w odległości 150 nm od siebie. Niestety na podstawie tych zdjęć trudno jest rozróżnić warstwę magnetytu od warstwy złota zabezpieczającego próbkę, więc jest to grubość sumaryczna obu. Kształt struktur sugeruje, iż mogła nastąpić redepozycja materiału – stąd grubsza niż przewidziana podstawa nanostruktur, może to również oznaczać, iż struktury wykonane z rezystu przykrywającego materiał były nieznacznie za duże.

# 7.2.3. Wytworzenie oraz nanostrukturyzacja magnetytu przykrytego cienkimi warstwami miedzi i kobaltu

Proces wytworzenia cienkich warstw magnetytowych wykonano również dla drugiego rodzaju próbek, tym razem korzystając z rezystu pozytywowego, wytwarzając "dziury w materiale" wybierając za pomocą odtworzenia maski jakie obszary nie będą chronione. Dodatkowo w celu modyfikacji wpływu anizotropii powierzchni na odpowiedź magnetyczną materiału wykonano trzy rodzaje próbek: warstwy magnetytu pokryte 10-nanometrową warstwą miedzi (Cu\_Fe3O4), pokryte 2-nm warstwą kobaltu (Co\_Fe3O4) oraz pokryte oboma tymi materiałami o tych samych grubościach warstw (CuCo\_Fe3O4). Wszystkie procesy wykonano z wykorzystaniem metody PLD w analogicznych warunkach jak warstwy opisane w rozdziale 7.2.2. Jeden zestaw próbek w postaci cienkich warstw (Cu\_Fe3O4:F, Co\_Fe3O4:F,

CuCo\_Fe3O4:F – "Film") zachowano bez wprowadzania żadnych zmian w celu późniejszego ich porównania z warstwami nanostrukturyzowanymi (Cu\_Fe3O4:nS, Co\_Fe3O4:nS, CuCo\_Fe3O4:nS – "nanoStructure"). Z tak otrzymanych próbek wytworzono nanostruktury o podobnych kształtach jak te w poprzednim rozdziale, jednakże odwrotne względem nich. Dzięki temu podejściu można było zaoszczędzić czas naświetlania oraz zwiększyć dokładność poprzez wykonanie jednostopniowego procesu. Do procesu wykorzystano rezyst pozytywowy: AR-P 672.08. Cienką warstwę rezystu rozprowadzono na podłoże MgO(100) na spincoaterze przy prędkości 4000 rpm. Następnie został on wygrzany (soft-bake) przez 2 minuty w temperaturze 100 °C na płycie grzewczej. Proces przeprowadzono przy użyciu apertury 30  $\mu$ m, przy prądzie 20 kV oraz zoptymalizowanej przez proces dawce naświetlania, dla której otrzymano najdokładniejsze struktury.

Dla struktur pozytywowych wykonano nową, uproszczoną względem rozmiarów maskę rezygnując z pasków o grubości większej niż 100 nm. Struktury wytworzono na obszarze 20 kwadratów 100x100µm<sup>2</sup> po 4 na każdy rodzaj kształtu. Wytworzono następujące kształty dziur: **100 nm hor** - paski o grubości 100 nm co 100 nm ustawione równolegle względem dolnej krawędzi maski, **100 nm ver** – paski o grubości 100 nm co 100 nm ustawione równolegle względem bocznych krawędzi próbki, **antyhex** – dziury w kształcie sześciokątów o długości boku 120 nm, w odstępach ok. 30 nm, **antykwadraty** – dziury w kształcie kwadratów 100x100nm<sup>2</sup> **kwadraty** – paski 100 nm co 100 nm poprzecinane pod kątem prostym paskami 100 nm co 100 nm co 100 nm.

Po naświetleniu, próbka została wywołana w developerze AR 600-55 przez 1 minutę, a następnie proces zatrzymano wkładając do stopera AR 600-60 na kolejną minutę. Następnie próbkę osuszono azotem. W ten sposób otrzymano magnetyt przykryty polimerem światłoczułym, tak żeby odsłaniał materiał (magnetyt) w obszarach wyznaczonych przez maskę.

Próbkę wytrawiono za pomocą trawienia jonami argonu ze standardowymi ustawieniami, w rezultacie otrzymując gęstość wiązki jonów ok. 500  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Trawienie trwało do czasu pojawienia się sygnału podłoża (Mg) w detektorze SIMS.

W procesie lift-off jako remover zastosowano 1-metylo-2-pirolidon (NMP) korzystając z myjki ultradźwiękowej podgrzanej do 80 °*C*. Przy kontroli rezultatów, w trakcie obrazowania w mikroskopie elektronowym zauważono, że część rezystu pozostała na próbce przykrywając otrzymane struktury, co spowodowało wytworzenie interesujących form artystycznych (Rys. 7.16) wytworzone z pozostałości rezystu, który miał zbyt wysoką adhezję do podłoża i nie poddawał się procesowi chemicznego lift-offu. Tutaj można dodatkowo nadmienić, iż NMP jest removerem uniwersalnym, więc nie jest zoptymalizowany względem procesu lift-offu dla każdego rezystu, szczególnie utwardzonemu spowodowane wystarczająco długim naświetlaniem. Niestety formy te całkowicie przeszkodziły w inspekcji otrzymanych nanostruktur. Jednakże spod kształtów otrzymanych z rezystu można było jednak zauważyć poprawnie otrzymane nanostruktury.



Rysunek 7.16 Galeria obrazów ukazująca różne formy depozytu/pozostałości rezystu światłoczułego lub redepozycję wybijanego materiału. Spod meandrów i fraktali polimeru światłoczułego widać jednak nanostruktury o spodziewanym kształcie.

W związku z tym w celu usunięcia pozostałości polimeru fotoczułego próbka została umieszczona na 10 min w plazmie tlenowej, aby usunąć nieczystości z jej powierzchni i odkryć gotowe struktury. Kolejna kontrola ukazała oczekiwane nanostruktury przedstawione na rysunku 7.17 w ten sposób otrzymując dziury w materiale odpowiadającym wykorzystanej

cyfrowej masce. W pracy przedstawiono część wyników łącznie z czterema zdjęciami SEM potwierdzającymi rozmiar otrzymanych nanostruktur. W przypadku niektórych wciąż widać nieznaczne błędy naświetlenia, szczególnie w przypadku struktur heksagonalnych. Najlepiej wyglądające struktury otrzymano dla próbek z miedzianą warstwą zabezpieczającą.



Rysunek 7.17 Galeria obrazów nanostruktur uzyskana za pomocą SEM. Przedstawiono wybrane rezultaty procesu litografii elektronowej zaczynając od lewego górnego obrazka i kontynuując rzędami: strukturę heksagonalną (antyhex), zaburzoną strukturę heksagonalną (antyhex), antykwadraty, antykwadraty z widocznymi pozostałościami rezystu, 100-nanometrowe paski wertykalne (100 nm ver) i horyzontalne (100 nm hor). Inspekcja po dokładnym wyczyszczeniu ukazała nanostruktury odtwarzające kształty zaprojektowane na masce, choć z uwagi na potencjalne zmniejszenie stabilności działa dla kolejnych próbek można zauważyć utratę dokładności odtworzenia, szczególnie w przypadku kształtów heksagonalnych. Mogło to być również spowodowane pomyłką przy jednej z procedur ustawiania naświetlania. Kolory tekstu odpowiadają kolorowi ramki obrazku, którą tekst opisuje. W pobliżu każdego zdjęcia umieszczono schemat maski wykorzystanej do otrzymania nanostruktury.

W celu dalszej inspekcji wytworzonych warstw z próbki CuCo\_Fe3O4:nS z obszaru pasków 100-nanometrowych wycięto lamelę za pomocą FIB. Obrazy TEM wycinka przedstawiono na rysunku 7.18. Otrzymane nanostruktury mają grubość 20 nm oraz szerokość ok. 60 nm, zatem znacznie mniejsze niż zaprojektowane. Natomiast znacznie większe są odległości między paskami świadczące o zachowaniu projektowanego periodu struktury.



Rysunek 7.18 Obrazy TEM przedstawiające wycinek ze struktury projektowanej jako 100-nanometrowa (paski o szerokości 100 nm i odległości 100 nm) z próbki CuCo\_Fe3O4:nS. Na zdjęciach można zauważyć większe zniszczenia podłoża MgO, wynikające z dłuższego czasu trawienia jonowego niż w przypadku struktury wykonanych z wykorzystaniem rezystu negatywowego oraz redepozycję materiału na górnej krawędzi nanostruktur w postaci zakrzywionych filarów.

Na zdjęciach TEM można zauważyć duże leje i prześwity w podłożu, ukazujące większe jego zniszczenia, wynikające z dłuższego niż wymagane trawienia jonowego. Zauważalna jest również redepozycja materiału na górnej krawędzi nanostruktur w postaci zakrzywionych filarów. Za pomocą zdjęć ze STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) (Rys. 7.19), dla którego można skorzystać z wbudowanego detektora EDX, przeprowadzono analizę składu chemicznego nanostruktur oraz obszaru redepozycji.



Rysunek 7.19 Wyniki EDX dla warstw CuCo\_Fe3O4:nS\_100nm A) Zaznaczenie pionowego skanu EDX nanostruktury przechodzący przez filary, warstwę oraz podłoże. B) Na powierzchni próbki znajduje się miedź oraz redepozycja tlenku magnezu z podłoża. Na wysokości podłoża skan pokazuje implantację galu, wykorzystanego do przygotowania lameli, w podłoże. Nie zaobserwowano galu w warstwie tlenku. C) Zaznaczenie poziomego skanu EDX dodatkowych filarów powstałych na górnej krawędzi nanostruktur. D) W skanie EDX wyraźnie można zauważyć obecność miedzi i magnezu z redepozycji podłoża oraz brak galu.

### 7.2.4. Badania spektroskopowe cienkiej warstwy magnetytu.

Wyniki badań spektroskopowych nanostruktur przedstawione w dalszej części pracy są porównywane z rezultatami uzyskanymi dla cienkiej warstwy magnetytu (Fe3O4:F), która została osadzona w tych samych warunkach co warstwa wykorzystana do wykonania nanostruktur z serii Fe3O4:nS. Dla próbki Fe3O4:F wykonano szczegółowe pomiary widma 1s2p RIXS-MCD żelaza w celu wyznaczenia energii fotonów padających oraz energii fotonów emitowanych, dla których występują ekstrema kontrastu magnetycznego. Zostały one zaznaczone na rysunku 7.20 za pomocą czarnych punktów, przez które przechodzą linie oznaczajace wycinki CEE. Na płaszczyźnie RIXS czarną, przerywaną linią zaznaczono wycinek CEE odpowiadający widmu HERFD-XANES, a na płaszczyźnie RIXS-MCD zaznaczono widma HERFD-XMCD przechodzące przez ekstrema dodatnie i ujemne sygnału magnetycznego dichroizmu. W przypadku większości pomiarów nanostruktur widma HERFD-XMCD były rejestrowane wzdłuż tej ostatniej linii. Widma HERFD-XANES i HERFD-XMCD wykorzystano jako referencje w porównaniach dla próbek znanostrukturyzowanych z serii Fe3O4:nS oraz CuCoFe3O4:nS.



Rysunek 7.20 Widma RIXS-MCD dla cienkiej warstwy magnetytu – próbka Fe3O4:F. Czarną przerywaną linią zaznaczono skan CEE przechodzący przez maksimum K $\alpha$  (zaznaczone czarnym trójkątem). Czarną kropkowaną linią i czarną przerywaną kropkami linią zaznaczono skany CEE, dla których kontrast RIXS-MCD przyjmuje odpowiednio największą amplitudę dodatnią i ujemną.

Na podstawie wyznaczonych energii padającej oraz emisji maksymalizującej cechy widma wykonano pomiary HERFD-XMCD oraz HERFD-XANES w polu magnetycznym o indukcji ok. 0.5 T w obszarze prepiku dla trzech różnych kątów pomiarowych (GI, GE oraz 45 stopni) przedstawionych na rysunku 7.21A. Z uwagi na efekty geometryczne układu pomiarowego dostępnego na linii Galaxies można zaobserwować, iż istotnie sygnał HERFD-XANES oraz HERFD-XMCD zależy nieliniowo od kąta pomiaru. Im wyższy kąt tym mniejszy sygnał jest odbierany przez analizatory, z czego wynika finalnie mniejsza ilość zliczeń w detektorze. Niemniej jednak kąt pomiaru nie wpływa na strukturę prepiku, a po normalizacji do maksimum prepiku (Rys. 7.21B) sygnały widma zmierzonego pod każdym z tych kątów pokrywają się ze sobą zarówno w sumie, jak i w różnicy sygnałów (XANES i XMCD). Zmierzony prepik wykazuje cechy charakterystyczne dla widma magnetytu [104], [105], co jest dodatkowym potwierdzeniem, iż osadzona w opisanych wcześniej warunkach procesu na PLD próbka istotnie jest warstwa magnetytu. Ponadto maksymalna amplituda sygnału RIXS-MCD dla tej cienkiej warstwy wyniosła ok. 12% co jest porównywalne dla sygnału próbki litej badanej na tej samej linii pomiarowej [110]. Obszar przedkrawędziowy w widmach HERFD-XANES nie wykazuje żadnych dodatkowych pików pochodzących z przejść nielokalnych, co świadczy o niezaburzonej strukturze lokalnej warstw magnetytu osadzonych z wykorzystaniem metody PLD.



Rysunek 7.21 Zestawienie pomiarów widma HERFD-XANES oraz HERFD-XMCD dla próbki Fe3O4:F zmierzone pod różnym kątem względem kierunku pola magnetycznego i (równoległego do niego) kierunku padania wiązki fotonów. Im ostrzejszy kąt pomiaru tym słabszy sygnał HERFD-XMCD z powodu mniejszego kąta bryłowego w detekcji fotonów emisji rentgenowskiej. Po normalizacji widm względem maksimum pre-piku w widmie HERFD-XANES zależności HERFD-XMCD są niemalże identyczne.



Rysunek 7.22 Wyniki pomiaru pętli histerezy dla cienkiej warstwy magnetytu zbadanej w geometrii bliskiej do równoległej (warstwy i kierunku pola magnetycznego), czyli pod kątem 15 stopni oraz w geometrii bliskiej do prostopadłej, czyli pod kątem 75 stopni. Punkty przedstawiają dane eksperymentalne po symetryzacji M(H) = -M(-H), a linie ciągłe to dopasowania za pomocą złożenia funkcji Brillouina i funkcji liniowej.

warstwa PLD Cienka magnetytu wytworzona za pomoca poza przyczynkiem ferromagnetycznym ma również znaczącą część paramagnetyczną (Rysunek 7.22). Z tego powodu jej profil magnetyczny był dopasowywany za pomocą dwóch komponentów ferromagnetycznego (funkcja Brillouina) i paramagnetycznego (funkcja liniowa). Pozostałe aspekty metodologiczne procesu dopasowania były tożsame z tymi przedstawionymi w rozdziale 7.2.4. Dla kąta 15 stopni próbka wykazuje łatwy kierunek magnesowania i nieznacznie węższą pętlę histerezy, co świadczy o dominującym wkładzie anizotropii wyklucza istnienia niewielkiego przyczynka kaształtu, ale nie od anizotropii magnetokrystalicznej i/lub anizotropii powierzchni.

### 7.2.5. Badania spektroskopowe nanostruktury pozytywowych z serii Fe3O4:nS

Pomiary wpływu kształtu nanostruktur na anizotropię magnetyczną wykonano na strukturach opisanych w rozdziale 7.2.2. rozpoczynając od zmierzenia dwuwymiarowego widma RIXS-MCD (Rys. 7.23) w zakresie przedkrawędziowym na nanostrukturze w postaci kwadratu 100x100µm<sup>2</sup>. Mapa zależności ilości zliczeń od energii padającej oraz energii transferu pozwoliła wyznaczyć maksymalną wartości kontrastu magnetycznego dla energii emisji równej 6403,9 eV zaznaczony znacznikiem w kształcie diamentu. Na widmie RIXS-MCD nanostruktury można zauważyć pojawienie się dodatkowego piku, względem próbki nienanostrukturyzowanej, który zgodnie z rozdziałem 6.2.3.4 odpowiada prawdopodobnie za wzbudzenie nielokalne spowodowane zniszczeniem lokalnej struktury w trakcie procesu trawienia jonowego.



Rysunek 7.23 Dwuwymiarowe widmo RIXS-MCD dla nanostruktur magnetytowych zmierzona na nanostrukturze w postaci kwadratu o wymiarach  $100x100\mu m^2$ . Okrągłym znacznikiem zaznaczono maksimum kontrastu RIXS-MCD, natomiast rombowym jego minimum. Czarna kropkowana linia jest skanem CEE zawierającym maksimum kontrastu, natomiast przerywana kropkami czarna linia to skan CEE zawierająca jego minimum, a która przy okazji RIXS odtwarza również pozycję maksimum prepiku – linii K $\alpha$ .

Dodatkowo porównując kontrasty magnetyczne Fe3O4:F oraz Fe3O4:nS\_full możemy stwierdzić zmniejszenie szerokości oraz wartości obszarów znajdujących się dookoła ekstremum kontrastu. Ważną informacją jest, iż w obszarze HERFD-XMCD odpowiadającemu energiom dodatkowego piku widma RIXS nie pojawia się wyraźny kontrast magnetyczny. Oznacza to, iż związane z nim jony żelaza nie wnoszą przyczynku do całkowitego sygnału dichroizmu magnetycznego, czyli znajdują się w stanie para- lub anty-ferromagnetycznym.

Dzięki pomiarowi widma RIXS-MCD można precyzyjnie wyznaczyć energię emisji, dla której otrzymujemy maksymalizację cech widm HERFD-XANES oraz HERFD-XMCD. W celu sprawdzenia wpływu kształtu nanostruktury właściwości na magnetyczne znanostrukturyzowanego magnetytu przeprowadzono pomiar HERFD-XMCD dla nanostruktur o kształtach 100-nanometrowych oraz 1-mikrometrowych pasków oraz pełnych kwadratów (full) i nanostruktur w kształcie heksagonów (hex) przedstawionych na insecie rysunku 7.23. Wszystkie pomiary ukazują wartość ok. 5 procent magnetycznego dichroizmu, jednakże wartość ta zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem rozmiarów struktur. Najsilnejszy sygnał RIXS-MCD posiada kształt kwadratowy, następnie paski mikrometrowe, oraz heksagony i na sam koniec paski o szerokości 100 nm. Jest to związane z ilościa powierzchni bocznych ingerujących w anizotropię powierzchniową i anizotropię kształtu otrzymanych nanostruktur. W przypadku kształtów kwadratowych jest ona najmniejsza, podczas gdy paski 100-nanometrowe wraz z nanostrukturami heksagonalnymi posiadają ich najwięcej. W przypadku widm HERFD-XANES otrzymanych z obszaru przedkrawędziowego (Rys. 7.24) widma wszystkich struktur poza heksagonalna mają praktycznie taki sam kształt. Zwiększenie wysokości piku pochodzącego z przejścia nielokalnego sugeruje, iż w obszarze ze strukturami heksagonalnymi największa objętość warstwy jest poddana metamofrizacji lokalnej struktury atomowej w trakcie procesu nanostrukturyzacji. Odległości pomiędzy obszarami naświetlania są w wypadku tego kształtu mniejsze niż odległość otrzymana w periodyczych paskach co wydaje się potwierdzać, ze uszkodzenia wynikające z procesów mają większy wpływ na strukturę lokalną w tej próbce.



Rysunek 7.24 Zestawienie wyników pomiarów HERFD-XANES i HERFD-XMCD wykonanych na nanostrukturach serii Fe3O4:nS dla kąta 15 stopni. Po normalizacji do maksimum prepiku (z zakresu 7114-7116 eV) zauważamy, iż kształt pre-piku, czyli też struktura lokalna jest taka sama dla każdej nanostruktury poza kształtami heksagonalnymi, które wykazuj wyższy pre-pik związany z przejściami nielokalnymi P' spowodowany większą ingerencją procesu trawienia w przypadku tych struktur.

#### 7.2.6. Magnetometria RIXS-MCD dla nanostruktur magnetytowych

Na podstawie zmierzonych widm HERFD-XMCD i wyciagnietych z nich maksimum kontrastu magnetycznego, pochodzącego od jonów żelaza Fe<sup>3+</sup> w podsieci tetraedrycznej, przeprowadzono pomiar profilów magnetycznych poszczególnych nanostruktur. Pętle magnetyczne zmierzono dla każdego z rodzajów nanostruktur pod kątem 15 oraz 75 stopni. Dla próbek w kształcie pasków dodatkowo zmierzono ich petle histerezy pod katem 15 stopni ustawiając paski wzdłuż (H - horizontal) oraz w poprzek (V - vertical) linii pola magnetycznego jak przedstawiono na rysunku 6.22. Na rysunkach 7.25-7.32 przedstawiono porównanie krzywych selektywnego namagnesowania dla poszczególnych rodzajów względem kształtu i geometrii pomiaru (H,V) pola magnetycznego nanostruktur oraz porównanie względem kąta. Wyniki pomiarów profili magnetycznych dla cienkich nanostruktur zostały dopasowane do zestawu punktów otrzymanych z zespolenia (połączenia) wyników z jednego do trzech zakresów pola magnetycznego (gęsty o amplitudzie 40 mT i kroku ok. 1,67 mT, średnio gęsty o amplitudzie 116 mT i kroku ok. 8,3 mT, oraz rzadki o amplitudzie 544 mT i kroku ok. 40 mT). Za pomocą zmodyfikowanej funkcji Brillouina (wzór 7.3) dopasowano do punktów pomiarowych krzywe ułatwiające obserwacje różnic oraz obliczenie właściwości magnetycznych takich jak pole koercji, remanencja oraz namagnesowania nasycenia. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 7.2.



Rysunek 7.25 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych dla nanostruktur w kształcie 100-nanometrowych pasków ze 100-nanometrowymi odległościami pomiędzy nimi. Porównano pętle histerezy w zależności od geometrii (H,V) oraz kąta pomiaru (15,75).



Rysunek 7.26 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych dla nanostruktur w kształcie 1-mikrometrowych pasków z 1-mikrometrowymi odległościami pomiędzy nimi. Porównano pętle histerezy w zależności od geometrii (H,V) oraz kąta pomiaru (15,75).



Rysunek 7.27 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych dla nanostruktur w kształcie 500-nanometrowych kwadratów ustawionych w formie szachownicy. Porównano pętle histerezy w zależności od kąta pomiaru (15,75).



Rysunek 7.28 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych na strukturze w postaci kwadratu 100x100 µm<sup>2</sup>. Porównano pętle histerezy w zależności od kąta pomiaru (15,75).



Rysunek 7.29 Profil magnesowania zmierzony na strukturze w postaci kwadratu 100x100µm<sup>2</sup>, naświetlonego wiązką galu za pomocą FIB. Pomiar w celu sprawdzenia wpływu na właściwości magnetyczne po potencjalnym wbudowaniu galu w strukturę.



Rysunek 7.30 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych w geometrii horyzontalnej (poziomej) w zależności od kształtu nanostruktury. Pomijając nieznaczne różnice w magnetyzacji nasycenia (siłą sygnału) nanostruktury wykazują praktycznie taki sam kształt z nieznacznymi różnicami, których przyczyna opisana jest w tekście.


Rysunek 7.31 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych w geometrii wertykalnej (pionowej) pod kątem 15 stopni w zależności od kształtu nanostruktury. Pomijając nieznaczne różnice w magnetyzacji nasycenia (siłą sygnalu) nanostruktury paskowe wykazują praktycznie taki sam kształt. Natomiast pomiar próbki naświetlanej galem nieznacznie różni się kształtem. Może to być jednak spowodowane tym, iż jego pętla została zmierzona z mniejszą statystyką - tylko w jednym, najszerszym zakresie podczas, gdy struktury paskowe są amalgamatem ze wszystkich trzech zakresów.



Rysunek 7.32 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych w geometrii horyzontalnej (poziomej) pod kątem 75 stopni w zależności od kształtu nanostruktury. Wykazują znaczne różnice w nachyleniu, histerezie oraz ilorazie remanencji i namagnesowania nasycenia, jednakże kształtem praktycznie odzwierciedlają pętle histerezy dla kąta 75 próbki Fe3O4:F. Oznacza to, iż mają różny współczynnik demagnetyzacji wpływający na anizotropię kształtu.

Nazwa Próbki	Geometria	Hc	M/M	Ms	Nachylenie
INdZWd FIODKI	pomiaru	[mT]	1 <b>V1</b> r/1 <b>V1</b> S	[% XMCD]	[XMCD % /mT]
Fe3O4:nS_100nm	15_H	19	0,73	3,3	0,21
	15_V	20	0,66	3,2	0,16
	75	36	0,28	3,0	0,02
Fe3O4:nS_1µm	15_H	23	0,75	3,1	0,19
	15_V	22	0,83	3,1	0,28
	75	19	0,20	3,0	0,03
Fe3O4:nS_chess	15	20	0,81	2,8	0,26
	75	34	0,18	2,7	0,01
Fe3O4:nS_full	15	22	0,83	3,1	0,28
	75	37	0,46	3,1	0,04
Fe3O4:nS_FIB	15	19	0,59	3,7	0,13
Fe3O4:F	15	22	0,09	9,5	0,30
	75	40	0,53	11,5	0,03

Tabela 7.2 Wartości parametrów magnetycznych nanostruktur w zależności od orientacji względem pola magnetycznego wyznaczone z dopasowania profili magnesowania RIXS-MCD.

W porównaniu do litej warstwy magnetytu Fe3O4:F pętle histerezy nanostruktur różnią się szybkością osiągania stanu nasycenia magnetycznego. Jest to najprawdopodobniej zwiazane z efektem pola odmagnesowania, które jest znacznie mniejsze w przypadku nanostruktur z powodu mniejszej objętości materiału magnetycznego.

Porównując wyniki pomiarów profili magnesowania między nanostrukturami o różnych kształtach można zauważyć, iż dla pomiarów pętli histerezy w ustawieniu GI (15 stopni) kształty profilu namagnesowania są praktycznie takie same. Zauważalne są nieznaczne różnice pomiędzy wartościami pola histerezy (patrz Tabela 7.2), które dla każdego kształtu wynoszą  $20\pm3$  mT. Większe zmiany są obserwowane w przypadku względnej remanencji. Dla kształtów typu *full, chess oraz 1µm* (*V*) są w granicy błędu identyczne wartości równe 0,83. Wraz ze zmniejszeniem szerokości pasków wartość ta spada do 0,75 oraz 0,73 odpowiednio

dla ustawienia horyzontalnego dla pasków *1-µm oraz 100-nm*. Dla kierunku wertykalnego dla kszatłty *100-nm* remanencja jest najmniejsza i ma wartość równą 0,66. Ten ostatni wynik jednoznacznie wskazuje na wpływ kształtu nanostruktur na anizotropię ich właściwości magnetycznych. Biorąc pod uwagę niewielką zmianę pola koercji między konfiguracjami H i V, anizotropia ta jest prawdopodobnie zdeterminowana głównie przez kształt struktur. Niemniej znacząca różnica H<sub>c</sub> pomiędzy konfiguracjami 15 i 75 stopni sugeruje, że w badanych nanostrukturach występują również inne typy anizotropii, prawdopodobnie zwiazane z anizotropią magnetokrystaliczną i strukturą domenową (ograniczoną przez rozmiary struktur). W przypadku kąta 75 stopni (konfiguracji GE) zmiany w kształcie pętli histerezy są znacznie łatwiej zauważalne, głównie w nachyleniu pętli przy zmianie kierunku namagnesowania.

Oznacza to, że poszczególne kształty nanostruktur wykazują wyraźnie różną anizotropię magnetyczną kształtu, więc ich rozmiar, ułożenie, a także kształt mają wpływ na właśności magnetyczne próbek. A zatem z sukcesem udało się wpłynąć na anizotropię magnetyczną poprzez nanostukturyzowanie materiału, nawet jeżeli tylko w nieznacznej mierze.

W trakcie eksperymentów synchrotronowych wykonano również pomiary widm HERFD-XANES dla każdej z nanostruktur pod oboma kątami. Wyniki znormalizowane do wartości jednostkowej na końcu widma przedstawiono na rysunku 7.33. Widma nanostruktur zostały porównane do widma cienkiej warstwy magnetytowej. Wynika z nich, że położenie krawędzi absorpcji w widmach nanostruktur odpowiada położeniu krawędzi absorpcji cienkiej warstwy magnetytu. Zatem stosunek zawartości jonów Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup> w materiale nanostruktur jest zachowany i prawdopodobnie struktury są w przeważającej objętości zbudowane z magnetytu. Niemniej w obszarze przedkrawędziowym zauważalne są dwa charakterystyczne kształty widm, które odróżnia kąt, pod którym zmierzone były nanostruktury. Widma wszystkich nanostruktur są podobne dla danego kąta. Wszystkie nanostruktury zmierzone pod kątem 15 stopni (kółka) ujawniają obecność drugiego piku w obszarze przedkrawędziowym widma HERFD-XANES, który ma tą samą wysokość dla każdego kształtu poza heksagonalnym, dla którego wysokosć jest o ok. 50 procent większa od pozostałych. Ta cecha informuje o tym, iż lokalna struktura w przypadku tych nanostruktur została mocniej zaburzona i przejścia nielokalne są bardziej prawdopodobne. W pomiarach pod tym kątem próbkujemy znacznie więcej powierzchni bocznych wytworzonych przez nanostrukturyzację trawieniem jonowym, tak więc i większy przyczynek w widmie mają obszary, w których potencjalnie istnieją uszkodzenia w sieci krystalicznej. Widma zmierzone

w kierunku 75 stopni (trójkąty) mają niższą intensywnosć w zakresie piku nielokalnego, natomiast główny pre-pik wykazuje większą intensywnosć w porównaniu do widm dla kierunku GI. Wyniki tych pomiarów kątowych wskazują na niejednorodność materiału budującego nanostruktury prawdopodobnie zwiazaną z istnieniem obszarów o zmienionej strukturze lokalnej w obszarze trawienia i redepozycji.



Rysunek 7.33 Zestawienie widm HERFD-XANES z wyróżnionym obszarem przedkrawędziowym dla nanostruktur magnetytowych zmierzonych w geometrii GI oraz GE. Można wyraźnie zauważyć, że pomiary tworzą 3 klasy podobieństwa. Pomiary dla GI oraz GE praktycznie pokrywają się ze sobą sugerując podobną modyfikację lokalnej struktury przy pojawieniu się dodatkowej intensywności w zakresie charakterystycznym dla nielokalnych przejść D'. Zwiększenie wysokości prepiku D' oznacza prawdopodobne większe zniszczenia struktury lokalnej wprowadzonej w trakcie nanostrukturyzacji.

#### 7.2.7. Wyniki badań nanostruktur negatywowych z serii Cu/Co\_Fe3O4

Cienkie warstwy magnetytu przykrytego miedzią i kobaltem oraz wykonane z nich nanostruktury negatywowe (:nS) zbadano systematycznie wyłącznie dla geometrii GI (kąta 15 stopni względem kierunku pola magnetycznego). Niestety dla geometrii GE (kąt 75 stopni) z uwagi na to, iż do analizatorów dociera znacznie mniej fotonów promieniowania charakterystycznego emitowanego przez próbkę, znalezienie nanostruktury w postaci dziur w litej warstwie magnetytu okazało się praktycznie niemożliwe, gdyż ich sygnał był przykrywany sygnałem okalającej nanostruktury cienkiej warstwy magnetytu. W przypadku geometrii GI sygnał emisji był wystarczająco silny dla zidentyfikowania nanostruktur, ale wielkość plamki promieniowania na powierzchni próbki była w kierunku horyzontalnym

większa od rozmiaru pojedynczej nanostruktury (Rys. 6.22). W związku z tym ostatecznie wykonano pomiary nanostruktur zawierające znaczny wkład od warstwy litej i porównano ich danych, zebranych wyłącznie wyniki do analogicznych z cienkiej warstwy magnetytu (Fe3O4:F) napylonej w ten sam sposób w celu określenia wpływu nanostrukturyzacji oraz dodatkowych warstw na właściwości magnetyczne i strukturalne cienkich warstw i nanostruktur. Wykorzystując funkcję Brillouina (wzór 7.3) przeprowadzono, podobnie jak dla próbek nanokompozytowych, proces dopasowania krzywych teoretycznych do wyników eksperymentu magnetometrii RIXS-MCD dla nanostruktur. Dzięki temu zabiegowi ułatwiono obserwację różnic pomiędzy wynikami poszczególnych pomiarów i uzyskano dopasowanie parametrów właściwości magnetycznych takich jak pole histerezy, remanencja oraz namagnesowania nasycenia. W przypadku każdej próbki z tej serii, tj. pokrytej kobaltem - Co\_Fe3O4 (Rys. 7.34), miedzią - Cu\_Fe3O4 (Rys. 7.35) oraz oboma materiałami -CuCo\_Fe3O4 (Rys. 7.36) zauważalna jest wyraźna różnica pomiędzy profilami magnesowania litej cienkiej warstwy (:F), a próbką nanostrukturyzowaną (:nS). Dla każdej z trzech typów wielowarstw ich nanostrukturyzacja spowodowała widoczną zmianę kształtu petli histerezy magnetycznej, szczególnie w odniesieniu do remanencji oraz namagnesowania nasycenia.



Rysunek 7.34 Zestawienie pomiarów profili magnesowania zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD dla cienkiej warstwy magnetytowej przykrytej warstwą kobaltu oraz jej nanostrukturyzacji. Za pomocą linii ze znacznikami w formie kólek oraz trójkątów przedstawiono punkty pomiarowe, natomiast ciągłymi liniami narysowano dopasowanie otrzymane za pomocą funkcji Brillouina (7.3).



Rysunek 7.35 Zestawienie pomiarów profili magnesowania zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD dla cienkiej warstwy magnetytowej, przykrytej warstwą kobaltu oraz miedzi, oraz jej nanostrukturyzacji. Za pomocą linii ze znacznikami w formie kółek oraz trójkątów przedstawiono punkty pomiarowe, natomiast ciągłymi liniami narysowano dopasowanie otrzymane za pomocą funkcji Brillouina (7.3).



Rysunek 7.36 Zestawienie pomiarów profili magnesowania zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD dla cienkiej warstwy magnetytowej, przykrytej warstwą miedzi, oraz jej nanostrukturyzacji. Za pomocą linii ze znacznikami w formie kólek oraz trójkątów przedstawiono punkty pomiarowe, natomiast ciągłymi liniami narysowano dopasowanie otrzymane za pomocą funkcji Brillouina (7.3). W porównaniu z poprzednimi zestawieniami można zauważyć wyraźniejszą zmianę histerezy materiału po jego nanostrukturyzacji.

Wyliczone z dopasowań pola koercji wynoszą odpowiednio 19 mT oraz 18 mT (6% różnicy), 20 mT oraz 22 mT (10% różnicy), i 18 mT oraz 23 mT (28% różnicy) dla próbek Co, CuCo oraz Cu w formie litej i nanostrukturyzowanej. Jedyna istotna różnica w wartości pola koercji występuje pomiędzy warstwą, a nanostrukturą wykonaną z magnetytu przykrytego warstwą miedzi, jednakże względem całego zakresu pola jest ona zaniedbywalna.

Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 7.3. Znalezione wartości histerezy są zgodne z wartością parametru "h" dopasowanego do profilu magnetycznego próbki, podzielonego przez  $\frac{g\mu_b}{k_bT}$ , czyli współczynnik wykorzystywany do kalibracji wartości zewnętrznego pola magnetycznego względem funkcji Brillouina (patrz wzór 7.3).

Próbka	Kąt	H <sub>c</sub> [mT]	M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub>	Ms [XMCD %]	Nachylenie [XMCD % / mT]
Co_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _F	15	19	0,48	2,7	0,08
Co_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _nS	15	18	0,90	3,3	0,64
CuCo_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _F	15	20	0,44	2,3	0,06
CuCo_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _nS	15	22	0,78	3,1	0,20
Cu_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _F	15	18	0,54	2,6	0,10
Cu_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _nS	15	23	0,87	3,3	0,35

Tabela 7.3 Własności magnetyczne nanostruktur z serii CuCo wyliczone z dopasowania profilów magnetycznych nanostruktur.

Porównanie kształtów pętli histerezy nanostruktur i cienkich warstw względem materiału, z którego zostały wykonane przedstawiono na rysunkach 7.37 oraz 7.38. Po nanostrukturyzacji próbki z miedzią wykazują większy wzrost pola koercji w porównaniu z różnicą pomiędzy próbkami cienkiej warstwy i nanostrukturyzacji próbki z samym kobaltem, dla którego zmiana jest znikomo mała – bliska 1 mT. Porównując profile magnesowania tych materiałów z referencyjną próbką cienkiego magnetytu, po normalizacji sygnału próbki referencyjnej do sygnału warstw CuCo, można stwierdzić, iż kształt pętli najbardziej przypomina próbkę Cu\_Fe3O4:F oraz Co\_Fe3O4:F, podczas gdy CuCo\_Fe3O4:F posiada nieznacznie większe nachylenie w porównaniu z warstwą magnetytową znormalizowaną do maksymalnej wartości. Po nanostrukturyzacji kierunek GI stał się kierunkiem trudniejszym względem oryginalnej warstwy zwiększając również pole koercji.



Rysunek 7.37 Zestawienie pomiarów pętli histerezy, cienkich litych warstw magnetytowych przykrytych kobaltem, miedzią lub oboma metalami, zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD. Podczas gdy te z kobaltem i miedzią mają podobny kształt, to warstwa z napyloną warstwą obu metali ma wyraźnie mniejszą Ms oraz większe nachylenie, co powoduje zmianę jego kształtu.



Rysunek 7.38 Zestawienie pomiarów pętli histerezy, znanostrukturyzowanych warstw magnetytowych przykrytych kobaltem, miedzią lub oboma metalami, zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD. W przypadku nanostrukturyzowanych próbek można zauważyć, iż posiadają zbliżoną wartość  $M_s$ , natomiast  $H_c$  pokrywają się dla próbek zawierających miedź, podczas gdy próbka z warstwą samego kobaltu wykazuje mniejszą wartość tego parametru.

Wzmocnienie anizotropii jest szczególnie dobrze widoczne w przypadku kierunku trudnego dla próbek nanostrukturyzowanych względem bazowych warstw. Fakt ten można połączyć z wytworzeniem większej ilości powierzchni bocznych struktur powstałych w trakcie trawienia jonowego. W ten sposób zwieksza sie ilość atomów powierzchniowych, niemajacych sasiadów, co w efekcie powoduje modyfikacje anizotropii powierzchni. Ponadto na wygląd pętli wpływa nieznacznie modyfikacja związana z dodaniem kobaltu oraz miedzi jako warstwy modyfikującej (zabezpieczającej lub wzmacniającej). Z uwagi na to, iż zarówno jony Cu, jak i Co są dwuwartościowe mogą one wchodzić w strukturę spinelu zastępując żelazo<sup>2+</sup> i tworząc ferryt. Ta zmiana jest prawdopodobnie widoczna w trakcie obserwowania widma HERFD-XANES tych próbek, które są przedstawione na rysunku 7.39. W porównaniu do referencyjnej próbki magnetytu krawędź absorpcji w widmach wszystkich próbek z tej serii jest przesunięta w prawą stronę. Oznacza to, iż posiadają one wyższy stopień utlenienia od próbki refencyjnej. Pojawienie się nielokalnego, dodatkowego piku w okolicach energii 7.118 keV (Rys. 7.39B) świadczy o tym, że atomy miedzi mogą się lokować w nieobsadzonych lukach struktury spinelowej, zmieniając odległości między sąsiednimi atomami [140], [141]. W porównaniu do nanostruktur pozytywowych silniejszy efekt zachodzi w trakcie nanostrukturyzacji, gdzie dodatkowo jony argonu wybijają atomy żelaza z tetraedrów do innych pozycji. Wysokość zmiany jest nieznacznie mniejsza względem tej zaobserwowanej w nanostrukturyzownym magnetycie dla kąta 15 stopni, a którą utożsamia się ze zniszczeniem/modyfikacją lokalnej struktury. W przypadku próbek, gdzie najpierw został napylony kobalt nie zauważamy dodatkowego piku nielokalnego. Prawdopodobnie kobalt może powstrzymywać atomy miedzi przed lokowaniem się w wolnych lukach. Niemniej jednak, w porównaniu z wcześniej opisywaną serią Fe3O4:nS, próbki pokryte miedzą i/lub kobaltem wykazują znacznie mniejsze zmiany w zakresie prepiku po procesie nanostrukturyzacji.



Rysunek 7.39 A) Zestawienie widm HERFD-XANES pomierzonych dla próbek magnetytowych z Cu, Co oraz Cu/Co wraz z ich znanostrukturyzowanymi odpowiednikami. Krawędź absorpcji dla każdej próbki jest przesunięta względem pozycji krawędzi referencyjnego magnetytu sugerując, iż jego globalna struktura przypomina tlenek żelaza zawierający więcej tlenu, potencjalnie maghemit. B) Przybliżenie na obszar pomiędzy prepikiem, a krawędzią absorpcji. Można zauważyć, iż dla próbki znanostrukturyzowanej pokrytej tylko miedzią pojawia się prepik pochodzący z przejść D' sugerujący modyfikację struktury magnetytu przez miedź, która nie występuje dla pozostałych przypadków C) Przybliżenie na pre-pik zmierzonych widm absorpcji. Struktura lokalna próbek odtwarza strukturę referencji, więc przypomina bardziej magnetyt.

Przeciwnie, w przypadku nanostruktur wykonanych z magnetytu, bez żadnej warstwy zabezpieczającej zauważyć można istotne zmiany w obszarze prepiku, choć bez zauważalnej zmiany kształtu krawędzi absorpcji. Oznacza to, iż w przypadku próbek z warstwami miedzi lub kobaltu struktura ta jest mocniej chroniona przed niszczącym wpływem jonów galu lub argonu. Z drugiej strony pomiar nanostruktur z serii Co/CuCo/Cu\_Fe3O4:nS może być obarczony większym błędem pomiarowym, jako iż jest potencjalnie sumą sygnału nanostruktur oraz sygnału litej warstwy materiału okalającej te struktury, gdyż ślad nawet najbardziej skupionej wiązki fotonów był na próbce większy od rozmiarów nanostruktur. Na rysunku 7.40 pokazano widmo HERFD-XANES z insetem HERFD-XMCD dla serii próbek przykrytych kobaltem i/lub miedzią. Pomiar RIXS-XMCD ukazuje, iż znanostrukturyzowane próbki mają silniejszy sygnał magnetyczny względem oryginalnych warstw. W związku z tym wyniki magnetometrii RIXS-MCD dla tych nanostruktur wskazują wyraźną różnicę we właściwościach magnetycznych.



Rysunek 7.40 Zestawienie widm HERFD-XANES oraz HERFD-XMCD dla warstw z serii Cu/Co. Można zauważyć, iż w przypadku próbek z pojedynczym metalem w postaci warstwy pokrywającej sygnał ten zwiększa się po nanostrukturyzacji. W przypadku warstwy z Cu oraz Co zmiana jest praktycznie niezauważalna. Na dole przedstawiono zestawienie wykresów HERFD-XANES. Widma pokrywają się, poza dodatkowym prepikiem dla nanostruktury z miedzią.

#### 8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Nanostruktury magnetycznych tlenków żelaza wykazują wysoki potencjał dla wielu obecnych i przyszłych zastosowań, zwłaszcza w spintronice i biotechnologii. Jednakże w przypadku właściwości takich materiałów bardzo ważne jest precyzyjnie określenie ich rozmiaru, wymiarowości, symetrii oraz efektów interfejsu. Kontrolowanie tych parametrów może wpływać na procesy przemagnesowania i/lub zjawiska transportu spinowego i elektronowego. Aby osiągnąć wysoką wydajność urządzeń, konieczne jest zrozumienie i kontrola procesów nanostrukturyzacji oraz wpływu jakie wywiera na własności wytworzonych materiałów.

Właściwości magnetyczne są silnie zależne od kierunku osi łatwego magnesowania, która jest określana przez MCA i anizotropię kształtu. W przypadku nanostruktur, im mniejszy rozmiar cech, tym silniejsza jest anizotropia powierzchni i kształtu. Ze względu na słabą MCA tlenków ferrytowych, nanostrukturyzacja może być drogą do zwiększenia anizotropii magnetycznej w takich materiałach. Jednak procesy takie jak litografia elektronowa (EBL) i zogniskowana wiązka jonów (FIB) stosowane w procesie nanostrukturyzacji mogą to utrudniać.

Zbadano zestaw próbek nanostruktur oraz nanokompozytów tlenków żelaza w celu oceny wpływu procesu nanostrukturyzacji na ich właściwości magnetyczne. Nanokompozyty wytworzono za pomocą modyfikacji warunków reaktywnego rozpylania magnetronowego. Warstwy epitaksjalne otrzymano za pomocą impulsowego osadzania laserowego (PLD), znanostrukturyzowano za pomocą litografii jonowej połączonej z trawieniem jonowym oraz litografii bezpośredniej przy użyciu zogniskowanej wiązki jonów galu. Inspekcję wykonanych nanostruktur przeprowadzono za pomocą obrazowania SEM, a ich przekroje oraz przekroje nanokompozytów obrazowaniem TEM. Ich właściwości magnetyczne, lokalna struktura i konfiguracja elektronowa zostały zbadane przy użyciu VSM, HERFD-XANES i HERFD-XMCD oraz magnetometrii RIXS-MCD na krawędzi K żelaza.

Z powodzeniem udało się wytworzyć nanokompozyty z tlenków żelaza za pomocą reaktywnego rozpylania magnetronowego na stacjonarnym podłożu i bez dodatku azotu w komorze preparacyjnej. Wykazują możliwość tworzenia kontrolowanej, indukowanej anizotropii. Zmierzone warstwy wykazują wzmocnioną anizotropię magnetyczną prostopadłą do powierzchni próbki, objawiającą się otwarciem pętli histerezy i koercją rosnącą wraz

z grubością warstwy. Źródłem tych cech jest budowa nanokompozytów składająca się z wydłużonych ziaren magnetytu w przeciwieństwie do nanokompozytów wytworzonych pod innymi warunkami, które praktycznie nie wykazują anizotropii magnetycznej. Pomiary wykonane dla kompozytów pomogły określić przyczyny ich nietypowej anizotropii magnetycznej. Metoda RIXS-MCD, a w szczególności cięcia stałej energii emisji (CEE) pozwoliły na zbadanie struktury lokalnej oraz globalnej nanokompozytów metodą HERFD-XANES, a także na pomiar pierwiastkowo-selektywnych profili magnesowania. Te ostatnie posłużyły do korekty pętli histerezy uzyskanych z pomiarów VSM i określenie struktury chemicznej i magnetycznej wtrąceń wytwarzających się w procesie osadzania tych nanokompozytów.

Pomimo początkowych trudności w optymalizacji procesu wytworzenia nanostruktur za pomocą nanolitografii elektronowej połączonej z trawieniem jonowym i wspieraną FIB, udało się wykonać nanostruktury z tlenków żelaza w dwóch odsłonach – w postaci nanostruktur wyciętych z litego materiału oraz przeciwne do nich nanostruktury w postaci dziur w litej próbce. Niestety zabrakło czasu pomiarowego, żeby móc dogłębnie zmierzyć wytworzone na nich struktury w zależności od kształtu. Dzięki pomiarom synchrotronowym udało się zmierzyć właściwości magnetyczne nanostruktur, które nie byłyby możliwe do zbadania za pomocą tradycyjnych technik laboratoryjnych, czy nawet magnetometrii na miękkim promieniowaniu (z uwagi na skomplikowaną budowę i warstwy zakopane).

Możliwość zwiększenia prostopadłej anizotropii magnetycznej w warstwach tlenku żelaza za pomocą metody VAN może otworzyć owocne drogi do dalszych badań w zakresie dostrajania ich właściwości do zastosowań spintronicznych. Potencjalne badania dla próbek nanokompozytowych z magnetycznymi wtrąceniami nad wpływem długości magnetytowych wtrąceń na anizotropię magnetyczną materiału może również okazać się owocne.

W przypadku nanokompozytów otrzymanych za pomocą reaktywnego rozpylania magnetronowego złożona anizotropia magnetyczna jest wynikiem skomplikowanej nanostruktury magnetycznej, która jest silnie zależna od warunków napylania.

W procesach nanostrukturyzacji niszczącej, czyli tej w której wykorzystuje się trawienie jonowe, wprowadzane są defekty i zmiany struktury wpływające na właściwości strukturalne magnetytu, lecz nie zmieniające w znacznym stopniu właściwości magnetycznych, takich jak pole koercji i względna remanencja. Natomiast nanostrukturyzacja istotnie wpływa na objętość

121

fazy ferrimagnetycznej, generując obszary metamorficznego spinelu, który nie wykazuje silnej odpowiedzi magnetycznej.

Selektywność RIXS-MCD względem pierwiastków i stopnia utlenienia mierzonych pierwiastków pozwala jednoznacznie rozdzielić wkład magnetyczny w nanostrukturach tlenków żelaza i nanokompozytowych warstwach.

Właściwości te pozwalają na pomiary magnetyczne bardzo małych struktur (nawet pojedynczych cząstek o wielkości dziesiątek nanometrów osadzonych w matrycy z innego materiału). Jedynym ograniczeniem w mikroskopowym wykorzystaniu tej metody jest rozmiar padającej wiązki, ilość dostępnych fotonów i poniekąd czas, gdyż dłuższe pomiary zdecydowanie zmniejsza niepewności pomiarowe.

# 9. SPIS RYSUNKÓW, TABEL

Rysunek 4.1 Przykładowa pętla histerezy cienkiej warstwy magnetytu wraz z zaznaczonymi na niej własnościami
magnetycznymi jak remanencja M <sub>r</sub> , pole koercji H <sub>c</sub> oraz namagnesowanie nasycenia M <sub>5</sub>
Rysunek 4.2 Przykładowe pętle histerezy cienkiej warstwy nanokompozytu tlenków żelaza 21
Rysunek 4.3 Pętle namagnesowania dla modelu Stonera-Wolfharta dla różnych kątów pomiędzy kierunkiem
wektora linii pola magnetycznego, a osią łatwą (niebieska linia), gdzie występuje otwarta, kwadratowa pętla
histerezy oraz względem osi trudnego namagnesowania (czerwona linia), gdzie histereza nie występuje. (na
podstawie [1])
Rysunek 4.4 Schemat linii pól magnetycznych magnesu sztabkowego bez przyłożonego zewnętrznego pola
magnetycznego
Rysunek 4.5 Powierzchnie izoenergetyczne dla energii anizotropii magnetokrystalicznej żelaza, kobaltu oraz
niklu
Rysunek 4.6 Krzywe magnetyzacji kryształu magnetytu zmierzone dla różnych osi krystalograficznych
Rysunek 4.7 Struktura krystaliczna magnetytu. Atomy przedstawione na schemacie odpowiadają kolorami
odpowiednio: $Fe^{2+/3+}$ w luce oktaedrycznej, $Fe^{3+}$ w luce tetraedrycznej oraz $O^2$ . (Na podstawie ref. 39)
Rysunek 4.8 Struktura krystaliczna hematytu. Atomy przedstawione na schemacie odpowiadają kolorami
odpowiednio: <i>Fe</i> <sup>3+</sup> oraz <b>O</b> <sup>2-</sup> . (Na podstawie ref. 40)
Rysunek 6.1 Schemat aparatury służącej do reaktywnego rozpylania magnetronowego
Rysunek 6.2 Schemat układu do nanoszenia warstw metodą PLD
Rysunek 6.3 Schemat procesu fotolitografii, na podstawie [86]
Rysunek 6.4 Schemat procesu litografii elektronowej, na podstawie [86]
Rysunek 6.5 Zasada działania wygaszacza wiązki (beam-blankera)
Rysunek 6.6 Przykładowa struktura inspirowana wypustkami skórnymi rekina wytworzona za pomocą techniki
FIB
Rysunek 6.7 Porównanie wyglądu powierzchni nanostrukturyzowanej próbki obrazując za pomocą detektorów
inLens (po lewej) oraz SE2 (po prawej). Podczas gdy inLens ukazuje lepszą rozdzielczość, detektor SE2 pozwala
na lepszy kontrast topograficzny
Rysunek 6.9 Schemat działania magnetometru wibracyjnego
Rysunek 6.10 Uproszczone schematy procesów fizycznych charakteryzujących rentgenowskie techniki
spektroskopowe ze względu na badane mierzone przejścia elektronowe i emitowane cząstki [95] 50
Rysunek 6.11 Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów w pobliżu krawędzi absorpcji K 52
Rysunek 6.12 Schemat widm XANES żelaza, magnetytu oraz hematytu. Im wyższa energetycznie pozycja
krawędzi absorpcji, tym bardziej utleniony jest materiał 53
Rysunek 6.13 Schemat energetyczny widma 1s(2,3)p RIXS w jonie metalu przejściowego. Osie pionowe opisują
całkowitą energię konfiguracji elektronowej. Na grafice przedstawiono tylko wzbudzenia 1s-3d. (Na podstawie
Glatzel and Bergmann[101])

Rysunek 6.14 Dwuwymiarowe widmo RIXS z zaznaczonymi przykładowymi cięciami: diagonalnym, mierzonym
dla stałej energii emisji (ang. Constant Emission Energy – CEE) oraz cięciem pionowym dla stałej energii fotonów
(ang. Constant Incident Energy – CIE) przechodzącymi przez maksima spektralne widma. (Na podstawie [69]) 55
Rysunek 6.15
Rysunek 6.16 Teoretyczne kształty obszaru przedkrawędziowego widm absorpcji żelaza na krawędzi K
Rysunek 6.17 (a) Schemat dwuetapowego obrazu XMCD dla pojedynczego elektronu w procesie wzbudzenia
rezonansowego dla materiału magnetycznego60
Rysunek 6.18 Schemat energetyczny RIXS wraz z dodanym efektem XMCD. Przy <mark>polaryzacji kołowej</mark>
prawoskrętnej otrzymujemy nieznacznie zmienione stany pośrednie (IS) i końcowe (FS) względem kołowej
polaryzacji lewoskrętnej. Różnica zmierzonych widm posiada wówczas kontrast. Na podstawie <sup>70</sup> 61
Rysunek 6.20 Dwuwymiarowe widma 1s2p RIXS i 1s2p RIXS-MCD nanostruktury magnetytowej wraz z widmami
liniowymi uzyskanymi poprzez "cięcia" dla wybranych charakterystycznych energii emisji
Rysunek 6.21 A) Zależność sygnału 1s2p RIXS-MCD (skanów liniowych CEE) żelaza w cienkiej epitaksjalnej
warstwie magnetytu w funkcji natężenia pola magnetycznego65
Rysunek 6.22 Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego na linii GALAXIES w synchrotronie Soleil 66
Rysunek 7.1 Zestawienie znormalizowanych pętli histerezy zmierzonych dla wytworzonych nanokompozytów w
zależności od geometrii pomiaru
Rysunek 7.2 Pomiary kątowej zależności pola koercji (Hc) oraz remanencji Mr unormowanej do
namagnesowania nasycenia Ms
Rysunek 7.3 Przekroje próbek NC1 (zaznaczona czerwonym konturem) oraz NC2 (zaznaczona niebieskim
konturem) w postaci cienkich lamel zostały zmierzone za pomocą TEM71
Rysunek 7.4 Selektywna pierwiastkowo charakterystyka chemiczna i magnetyczna nanokompozytów wykonana
za pomocą wysokorozdzielczej spektroskopii twardego promieniowania X na krawędzi K żelaza
Rysunek 7.5 Zestawienie widm HERFD-XANES dla próbek NC1, NC2 oraz NC3 wraz z referencjami magnetytu
oraz hematytu
Rysunek 7.6 Zestawienie widm absorpcji HERFD-XANES dla próbek NC1, NC2 oraz NC4 i NC5, a także
przybliżenie obszaru przedkrawędziowego
Rysunek 7.7 Zestawienie oryginalnych pomiarów pętli histerezy z wykorzystaniem magnetometrii VSM (VSM)
i RIXS-MCD (XMCD) wraz z pętlami powstałymi po wprowadzeniu korekt algorytmem AS, LHF oraz
poprawionym pętlą RIXS-MCD (XMCD corr.)
Rysunek 7.8 Porównanie profili magnesowania zmierzonych w geometrii GE (niebieskie kropki) oraz <mark>Gl</mark>
(czerwone kropki) dla warstw NC1, NC2 oraz NC3. Profile magnetyczne zmierzone za pomocą magnetometrii
VSM zostały skorygowane przez odjęcie liniowego tła para-/dia-magnetycznego za pomocą trzech metod <mark>AS</mark>
(czerwona kropkowana linia), LHF (niebieska kropkowana linia), oraz w oparciu o porównanie z pomiarami
magnetometrii <b>RIXS-MCD (czarna linia).</b>
Rysunek 7.9 Profile namagnesowania VSM skalibrowane za pomocą magnetometrii RIXS-MCD
Rysunek 7.10 (a) Zestawienie widma HERFD-XANES dla znanostrukturyzowanej próbki magnetytu przykrytej
cienką warstwą platyny (10 nm)

Rysunek 7.11 Porównanie obszaru przedkrawędziowego widma magnetytu z symulacjami widm absorpcji dla
potencjalnych zmian w strukturze magnetytu wprowadzonymi w procesie litografii EBL lub FIB
Rysunek 7.12 Schemat cyfrowej maski wykorzystanej do wytworzenia nanostruktur magnetytowych za pomocą
EBL oraz suchego trawienia jonowego
Rysunek 7.13 Galeria zdjęć uzyskana za pomocą obrazowania SEM wytworzonych nanostruktur
Rysunek 7.14 Galeria obrazów uzyskana za pomocą obrazowania SEM wytworzonych nanostruktur
magnetytowych
Rysunek 7.15 Obrazy TEM przedstawiające pojedynczą nanostrukturę oraz zestaw trzech pasków ukazujący
odległości uzyskane pomiędzy nimi. Układ jest periodyczny, a struktury przystają do siebie
Rysunek 7.16 Galeria obrazów ukazująca różne formy depozytu/pozostałości rezystu światłoczułego lub
redepozycję wybijanego materiału. Spod meandrów i fraktali polimeru światłoczułego widać jednak
nanostruktury o spodziewanym kształcie
Rysunek 7.17 Galeria obrazów nanostruktur uzyskana za pomocą SEM
Rysunek 7.18 Obrazy TEM przedstawiające wycinek ze struktury projektowanej jako 100-nanometrowa (paski o
szerokości 100 nm i odległości 100 nm) z próbki CuCo_Fe3O4:nS
Rysunek 7.19 Wyniki EDX dla warstw CuCo_Fe3O4:nS_100nm
Rysunek 7.20 Widma RIXS-MCD dla cienkiej warstwy magnetytu – próbka Fe3O4:F
Rysunek 7.21 Zestawienie pomiarów widma HERFD-XANES oraz HERFD-XMCD dla próbki Fe3O4:F zmierzone
pod różnym kątem względem kierunku pola magnetycznego i (równoległego do niego) kierunku padania wiązki
fotonów
Rysunek 7.22 Wyniki pomiaru pętli histerezy dla cienkiej warstwy magnetytu zbadanej w geometrii bliskiej do
równoległej (warstwy i kierunku pola magnetycznego), czyli pod kątem 15 stopni oraz w geometrii bliskiej do
prostopadłej, czyli pod kątem 75 stopni. Punkty przedstawiają dane eksperymentalne po symetryzacji M(H) = -
M(-H), a linie ciągłe to dopasowania za pomocą złożenia funkcji Brillouina i funkcji liniowej
Rysunek 7.23 Dwuwymiarowe widmo RIXS-MCD dla nanostruktur magnetytowych zmierzona na nanostrukturze
w postaci kwadratu o wymiarach 100x100µm²
Rysunek 7.24 Zestawienie wyników pomiarów HERFD-XANES i HERFD-XMCD wykonanych na nanostrukturach
serii Fe3O4:nS dla kąta 15 stopni
Rysunek 7.25 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych dla nanostruktur w kształcie 100-nanometrowych
pasków ze 100-nanometrowymi odległościami pomiędzy nimi. Porównano pętle histerezy w zależności od
geometrii (H,V) oraz kąta pomiaru (15,75)
Rysunek 7.26 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych dla nanostruktur w kształcie 1-mikrometrowych
pasków z 1-mikrometrowymi odległościami pomiędzy nimi. Porównano pętle histerezy w zależności od
geometrii (H,V) oraz kąta pomiaru (15,75)
Rysunek 7.27 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych dla nanostruktur w kształcie 500-nanometrowych
kwadratów ustawionych w formie szachownicy. Porównano pętle histerezy w zależności od kąta pomiaru
(15,75)

Rysunek 7.28 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych na strukturze w postaci kwadratu 100x100 $\mu$ m $^2$ .
Porównano pętle histerezy w zależności od kąta pomiaru (15,75)
Rysunek 7.29 Profil magnesowania zmierzony na strukturze w postaci kwadratu 100x100 $\mu$ m², naświetlonego
wiązką galu za pomocą FIB. Pomiar w celu sprawdzenia wpływu na właściwości magnetyczne po potencjalnym
wbudowaniu galu w strukturę
Rysunek 7.30 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych w geometrii horyzontalnej (poziomej) w zależności
od kształtu nanostruktury
Rysunek 7.31 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych w geometrii wertykalnej (pionowej) pod kątem 15
stopni w zależności od kształtu nanostruktury
Rysunek 7.32 Zestawienie profili magnesowania zmierzonych w geometrii horyzontalnej (poziomej) pod kątem
75 stopni w zależności od kształtu nanostruktury109
Rysunek 7.33 Zestawienie widm HERFD-XANES z wyróżnionym obszarem przedkrawędziowym dla nanostruktur
magnetytowych zmierzonych w geometrii GI oraz GE112
Rysunek 7.34 Zestawienie pomiarów profili magnesowania zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD
dla cienkiej warstwy magnetytowej przykrytej warstwą kobaltu oraz jej nanostrukturyzacji
Rysunek 7.35 Zestawienie pomiarów profili magnesowania zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD
dla cienkiej warstwy magnetytowej, przykrytej warstwą kobaltu oraz miedzi, oraz jej nanostrukturyzacji 114
Rysunek 7.36 Zestawienie pomiarów profili magnesowania zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD
dla cienkiej warstwy magnetytowej, przykrytej warstwą miedzi, oraz jej nanostrukturyzacji
Rysunek 7.37 Zestawienie pomiarów pętli histerezy, cienkich litych warstw magnetytowych przykrytych
kobaltem, miedzią lub oboma metalami, zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD
Rysunek 7.38 Zestawienie pomiarów pętli histerezy, znanostrukturyzowanych warstw magnetytowych
przykrytych kobaltem, miedzią lub oboma metalami, zmierzonych za pomocą magnetometrii RIXS-MCD 116
Rysunek 7.39 A) Zestawienie widm HERFD-XANES pomierzonych dla próbek magnetytowych z Cu, Co oraz Cu/Co
wraz z ich znanostrukturyzowanymi odpowiednikami

### Spis tabel:

Tabela 4.1 Przegląd typów faz magnetycznych oraz ich zależności od zewnętrznego pola magnetycznego (na	
podstawie [2])	18
Tabela 7.1 Parametry fizyczne nanokompozytów oraz parametry ich anizotropii: względna magnetyzacja	
nasycenia M₅ oraz stała anizotropii K wyliczone na podstawie profili magnetycznych RIXS-MCD	
wyekstrahowanych w wyniku dopasowania wielofazowego	82
Tabela 7.2 Wartości parametrów magnetycznych nanostruktur w zależności od orientacji względem pola	
magnetycznego wyznaczone z dopasowania profili magnesowania RIXS-MCD1	10
Tabela 7.3 Własności magnetyczne nanostruktur z serii CuCo wyliczone z dopasowania profilów magnetyczny	ch
nanostruktur	15

#### **10. BIBLIOGRAFIA**

- J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. Accessed: Feb. 18, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000
- [2] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*. in Oxford master series in condensed matter physics. Oxford; New York: Oxford University Press, 2001.
- [3] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed. Hoboken, N.J: IEEE/Wiley, 2009.
- [4] R. Wu and A. J. Freeman, "Spin-orbit induced magnetic phenomena in bulk metals and their surfaces and interfaces," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1–3, pp. 498–514, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00351-0.
- [5] S. R. Cooper *et al.*, "Insights into the Magnetic Properties of Sub-10 nm Iron Oxide Nanocrystals through the Use of a Continuous Growth Synthesis," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 17, pp. 6053–6062, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02389.
- [6] D. A. Goode and G. Rowlands, "Analytically modelling the effects of interaction between two or more rectangular nanomagnets," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 296, no. 1, pp. 46–56, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2005.01.028.
- [7] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*, Fourth edition. Boston: Pearson, 2013.
- [8] Z. Kąkol and A. Kozłowski, "Possible influence of electron lattice interactions on the Verwey transition in magnetite," *Solid State Sciences*, vol. 2, no. 8, pp. 737–746, Dec. 2000, doi: 10.1016/S1293-2558(00)01083-9.
- [9] A. Yousaf and S. Nazir, "Strain controlled antiferromagnetic insulating state along with ferroelectricity and magnetic anisotropy in Pb2CoTeO6," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 556, p. 169396, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169396.
- [10] J. Rogers, Y. Huang, O. G. Schmidt, and D. H. Gracias, "Origami MEMS and NEMS," *MRS Bull.*, vol. 41, no. 2, pp. 123–129, Feb. 2016, doi: 10.1557/mrs.2016.2.
- [11] Y. Mei *et al.*, "Versatile Approach for Integrative and Functionalized Tubes by Strain Engineering of Nanomembranes on Polymers," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4085– 4090, Nov. 2008, doi: 10.1002/adma.200801589.
- [12] D. Lee, H. Hiroshima, Y. Zhang, T. Itoh, and R. Maeda, "Cylindrical projection lithography for microcoil structures," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 8, pp. 2625–2628, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.mee.2010.11.031.
- [13] S. Chang, G. Lee, and Y. Song, "Recent Advances in Vertically Aligned Nanowires for Photonics Applications," *Micromachines*, vol. 11, no. 8, p. 726, Jul. 2020, doi: 10.3390/mi11080726.
- [14] R. Streubel *et al.*, "Magnetic Microstructure of Rolled-Up Single-Layer Ferromagnetic Nanomembranes," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 2, pp. 316–323, 2014, doi: 10.1002/adma.201303003.
- [15] V. Magdanz, S. Sanchez, and O. G. Schmidt, "Development of a Sperm-Flagella Driven Micro-Bio-Robot," Adv. Mater., vol. 25, no. 45, pp. 6581–6588, Dec. 2013, doi: 10.1002/adma.201302544.
- [16] E. J. Smith, D. Makarov, S. Sanchez, V. M. Fomin, and O. G. Schmidt, "Magnetic Microhelix Coil Structures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 9, p. 097204, Aug. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.097204.
- [17] A. A. Solovev, Y. Mei, E. Bermúdez Ureña, G. Huang, and O. G. Schmidt, "Catalytic Microtubular Jet Engines Self-Propelled by Accumulated Gas Bubbles," *Small*, vol. 5, no. 14, pp. 1688–1692, Jul. 2009, doi: 10.1002/smll.200900021.

- [18] T. Horiuchi, H. Ishii, Y. Shinozaki, and T. Ogawa, "Laser lithography using a half-vacuum support guide for fabricating micro-coils," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 8, pp. 2567–2570, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.mee.2011.01.023.
- [19] L. Néel, "Anisotropic magnétique superficielle et surstructures d'orientation," J. Phys. Radium, vol. 15, no. 4, pp. 225–239, Apr. 1954, doi: 10.1051/jphysrad:01954001504022500.
- [20] P. Bruno, "Magnetic surface anisotropy of cobalt and surface roughness effects within Neel's model," J. Phys. F: Met. Phys., vol. 18, no. 6, pp. 1291–1298, Jun. 1988, doi: 10.1088/0305-4608/18/6/029.
- [21] J. A. C. Bland and B. Heinrich, "Magnetic Anisotropy, Magnetization and Band Structure," in Ultrathin Magnetic Structures I: An Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural Properties, J. A. C. Bland and B. Heinrich, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer, 1994, pp. 21–90. doi: 10.1007/3-540-27232-1\_2.
- [22] P. J. Jensen and K. H. Bennemann, "Magnetic structure of films: Dependence on anisotropy and atomic morphology," *Surface Science Reports*, 2006.
- [23] C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland, and G. Lauhoff, "Magnetism in ultrathin film structures," *Rep. Prog. Phys.*, 2008.
- [24] P. D. Johnson, "Spin-polarized photoemission".
- [25] D. Sander, "The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films," J. Phys.: Condens. Matter, vol. 16, no. 20, pp. R603–R636, May 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/20/R01.
- [26] U. Gradmann, J. Korecki, and G. Waller, "In-plane magnetic surface anisotropies in Fe(110)," Appl. Phys. A, vol. 39, no. 2, pp. 101–108, Feb. 1986, doi: 10.1007/BF00616826.
- [27] J. F. Smyth, S. Schultz, D. Kern, H. Schmid, and D. Yee, "Hysteresis of submicron permalloy particulate arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, no. 8, pp. 4237–4239, Apr. 1988, doi: 10.1063/1.340217.
- [28] L. Martín-García *et al.*, "Memory effect and magnetocrystalline anisotropy impact on the surface magnetic domains of magnetite(001)," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 5991, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-24160-1.
- [29] B. Ai and Y. Zhao, "Glancing angle deposition meets colloidal lithography: a new evolution in the design of nanostructures," *Nanophotonics*, vol. 8, no. 1, pp. 1–26, Oct. 2018, doi: 10.1515/nanoph-2018-0105.
- [30] Z. M. Wang, Ed., *FIB Nanostructures*, vol. 20. in Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, vol. 20. Cham: Springer International Publishing, 2013. doi: 10.1007/978-3-319-02874-3.
- [31] H. Hu, Y. Yuan, S. Lim, and C. H. Wang, "Phase structure dependence of magnetic behaviour in iron oxide nanorods," *Materials & Design*, vol. 185, p. 108241, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108241.
- [32] S. J. Pearton and D. P. Norton, "Dry Etching of Electronic Oxides, Polymers, and Semiconductors," *Plasma Process. Polym.*, vol. 2, no. 1, pp. 16–37, Jan. 2005, doi: 10.1002/ppap.200400035.
- [33] D. Mukherjee *et al.*, "Nanocolumnar Interfaces and Enhanced Magnetic Coercivity in Preferentially oriented Cobalt Ferrite Thin Films Grown Using Oblique-Angle Pulsed Laser Deposition," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, no. 15, pp. 7450–7457, Aug. 2013, doi: 10.1021/am401771z.
- [34] J. Kuciakowski *et al.*, "Selective magnetometry of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in liquids," *Nanoscale*, vol. 12, no. 31, pp. 16420–16426, 2020, doi: 10.1039/D0NR02866E.

- [35] H. Kubo, N. Nakamura, M. Kotsugi, T. Ohkochi, K. Terada, and K. Fukuda, "Striped domains of coarse-grained magnetite observed by X-ray photoemission electron microscopy as a source of the high remanence of granites in the Vredefort dome," *Front. Earth Sci.*, vol. 3, Jun. 2015, doi: 10.3389/feart.2015.00031.
- [36] M. Monti *et al.*, "Magnetism in nanometer-thick magnetite," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 2, p. 020404, Jan. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.020404.
- [37] C. M. Schneider *et al.*, "Investigating spintronics thin film systems with synchrotron radiation," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 78, no. 10, pp. S5–S10, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.radphyschem.2009.02.013.
- [38] S. Huang and Q. Hu, "Medium-range structure motifs of complex iron oxides," *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 7, p. 070902, Feb. 2022, doi: 10.1063/5.0082503.
- [39] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, and W.-S. Kim, "Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, no. 2, p. 023501, Apr. 2015, doi: 10.1088/1468-6996/16/2/023501.
- [40] "Iron Oxides: From Nature to Applications | Wiley," *Wiley.com*. https://www.wiley.com/en-sg/Iron+Oxides%3A+From+Nature+to+Applications-p-9783527338825 (accessed Jun. 21, 2023).
- [41] C. Sun, J. S. H. Lee, and M. Zhang, "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, no. 11, pp. 1252–1265, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.addr.2008.03.018.
- [42] J. S. An, W. J. Han, and H. J. Choi, "Synthesis of hollow magnetite nanoparticles via self-assembly and their magnetorheological properties," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 535, pp. 16–23, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.09.019.
- [43] S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann, O. Petracic, and T. Seki, "Magnetic nanoparticles: a subject for both fundamental research and applications," *J. Nanomaterials*, vol. 2013, p. 169:169, Stycze 2013, doi: 10.1155/2013/952540.
- [44] M. Abareshi, E. K. Goharshadi, S. Mojtaba Zebarjad, H. Khandan Fadafan, and A. Youssefi, "Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe3O4 nanofluids," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 24, pp. 3895–3901, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.08.016.
- [45] X. Ye, D. Lin, Z. Jiao, and L. Zhang, "The thermal stability of nanocrystalline maghemite," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 31, no. 20, p. 2739, Oct. 1998, doi: 10.1088/0022-3727/31/20/006.
- [46] G. Schimanke and M. Martin, "In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite (γ-Fe2O3) to hematite (α-Fe2O3)," *Solid State Ionics*, vol. 136–137, pp. 1235–1240, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00593-2.
- [47] H. Shokrollahi, "A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 426, pp. 74–81, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.11.033.
- [48] R. Dronskowski, "The Little Maghemite Story: A Classic Functional Material," Advanced Functional Materials, vol. 11, no. 1, pp. 27–29, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200102)11:1<27::AID-ADFM27>3.0.CO;2-X.
- [49] H. Wan *et al.*, "Advanced hematite nanomaterials for newly emerging applications," *Chemical Science*, vol. 14, no. 11, pp. 2776–2798, 2023, doi: 10.1039/D3SC00180F.
- [50] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, "Physical properties of hematite α-Fe2O3 thin films: application to photoelectrochemical solar cells," J. Semicond., vol. 32, no. 1, p. 013001, Jan. 2011, doi: 10.1088/1674-4926/32/1/013001.

- [51] S. Zeng *et al.*, "Facile Route for the Fabrication of Porous Hematite Nanoflowers: Its Synthesis, Growth Mechanism, Application in the Lithium Ion Battery, and Magnetic and Photocatalytic Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 13, pp. 4836–4843, Apr. 2008, doi: 10.1021/jp0768773.
- [52] R. Lebrun *et al.*, "Tunable long-distance spin transport in a crystalline antiferromagnetic iron oxide," *Nature*, vol. 561, no. 7722, pp. 222–225, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0490-7.
- [53] E. Cogulu *et al.*, "Direct imaging of electrical switching of antiferromagnetic Néel order in α – Fe 2 O 3 epitaxial films," *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 10, p. L100405, Mar. 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.L100405.
- [54] A. I. Osaka *et al.*, "Nondeteriorating Verwey Transition in 50 nm Thick Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Films by Virtue of Atomically Flattened MgO Substrates: Implications for Magnetoresistive Devices," ACS Appl. Nano Mater., vol. 4, no. 11, pp. 12091–12097, Nov. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c02634.
- [55] M. Nichterwitz et al., "Control of Positive and Negative Magnetoresistance in Iron Oxide–Iron Nanocomposite Thin Films for Tunable Magnetoelectric Nanodevices," ACS Appl. Electron. Mater., vol. 2, no. 8, pp. 2543–2549, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsaelm.0c00448.
- [56] W. Namiki, T. Tsuchiya, M. Takayanagi, T. Higuchi, and K. Terabe, "Room-Temperature Manipulation of Magnetization Angle, Achieved with an All-Solid-State Redox Device," ACS Nano, vol. 14, no. 11, pp. 16065–16072, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c07906.
- [57] C. Boothman, A. M. Sánchez, and S. van Dijken, "Structural, magnetic, and transport properties of Fe3O4/Si(111) and Fe3O4/Si(001)," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 12, p. 123903, Jun. 2007, doi: 10.1063/1.2745290.
- [58] D. Chen *et al.*, "Biocompatibility of magnetic Fe3O4 nanoparticles and their cytotoxic effect on MCF-7 cells," *IJN*, p. 4973, Sep. 2012, doi: 10.2147/IJN.S35140.
- [59] R. G. D. Andrade, S. R. S. Veloso, and E. M. S. Castanheira, "Shape Anisotropic Iron Oxide-Based Magnetic Nanoparticles: Synthesis and Biomedical Applications," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 7, Art. no. 7, Jan. 2020, doi: 10.3390/ijms21072455.
- [60] A. Barrañón, Ed., *New nanotechnology developments*. in Nanotechnology science and technology series. New York: Nova Science Publishers, 2009.
- [61] M. Jazirehpour and S. A. S. Ebrahimi, "Synthesis of magnetite nanostructures with complex morphologies and effect of these morphologies on magnetic and electromagnetic properties," *Ceramics International*, vol. 42, no. 15, pp. 16512–16520, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.067.
- [62] Z. Zhou *et al.*, "Anisotropic Shaped Iron Oxide Nanostructures: Controlled Synthesis and Proton Relaxation Shortening Effects," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 9, pp. 3505–3515, May 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00944.
- [63] M. A. Garcia-Lobato, A. I. Martinez, M. Castro-Roman, C. Falcony, and L. Escobar-Alarcon, "Correlation between structural and magnetic properties of sprayed iron oxide thin films," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 8, pp. 1496–1500, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.01.056.
- [64] J. M. D. Coey, "Half-Metallic Ferromagnetic Oxides," *MRS Bulletin*, vol. 28, pp. 720–724, Oct. 2003, doi: 10.1557/mrs2003.212.
- [65] A. Brandlmaier *et al.*, "*In situ* manipulation of magnetic anisotropy in magnetite thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 10, p. 104445, Mar. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.104445.

- [66] R. Wu *et al.*, "Interplay of shape and magnetocrystalline anisotropy in electrodeposited Fe3O4 films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 361, pp. 107–111, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.02.076.
- [67] M. Sikora *et al.*, "1s2p resonant inelastic x-ray scattering-magnetic circular dichroism: A sensitive probe of 3 *d* magnetic moments using hard x-ray photons," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07E301, Apr. 2012, doi: 10.1063/1.3670064.
- [68] V. Vercamer *et al.*, "Calculation of optical and K pre-edge absorption spectra for ferrous iron of distorted sites in oxide crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 24, p. 245115, Dec. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.245115.
- [69] M. Sikora *et al.*, "Strong K -edge Magnetic Circular Dichroism Observed in Photon-in– Photon-out Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 3, p. 037202, Jul. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.037202.
- [70] A. Kotani, "Resonant inelastic X-ray scattering in d and f electron systems," *Eur. Phys. J. B*, vol. 47, no. 1, pp. 3–27, Sep. 2005, doi: 10.1140/epjb/e2005-00303-4.
- [71] Satischandra B. Ogale, *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics*. in Multifunctional Thin Film Series. New York: Springer-Verlag, 2005. doi: 10.1007/b136780.
- [72] A. H. Simon, "Chapter 7 Sputter Processing," in *Handbook of Thin Film Deposition*, 2018, pp. 195–230. doi: 10.1016/b978-0-12-812311-9.00007-4.
- [73] M. Khalaf, O. Hammadi, and F. Kadhim, "Magnetic Field Distribution of Closed-Field Unbalanced Dual Magnetrons Employed in Glow-Discharge Plasma Sputtering System," *Photonics spectra*, vol. 18, p. 121, Jul. 2014.
- [74] B. Mauvernay *et al.*, "Elaboration and characterization of Fe1–xO thin films sputter deposited from magnetite target," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 16, pp. 6532–6536, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.11.131.
- [75] B. Mauvernay, L. Presmanes, C. Bonningue, and Ph. Tailhades, "Nanocomposite, thin films prepared by RF sputtering and revealed by magnetic coupling effects," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 1–2, pp. 58–62, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.05.042.
- [76] G. Zhang et al., "Magnetic and transport properties of magnetite thin films," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 293, no. 2, pp. 737–745, May 2005, doi: 10.1016/j.jmmm.2004.11.529.
- [77] M. Liu *et al.*, "Electrical tuning of magnetism in Fe3O4/PZN–PT multiferroic heterostructures derived by reactive magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 7, p. 073916, Apr. 2010, doi: 10.1063/1.3354104.
- [78] L. Pan *et al.*, "Fabrication and characterization of Fe3O4 thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 473, no. 1, pp. 63–67, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.07.008.
- [79] J. Orna *et al.*, "Origin of the giant magnetic moment in epitaxial Fe 3 O 4 thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 14, p. 144420, Apr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.144420.
- [80] J. M. De Teresa *et al.*, "Magnetotransport properties of Fe3O4 thin films for applications in spin electronics," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 5–8, pp. 1660–1664, May 2007, doi: 10.1016/j.mee.2007.01.120.
- [81] D. H. A. Blank, M. Dekkers, and G. Rijnders, "Pulsed laser deposition in Twente: from research tool towards industrial deposition," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 47, no. 3, p. 034006, Jan. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/3/034006.
- [82] A. Fernandez-Pacheco, "Magnetotransport Properties of Epitaxial Fe3O4 Thin Films," in *Studies of Nanoconstrictions, Nanowires and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 51–82. doi: 10.1007/978-3-642-15801-8\_3.

- [83] F. Bertram *et al.*, "X-ray diffraction study on size effects in epitaxial magnetite thin films on MgO(0 0 1)," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 39, p. 395302, Oct. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/39/395302.
- [84] S. Serrano-Guisan *et al.*, "Thickness dependence of the effective damping in epitaxial Fe3O4/MgO thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, p. 013907, Jan. 2011, doi: 10.1063/1.3531989.
- [85] T. Schemme, A. Krampf, F. Bertram, T. Kuschel, K. Kuepper, and J. Wollschläger, "Modifying magnetic properties of ultra-thin magnetite films by growth on Fe precovered MgO(001)," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 11, p. 113904, Sep. 2015, doi: 10.1063/1.4930998.
- [86] P. Rai-Choudhury, Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication. Volume 1: Microlithography. SPIE PRESS, 1997. doi: 10.1117/3.2265070.
- [87] "Spatially-resolved elemental analysis in the scanning electron microscope".
- [88] W. Giurlani, E. Berretti, M. Innocenti, and A. Lavacchi, "Measuring the Thickness of Metal Films: A Selection Guide to the Most Suitable Technique," in 2nd Coatings and Interfaces Web Conference (CIWC-2 2020), MDPI, May 2020, p. 12. doi: 10.3390/CIWC2020-06823.
- [89] E. Joven, A. Del Moral, and J. I. Arnaudas, "Magnetometer for anisotropy measurement using perpendicular magnetization," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 83, no. 1–3, pp. 548–550, Jan. 1990, doi: 10.1016/0304-8853(90)90620-6.
- [90] G. A. Paterson, X. Zhao, M. Jackson, and D. Heslop, "Measuring, Processing, and Analyzing Hysteresis Data," *Geochem. Geophys. Geosyst.*, vol. 19, no. 7, pp. 1925– 1945, Jul. 2018, doi: 10.1029/2018GC007620.
- [91] L. Corbellini, J. Plathier, C. Lacroix, C. Harnagea, D. Ménard, and A. Pignolet, "Hysteresis loops revisited: An efficient method to analyze ferroic materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 12, p. 124101, Sep. 2016, doi: 10.1063/1.4963756.
- [92] K. Fabian, "Approach to saturation analysis of hysteresis measurements in rock magnetism and evidence for stress dominated magnetic anisotropy in young mid-ocean ridge basalt," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 154, no. 3–4, pp. 299– 307, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.pepi.2005.06.016.
- [93] M. Jackson and P. Solheid, "On the quantitative analysis and evaluation of magnetic hysteresis data: HYSTERESIS LOOP EVALUATION AND ANALYSIS," *Geochem. Geophys. Geosyst.*, vol. 11, no. 4, p. n/a-n/a, Apr. 2010, doi: 10.1029/2009GC002932.
- [94] F. de Groot and A. Kotani, *Core level spectroscopy of solids*. in Advances in condensed matter science, no. v. 6. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [95] "Core Level Spectroscopy." https://wwwssrl.slac.stanford.edu/nilssongroup/corelevel.html (accessed Jun. 20, 2023).
- [96] G. Van Der Laan and A. I. Figueroa, "X-ray magnetic circular dichroism—A versatile tool to study magnetism," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 277–278, pp. 95–129, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.ccr.2014.03.018.
- [97] J. Stöhr, "Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1–3, pp. 470–497, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00407-2.
- [98] P. Fischer, "Viewing spin structures with soft X-ray microscopy," *Materials Today*, vol. 13, no. 9, pp. 14–22, Sep. 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70161-9.
- [99] A. Föhlisch *et al.*, "Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain," *Nature*, vol. 436, no. 7049, Art. no. 7049, Jul. 2005, doi: 10.1038/nature03833.

- [100] P. Glatzel *et al.*, "Reflections on hard X-ray photon-in/photon-out spectroscopy for electronic structure studies," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 188, pp. 17–25, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.elspec.2012.09.004.
- [101] P. Glatzel and U. Bergmann, "High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 1–2, pp. 65–95, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.ccr.2004.04.011.
- [102] F. de Groot, G. Vankó, and P. Glatzel, "The 1s x-ray absorption pre-edge structures in transition metal oxides," J. Phys.: Condens. Matter, vol. 21, no. 10, p. 104207, Mar. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/10/104207.
- [103] G. Vankó, F. M. F. de Groot, S. Huotari, R. J. Cava, T. Lorenz, and M. Reuther, "Intersite 4p-3d hybridization in cobalt oxides: a resonant x-ray emission spectroscopy study," arXiv:0802.2744 [cond-mat], Feb. 2008, Accessed: Dec. 01, 2021. [Online]. Available: http://arxiv.org/abs/0802.2744
- [104] M. Wilke, F. Farges, P.-E. Petit, G. E. Brown, and F. Martin, "Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K- XANES spectroscopic study," *American Mineralogist*, vol. 86, no. 5–6, pp. 714–730, May 2001, doi: 10.2138/am-2001-5-612.
- [105] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, "A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes," J. Am. Chem. Soc., vol. 119, no. 27, pp. 6297–6314, Jul. 1997, doi: 10.1021/ja964352a.
- [106] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, "X-ray circular dichroism and local magnetic fields," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 5, pp. 694–697, Feb. 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.70.694.
- [107] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, "X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 12, pp. 1943–1946, Mar. 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1943.
- [108] A. Juhin *et al.*, "X-ray magnetic circular dichroism measured at the Fe K-edge with a reduced intrinsic broadening: x-ray absorption spectroscopy versus resonant inelastic xray scattering measurements," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 28, no. 50, p. 505202, Oct. 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/50/505202.
- [109] N. Daffé et al., "Nanoscale Distribution of Magnetic Anisotropies in Bimagnetic Soft Core-Hard Shell MnFe 2 O 4 @CoFe 2 O 4 Nanoparticles," Advanced Materials Interfaces, vol. 4, p. 1700599, Sep. 2017, doi: 10.1002/admi.201700599.
- [110] J. M. Ablett *et al.*, "The GALAXIES inelastic hard X-ray scattering end-station at Synchrotron SOLEIL," *J Synchrotron Rad*, vol. 26, no. 1, pp. 263–271, Jan. 2019, doi: 10.1107/S160057751801559X.
- [111] C. Gauthier, V. A. Solé, R. Signorato, J. Goulon, and E. Moguiline, "The ESRF beamline ID26: X-ray absorption on ultra dilute sample," *J Synchrotron Rad*, vol. 6, no. 3, pp. 164–166, May 1999, doi: 10.1107/S0909049598016835.
- [112] P. Glatzel *et al.*, "The five-analyzer point-to-point scanning crystal spectrometer at ESRF ID26," *J Synchrotron Rad*, vol. 28, no. 1, pp. 362–371, Jan. 2021, doi: 10.1107/S1600577520015416.
- [113] N.-T. H. Kim-Ngan, "Control of interface properties, layer quality and interdiffusion in selected nanoscaled heterostructures," *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 4, p. 045010, Jan. 2011, doi: 10.1088/2043-6262/1/4/045010.
- [114] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, and D. Laub, Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy. New York, NY: Springer New York, 2010. doi: 10.1007/978-0-387-98182-6.

- [115] M. S. Pierce *et al.*, "Influence of structural disorder on magnetic domain formation in perpendicular anisotropy thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 18, p. 184428, May 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.184428.
- [116] E. Liu *et al.*, "Texture induced magnetic anisotropy in Fe3O4 films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 17, p. 172403, Oct. 2015, doi: 10.1063/1.4934744.
- [117] K. Pitala, J. M. Ablett, A. Szkudlarek, K. Kollbek, and M. Sikora, "Impact of chemical segregation on magnetic anisotropy of iron oxide films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 564, p. 170117, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.170117.
- [118] H. Elnaggar et al., "Site selective spin and orbital excitations in Fe3O4," p. 8.
- [119] Y. Hoshi and M. Naoe, "Demagnetization by stress in iron oxide films with large perpendicular magnetic anisotropy," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 23, no. 5, pp. 2251–2253, Sep. 1987, doi: 10.1109/TMAG.1987.1065645.
- [120] P. D. Thang, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, "Stress-induced magnetic anisotropy of CoFe2O4 thin films using pulsed laser deposition," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, pp. 2621–2623, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.11.048.
- [121] A. Gayen, A. Chelvane J, K. Umadevi, and P. Alagarsamy, "Tuning Magnetic Properties of Thick CoFeB Film by Interlayer Coupling in Trilayer Structured Thin Films," J Material Sci Eng, vol. 07, no. 02, 2018, doi: 10.4172/2169-0022.1000437.
- [122] M. Khodaei *et al.*, "Strong in-plane magnetic anisotropy in (111)-oriented CoFe2O4 thin film," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 340, pp. 16–22, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.03.019.
- [123] Z. Alborzi Avanaki and A. Hassanzadeh, "Modified Brillouin function to explain the ferromagnetic behavior of surfactant-aided synthesized α-Fe2O3 nanostructures," J Theor Appl Phys, vol. 7, no. 1, p. 19, Dec. 2013, doi: 10.1186/2251-7235-7-19.
- [124] H. Mamiya, H. Fukumoto, J. L. Cuya Huaman, K. Suzuki, H. Miyamura, and J. Balachandran, "Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia," ACS Nano, vol. 14, no. 7, pp. 8421–8432, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c02521.
- [125] E. Lima, A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya, "Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe3O4 nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, p. 083908, Apr. 2006, doi: 10.1063/1.2191471.
- [126] Y. Zhai *et al.*, "Anisotropy of ultrathin epitaxial Fe3O4 films on GaAs(100)," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 9, p. 09D126, May 2007, doi: 10.1063/1.2713218.
- [127] W. Zhang *et al.*, "In-plane uniaxial magnetic anisotropy in epitaxial Fe\${}\_{3}\$O\${}\_{4}\$-based hybrid structures on GaAs(100)," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 10, p. 104451, Sep. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.104451.
- [128] L. R. Bickford, J. M. Brownlow, and R. F. Penoyer, "Magnetocrystalline anisotropy in cobalt-substituted magnetite single crystals," *Proceedings of the IEE - Part B: Radio and Electronic Engineering*, vol. 104, no. 5S, pp. 238–244, 1957, doi: 10.1049/pi-b-1.1957.0038.
- [129] Y. Hoshi, M. Matsuoka, and M. Naoe, "Preparation of iron oxide films with large perpendicular magnetic anisotropy," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 21, no. 5, pp. 1459–1461, Sep. 1985, doi: 10.1109/TMAG.1985.1063956.
- [130] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, "Nucleation and growth of thin films," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 47, no. 4, p. 399, Apr. 1984, doi: 10.1088/0034-4885/47/4/002.
- [131] F. Khatkhatay, A. Chen, J. H. Lee, W. Zhang, H. Abdel-Raziq, and H. Wang, "Ferroelectric Properties of Vertically Aligned Nanostructured BaTiO <sub>3</sub> –CeO <sub>2</sub> Thin Films and Their Integration on Silicon," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, no. 23, pp. 12541–12547, Dec. 2013, doi: 10.1021/am403834k.

- [132] D. Mukherjee *et al.*, "Influence of microstructure and interfacial strain on the magnetic properties of epitaxial Mn <sub>3</sub> O<sub>4</sub> /La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> layered-composite thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 8, p. 083910, Oct. 2012, doi: 10.1063/1.4759237.
- [133] Y. Liu, M. Kim, S. H. Cho, and Y. S. Jung, "Vertically aligned nanostructures for a reliable and ultrasensitive SERS-active platform: Fabrication and engineering strategies," *Nano Today*, vol. 37, p. 101063, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.nantod.2020.101063.
- [134] T. H. Do *et al.*, "Superior photoelectrochemical activity of self-assembled NiWO 4 –WO
  3 heteroepitaxy," *Nano Energy*, vol. 23, pp. 153–160, May 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.03.021.
- [135] J. A. Scott *et al.*, "Versatile method for template-free synthesis of single crystalline metal and metal alloy nanowires," *Nanoscale*, vol. 8, no. 5, pp. 2804–2810, 2016, doi: 10.1039/C5NR07307C.
- [136] J. He et al., "Integrating plasmonic nanostructures with natural photonic architectures in Pd-modified Morpho butterfly wings for sensitive hydrogen gas sensing," RSC Advances, vol. 8, no. 57, pp. 32395–32400, 2018, doi: 10.1039/C8RA05046E.
- [137] "Theory The FDMNES project FDMNES theory: main elements of the simulation code," *The FDMNES project*. https://fdmnes.neel.cnrs.fr/theory/ (accessed Jun. 20, 2023).
- [138] O. Bunău, A. Y. Ramos, and Y. Joly, "The *FDMNES* code," 2021. doi: 10.1107/S1574870720003304.
- [139] H. Elnaggar et al., "Temperature-Driven Self-Doping in Magnetite," Phys. Rev. Lett., vol. 127, no. 18, p. 186402, Oct. 2021, doi: 10.1103/PhysRevLett.127.186402.
- [140] Y. Feng, C. Liao, and K. Shih, "Copper-promoted circumneutral activation of H2O2 by magnetic CuFe2O4 spinel nanoparticles: Mechanism, stoichiometric efficiency, and pathway of degrading sulfanilamide," *Chemosphere*, vol. 154, pp. 573–582, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.019.
- [141] M. B. Khanvilkar *et al.*, "Effect of Divalent / Trivalent Doping on Structural, Electrical and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles," *Eng. Sci.*, 2023, doi: 10.30919/es8d850.

## 11. SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH

- K. Pitala, J.M. Ablett, J. Kuciakowski, K. Maćkosz, J. Pawlak, G. Szwachta, A. Żywczak, M. Sikora, Spectroscopic insight into properties of nanostructured magnetic oxides, Joint meeting of Polish Synchrotron Radiation Society and SOLARIS users 2020, 09.09-11.09.2020, Kraków, Polska, referat online
- K. Pitala, J.M. Ablett, A. Juhin, A. Szkudlarek, K. Kollbek, A. Żywczak, M. Sikora., Influence of nanostructurization processes on ferrite oxides, International School of Oxide Electronics 2019, 24.06-06.07.2019, Cargese, Korsyka, plakat
- K. Pitala, A. Żywczak, K. Kollbek, A. Szkudlarek, J. Kuciakowski, G. Szwachta, J. Ablett, A. Juhin, M. Sikora, Magnetic anisotropy of nanostructurized ferrite oxides, 9<sup>th</sup> Joint European Magnetic Symposia 2018, 03-07.09.2018, Mainz, Niemcy, referat ustny
- K. Pitala, A. Szkudlarek, K. Kollbek, A. Żywczak, M. Sikora, Nanostructured magnetic materials - XAS studies, 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure XAFS2018, Kraków, Polska, plakat
- 5) K. Pitala, M. Piskorz, A. Szkudlarek, A. Kmita, K. Kollbek, A. Żywczak, M. Sikora, On the influence of nanostructurization on the shape of K pre-edge in iron oxides, Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego 2017, 04-07.09.2017, Gdańsk, Polska, plakat
- 6) **K. Pitala,** K. Kollbek, M. Piskorz, *M.Sikora*, A. Szkudlarek, *Origin of ferromagnetism in nanocomposite oxide films*, EUSpec WG2 WG5, Kraków, Polska, 04-05.04.2017, plakat
- K. Pitala, K. Kollbek, M. Piskorz, M. Sikora, A. Szkudlarek, Origin of ferromagnetism in nanocomposite oxide films, Nanoscience at Modern X-ray sources, DESY, Hamburg, Niemcy, 2017, plakat

### 12. SPIS PUBLIKACJI

- K Pitala, JM Ablett, A Szkudlarek, K Kollbek, M Sikora, *Impact of chemical* segregation on magnetic anisotropy of iron oxide films, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 564, 170117, 2022
- Lukas Grote, Cecilia A Zito, Kilian Frank, Ann-Christin Dippel, Patrick Reisbeck, Krzysztof Pitala, Kristina O Kvashnina, Stephen Bauters, Blanka Detlefs, Oleh Ivashko, Pallavi Pandit, Matthias Rebber, Sani Y Harouna-Mayer, Bert Nickel, Dorota Koziej, X-ray studies bridge the molecular and macro length scales during the emergence of CoO assemblies, Nature Communications, 12 (1), 4429, 2021
- 3. Marcin Zając, Tomasz Giela, Kinga Freindl, Kamila Kollbek, Józef Korecki, Ewa Madej, Krzysztof Pitala, Anna Kozioł-Rachwał, Marcin Sikora, Nika Spiridis, Joanna Stępień, Aleksandra Szkudlarek, Michał Ślęzak, Tomasz Ślęzak, Dorota Wilgocka-Ślęzak, *The first experimental results from the PEEM/XAS beamline at Solaris*, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B, 492, 43-48, 2021
- Juliusz Kuciakowski, Angelika Kmita, Dorota Lachowicz, Magdalena Wytrwal-Sarna, Krzysztof Pitala, Sara Lafuerza, Dorota Koziej, Amélie Juhin, Marcin Sikora, Selective magnetometry of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in liquids, Nanoscale, 12 (31), 16420-16426 2020
- Aleksandra Szkudlarek, Katarzyna E Hnida-Gut, Kamila Kollbek, Mateusz M Marzec, Krzysztof Pitala, Marcin Sikora, *Cobalt-platinum nanomotors for local gas generation*, Nanotechnology 31, 07LT01, 2019