

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

Ιδιότητες μαγνητοαντίστασης σε πολυστρωματικές δομές σιδηρομαγνήτη - ημιμετάλλου

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Μελιτσιώτη Αλεξίου

Ερευνητικός Επιβλέπων:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Αθανάσιος Σπηλιώτης	Κωνσταντίνος Παρασκευαΐδης
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και	Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ,
Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.	Е.М.П.
«Δημόκριτος»	

Αθήνα, Ιούλιος, 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητικό επιβλέπωντα κ. Α. Σπηλιώτη, για την καθοδήγηση του και την συνολική του υποστήριξη κατά τη διάρκεια της περάτωσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Κ. Παρασκευαΐδη, Διευθυντή του ΔΠΜΣ «Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές», για το ενδιαφέρον και τη στήριξη του κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ακόμα, ευχαριστώ το διοικητικό και ερευνητικό προσωπικό του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τη βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα τους υποψήφιους διδάκτορες κ. Π. Αθανασόπουλο και κ. Μ. Σγουρίδη για την αμέριστη στήριξη τους για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Αλέξης Μελιτσιώτης

Στους παππούδες μου Δημήτρη και Μανώλη,

Περιεχόμενα

1.1. Εισαγωγή	6
2. Θεωρία Μαγνητισμού	11
2.1. Εισαγωγή - Μονάδες Μέτρησης στο Μαγνητισμό	
2.2 Ατομική προέλευση του μαγνητισμού	
2.3 Διαμαγνητισμός	
2.4 Παραμαγνητισμός	
2.5 Σιδηρομαγνητισμός	15
2.6 Σιδηριμαγνητισμός	
2.7 Καμπύλες μαγνήτισης	17
2.8 Θεωρία Weiss	
2.9 Θεωρία των ζωνών στο σιδηρομαγνητισμό	
2.10 Σιδηρομαγνητικές περιοχές	
2.10.1 Μαγνητοστατική Ενέργεια	21
2.10.2 Μαγνητοκρυσταλλική ενέργεια	22
2.10.3 Μαγνητοελαστική Ενέργεια	23
2.11 Τοιχώματα περιοχών (Domain Walls)	
3. Γαλβανομαγνητικά φαινόμενα	
3.1. Εξάρτηση θερμοκρασίας και ειδικής αντίστασης στα μέταλλα	
3.2 Μαγνητοαντίσταση	
3.3 Φαινόμενο HALL	
4. Spintronics - Topological insulators (τοπολογικοί μονωτές)	
5. Μέθοδος παρασκευής δειγμάτων (SPUTTERING)	
5.1. Εισαγωγή	
5.2 Sputtering	
6. Πειραματικές διατάξεις	41
6.1. Atomic Force Microscope (AFM)	
6.2. SQUID	
6.3 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	
6.4 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)	
6.5 Σύστημα Μέτρησης Φυσικών Ιδιοτήτων - Physical Property Measurement System	
(PPMS)	
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51

8.	Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)	51			
9.	Ηλεκρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM)55				
10.	ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	59			
11.	SQUID	52			
12.	PPMS	56			
12	2.1. Ειδική αντίσταση και θερμοκρασία	66			
12	2.2. Μαγνητοαντίσταση	68			
12	2.3. Φαινόμενο Hall	71			
13.	ΣΥΝΟΨΗ	76			
14.	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΝΕΔΡΙΑ	77			

1.1. <u>Εισαγωγή</u>

Η ιστορία του μαγνητισμού είναι συνομήλικη με την ιστορία της επιστήμης. Η ικανότητα του μαγνήτη να έλκει με τηλεχειρισμό σιδηρούχα υλικά, ενεργώντας σε μια απόσταση, έχει γοητεύσει αναρίθμητους ανθρώπους για πάνω από δυο χιλιετίες.

Πριν 4000 χρόνια στην αρχαία Ελλάδα, λέει ο μύθος, ένας βοσκός ο Μάγνος παρατήρησε ότι τα καρφιά στα παπούτσια του και η μεταλλική άκρη από τη ξύλινη ράβδο που κρατούσε κόλλησαν στο μαύρο βράχο στον οποίο είχε καθίσει. Ο βράχος αποτελούνταν από οξείδιο του σιδήρου (Fe₃O₄) ο οποίος μαγνητίστηκε από τα τεράστια ρεύματα που αναπτύσσονται από τους κεραυνούς. Οπότε η πέτρα αυτή ονομάστηκε μαγνητίτης από το όνομα του βοσκού.

Ένας μαγνήτης σκαλισμένος σε σχήμα ενός κινέζικου κουταλιού ήταν το κεντρικό θέμα της πρόωρης μαγνητικής συσκευής που ονομάστηκε «Δείκτης του Νότου» (South Pointer) (**Εικόνα 2.1**). Χρησιμοποιήθηκε για μαντεία στην Κίνα. Το κουτάλι γυρίζει στη βάση για να ευθυγραμμιστεί η λαβή του με το μαγνητικό πεδίο της Γης.



Εικόνα 2.1: South Pointer

Έπειτα, τον μεσαίωνα διάφορες δεισιδαιμονίες είχαν ταυτιστεί με τον μαγνητίτη. Οι άνθρωποι ονειρεύονταν την αέναη κίνηση και τη μαγνητική αιώρηση. Το πρώτο κείμενο για το μαγνητισμό στην Ευρώπη έγινε από τον P. Peregrinus το 1269 ο οποίος δημιούργησε την πρώτη συσκευή αέναης κίνησης. Αργότερα το 1600 ο W. Gilbert στο πρώτο επιστημονικό κείμενο, εξέτασε την κατεύθυνση του πεδίου ενός δίπολου στην επιφάνεια μιας σφαίρας μαγνητίτη και κατέληξε ότι η πηγή της μαγνητικής δύναμης στη βελόνα της πυξίδας οφειλόταν στο μαγνητικό πεδίο της Γης και όχι στα άστρα όπως πιστευόταν μέχρι τότε. Ισχυρίστηκε ότι η Γη ήταν ένας μεγάλος μαγνήτης.

Το 1743 ο D. Bernoulli δημιούργησε τον πεταλοειδή μαγνήτη ο οποίος έγινε το πιο ανθεκτικό αρχέτυπο του μαγνητισμού. Το πεταλοειδές σχήμα δίνει λύση στο πρόβλημα της δημιουργίας ενός συμπαγούς μαγνήτη που δεν καταστρέφεται από το πεδίο της απομαγνήτισής του. Αργότερα οι ομοιότητες ανάμεσα στον ηλεκτρισμό και τον μαγνητισμό οδήγησαν σε βαθύτερη έρευνα για τον συσχετισμό των δυο φαινομένων. Το 1820 ο Δανός φυσικός Η. C. Oersted ανακάλυψε την σχέση μεταξύ μαγνητισμού και ηλεκτρισμού, κατά λάθος, όταν παρατήρησε ότι μια πυξίδα εκτρέπεται όταν πλησιάζει έναν ρευματοφόρο αγωγό λόγω του περιμετρικού μαγνητικού πεδίου που δημιουργεί το ρεύμα.

Έπειτα, πειράματα από τον A. M. Ampère και τον D. F. Arago απέδειξαν ότι μια σπείρα τυλιγμένη με ένα ρευματοφόρο καλώδιο ήταν ισοδύναμη με ένα μαγνήτη. Η ηλεκτρομαγνητική επανάσταση είχε αρχίσει. Ο M. Faraday απέδειξε ότι οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις μπορούσαν να εξηγηθούν και με πεδία. Το 1821 ανακάλυψε την ηλεκτρομαγνητική επαγωγή και το 1845 το μαγνητοοπτικό φαινόμενο. Όλη αυτή η πειραματική εργασία ενέπνευσε τον J. C. Maxwell, το 1864 έκανε την πρώτη ενοποίηση του ηλεκτρισμού με τον μαγνητισμό με τις 4 ομώνυμες εξισώσεις του:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$
$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\boldsymbol{\rho}}{\varepsilon_0}$$
$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$
$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

Αυτές οι εξισώσεις συσχετίζουν τα ηλεκτρικά (Ε) πεδία με τα μαγνητικά (Β) στο κενό χώρο, για κατανομές φορτίων (ρ) και πυκνότητες ρευμάτων (j). Μια εντυπωσιακή συνέπεια των εξισώσεων του Maxwell είναι η ύπαρξη μιας λύσης που αντιπροσωπεύει συζευγμένες ταλαντώσεις των ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων, καθώς και ότι διαδίδονται με την ταχύτητα του φωτός στο κενό. Επίσης, θεμελιακό ρόλο στον ηλεκτρισμό παίζει το φορτίο και στο μαγνητισμό τα μαγνητικά δίπολα.

Ο Η. Lorentz περιέγραψε την δύναμη (F) που ασκείται σε ένα φορτισμένο σωματίδιο φορτίου (q), ταχύτητας (υ) που υποβάλλεται σε ηλεκτρομαγνητικά πεδία με τη σχέση:

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \vec{\upsilon} \times \vec{B} \right)$$

Το 1877 ο Τ. Α. Edison με την ανακάλυψη του φωνογράφου έλυσε το πρόβλημα της εγγραφής του ήχου. Ο φωνογράφος κατέγραφε τον ήχο και την ομιλία σε ένα φύλλο αλουμινίου ή κερί για να γίνει αργότερα η αναπαραγωγή του. Το 1878, ο Ο. Smith συνειδητοποιώντας τις ατέλειες του φωνογράφου, περιέγραψε τις βασικές αρχές της μαγνητικής καταγραφής. Στην Εικόνα 2.2 φαίνεται η συσκευή που πρότεινε. Η φωνή μετασχηματίζεται μέσω του τηλεφώνου Α σε ηλεκτρικό σήμα και καταγράφεται υπό μορφή μαγνητικών ιχνών στον μεταφορέα ήχου C, που περνά μέσω της κεφαλής καταγραφής Β. Στο σημείο F βρίσκεται η μπαταρία τροφοδότησης, στο

σημείο Ε και D οι μπομπίνες παραλαβής και ανεφοδιασμού αντίστοιχα. Τέλος το J σημείο είναι το φρένο της διάταξης.

Το 1898 ο V. Poulsen σχεδίασε μια συσκευή (τηλέγραφος) η οποία μπορούσε να αποτυπώνει τις συνομιλίες σε ένα χαλύβδινο σύρμα με συνεχή μαγνήτιση και απομαγνήτιση σε όλο το μήκος του σύρματος. Το 1898 κατοχύρωσε την ευρεσιτεχνία. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ήταν ότι υπήρχε η δυνατότητα διαγραφής και επανεγγραφής «δεδομένων» στο ίδιο χαλύβδινο σύρμα.



Εικόνα 2.2: Συσκευή μαγνητικής καταγραφής

Το 1926 ο Schrodinger δημοσίευσε την περίφημη κυματική εξίσωση $H\Psi = E\Psi$, με την οποία περιγράφεται πώς αλλάζει η κβαντική κατάσταση ενός συστήματος σε σχέση με το χρόνο. Αργότερα, ο Heisenberg το 1929 χρησιμοποίησε την απαγορευτική αρχή του Pauli και διατύπωσε την χαμιλτονιανή της αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δυο γειτονικά άτομα των οποίων το ολικό spin είναι S_i και S_i:

$$H = -J \cdot S_i S_j$$

όπου το J είναι η σταθερά ανταλλαγής (exchange constant). Οι ατομικές μαγνητικές ροπές σχετίζονται με το spin των ηλεκτρονίων.

Η ανακάλυψη των μεθόδων μαγνητικού συντονισμού στις δεκαετίες του 40 και 50 καθώς και η φασματομετρία και διαθλασιμετρία οδήγησαν σε νέες ιδέες για την μαγνητική και ηλεκτρική δομή των στερεών. Στον Πίνακας 2.1 φαίνονται οι 7 περίοδοι του μαγνητισμου [1].

Περίοδος	Ημερομηνίες	Συσκευές	Σκοπός	Υλικά
Αρχαία	-2000-1500	Πυξίδα	Μαντεία	Σίδηρος
περίοδος				
Πρόωρη	1500-1820	Πεταλοειδής	Ναυτικό	Σίδηρος
Σύγχρονη		μαγνήτης	(Εξερεύνηση)	
Ηλεκτρομαγνητική	1820-1900	Ηλεκτρομαγνήτης	Βιομηχανία	Ηλεκτρικός
				χάλυβας
Κατανόηση	1900-1935	Μήτρες Pauli	Ακαδημαϊκός	Alnico
Υψηλής	1935-1960	Μαγνητικός	Στρατιωτικός	Φερρίτες
συχνότητας		συντονισμός		
Εφαρμογών	1960-1995	Ηλεκτρικό	Κατανάλωση	Sm-Co, Nd-Fe-B
		κατσαβίδι		
Spin	1995- σήμερα	Κεφαλές	Κατανάλωση	Πολυστρωματικές
ηλεκτρονικά				δομές

Πίνακας 2.1: Περίοδοι Μαγνητισμού

2. Θεωρία Μαγνητισμού

2.1. Εισαγωγή - Μονάδες Μέτρησης στο Μαγνητισμό

Για τη μέτρηση των μαγνητικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται και τα δυο μετρητικά συστήματα (C.G.S. και S.I.). Οι παράγοντες μετατροπής από το ένα σύστημα στο άλλο είναι:

- 1 Oersted (Oe) = $(1000/4\pi)$ A/m
- 1 Gauss = 10^{-4} Tesla
- $1 \text{emu/cm}^3 = 1000 \text{ A/m}$
- $1 \text{emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται όλα τα χαρακτηριστικά του μαγνητισμού με τις μονάδες μέτρησης τους.

Ποσότητα	Σύμβολο	S.I.	C.G.S
Πεδίο	Н	A/m	Oersted
Μαγνήτιση	М	A/m	emu/cm ³
Επαγωγή	В	Tesla	Gauss

Πίνακας 2.1: Βασικά χαρακτηριστικά μαγνητισμού στο S.I. και C.G.S.

Όταν ένα μαγνητικό πεδίο Η εφαρμόζεται σε ένα υλικό, η απόκριση του υλικού στο πεδίο λέγεται μαγνητική επαγωγή Β. Η σχέση ανάμεσα στο Β και το Η αποτελεί ιδιότητα του υλικού. Έτσι προκύπτει ότι:

$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} (\mathrm{C.G.S.}) \, \mathbf{\acute{\eta}}$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) (S.I.)$$

όπου Μορίζεται η μαγνήτιση του υλικού.

Μαγνήτιση είναι ιδιότητα του υλικού και εξαρτάται από τις επιμέρους μαγνητικές ροπές των ατόμων του και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Η μαγνητική επαγωγή **B** είναι ίση με τη πυκνότητα μαγνητικής ροής Φ μέσα σε ένα υλικό. Οι ιδιότητες ενός υλικού δεν καθορίζονται μόνο από τα **M** και **B** αλλά και από τα μεγέθη που προκύπτουν όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Ο λόγος $\chi = M/H$ ονομάζεται επιδεκτικότητα και δείχνει πόσο αποκρίνεται ένα υλικό όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο σε αυτό. Η μονάδα μέτρησης της επιδεκτικότητας είναι το emu/ cm³Oe. Αν ένα υλικό συγκεντρώνει στο εσωτερικό του μεγάλη ποσότητα πυκνότητας μαγνητικής ροής τότε έχει μεγάλη επιδεκτικότητα.

Ο λόγος $\mu = B / H$ ονομάζεται διαπερατότητα και δείχνει πόσο διαπερατό είναι ένα υλικό σε ένα εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η μονάδα μέτρησης της διαπερατότητας είναι το Gauss/Oe.

2.2 Ατομική προέλευση του μαγνητισμού

Η ατομική θεωρία έχει αποδείξει ότι οι μαγνητικές διπολικές ροπές που παρατηρούνται, προέρχονται από την τροχιακή στροφορμή που εξαρτάται από την κίνηση των ηλεκτρονίων. Η τροχιακή κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα μπορεί να θεωρηθεί σαν ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει ένα κλειστό βρόχο με μηδενική αντίσταση. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1 η μαγνητική ροπή (μ^{τροχιακή}) έχει διεύθυνση κάθετη στο επίπεδο της τροχιάς και αντίθετη με τη τροχιακή στροφορμή L.



Εικόνα 2.1: Μαγνητική ροπή λόγω τροχιακής κίνησης του ηλεκτρονίου

Για τη διαμόρφωση της μαγνητικής ροπής (μ^{spin}), εκτός από την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου πρέπει να ληφθεί υπόψη και το *spin* του. Το *spin* είναι μια εγγενής ιδιότητα των σωματιδίων που απαρτίζουν την ύλη, δεν έχει κλασικό ανάλογο και είναι μια καθαρά κβαντική ποσότητα. Οι διευθύνσεις οι οποίες μπορεί ένα έχει το spin του ηλεκτρονίου είναι διακριτές. Ως εκ

τούτου, η αντίστοιχη μαγνητική ροπή έχει διεύθυνση που ονομάζεται, spin πάνω ή spin κάτω. Άρα, το ηλεκτρόνιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια μαγνητισμένη ράβδος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Η διεύθυνση της spin τροχιακής στροφορμής (S) είναι αντίθετη με αυτή της μαγνητικής ροπής (μ^{spin}).



Εικόνα 2.2: Το spin του ηλεκτρονίου δημιουργεί την spin μαγνητική ροπή μ^{spin} που σχετίζεται με την spin γωνιακή στροφορμή S [2]

Η ολική μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο μ_e δίνεται από το διανυσματικό άθροισμα των συνεισφορών της τροχιακής και spin στροφορμής.

$$\mu_e = \frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{J}$$
 όπου $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$

Όπου μ_B η μαγνητόνη του Bohr.

Η μαγνητόνη του Bohr αντιστοιχεί στο μέγεθος της μαγνητικής διπολικής ροπής ενός τροχιακού ηλεκτρονίου στη βασική κατάσταση και στο S.I. δίνεται από τον τύπο:

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e}$$

Ο παράγοντας g ονομάζεται παράγοντας Landé, είναι αδιάστατος και συνδέει τη γωνιακή στροφορμή με το spin ενός ατόμου, μέσω της σχέσης:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

2.3 Διαμαγνητισμός

Η αλλαγή στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων, λόγω της εφαρμογής ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι γνωστή σαν διαμαγνητικό φαινόμενο. Ο διαμαγνητισμός παρουσιάζεται σε όλα τα υλικά ακόμα και σε αυτά των οποίων οι στοιβάδες είναι πλήρως συμπληρωμένες. Όταν εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο σε ένα υλικό, παράγονται ρεύματα λόγω ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής. Ο κανόνας του Lenz ορίζει ότι τα ρεύματα που επάγονται, έχουν τέτοια διεύθυνση ώστε να αντιτίθενται στο πεδίο που τα δημιουργεί οπότε και οι μαγνητικές ροπές κατευθύνονται αντίθετα στο πεδίο.

Συνεπώς, όσο αυξάνεται το εξωτερικό πεδίο τόσο πιο «αρνητική» γίνεται και η μαγνήτιση του υλικού. Το φαινόμενο του διαμαγνητισμού επισκιάζεται από ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις στους σιδηρομαγνήτες και τους αντισιδηρομαγνήτες. Ο τύπος του Langevin ορίζει ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα στους διαμαγνήτες είναι:

$$\chi = -\frac{N\mu_0 Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle_{av}$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων, Z ο αριθμός των ηλεκτρονίων, m η μάζα και r η μέση ακτίνα του ατόμου.

Η επιδεκτικότητα στους διαμαγνήτες είναι πάντα αρνητική και ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Συνεπώς, στους διαμαγνήτες η Φ εσωτερικά είναι μικρότερη από τη Φ εξωτερικά (το Bi είναι διαμαγνητικό υλικό). Οι διαμαγνήτες τείνουν να αποκλείσουν το μαγνητικό πεδίο από το εσωτερικό τους. Τέλειοι διαμαγνήτες είναι οι υπεραγωγοί.

Τα διαμαγνητικά υλικά επειδή δεν έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή δεν βρίσκουν ευρεία χρήση σε εφαρμογές όπως τα άλλα μαγνητικά υλικά. Αν χρησιμοποιηθεί όμως κράμα παραμαγνητικών υλικών με διαμαγνητικά η επιδεκτικότητα μηδενίζεται, οπότε και το κράμα παραμένει ανεπηρέαστο από μαγνητικά πεδία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όργανα για μαγνητικές μετρήσεις.

2.4 <u>Παραμαγνητισμός</u>

Αν η Φ εσωτερικά στο υλικό είναι λίγο μεγαλύτερη από το εξωτερικό τότε το υλικό είναι παραμαγνητικό. Στα παραμαγνητικά υλικά οι διευθύνσεις των μαγνητικών ροπών έχουν τυχαίο προσανατολισμό διότι αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους. Η ολική μαγνήτιση στους παραμαγνήτες είναι μηδενική. Αν εφαρμοστεί εξωτερικό πεδίο σε αυτά τα υλικά τότε μόνο ένα κλάσμα από αυτές τις ροπές θα ευθυγραμμιστεί με το πεδίο. Σε χαμηλά πεδία η ροή είναι ανάλογη του πεδίου. Η επιδεκτικότητα έχει μέγεθος από 10⁻³ έως 10⁻⁵.

Παραμαγνητικά υλικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολύ μικρών θερμοκρασιών, με την παρακάτω διαδικασία: Η ψύξη του παραμαγνήτη παρουσία πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα τα spin του να προσανατολίζονται με αυτό. Στη συνέχεια, θερμική απομόνωση με σταδιακή μείωση του πεδίου, προκαλεί περισσότερη μείωση της θερμοκρασίας του παραμαγνήτη. Όλα τα παραπάνω συμβαίνουν διότι όταν αρχίζουν τα spin να αποκτούν τυχαίους προσανατολισμούς ξανά, λόγω της απουσίας του πεδίου, θα πρέπει να ασκήσουν έργο ενάντια σε κάθε πεδίο που απομένει. Η μόνη ενέργεια που τους απομένει είναι η θερμική και έτσι όταν απομαγνητίζονται τα υλικά αυτά μειώνεται η θερμοκρασία τους.

2.5 <u>Σιδηρομαγνητισμός</u>

Αν η Φ εσωτερικά στο υλικό είναι πολύ μεγαλύτερη από εξωτερικά τότε το υλικό μπορεί να είναι είτε *σιδηρομαγνήτης* είτε *σιδηριμαγνήτης*. Στους *σιδηρομαγνήτες* οι μαγνητικές διπολικές ροπές τείνουν να ευθυγραμμιστούν μεταξύ τους στην ίδια διεύθυνση. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν την τάση να συγκεντρώνουν τη μαγνητική ροή στο εσωτερικό τους. Στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά οι ροπές είναι ίδιου μεγέθους αλλά αντίθετης διεύθυνσης.

Στα σιδηρομαγνητικά υλικά υπάρχει μια ισχυρή αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μαγνητικά δίπολα, η οποία τα αναγκάζει να ευθυγραμμιστούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να επάγεται αυθόρμητη μαγνήτιση παρά τα θερμικά φαινόμενα.

Η παραπάνω αλληλεπίδραση είναι κβαντομηχανικής φύσης. Ο Heisenberg το 1928 την διατύπωσε με τον όρο ολοκλήρωμα ανταλλαγής J. Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής είναι συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Αν δυο ηλεκτρόνια σε ένα άτομο έχουν αντιπαράλληλα spin, τότε επιτρέπεται να μοιραστούν το ίδιο ατομικό τροχιακό. Συνεπώς, θα επικαλυφθούν χωρικά οπότε η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ τους αυξάνεται. Αντίθετα, αν έχουν παράλληλα spin πρέπει να καταλάβουν διαφορετικά τροχιακά οπότε θα υφίστανται και μη ευνοϊκή άπωση. Ο προσανατολισμός των spin επηρεάζει το χωρικό κομμάτι των κυματοσυναρτήσεων το οποίο με τη

σειρά του προσδιορίζει την ηλεκτροστατική άπωση ανάμεσα στα ηλεκτρόνια. Αν το J>0 η ενέργεια ελαχιστοποιείται όταν τα spin είναι παράλληλα. Άρα, η συνθήκη για σιδηρομαγνητισμό είναι J>0. Αντίθετα, για J<0 επικρατεί η αντισιδηρομαγνητική φάση σε ένα υλικό.

Τελικά, δυο ηλεκτρόνια αποκτούν παράλληλο spin όχι λόγω μιας μαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των spin μαγνητικών ροπών τους, αλλά λόγω της αρχής του Pauli και της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασής τους. Τα δύο αυτά συμπεράσματα συγκροτούν από κοινού την αλληλεπίδραση ανταλλαγής η οποία εξαναγκάζει σε τέτοια κατανομή τα ηλεκτρόνια ώστε να ελαχιστοποιείται η ηλεκτροστατική τους άπωση.

2.6 Σιδηριμαγνητισμός

Οι σιδηριμαγνήτες συμπεριφέρονται όπως οι σιδηρομαγνήτες και παρουσιάζουν αυθόρμητη μαγνήτιση κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία T_c , ακόμα και με την απουσία εφαρμοζόμενου πεδίου. Στους σιδηριμαγνήτες η σύζευξη ανταλλαγής ανάμεσα σε διπλανά ιόντα οδηγεί σε αντιπαράλληλη ευθυγράμμιση των μαγνητικών διπόλων. Η ολική μαγνήτιση στους σιδηριμαγνήτες προκύπτει διότι υπάρχει διαφορά στο μέγεθος της μαγνήτισης για κάθε μαγνητικό δίπολο σε σχέση με το αντίρροπο του. Οι σιδηριμαγνήτες είναι ηλεκτρικοί μονωτές ενώ οι σιδηρομαγνήτες έχουν μεταλλική συμπεριφορά. Οι πιο σημαντικοί σιδηριμαγνήτες που χρησιμοποιούνται για τεχνολογικές εφαρμογές είναι οι φερρίτες. Στην εικόνα 2.3 φαίνονται όλα τα είδη μαγνητισμού [3].



Εικόνα 2.3: Τύποι μαγνητισμού[4]

2.7 Καμπύλες μαγνήτισης

Οι μαγνητίσεις των διαμαγνητικών, παραμαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών υλικών παρουσιάζονται σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο στην Εικόνα 2.4. Οι γραφικές παραστάσεις αυτές ονομάζονται καμπύλες μαγνήτισης. Για όλα αυτά τα υλικά οι καμπύλες μαγνήτισης είναι γραμμικές.



Εικόνα 2.4: Καμπύλες μαγνήτισης

Οι καμπύλες μαγνήτισης παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στα σιδηρομαγνητικά και στα σιδηριμαγνητικά υλικά. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ένα είδος υστέρησης καθώς το εφαρμοζόμενο πεδίο ελαττώνεται, ιδιότητα η οποία είναι πολύ σημαντική στις τεχνολογικές εφαρμογές. Πιο αναλυτικά ένας τυπικό βρόχος υστέρησης παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5: Τυπική καμπύλη υστέρησης ενός σιδηρομαγνητικού υλικού [4]

Από την μελέτη της καμπύλης υστέρησης ενός υλικού μπορούν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για το υλικό αυτό. Έστω ότι το υλικό της Εικόνα 2.5 είναι σε μη μαγνητική κατάσταση στην αρχή των αξόνων, όσο το πεδίο Η αυξάνεται στη θετική κατεύθυνση, η M αυξάνεται και ακολουθεί την διακεκομμένη πορεία προς την μαγνήτιση κόρου στο σημείο a. Έπειτα, το πεδίο μειώνεται μέχρι να μηδενιστεί. Τότε η μαγνήτιση βρίσκεται στο σημείο b και είναι μη μηδενική οπότε ονομάζεται και παραμένουσα μαγνήτιση. Όταν αρχίζει να εφαρμόζεται και πάλι το εξωτερικό πεδίο με αντίστροφη πολικότητα πλέον μετακινείται η καμπύλη στο σημείο c.

Το μέγεθος του πεδίου στο σημείο c ονομάζεται συνεκτικό πεδίο (coercive field) και είναι το πεδίο που πρέπει να εφαρμοστεί στο υλικό για να μηδενίσει τη μαγνήτιση του και αμέσως μετά να αντιστρέψει την πολικότητα της. Το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου είναι κριτήριο για το αν ένα υλικό είναι σκληρό μαγνητικό ή μαλακό. Όταν το πεδίο αυξάνεται περαιτέρω στην αντίστροφη κατεύθυνση φτάνει στο σημείο d. Έπειτα, η συμπεριφορά της καμπύλης είναι πλήρως συμμετρική με την διαδρομή από το 0 στο a.[3]

2.8 <u>Θεωρία Weiss</u>

Το 1907 ο Weiss εισήγαγε την θεωρία ότι υπάρχει ένα «μοριακό» πεδίο που δρα στα σιδηρομαγνητικά υλικά και επιτρέπει την αυθόρμητη μαγνήτιση. Το πεδίο αυτό πηγάζει από τον διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων με spin πάνω και spin κάτω που βρίσκονται στο άτομο. Κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία T_C, το πεδίο αυτό είναι τόσο ισχυρό, που μαγνητίζει το υλικό ακόμα και με την απουσία εξωτερικού πεδίου.

Σε μεγάλες θερμοκρασίες η θερμική ενέργεια kT και τα φαινόμενα που την επακολουθούν υπερνικούν την ενέργεια του μοριακού αυτού πεδίου, αποτέλεσμα είναι ο τυχαίος προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών, άρα η παραμαγνητική συμπεριφορά.

Έτσι προκύπτει ο εμπειρικός νόμος για τις επιδεκτικότητες, αλλιώς και νόμος Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

Όπου C πολλαπλασιαστικός παράγοντας.

2.9 <u>Θεωρία των ζωνών στο σιδηρομαγνητισμό</u>

Στα στοιχειώδη σιδηρομαγνητικά μέταλλα Fe, Co και Ni η ενέργεια Fermi βρίσκεται σε μια περιοχή που επικαλύπτονται οι 3d και η 4s υποστοιβάδες. Αποτέλεσμα αυτής της επικάλυψης είναι τα ηλεκτρόνια σθένους να καλύπτουν μερικώς αυτές τις στοιβάδες. Η 4s έχει μεγάλο εύρος με μικρή πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi. Συνεπώς, η ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο 4s σε μια κενή κατάσταση ώστε να αλλάξει το spin του είναι περισσότερη από αυτή που θα αποκτούσε από την προκύπτουσα μείωση της ενέργειας αλληλεπίδρασης. Αντίθετα, η στοιβάδα 3d είναι στενή και έχει μεγαλύτερη πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi. Ο μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων κοντά στο επίπεδο Fermi ελαττώνει την ενέργεια που χρειάζεται για να αντιστρέψει το spin του και η ενέργεια αλληλεπίδρασης υπερισχύει.

Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μοιάζει με ενεργειακή μετατόπιση των ηλεκτρονίων μιας διεύθυνσης spin της ζώνης 3d, σε σχέση με την ζώνη ηλεκτρονίων του αντίθετου spin

(Εικόνα 2.6). Το μέγεθος της μετατόπισης είναι ανεξάρτητο από το κυματάνυσμα, δίνοντας μια σταθερή μετακίνηση των καταστάσεων κάποιας διεύθυνσης spin σε σχέση με τις καταστάσεις αντίθετου spin. Αν η ενέργεια Fermi βρίσκεται εντός της ζώνης 3d θα δώσει αυθόρμητη μαγνήτιση, αφού περισσότερα ηλεκτρόνια μιας διεύθυνσης spin χαμηλότερης ενέργειας θα μετατοπιστούν σε σχέση με τα αντίθετα τους.



Εικόνα 2.6: Spin πάνω και spin κάτω πυκνότητα καταστάσεων

2.10 Σιδηρομαγνητικές περιοχές

Το γεγονός ότι η αρχική μαγνήτιση ενός σιδηρομαγνήτη είναι μηδέν μπορεί να εξηγηθεί με την θεωρία των περιοχών (domain theory). Οι περιοχές αυτές είναι περιοχές στις οποίες τα μαγνητικά δίπολα είναι παράλληλα μεταξύ τους. Όταν ένας σιδηρομαγνήτης είναι στη απομαγνητισμένη κατάσταση, τα διανύσματα της μαγνήτισης σε διαφορετικές περιοχές έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς και η ολική μαγνήτιση είναι μηδενική.

Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής όπως εξηγείται παραπάνω, παρέχει αρκετή ενέργεια για να παραλληλιστούν τα μαγνητικά δίπολα. Μια σωστή θεώρηση θα ήταν ότι οι σιδηρομαγνήτες αποτελούνται από μια και μόνο περιοχή με όλα τα δίπολα προσανατολισμένα στην ίδια κατεύθυνση. Στην πραγματικότητα όμως δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο. Ο σχηματισμός των περιοχών οφείλεται και σε άλλα ενεργειακά χαρακτηριστικά. Πρωτεύοντα ρόλο στο σχηματισμό παίζει η μαγνητοστατική ενέργεια. Ακόμα, η μαγνητοκρυσταλλική και μαγνητοελαστική ενέργεια παίζουν ρόλο στο σχήμα και στο μέγεθος της περιοχής.

2.10.1 Μαγνητοστατική Ενέργεια

Η περιγραφή της μαγνητοστατικής ενέργειας παρουσιάζεται σχηματικά στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.7: Μείωση της μαγνητοστατικής ενέργειας λόγω σχηματισμού περιοχών σε ένα σιδηρομαγνήτη

Στην Εικόνα 2.7(a) φαίνεται μια μαγνητισμένη ράβδος από σιδηρομαγνητικό υλικό, όπου παρατηρείται η μαγνήτιση του υλικού να είναι αντίθετη με το πεδίο που δημιουργείται έξω από τη ράβδο. Το πεδίο έξω από τη ράβδο απομαγνητίζει τη ράβδο και έτσι ονομάζεται απομαγνητίζον πεδίο (demagnetizing field H_d). Το πεδίο αυτό δημιουργείται από την μαγνήτιση του υλικού και είναι ανάλογο με το μέγεθος της μαγνήτισης. Άρα:

$$H_d = N_d M$$

όπου N_d ονομάζεται απομαγνητίζων παράγοντας και καθορίζεται από το σχήμα του δείγματος. Αν οι παράγοντες αυτοί είναι μεγάλοι, απαιτούνται μεγάλα πεδία για την μαγνήτιση του δείγματος, ακόμα και αν το υλικό έχει μεγάλη επιδεκτικότητα. Όσες καμπύλες μαγνήτισης δημοσιεύονται είναι διορθωμένες από τα φαινόμενα απομαγνήτισης. Συνεπώς, παρουσιάζουν τις εγγενείς μαγνητικές ιδιότητες ενός δείγματος, ανεξαρτήτως σχήματος.

Το απομαγνητίζον πεδίο δημιουργεί μαγνητοστατική ενέργεια που εξαρτάται από το σχήμα του δείγματος. Η ενέργεια αυτή ελαττώνεται αν μειωθεί το εξωτερικό απομαγνητίζον πεδίο. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι αν χωριστεί η ράβδος σε δυο τομείς, όπως στην Εικόνα 2.7b. Όπως φαίνεται το πεδίο έξω από τη ράβδο έχει μειωθεί οπότε αποθηκεύει και λιγότερη μαγνητοστατική ενέργεια.

Οι μαγνητικές ροπές στο όριο των δυο περιοχών δεν είναι παράλληλες, οπότε ο διαχωρισμός σε περιοχές αυξάνει την ενέργεια ανταλλαγής. Για να μειωθεί η μαγνητοστατική ενέργεια και τελικά να μηδενιστεί, χρειάζεται να τοποθετηθούν με τέτοιο τρόπο οι περιοχές, ώστε να μην αφήνουν μαγνητικούς πόλους στην επιφάνεια του δείγματος. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό φαίνεται στην Εικόνα 2.7c.

Οι οριζόντιες περιοχές που σχηματίζονται στην Εικόνα 2.7 όταν το υλικό έχει εύκολους άξονες οι οποίοι είναι εγκάρσιοι μεταξύ τους. Σε αυτά τα υλικά αυτή η διαμόρφωση είναι προτιμότερη διότι έτσι εξουδετερώνεται το απομαγνητίζον πεδίο και η μαγνητοστατική ενέργεια χωρίς να αυξάνεται η μαγνητοκρυσταλλικη ανισοτροπική ενέργεια.

2.10.2 Μαγνητοκρυσταλλική ενέργεια

Η μαγνήτιση στους σιδηρομαγνητικούς κρυστάλλους έχει την τάση να προσανατολίζεται κατά μήκος συγκεκριμένων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων. Οι διευθύνσεις που προτιμούνται ονομάζονται εύκολοι άξονες, γιατί αν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο κατά μήκος των διευθύνσεων αυτών είναι ευκολότερο να επιτευχθεί η μαγνήτιση κόρου. Στην Εικόνα 2.8 παρατηρείται η μαγνήτιση κόρου για μια μοναδιαία κυψελίδα που κρυσταλλώνεται σε bcc τρόπο. Όπως φαίνεται, για να επιτευχθεί μαγνήτιση κόρου στον δύσκολο άξονα μαγνήτισης πρέπει να εφαρμοστούν πολύ μεγαλύτερα πεδία σε σχέση με τον εύκολο άξονα που απαιτούνται μικρότερα.



Εικόνα 2.8: Μαγνητικές καμπύλες και εύκολοι και δύσκολοι άζονες μαγνήτισης

Κάθε τρόπος κρυστάλλωσης ενός υλικού επηρεάζει και τους άξονες μαγνήτισης του. Στους fcc κρυστάλλους ο εύκολος άξονας κείται στην <111> διεύθυνση ενώ για τους hcp στη <0001>.

Ο λόγος που υπάρχουν προτεινόμενες διευθύνσεις είναι ότι ο κρύσταλλος είναι ενεργειακά υψηλότερα όταν η μαγνήτιση είναι κατά μήκος του δύσκολου άξονα παρά στον εύκολο. Η διαφορά ενέργειας ανά μονάδα όγκου ανάμεσα σε δείγματα που είναι μαγνητισμένα στις δυο κατευθύνσεις ονομάζεται μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπική ενέργεια. Για να ελαχιστοποιηθεί αυτή η ενέργεια οι περιοχές θα σχηματιστούν με τέτοιο τρόπο ώστε οι μαγνητίσεις τους να έχουν προσανατολισμό κατά μήκος των εύκολων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων.

Η συμμετρία είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό της μαγνητοκρυσταλλικής συμμετρίας και συμπίπτει με αυτήν της κρυσταλλικής δομής. Οπότε, σε κυβικό σύστημα μπορεί να γραφεί σαν ανάπτυγμα των συνημιτόνων των διευθύνσεων (α_i) της μαγνήτισης κόρου:

$$\mathbf{E} = \mathbf{K}_1(\mathbf{a}_1^2\mathbf{a}_2^2 + \mathbf{a}_2^2\mathbf{a}_3^2 + \mathbf{a}_3^2\mathbf{a}_1^2) + \mathbf{K}_2(\mathbf{a}_1^2\mathbf{a}_2^2\mathbf{a}_3^2) + \cdots$$

 K_1 , K_2 ονομάζονται σταθερές ανισοτροπίας. Η ενέργεια Ε είναι αποθηκευμένη στο κρύσταλλο όταν ασκείται έργο ενάντια στην ανισοτροπία για τη μετακίνηση της μαγνήτισης μακριά από τον εύκολο άξονα μαγνήτισης.

2.10.3 Μαγνητοελαστική Ενέργεια

Όταν ένας σιδηρομαγνήτης μαγνητίζεται, υποβάλλεται σε μια αλλαγή στο μήκος του. Όσα υλικά επιμηκύνονται κατά τη διεύθυνση της μαγνήτισης έχουν θετική μαγνητοελαστική ενέργεια και το αντίθετο. Οι αλλαγές στο μήκος είναι πολύ μικρές, όμως επηρεάζουν τη δομή των περιοχών. Η αναλυτικά η παραπάνω επίδραση στα λεπτά υμένια έχει δημοσιευθεί στην αναφορά [5].

2.11 <u>Τοιχώματα περιοχών (Domain Walls)</u>

Τα όρια ανάμεσα σε διπλανές περιοχές ενός συμπαγούς σιδηρομαγνήτη ονομάζονται τοιχώματα περιοχών ή τοιχώματα Bloch. Κατά μήκος του πάχους (≈10 μm) των τοιχωμάτων η μαγνήτιση αλλάζει από 180⁰ έως 90⁰ (Εικόνα 2.9).



Εικόνα 2.9: Αλλαγή στην διεύθυνση των δίπολων μέσα σε ένα τοίχωμα [6]

Το πλάτος των τοιχωμάτων καθορίζεται από τον ενεργειακό ανταγωνισμό. Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής βελτιστοποιείται όσο οι διπλανές μαγνητικές ροπές γίνονται παράλληλες μεταξύ τους. Αυτό απαιτεί πλατιά τοιχώματα ώστε η αλλαγή στη γωνία να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη.

Όμως, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπική ενέργεια βελτιστοποιείται όταν οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται στους εύκολους άξονες μαγνήτισης. Αυτό απαιτεί στενά τοιχώματα με απότομες μεταβάσεις ανάμεσα τους, ώστε όσο το δυνατόν λιγότερες μαγνητικές ροπές να έχουν ανεπιθύμητο κρυσταλλικό προσανατολισμό στην περιοχή μετάβασης [6].

Στην Εικόνα 2.10 παρατηρείται ένα άλλο είδος τοιχώματος, τοίχωμα Nèel. Παρατηρείται ότι, στα λεπτά υμένια που αποτελούνται από μαγνητικά υλικά τα spin περιστρέφονται γύρω από έναν άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του υμενίου και όχι σε έναν άξονα που είναι κάθετος στο τοίχωμα.



Εικόνα 2.10: Τοίχωμα Neel [3]

Στην Εικόνα 2.11 παρουσιάζεται ένας βρόχος υστέρησης με την οπτική γωνία των τοιχωμάτων. Στην απομαγνητισμένη κατάσταση οι μαγνητικές ροπές είναι αντίθετες ώστε η μαγνήτιση να είναι μηδενική. Όταν το πεδίο αρχίζει να εφαρμόζεται, τότε η ροπή του τοιχώματος που είναι στην ίδια διεύθυνση με το πεδίο μεγαλώνει εις βάρος των άλλων περιοχών. Τελικά το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι αρκετό για να εξουδετερώσει όλα τα τοιχώματα, αφήνοντας μια και μόνο περιοχή η οποία είναι στην ίδια διεύθυνση με το εφαρμοζόμενο πεδίο.

Οταν το πεδίο σταματά τη δράση του, τα μαγνητικά δίπολα επιστρέφουν στον εύκολο άξονα μαγνήτισης και η ολική μαγνητική ροπή κατά μήκος του πεδίου μειώνεται. Στη συνέχεια, το απομαγνητίζον πεδίο επιτρέπει την δημιουργία των αντίστροφων μαγνητικών περιοχών οι οποίες επιτρέπουν στο δείγμα να απομαγνητιστεί. Το απομαγνητίζον πεδίο δεν είναι ικανό να υπερνικήσει τα ενεργειακά φράγματα που συναντά, όταν τα τοιχώματα τέμνουν διάφορες κρυσταλλικές ατέλειες. Όταν τα όρια των περιοχών τέμνουν μια ατέλεια του κρυστάλλου, δημιουργείται ένα τοπικό ενεργειακό ελάχιστο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το όριο αυτό να μείνει καρφωμένο στο σημείο της ατέλειας με συνέπεια την προσφορά επιπλέον ενέργειας για να μετακινηθεί. Άρα παρουσιάζεται υστέρηση, με αποτέλεσμα να υπάρχει και παραμένουσα μαγνήτιση στο δείγμα. Το *συνεκτικό πεδίο* ορίζεται σαν το επιπρόσθετο πεδίο που πρέπει να εφαρμοστεί για να μηδενιστεί η μαγνήτιση του δείγματος.



Εικόνα 2.11: Αλλαγή στη δομή των περιοχών κατά τη διάρκεια της μαγνήτισης ενός σιδηρομαγνήτη [7]

3. Γαλβανομαγνητικά φαινόμενα

3.1. Εξάρτηση θερμοκρασίας και ειδικής αντίστασης στα μέταλλα

Τα μη μαγνητικά μέταλλα εμφανίζουν γραμμική αύξηση στην ηλεκτρική αντίσταση πάνω από τη θερμοκρασία Debye:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha T$$

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας στην ειδική αντίσταση ενός σιδηρομαγνήτη δείχνει μια ανωμαλία κοντά στο σημείο της μαγνητικής συμπεριφοράς. Προσεγγίζοντας τη θερμοκρασία Curie (T_c) από τα κάτω, η αντίσταση παρουσιάζει μια ανώμαλη αύξηση. Για θερμοκρασίες υψηλότερες από την T_c , η αύξηση της αντίστασης αυξάνεται σταδιακά και είναι σχεδόν γραμμική με την θερμοκρασία, προεκτείνεται όμως σε μια τιμή χαμηλής θερμοκρασίας, ενδεικτική μιας ανώμαλα υψηλής παραλειπόμενης αντίστασης (Εικόνα 3.1) [8].



Εικόνα 3.1: Ειδική αντίσταση του Ni και του Pd σε σχέση με τη θερμοκρασία [8]

3.2 Μαγνητοαντίσταση

Το φαινόμενο της μαγνητοαντίστασης (MR) είναι η μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού που μελετάται, όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο Η. Η μαγνητοαντίσταση υπολογίζεται από το ποσοστό

MR(H) ratio =
$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_H - R_0}{R_0}$$

Όπου $R_{\rm H}$ η αντίσταση που μετράται με την εφαρμογή του πεδίου και R_0 η αντίσταση χωρίς πεδίο.

Για μη μαγνητικά μέταλλα, οι επιδράσεις στη μαγνητοαντίσταση σε χαμηλά πεδία είναι πολύ μικρή, αν και το αποτέλεσμα μπορεί να γίνει αρκετά μεγάλο για υψηλά πεδία. Η μεταβολή στην αντίσταση, Δρ, είναι θετική τόσο για μαγνητικό πεδίο παράλληλο (Δρ_l) και εγκάρσιο (Δρ_T) προς την κατεύθυνση του ρεύματος. Υπάρχουν τρεις διακριτές περιπτώσεις συνήθους μαγνητοαντίστασης (OMR), ανάλογα με τη δομή του τροχιακού του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια Fermi:

- Σε μέταλλα με κλειστές επιφάνειες Fermi, τα ηλεκτρόνια περιορίζονται στην τροχιά τους στον χώρο των ορμών k το μαγνητικό πεδίο αυξάνει τη συχνότητα κύκλοτρου του ηλεκτρονίου στην κλειστή τροχιά του.
- Σε μέταλλα με ίσο αριθμό ηλεκτρονίων και οπών, η μαγνητοαντίσταση αυξάνεται μέχρι τα υψηλότερα πεδία που μετρούνται, και είναι ανεξάρτητη από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Παράδειγμα εμφάνισης αυτής της συμπεριφοράς είναι το Bi.
- Μέταλλα που περιέχουν Fermi επιφάνειες με ανοιχτές τροχιές σε ορισμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις εμφανίζουν μεγάλη μαγνητοαντίσταση για πεδία που εφαρμόζονται σε αυτές τις κατευθύνσεις, ενώ η αντίσταση θα κορεστεί σε άλλες κατευθύνσεις, όπου οι τροχιές είναι κλειστές.

Η αντίσταση όπως προαναφέρθηκε μετράται για δύο γεωμετρίες. Όταν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλο (longitudinal MR=LMR) στη διεύθυνση ροής ρεύματος που μετράται ή κάθετο (transverse MR = TMR). Η μαγνήτιση στα λεπτά υμένια κείται στο επίπεδο του υμενίου. Οπότε, το πεδίο εφαρμόζεται και σε αυτή τη διεύθυνση.

Το φαινόμενο της μαγνητοαντίστασης παρατηρήθηκε πρώτη φορά από το λόρδο Kelvin. Παρατήρησε ότι όταν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλο στο ρέυμα, (**H** // **I**) τότε η ειδική αντίσταση αυξάνεται (LMR > 0) ενώ στη κάθετη διεύθυνση (**H** \perp **I**) μειώνεται.

Ο σχετικός προσανατολισμός της **M** και της ροής ρεύματος **I** είναι σημαντικός. Ο ρόλος του πεδίου είναι απλώς για να εξασφαλίσει ομογενή μαγνήτιση και να βοηθήσει στη δημιουργία ενός σαφούς προσανατολισμού του **M** και **I**. Με βάση τα παραπάνω, η ειδική αντίσταση ρ είναι μεγαλύτερη για τη διαμήκη διάταξη από ότι για την εγκάρσια περίπτωση: $\rho_{\rm L} > \rho_{\rm T}$. Αυτή η σχέση εξηγείται με τη σύζευξη spin - τροχιάς. Λόγω αυτής της αλληλεπίδρασης, η κατανομή φορτίου των ηλεκτρονίων d, που είναι υπεύθυνα για την παρατηρούμενη ατομική μαγνητική ροπή, επιδεικνύει ένα μη σφαιρικό σχήμα.

Ως συνέπεια αυτής της μη σφαιρικής κατανομής φορτίου των ηλεκτρονίων d, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας s θα έχουν διαφορετική διατομή σκέδασης για τις καταστάσεις όπου **M** // **I** και **M** ⊥ **I**, κάτι που οδηγεί σε διαφορά ανάμεσα στην ειδική αντίσταση στην διαμήκη και εγκάρσια διαμόρφωση. Η διαφορά μεταξύ της LMR και TMR σε ένα εύρος πεδίου πέρα από το πεδίο κόρου (H > H_s) ορίζεται σαν ανισοτροπική μαγνητοαντίσταση: AMR = LMR - TMR [9].

Εάν το πεδίο και η μαγνήτιση είναι προσανατολισμένες εγκάρσια προς την τρέχουσα ροή ρεύματος, οι ηλεκτρονιακές τροχιές βρίσκονται στο επίπεδο του ρεύματος, οπότε υπάρχει μικρή διατομή σκέδασης, δίνοντας μια κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Αντιστρόφως, για πεδία παράλληλα προς το ρεύμα, οι ηλεκτρονιακές τροχιές είναι προσανατολισμένες κάθετα προς το ρεύμα και η διατομή σκέδασης αυξάνεται, δίνοντας μια κατάσταση υψηλής αντίστασης. (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της ΑΜR [10]

Στην Εικόνα 3.3 φαίνεται γραφικά η εξάρτηση του πεδίου με τα είδη μαγνητοαντίστασης που προαναφέρθηκαν.



Εικόνα 3.3: Τυπικές MR(H) καμπύλες για ένα ομογενές σιδηρομαγνήτη (πυκνή γραμμή και τελείες) και για ένα υμένιο (λεπτή και διακεκομμένη γραμμή). Τα βέλη υποδεικνύουν τα μεγέθη των ποσοτήτων AMR (=LMR-TMR) και GMR [9]

3.3 <u>Φαινόμενο HALL</u>

Οι ιδιότητες που προκύπτουν από φαινόμενα μεταφοράς που περιλαμβάνουν μαγνητικά πεδία ονομάζονται γαλβανομαγνητικά φαινόμενα. Το ομαλό φαινόμενο Hall (OH) είναι το φαινόμενο στο οποίο εμφανίζεται ένα εγκάρσιο ηλεκτρικό πεδίο (EH) όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο Η κάθετα στη ροή ρεύματος **J** (Εικόνα 3.4):

$$E_{\rm H} = R_{\rm H}(J \times \mu_0 \rm H) \ [11]$$

Τα υλικά τα οποία εμφανίζεται το ΟΗ δεν χρειάζεται να είναι μαγνητικά. Το ΟΗ προέρχεται από τη δύναμη Lorentz που ασκείται στο φορέα φορτίου. Το ΟΗ περιγράφεται από την ειδική αντίσταση Hall:

$$\rho_H = \frac{E_H}{J_x} = R_H \mu_0 H$$



Εικόνα 3.4: Γεωμετρία δείγματος για παρατήρηση του φαινομένου Hall [8]

Το ανώμαλο φαινόμενο Hall (AHE), ανακαλύφθηκε από τον Ε. Hall και είναι ένα από τα παλαιότερα και πιο γνωστά φαινόμενα μεταφοράς στα μαγνητικά υλικά. Στους σιδηρομαγνήτες, στην ειδική αντίσταση του δείγματος στη διεύθυνση κάθετα σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο Ε και ένα μαγνητικό πεδίο Η προκύπτει και μια παραπάνω συνεισφορά λόγω της μαγνήτισης **M**, του δείγματος.

$$\rho_{xy} = \rho_{OH} + \rho_{AH} = R_0 H + 4\pi R_S M$$
 (C.G.S.)

Όπου R_0 ο κλασικός συντελεστής Hall, R_s ο ανώμαλος (αυθόρμητος) συντελεστής Hall, ρ_{OH} η ομαλή ειδική αντίσταση Hall, ρ_{AH} η ανώμαλη ειδική αντίσταση Hall.

Κατά την αύξηση του μαγνητικού πεδίου Η η μαγνήτιση του δείγματος φθάνει την τιμή κορεσμού M_s και η εγκάρσια αντίσταση καθίσταται γραμμική με το μαγνητικό πεδίο. Έτσι, ο συντελεστής ανώμαλου Hall μπορεί να προσδιοριστεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, του πάχους του δείγματος, της κατεύθυνσης της μαγνήτισης του δείγματος κ.λπ.[12].

Αυτές οι δυο συνεισφορές στη ρ_{xy} μπορούν να γραφούν σαν άθροισμα διότι και οι δυο επιδράσεις έχουν ίδια συμμετρία. Το διάνυσμα της αλληλεπίδρασης spin – τροχιάς (L· s) που είναι υπεύθυνο για το δεύτερο όρο, σχετίζεται με την ακτινική συνιστώσα της δύναμης Lorentz (r · (v × B)) η οποία διέπει τα ομαλά φαινόμενα και αφορά τον πρώτο όρο.

$$\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{s} = (r \times p) \cdot \boldsymbol{s} \sim r \cdot (p \times \boldsymbol{M}) \sim r \cdot (\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{M})$$

Το μέγεθος της αυθόρμητης αντίστασης Hall ποικίλλει σε σχέση με την ολική αντίσταση σαν:

$$\rho_{sH} = a\rho_{\perp} + b\rho_{\perp}^2 \Rightarrow \phi_{sH} = \frac{\rho_{sH}}{\rho_{\perp}} = \phi_{sk} + b\rho_{\perp}$$

Οι δύο όροι που προκύπτουν είναι οι δύο πρώτοι όροι του αναπτύγματος της γωνίας Hall στην ειδική αντίσταση του υλικού.

Η φυσική ερμηνεία αυτών των όρων δόθηκε από τους Smit (1958) και Berger (1970, 1972) και προέρχονται από δυο μηχανισμούς. Ο πρώτος όρος μπορεί να θεωρηθεί ότι (skew scattering mechanism) περιγράφει την μέση εκτροπή της τροχιάς ενός φορέα φορτίου σε ένα συμβάν σκέδασης. Ο δεύτερος όρος αποδίδεται σε έναν μηχανισμό άλματος (side jump mechanism), ο οποίος μετατοπίζει την τροχιά από την αρχική της πορεία μέσα από το κέντρο σκέδασης [8].

Η πρώτη προσπάθεια εξήγησης και συσχέτισης του ΑΗΕ με την αλληλεπίδραση spin-τροχιάς έγινε από τους Karplus και Luttinger (KL) το 1954. Υποστήριξαν ότι, λόγω σχετικιστικών διορθώσεων η Χαμιλτονιανή ενός ηλεκτρονίου σε ένα στερεό απαιτεί έναν επιπρόσθετο όρο λόγω της αλληλεπίδρασης spin-τροχιάς:

$$H_{SO} = -\frac{1}{4m^2c^2}\hat{\sigma}\cdot\left(\boldsymbol{p}\times\nabla V(r)\right)$$

όπου V(r) το ενεργό δυναμικό πλέγματος που αισθάνεται ένα ηλεκτρόνιο. Το επιπρόσθετο κομμάτι της Χαμιλτονιανής τροποποιεί το περιοδικό κομμάτι των κυματοσυναρτήσεων ($u_n(\mathbf{k})$) και των κυματοσυναρτήσεων Bloch $\psi_n(\mathbf{k})$. Εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο **E** προκύπτει ένας επιπρόσθετος όρος στη Χαμιλτονιανή ίσος με $\Delta H = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ ο οποίος συνδέει καταστάσεις διαφορετικών ζωνών $u_n(k)$ και $u_m(k)$ με n \neq m. Αυτή η ανάμειξη οδηγεί στην γραμμική εξάρτηση της ανώμαλης συνεισφοράς στην εγκάρσια ταχύτητα των ηλεκτρονίων. Αν χρησιμοποιηθεί το πεδίο σαν διαταραχή, οι KL προέβλεψαν ότι η εγγενής συνεισφορά στην ανώμαλη ειδική αντίσταση Hall είναι ανάλογη με την διαγώνιο του τετραγωνισμένου τανυστή της ειδικής αντίστασης (ρ_{xx}^2). Με το επιχείρημα ότι η μέση τιμή της χαμιλτονιανής για ένα μαγνητικό ηλεκτρόνιο θα είναι ανάλογη της **M**, ισχυρίστηκαν ότι η **M** θα είναι ανάλογη με το ρεύμα Hall.

Η θεώρηση των KL για το AHE δεν λαμβάνει υπόψη τις προσμείξεις του υλικού και πως αυτές επηρεάζουν τις διαδικασίες σκέδασης των ηλεκτρονίων. Επίσης οι εκφράσεις για το ρεύμα δεν ήταν αναλλοίωτες σε μετασχηματισμό βαθμίδας. Αυτά ήταν προβλήματα που προσπάθησε να λύσει ο Smit.

Ο Smit προσέγγισε το πρόβλημα προσπαθώντας να λύσει την εξίσωση του Boltzmann για τα κυματοπακέτα στον αληθινό και τον αντίστροφο χώρο, παρά σαν κυματοσυναρτήσεις Bloch στον αληθινό χώρο. Με αυτόν τον τρόπο συμπεριέλαβε και τις προσμείξεις στην ανάλυση του για τη δυναμική των κυματοπακέτων. Με αυτή την ανάλυση προκύπτει ο μηχανισμός της λοξής σκέδασης (skew scattering). Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να αποδοθεί στην ασυμμετρία στην σκέδαση προς τα «δεξιά» και στα «αριστερά», ή, με άλλα λόγια στην $k \rightarrow k'$ και $k' \rightarrow k$ σκέδαση. Σύμφωνα με τον Smit όταν το E επιταχύνει το κυματοπακέτο τότε αυτό παραμορφώνεται και ανακύπτει μια επιπρόσθετη μεταφορά φορτίου στην εγκάρσια ως προς το E διεύθυνση.

Ακόμα, τα κυματοπακέτα δεν μπορούν να επιταχύνονται συνεχώς από το **E**, οι σκεδάσεις στις προσμείξεις όμως είναι που σταθεροποιούν τη μεταφορά και δημιουργούν κατά μέσο όρο μια ακριβώς αντίθετη αλλαγή στο k στην σταθερή κατάσταση. Αυτό παρατηρείται με συντονισμένες μετατοπίσεις στις σκεδάσεις. Οι μετατοπίσεις αυτές ονομάστηκαν πλάγιες αναπηδήσεις (side jumps) από τον Berger. Στις Εικόνα 3.5, Εικόνα 3.6 και Εικόνα 3.7 φαίνονται οι τρείς μηχανισμοί που συνεισφέρουν στο AHE.



Εικόνα 3.5: Τα ηλεκτρόνια έχουν ταχύτητα εγκάρσια στο Ε [13].



Εικόνα 3.6: Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων εκτρέπεται σε αντίθετες κατευθύνσεις από το αντίθετο ηλεκτρικό πεδίο που βιώνει το ηλεκτρόνιο όταν πλησιάζει και αφήνει μια πρόσμειζη (side jumps) [13]



Εικόνα 3.7: Ασύμμετρη σκέδαση λόγω της σύζευξης spin - τροχιάς του ηλεκτρονίου ή πρόσμειζης (skew scattering) [13].

Συνοπτικά, υπάρχει το ομαλό φαινόμενο Hall (OHE) όπου αναπτύσσεται τάση (τάση Hall) η οποία προέρχεται από την αποκλίνουσα κίνηση των φορέων φορτίου όταν ένα υλικό υποβάλλεται σε εξωτερικά Η/Μ πεδία. Στους σιδηρομαγνήτες, η τάση Hall αποτελείται από δυο εισφορές. Η πρώτη συνεισφορά προέρχεται από το OHE και η δεύτερη (ανώμαλη) από τη μαγνήτιση του σιδηρομαγνήτη. Η δεύτερη συνεισφορά αποτελεί το ανώμαλο φαινόμενο Hall (AHE) και προέρχεται από την ανισορροπία στον πληθυσμό των φορέων με διαφορετικό spin.

Η πυκνότητα ρεύματος στους σιδηρομαγνήτες εξαρτάται από το spin (σ) και την ειδική αντίσταση (ρ_{σ}):

$$\boldsymbol{J}_{\sigma} = \left(\frac{1}{\rho_{\sigma}}\right)\boldsymbol{E}$$

Η εξάρτηση της ρ_{σ} από το spin προέρχεται από ηλεκτρονιακές καταστάσεις εξαρτώμενες από το spin ή λόγω spin σκέδασης που οφείλεται σε ατέλειες και φωνόνια στους κρυστάλλους. Οι επιδράσεις αυτές εκδηλώνονται στη τάση Hall μέσω της αλληλεπίδρασης spin-τροχιάς που ενώνει το spin με την τροχιακή κίνηση.

Τα παραπάνω φαινόμενα οφείλονται όπως προτάθηκε αρχικά από ένα εγγενές μαγνητικό πεδίο λόγω μιας φάσης που λέγεται φάση Berry και προκαλείται από την κίνηση του ηλεκτρονίου. Αργότερα προτάθηκαν δυο εξωγενείς μηχανισμοί: της λοξής σκέδασης και του πλευρικού άλματος.

Όταν η σκέδαση εξαρτάται από το spin τα spin πάνω και spin κάτω ηλεκτρόνια σκεδάζονται σε αντίθετες διευθύνσεις με αποτέλεσμα να δημιουργούνται και αντίστοιχα spin πάνω και spin κάτω ρεύματα Hall. Στους σιδηρομαγνήτες που υπάρχει ανισορροπία στις καταστάσεις των spin τα ρεύματα Hall είναι ασύμμετρα και παράγουν τάση Hall ανάλογη με τη μαγνήτιση. Η τάση Hall που παράγεται από την κίνηση του φορτίου συνοδεύεται και από το spin. Συνεπώς, μαζί με την συσσώρευση φορτίου που παράγει την τάση Hall, παρατηρείται και πόλωση spin αντίθετης πολικότητας στα δυο άκρα.

Αυτή η συσσώρευση των spin δείχνει ότι υπάρχει και το φαινόμενο Spin Hall (SHE). Σε αυτή την περίπτωση όμως είναι εξωγενές, επειδή προέρχεται από spin εξαρτώμενη σκέδαση. Εφ 'όσον η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς είναι μη μηδενική έχει σαν αποτέλεσμα να αποκτάται spin πόλωση αντίθετης πολικότητας στις άκρες ακόμα και με την απουσία μαγνητικού πεδίου (Εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.8: Τα τρία είδη φαινομένου Hall

(α) : Το ΟΗΕ προκαλείται από εκτροπή των φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές) που κινούνται κατά μήκος ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου με ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η συσσώρευση φορτίου οδηγεί σε τάση Hall. Δεν υπάρχει καθαρή συσσώρευση spin διότι υπάρχει ίδιος αριθμός spin πάνω φορέων με των spin κάτω.

(β) : Το ΑΗΕ είναι αποτέλεσμα της εκτροπής της κίνησης φορέα με βάση το spin. Η εκτροπή αυτή παράγει μια τάση Hall και συσσώρευση spin στα άκρα.

(γ) : Το SHE είναι αποτέλεσμα της εκτροπής των φορέων με βάση το spin των φορέων και δεν παράγεται τάση Hall όταν ο αριθμός των spin πάνω και spin κάτω ηλεκτρονίων είναι ίσος. Παρόλα αυτά παρατηρείται συσσώρευση spin στις άκρες [14].

4. Spintronics - Topological insulators (τοπολογικοί μονωτές)

Τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτεταμένη έρευνα σε ένα καινούργιο επιστημονικό πεδίο που ονομάστηκε spintronics. Η έρευνα αυτή συνδυάζει δυο ξεχωριστούς κλάδους της φυσικής : το Μαγνητισμό και τα Ηλεκτρονικά. Ο σκοπός αυτής της έρευνας είναι να επιτευχθεί έλεγχος και χρήση του spin του ηλεκτρονίου σε φαινόμενα μεταφοράς.

Έως σήμερα οι ηλεκτρικές συσκευές χρησιμοποιούν την κίνηση του φορτίου του ηλεκτρονίου, παραμερίζοντας έναν ακόμα βαθμό ελευθερίας του ηλεκτρονίου, το spin του. Ο μαγνητισμός και το spin είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους, σύμφωνα με την κβαντική θεωρία δυο ηλεκτρόνια επιτρέπεται να έχουν ίδια ενέργεια μόνο όταν έχουν αντίθετο spin. Το spin έχει δυο καταστάσεις: την spin up κατάσταση και την spin down κατάσταση. Στα ηλεκτρικά κυκλώματα που χρησιμοποιούνται σήμερα τα spin έχουν τυχαίες διευθύνσεις και δεν παίζουν ρόλο στην ροή του ρεύματος. Οι συσκευές που λειτουργούν με τα spintronics εκμεταλλεύονται την ιδιότητα του spin στη ροή ρεύματος. Αν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τα spin up και spin down ηλεκτρόνια αλλάζουν την ενεργειακή τους κατάσταση σύμφωνα με το αν είναι ομόρροπα με το πεδίο που ασκείται ή όχι. Αυτήν την ιδιότητα της αλλαγής ενεργειακής κατάστασης εκμεταλλεύονται οι συσκευές spintronics.

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά επειδή παρουσιάζουν αυθόρμητη μαγνήτιση, είναι τα καταλληλότερα υλικά για αυτές τις συσκευές. Στα υλικά αυτά δημιουργείται ανισορροπία στους πληθυσμούς των spin up και spin down ηλεκτρονίων κοντά στο επίπεδο Fermi. Η ανισορροπία αυτή αλλάζει και την αντίσταση στους δύο τύπους ηλεκτρονίων καθώς αυτά κινούνται. Τελικά, τα υλικά αυτά παρέχουν φορείς φορτίου οι οποίοι είναι spin πολωμένοι [4].

Τοπολογικοί μονωτές είναι υλικά τα οποία παρουσιάζουν εντυπωσιακές ιδιότητες. Η ονομασία τους οφείλεται στο ότι στην συμπαγή (bulk) μορφή τους έχουν ιδιότητες μονωτή ενώ στην επιφάνεια τους άγουν το ρεύμα. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο κβαντικό φαινόμενο Hall. Όταν ένα υλικό υποβληθεί σε μεγάλα ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ψυχθεί κοντά στο απόλυτο μηδέν, τότε η χαοτική κίνηση των ηλεκτρονίων αντικαθίσταται από μια πιο τακτική και επιλεκτική συμπεριφορά των ηλεκτρονίων, η οποία διέπεται από τους νόμους της κβαντομηχανικής [15]. Οι τοπολογικοί μονωτές άγουν το ρεύμα στην επιφάνειά τους με ευκολία και επιπρόσθετα το ρεύμα αυτό παραμένει πολωμένο (spin up ή spin down ρεύμα) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4.1: 2D επιφάνεια ενός 3D τοπολογικού μονωτή [16]

Αυτή η ιδιότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους σχεδιαστές ηλεκτρονικών συσκευών, καθώς μπορούν να εκμεταλλευτούν και το spin για την κωδικοποίηση της πληροφορίας, γεγονός που θα αυξήσει την απόδοση των συσκευών αυτών [15].

5. Μέθοδος παρασκευής δειγμάτων (SPUTTERING)

5.1. <u>Εισαγωγή</u>

Λεπτό υμένιο ονομάζεται η μικροδομή που αναπτύσεται σε ένα υπόστρωμα από ένα υλικό. Το πάχος της μικροδομής οφείλει να είναι μικρότερης τάξης μεγέθους από τις άλλες δύο διαστάσεις. Συνήθως τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά nm - κλάσματα του μm. Όταν η κλίμακα της διάστασης είναι της τάξης του νανομέτρου τότε παρατηρούνται διαφορετικά φαινόμενα σε σχέση με το συμπαγές υλικό διότι σε αυτές τις διαστάσεις αναλαμβάνει την φυσική η κβαντομηχανική.

Στις μέρες μας τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, σε ηλεκτρονικές διατάξεις και συστήματα π.χ. πύλες σε transistors, σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις σαν κυματοδηγοί, στα MEMS (Microelectromechanical Devices and Systems), σχεδόν σε κάθε είδους αισθητήρα και τέλος τα μαγνητικά υμένια χρησιμοποιούνται κυρίως στην εγγραφή και αποθήκευση της πληροφορίας στους σκληρούς δίσκους κάθε είδους ηλεκτρικής συσκευής.

Λόγω του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος και της χρησιμότητας των λεπτών υμενίων έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την παρασκευή τους. Συνοπτικά είναι οι εξής:

- Φυσική απόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition)
- Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition)
- Επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy)
- Διαδικασία Sol-Gel
- Spin Coating

Η παρασκευή των μαγνητικών υμενίων στην παρούσα διπλωματική εργασία αφορά την διαδικασία PVD και πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering) οπότε και θα αναλυθεί αυτή η μέθοδος διεξοδικότερα παρακάτω.
5.2 Sputtering

Η τεχνική της ιοντοβολής είναι ευρέως διαδεδομένη τεχνική και σε βιομηχανική κλίμακα για την παρασκευή των λεπτών υμενίων. Ο βασικός μηχανισμός που πραγματοποιείται είναι ο βομβαρδισμός του υλικού (στόχος) με ιόντα αερίου. Ο στόχος διατηρείται σε αρνητική τάση πολλών Volt. Το αέριο συνήθως είναι Αργό και είναι θετικά φορτισμένο (πλάσμα). Τα άτομα του Αργού είναι περίπου ίδια σε μέγεθος με αυτά των μετάλλων και έτσι η μεταφορά ενέργειας στις κρούσεις με τα άτομα του στόχου μεγιστοποιείται, επίσης, είναι φθηνό. Επειδή το Αργό είναι ευγενές αέριο δεν σχηματίζει ενώσεις με τα άτομα του στόχου.

Τα άτομα του Αργού επιταχύνονται από την τάση που εφαρμόζεται και προσκρούουν πάνω στο στόχο αποκολλώντας άτομα του στόχου. Καθώς όλο και περισσότερα άτομα συνενώνονται στο υπόστρωμα, αρχίζουν να δεσμεύουν το ένα το άλλο σε μοριακό επίπεδο, σχηματίζοντας ένα σφιχτά δεσμευμένο ατομικό στρώμα.

Ένα ή περισσότερα στρώματα τέτοιων ατόμων μπορούν να δημιουργηθούν κατά βούληση ανάλογα με τον χρόνο εναπόθεσης, επιτρέποντας την παραγωγή λεπτών υμενίων με μεγάλη ακρίβεια.. Η διαδικασία είναι αυτοσυντηρούμενη διότι τα ιόντα του Αργού που προσκρούουν στο στόχο ουδετεροποιούνται διότι προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια. Τα άτομα τότε είτε θάβονται στην επιφάνεια είτε σκεδάζονται προς τα πίσω οπότε και επανιονίζονται. Για καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας χρησιμοποιούνται μαγνητικά πεδία τα οποία βοηθούν στην εστίαση του πλάσματος στο στόχο (magnetron sputtering). Τα πεδία αυτά προκαλούν σπειροειδή κίνηση των ηλεκτρονίων κατά μήκος των μαγνητικών γραμμών κοντά στο στόχο, αντί να έλκονται προς το υπόστρωμα.

Το πλεονέκτημα αυτού είναι ότι το πλάσμα περιορίζεται σε μια περιοχή πλησίον του στόχου, χωρίς να προκαλεί βλάβες στο λεπτό φιλμ που σχηματίζεται. Επίσης, τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν για μια μεγαλύτερη απόσταση, αυξάνοντας την πιθανότητα περαιτέρω ιονισμού των ατόμων του Αργού. Αυτό τείνει να δημιουργήσει ένα σταθερό πλάσμα με υψηλή πυκνότητα ιόντων.

Περισσότερα ιόντα σημαίνει περισσότερα εκσφενδονιζόμενα άτομα από το στόχο και ως εκ τούτου την αύξηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας. Ο ταχύτερος ρυθμός εκτίναξης ατόμων του στόχου και συνεπώς ο ρυθμός εναπόθεσης, ελαχιστοποιεί την πιθανότητα να σχηματιστούν στο λεπτό υμένιο, η αυξημένη απόσταση μεταξύ του πλάσματος και του υποστρώματος ελαχιστοποιεί τη ζημιά που προκαλείται από αδέσποτα ηλεκτρόνια και ιόντα αργού. Ένας τρόπος να μετρηθεί ο ρυθμός της απελευθέρωσης ατόμων του στόχου

λέγεται «sputtering yield» και ορίζεται ως ο αριθμός των ατόμων του στόχου που απελευθερώνεται ανά κρούση ιόντων αργού με ορισμένη κινητική ενέργεια. Για παράδειγμα, εάν δύο άτομα στόχου απελευθερώνονται ανά σύγκρουση με ένα ιόν Αργού, η απόδοση είναι δύο. Στην Εικόνα 5.1 φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας. Η διαδικασία DC χρησιμοποιείται για την εναπόθεση κυρίως μεταλλικών στοιχείων. Για την εναπόθεση ημιαγωγών, οξειδίων ή μονωτών χρησιμοποιείται η διαδικασία RF.

Η βασική διαφορά με την διαδικασία DC είναι ότι η τάση που εφαρμόζεται, είναι εναλλασσόμενη, με συχνότητα στα 13.56MHz. Η διαφορά αυτή όμως δημιουργεί διαφορετικές απαιτήσεις και επιδράσεις στο σύστημα. Τα συστήματα DC απαιτούν τάσεις από 2 έως 5 KVolt, ενώ τα RF για τον ίδιο ρυθμό εναπόθεσης απαιτούν 10¹² Volt. Αυτό συμβαίνει γιατί με τη διαδικασία DC πραγματοποιείται άμεσος βομβαρδισμός των ατόμων του πλάσματος από τα ηλεκτρόνια, ενώ στη διαδικασία RF χρησιμοποιείται ενέργεια για την αφαίρεση των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων των ατόμων του αερίου και στην συνέχεια πραγματοποιείται η εναπόθεση. Η παραγωγή των ραδιοκυμάτων απαιτεί περισσότερη ισχύ εισόδου για να επιτευχθεί το ίδιο αποτέλεσμα όπως και με το ρεύμα ηλεκτρονίων. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που δημιουργεί η διαδικασία RF είναι η υπερθέρμανση λόγω της μεγάλης ισχύος.



Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση DC magnetron sputtering

Το σύστημα sputtering αποτελείται κυρίως από το θάλαμο που πραγματοποιείται η απόθεση, από τις αντλίες που δημιουργούν το κενό μέσα στο θάλαμο και τέλος τα τροφοδοτικά που χρησιμοποιούνται για την απόθεση. Οι αντλίες κενού είναι συνδεδεμένες σε σειρά. Αρχικά δημιουργείται προκαταρκτικό κενό της τάξης των 10⁻² Torr από την μηχανική αντλία. Έπειτα αναλαμβάνει η τουρμπομοριακή αντλία όπου διαμορφώνει το κενό στο επιθυμητό μέγεθος, περίπου 10⁻⁷ έως 10⁻⁸ Torr. Η μέτρηση του κενού πραγματοποιείται με

δύο μετρητές. Ο μετρητής Pirani μετράει το προκαταρκτικό κενό. Ο μετρητής Penning μετράει το κενό που δημιουργεί η τουρμπομοριακή αντλία.

Μόλις επιτευχθεί το κενό στο θάλαμο, εισάγεται το Αργό. Η πίεση του Αργού ελέγχεται από μια βαλβίδα. Για την παρούσα εργασία η πίεση του Αργού διαμορφώθηκε στα 3 mTorr για όλα τα δείγματα. Ύστερα, ενεργοποιούνται τα τροφοδοτικά από το χειριστή. Ανάμεσα από το στόχο και το υπόστρωμα παρεμβάλλεται ένα πέτασμα (shutter). Πριν ξεκινήσει η διαδικασία εναπόθεσης αφήνεται το σύστημα να δουλέψει για 5 περίπου λεπτά (pre-sputtering). Μόλις τελειώσει αυτή η διαδικασία μετακινείται το πέτασμα από το χειριστή και ξεκινά η χρονομέτρηση. Ο χρόνος εναπόθεσης εξαρτάται από το ρυθμό εναπόθεσης και το πάχος του δείγματος που θα μελετηθεί. Αφού ολοκληρωθεί η εναπόθεση του Κοβαλτίου και του Βισμουθίου, ενεργοποιείται το τροφοδοτικό RF και πραγματοποιείται εναπόθεση 4nm Πυριτίου για να μην οξειδωθεί το υμένιο. Στην παρούσα εργασία η συγκράτηση του φίλμ μέσα στο θάλαμο έγινε με Kapton.

Για τη βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιήθηκε εναπόθεση Κοβαλτίου και Βισμουθίου ξεχωριστά σε υπόστρωμα γυαλιού και ύστερα τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε προφιλόμετρο για να μετρηθεί το πάχος τους και έτσι να εξαχθεί ο ρυθμός εναπόθεσης του κάθε στοιχείου. Στην Εικόνα 5.2 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση όλης της διάταξης.



Εικόνα 5.2: Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης [17]

6. Πειραματικές διατάξεις

6.1. Atomic Force Microscope (AFM)

Το AFM είναι ένα μικροσκόπιο σάρωσης το οποίο αποτελείται από τον σαρωτή (scanner), το ηλεκτρικό κύκλωμα ανάδρασης (feedback circuit), το δείγμα, το βραχίονα, το laser και τον υπολογιστή όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.1.



Εικόνα 6.1: Σύστημα AFM [18]

<u>Αρχή λειτουργίας AFM:</u>

Καθώς η ακίδα (tip) σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, επάγονται αλλαγές στη θέση του βραχίονα λόγω της τραχύτητας του δείγματος. Το πίσω μέρος του βραχίονα, έχει καλυφθεί με μεταλλική επίστρωση έτσι ώστε η δέσμη laser να ανακλάται και να καταλήγει στη φωτοδίοδο. Η ανίχνευση των αποκλίσεων του βραχίονα λόγω τοπογραφίας του δείγματος, καταγράφεται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδιόδου. Πριν την πραγματοποίηση της μέτρησης γίνεται προεπιλογή της τάσης (setpoint) που θα λειτουργεί ο βρόχος ανάδρασης (feedback loop), ο οποίος καθορίζει την απόσταση δείγματος-ακίδας. Η τιμή της τάσης μεταβάλλεται λόγω του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Έπειτα, πραγματοποιείται σύγκριση των τιμών της τάσης, και το scanner επιβάλλει στην ακίδα να μετακινηθεί στον άξονα z έτσι ώστε να λάβει την αρχική της τιμή (setpoint). Ο βρόχος ανάδρασης αποτελεί ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα του AFM σε σύγκριση με άλλα μικροσκόπια. Επιτρέπει τον έλεγχο της τάσης και την παράμετρο ενίσχυσης (gain parameter) της ανάδρασης κατά τη διάρκεια της μέτρησης, επιτρέποντας την επιτόπου βελτιστοποίηση της εικόνας από τον χειριστή. Υψηλή τιμή της ενίσχυσης μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία θορύβου σε μια εικόνα, ενώ αν είναι χαμηλή δεν εξάγονται τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας.

Για τη λήψη της εικόνας, τα ηλεκτρονικά του AFM οδηγούν το σαρωτή στη πρώτη γραμμή σάρωσης και πίσω. Έπειτα μετακινείται κάθετα στη δεύτερη γραμμή, μετά στη τρίτη κοκ. Όπως ο βραχίονας σαρώνει την επιφάνεια, εξάγεται η τοπογραφία της επιφάνειας αποθηκεύοντας τα οριζόντια σήματα που στέλνονται από το κύκλωμα ανάδρασης στο σαρωτή, μετακινώντας τον πάνω ή κάτω σύμφωνα με την επιφάνεια του δείγματος, ενώ οι δυνάμεις αλληλεπιδράσεων μεταξύ της ακίδας και του δείγματος παραμένουν σταθερές. Οι δυνάμεις που ανιχνεύονται είναι τύπου Van der Waals. Τα δεδομένα της εικόνας αποθηκεύονται ψηφιακά σε ισαπέχοντα διαστήματα από 64 έως 2048 σημεία ανά γραμμή.

Το AFM διαθέτει πολλές μεθόδους για την λήψη εικόνας της επιφάνειας ενός δείγματος και εξαρτάται κάθε φορά από το είδος της μελέτης του εκάστοτε δείγματος. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων των δειγμάτων στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τοπογραφία ημι-επαφής (semi-contact topography mode), όπου η ακίδα δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το δείγμα, αλλά το προσεγγίζει σε πολύ κοντινή απόσταση και καταγράφονται οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Η διακριτική ικανότητα του AFM (τάξης των nm), σε συνάρτηση με την μηκαταστρεπτικότητα των δειγμάτων σε αντίθεση με άλλες τεχνικές, όπως TEM κ.α., καθιστούν το AFM ένα βασικό εργαλείο για την ερευνητική δραστηριότητα, σε πολλούς τομείς της επιστήμης, όπου χρειάζεται τοπογραφική ανάλυση σε επίπεδο νάνο.

Για την εφεύρεση αυτή, το 1986 οι σχεδιαστές του, G. Binnig και H. Rohrer βραβεύτηκαν με το βραβείο Nobel. Πολλές και επαρκείς πληροφορίες, μέθοδοι λειτουργίας του AFM είναι διαθέσιμες στις αναφορές [19, 20].

6.2. SQUID



Εικόνα 6.2: SQUID του INN

Τα μαγνητόμετρα SQUID είναι εξελιγμένα όργανα για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και εφαρμοζόμενων μαγνητικών πεδίων. Από το SQUID μπορεί να εξαχθεί πληροφορία για τη μαγνήτιση και την μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού. Το SQUID που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 3. Το 1962 ο B. D. Josephson διατύπωσε το ομώνυμο φαινόμενο και το 1963 παρασκευάστηκε η πρώτη επαφή Josephson από τους J. Rowell και P. Anderson στα εργαστήρια Bell.

Ο αισθητήρας SQUID είναι ένας μετατροπέας μαγνητικής ροής σε ηλεκτρική τάση. Στο υπάρχον μαγνητόμετρο ο αισθητήρας SQUID είναι RF. Ο αισθητήρας RF – SQUID αποτελείται από έναν υπεραγώγιμο δακτύλιο και μία επαφή Josephson. Βάσει του φαινομένου Josephson το υπερρεύμα που διαρρέει το δακτύλιο με την επαφή μπορεί να διαμορφωθεί σύμφωνα με τη μαγνητική ροή που διαρρέει την επιφάνεια του δακτυλίου. Η μεταβολή του υπερρεύματος με την εξωτερική μαγνητική ροή μοιάζει με αυτή της εικόνας συμβολής δυο πηγών κύματος με περίοδο μέγιστων, το κβάντο μαγνητικής ροής $Φ_0 = 2x10^{-7}$ Gauss cm².

Επειδή οι μετρήσεις γίνονται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ο αισθητήρας SQUID δεν βρίσκεται σε άμεση επαφή με το δείγμα. Η μεταφορά του σήματος στον αισθητήρα SQUID γίνεται μέσω του κυκλώματος ανίχνευσης. Το κύκλωμα ανίχνευσης αποτελείται από ένα κύκλωμα ανατροφοδότησης, ένα μετασχηματιστή και τις σπείρες. Η μαγνητική ροή του δείγματος ανιχνεύεται από τις σπείρες που είναι τοποθετημένες όπως στην Εικόνα 6.3. Λόγω της μεταβολής της μαγνητικής ροής από την κίνηση του δείγματος παράγεται ρεύμα στον υπεραγωγό. Το ρεύμα του κυκλώματος που μεταφέρει την πληροφορία μέσω του μετασχηματιστή μεταφέρεται στο πηνίο σήματος. Το ρεύμα αυτό προκαλεί αλλαγή της μαγνητικής ροής στην επιφάνεια του βρόχου του RF SQUID που με τη σειρά της λαμβάνεται από το κύκλωμα συντονισμού και μετατρέπεται σε τάση.



Εικόνα 6.3: Πηνία ανίχνευσης

Οι υπεραγώγιμοι μαγνήτες είναι σωληνοειδή, παρασκευασμένοι από υπεραγώγιμα καλώδια που διατηρούνται σε θερμοκρασία υγρού ηλίου. Το ομογενές μαγνητικό πεδίο δημιουργείται κατά μήκος της αξονικής κυλινδρικής οπής του πηνίου. Τα πηνία ανίχνευσης τοποθετούνται στην περιοχή που το μαγνητικό πεδίο είναι ομογενές. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο γεωμετρίες. Για πεδίο παράλληλο με το επίπεδο του δείγματος και για κάθετο στο επίπεδο.

6.3 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Το 1885 ο Γερμανός φυσικός W. Roentgen ανακάλυψε τις ακτίνες Χ. Οι ακτίνες Χ είναι Η/Μ ακτινοβολία μήκους κύματος από 0.01 έως 10 νανόμετρα, οπότε τις καθιστά και ιδανικό εργαλείο για την μελέτη των ενδοατομικών αποστάσεων. Η παραγωγή των ακτίνων Χ γίνεται όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας συγκρούονται με ένα μεταλλικό στόχο. Έτσι σε κάθε συσκευή παραγωγής ακτίνων Χ υπάρχουν μια πηγή ηλεκτρονίων, ένα υψηλό δυναμικό επιτάχυνσης τους και ένας μεταλλικός στόχος. Πρώτος πραγματοποίησε πειράματα σκέδασης σε κρύσταλλο ο Von Laue και ανέπτυξε ένα νόμο ο οποίος ενώνει τις γωνίες σκέδασης με το μέγεθος και τη διεύθυνση των μοναδιαίων κυψελίδων σε ένα κρύσταλλο και για αυτή του την εργασία βραβεύτηκε με το Nobel Φυσικής το 1914.

Ένα χρόνο αργότερα, το 1915 μοιράστηκαν το Nobel Φυσικής οι W. L. Bragg και W. H. Bragg για την διατύπωση του ομώνυμου νόμου.



Εικόνα 6.4: Σκέδαση Bragg [21]

Αν θεωρηθεί ότι ο κρύσταλλος προς μελέτη, αποτελείται από παράλληλα επίπεδα που ορίζονται από τα άτομα του κρυστάλλου και βρίσκονται σε απόσταση d μεταξύ τους όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.4. Τότε, οι προϋποθέσεις που πρέπει να τηρούνται για σχηματισμό κορυφής στο φάσμα της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι δυο. Αρχικά, οι ακτίνες X πρέπει να ανακλαστούν κατοπτρικά σε οποιοδήποτε επίπεδο και δεύτερον οι ανακλώμενες ακτίνες από διαδοχικά επίπεδα να συμβάλλουν υπερθετικά. Για να υπάρχει ενισχυτική συμβολή, η διαφορά στην διαδρομή που ακολουθούν οι δύο ακτίνες της Εικόνα 6.4 πρέπει να είναι ίση με ακέραιο αριθμό του μήκους κύματος οπότε προκύπτει και ο περίφημος νόμος του Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta$$

Η γωνία Bragg θ είναι το ήμισυ της συνολικής γωνίας, κατά την οποία η προσπίπτουσα δέσμη εκτρέπεται, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.5. (mermin) Για το κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασιόμετρο Siemens D500 του INN του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και φαίνεται στην Εικόνα 6.6.

6

Εικόνα 6.5: Γωνία Bragg



Εικόνα 6.6: Περιθλασιόμετρο Siemens D500

6.4 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

Οι τρόποι αλληλεπίδρασης μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα είναι οι παρακάτω:

- Το δείγμα αφήνει να περάσουν ηλεκτρόνια (TEM)
- Το δείγμα ανακλά ηλεκτρόνια (SEM)
- Το δείγμα απορροφά ηλεκτρόνια
- Το δείγμα εκπέμπει ηλεκτρόνια (Auger)
- Το δείγμα εκπέμπει Η/Μ ακτινοβολία (ακτίνες X)

Η μορφή και το σχήμα της δέσμης είναι καθοριστικά για την ποιότητα της εικόνας που λαμβάνεται. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από την πηγή ηλεκτρονίων όταν εφαρμοστεί τάση τάξης μεγέθους KVolts. Εντός της στήλης πραγματοποιείται άντληση του αέρα μέσω μιας μηχανικής και μιας αντλίας διαχύσεως. Το κενό είναι απαραίτητο στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διότι μόρια αέρα συγκρούονται με τη δέσμη και δημιουργείται ασαφής εικόνα. Επίσης η παρουσία αερίων δημιουργεί ιονισμό και ηλεκτρικές εκκενώσεις και άρα αστάθεια της δέσμης. Τα λεγόμενα και πρωτογενή ηλεκτρόνια εστιάζονται και εκτρέπονται από ηλεκτρονικούς φακούς για να παραχθεί στο τέλος μια στενή δέσμη σάρωσης που βομβαρδίζει το αντικείμενο. Ως αποτέλεσμα της σκέδασης των πρωτογενών ηλεκτρονίων παράγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από κάθε σημείο του δείγματος που εξετάζεται. Η γωνία και η ταχύτητα των εν λόγω ηλεκτρονίων σχετίζεται με την επιφανειακή δομή του δείγματος. Ένας ανιχνευτής πιάνει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και παράγει ένα ηλεκτρονικό σήμα. Αυτό το σήμα συλλέγεται, ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακή εικόνα. Επίσης τα σήματα αυτά μπορούν να αποθηκευτούν και να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία σύμφωνα με τις ανάγκες κάθε έρευνας. Παρόλο που η διακριτική ικανότητα του SEM είναι πολύ μικρότερη από αυτή του ΤΕΜ η συμβολή του SEM για τη μελέτη της επιφάνειας του δείγματος είναι μοναδική. Ένα σχήμα της διάταξης φαίνεται στην Εικόνα 6.7.



Εικόνα 6.7: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [22]

Η βασική διαφορά ανάμεσα σε ένα SEM και ένα FESEM εστιάζεται στο τρόπο παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων. Στα πρώτα πραγματοποιείται θερμιονική εκπομπή η οποία πραγματοποιείται με την εφαρμογή ρεύματος στο νήμα το οποίο συνήθως είναι Βολφράμιο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα χαμηλής φωτεινότητας δέσμη ηλεκτρονίων, φθορά του νήματος και παραμορφώσεις λόγω θερμότητας κατά τη διάρκεια λειτουργίας. Το FESEM αποφεύγει αυτά τα προβλήματα διότι η εκπομπή γίνεται με την τοποθέτηση του νήματος σε τεράστια ηλεκτρικά πεδία τα οποία εξαναγκάζουν τα ηλεκτρόνια να διαφύγουν [23].

6.5 <u>Σύστημα Μέτρησης Φυσικών Ιδιοτήτων - Physical Property</u> <u>Measurement System (PPMS)</u>

Το PPMS είναι μια πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των υλικών. Με το PPMS μπορεί κανείς να μετρήσει μαγνητικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Το PPMS έχει την δυνατότητα μέτρησης κάθε είδους δείγματος. Το δείγμα που είναι προς ανάλυση τοποθετείται σε ειδική πλατφόρμα (puck) και τοποθετείται μέσω ενός καθετήρα στο εσωτερικό της διάταξης. Οι καθετήρες στο κάτω μέρος τους διαθέτουν 12 ακίδες (pins) οι οποίες συνδέουν το puck με τα ηλεκτρονικά του PPMS έτσι ώστε να λαμβάνονται και να αποθηκεύονται σε υπολογιστή τα δεδομένα της κάθε μέτρησης. Υπάρχουν πολλά είδη πλατφόρμας για τα δείγματα που μελετώνται και εξαρτάται κάθε φορά από το είδος της μελέτης, ποιο χρησιμοποιείται. Το PPMS αποτελείται από έναν υπεραγώγιμο μαγνήτη έντασης έως 9T. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα για θερμοκρασία από 2 έως 300K. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, μια αντλία κενού αντλεί ήλιο στη δακτυλιοειδή περιοχή όπου θερμαντήρες και θερμόμετρα ζεσταίνουν και ελέγχουν αν το αέριο είναι στη σωστή θερμοκρασία. Στην Εικόνα 6.8 φαίνεται το εσωτερικό του PPMS.



Εικόνα 6.8: Σχηματικό διάγραμμα του καθετήρα του PPMS [24]

Για τον υπολογισμό της μαγνητοαντίστασης, χρησιμοποιήθηκε ίνδιο για τις 4 ηλεκτρικές επαφές. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για δύο γεωμετρίες. Το μαγνητικό πεδίο παράλληλο και κάθετο με το επίπεδο του δείγματος όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.9.



Εικόνα 6.9: Γεωμετρία μέτρησης Μαγνητοαντίστασης

Επίσης, με το PPMS υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης της αντίστασης Hall ενός δείγματος. Για τη μέτρηση της αντίστασης Hall ακολουθήθηκε η μέθοδος Van der Pauw. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τον Van der Pauw το 1958 για μέτρηση της αντίστασης στα υλικά χωρίς να ληφθεί υπόψη η γεωμετρία του δείγματος (PauW). Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τις εξής παραδοχές:

- Οι επαφές βρίσκονται στις άκρες του δείγματος. Αν το πάχος του δείγματος δεν είναι αμελητέο οι επαφές θα έπρεπε να έχουν το σχήμα πολύ λεπτών κάθετων γραμμών σύμφωνα με το πάχος του δείγματος. Αυτή η απαίτηση πηγάζει από το γεγονός ότι το πάχος του δείγματος αποτελεί έναν μικρό πολλαπλασιαστικό παράγοντα και οι ισοδυναμικές επιφάνειες του δείγματος θεωρούνται κυλινδρικές, ενώ αν οι επαφές θεωρούνται σημειακές και το πάχος μη αμελητέο πρέπει να θεωρηθούν σφαιρικού σχήματος.
- Οι επαφές είναι επαρκώς μικρές.
- Το δείγμα να έχει ομοιογένεια σε όλο του το πάχος για να μπορεί να γίνει αργότερα η διδιάστατη μελέτη που απαιτείται για τα φιλμ.
- Το δείγμα να μην έχει οπές στην επιφάνειά του [25].

Για τη μελέτη του φαινομένου Hall το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κατά τη διεύθυνση του πάχους του δείγματος και μετριέται η τάση V_H μεταξύ των επαφών της διαγωνίου. Η γεωμετρία της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 6.10.



Εικόνα 6.10: Γεωμετρία μέτρησης αντίστασης Hall [26]

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τη μελέτη των ιδιοτήτων της μαγνητοαντίστασης και του φαινομένου Hall στα μαγνητικά υμένια παρασκευάστηκαν τρία δείγματα με διαφορετικές παραμέτρους το καθένα έτσι ώστε να γίνουν συγκρίσεις και να εξαχθούν τα συμπεράσματα. Το υπόστρωμα στο οποίο έγινε η εναπόθεση των υμενίων αποτελούνταν από Si και Si₃N₄ με ιδιότητες που αναφέρονται στην [27]. Η σύνθεση των υμενίων που παρασκευάστηκαν ήταν:

- $Si / Si_3N_4 / [Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10} / Si_{(4nm)} (DW97)$
- $\bullet \hspace{0.5cm} Si \; / \; Si_{3}N_{4} / \; [Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10} \; / \; Si_{(4nm)} \; (DW93) \\$
- $\bullet \qquad Si \ / \ Si_{3}N_{4} / \ Bi_{(25nm)} \ / \ Si_{(4nm)} \ \ (DW98)$

Μετά την παρασκευή των δειγμάτων ακολούθησε ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων. Οι συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων ήταν ίδιες και για τα τρία δείγματα. Η εναπόθεση του Bi έγινε με ισχύ 5W, ενώ για το Co έγινε με 20W. Το Si έγινε με εναλλασσόμενη τάση στα 60W. Η πίεση μέσα στο θάλαμο της ήταν της τάξης του 5x10⁻⁸ Torr. Το Αργό κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης είχε ρυθμιστεί στα 3 mTorr.

Τα $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ και $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ αποτελούνται από 10 επαναληπτικές στρώσεις Κοβαλτίου και Βισμουθίου με πάχος κάθε στρώσης για το πρώτο, 8 nm Κοβαλτίου και 2 nm Βισμουθίου, και 1nm Κοβαλτίου και 2nm Βισμουθίου για το δεύτερο.

8. Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)

Παρακάτω (Εικόνα 8.1 και Εικόνα 8.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για το σύστημα [Co_(8nm)]Bi_(2nm)]₁₀. Στις εικόνες (Εικόνα 8.3, Εικόνα 8.4) του συστήματος [Co_(1nm)]Bi_(2nm)]₁₀. Οι εικόνες προέρχονται από τοπογραφία ημίεπαφής.



Εικόνα 8.1: ΑFM του συστήματος [Co $_{(8nm)}/Bi_{(2nm)}]_{10}$ για 6x6 μm



Εικόνα 8.2: AFM του συστήματος $[Co_{(8nm)}/Bi_{(2nm)}]_{10}$ για 12x12 μm



Εικόνα 8.3: ΑFM του συστήματος $[Co_{(1nm)}/Bi_{(2nm)}]_{10}$ για 5x5 μm



Εικόνα 8.4: AFM του συστήματος $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ για 10x10 μm

Από τις εικόνες (Εικόνα 8.1, Εικόνα 8.2, Εικόνα 8.3, Εικόνα 8.4) του AFM το συμπέρασμα είναι ότι και τα δυο φιλμ εμφανίζουν κοκκώδη υφή. Τα συστήματα που παρουσιάζουν κοκκώδη υφή είναι μια κατηγορία νέων τεχνητών υλικών που έχουν ρυθμιζόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες στη νανοκλίμακα και αποτελούνται από κόκκους (ή νανοκρυστάλλους) που κυμαίνονται από μερικά έως και εκατοντάδες νανόμετρα. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες των κόκκων ατομικά αλλά και συλλογικά βάσει της σύζευξης που υπάρχει μεταξύ τους [28].

Χρησιμοποιώντας το λογισμικό της πειραματικής διάταξης υπολογίζεται η RMS τραχύτητα της επιφάνειας του συστήματος $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ κυμαίνεται από 11 nm έως 15 nm. Οι κυματομορφές ακριβώς πάνω από τις εικόνες δείχνουν την διακύμανση του ύψους των κόκκων. Έτσι για το σύστημα $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ το ύψος των κόκκων κυμαίνεται από 50 έως 70 nm. Για το σύστημα $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ η RMS τραχύτητα κυμαίνεται από 37 nm έως 40 nm. Το ύψος κόκκων είναι 50 έως 120 nm. Λόγω της μεγάλης τιμής του ύψους των κόκκων που φαίνονται δεν μπορεί να μελετηθεί το στρώμα στο οποίο επικάθονται. Για αυτό το λόγο θα χρησιμοποιηθούν οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

9. Ηλεκρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM)

Από τις εικόνες του FESEM μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το μέγεθος των κόκκων των δειγμάτων. Η στατιστική ανάλυση στην Εικόνα 9.2 του συστήματος $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ μεγέθυνσης 20K δείχνει ότι οι κόκκοι που φαίνονται, υπακούουν σε μια διπλή γκαουσιανή κατανομή μεγέθους κόκκου που αφορά τιμές μεγέθους 108 nm και 123 nm με σ₁ = 5 nm και FWHM₁ = 9 nm και σ₂ = 5 nm και FWHM₂ = 14 nm αντίστοιχα. Από την εικόνα μεγέθυνσης 80K (Εικόνα 9.3) παρατηρείται επίσης κοκκώδες στρώμα όπου επικάθονται οι μεγάλοι κόκκοι. Το μέγεθος αυτών των κόκκων είναι 23 nm με σ = 5 nm και FWHM = 11 nm.

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων για το μέγεθος των κόκκων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ImageJ. Το πρόγραμμα αυτό δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να υπολογίσει το μέγεθος των κόκκων καθώς και άλλα χαρακτηριστικά των εικόνων. Στη παρούσα διπλωματική ακολουθήθηκε ο τρόπος του υπολογισμού της επιφάνειας των κόκκων αρχικά και έπειτα της διαμέτρου. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται και άλλοι τρόποι υπολογισμού. Ένα άλλο παράδειγμα για τον υπολογισμό του μεγέθους των κόκκων αναφέρεται στην [29].

Έπειτα από ανάλυση σε μικροσκόπιο HR-TEM με το μοντέλο Philips CM 20 που πραγματοποιήθηκε στο Ι.Ν.Ν. στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ''Δημόκριτος'' το φόντο στην εικόνα 5 αποτελείται από κόκκους Κοβαλτίου (Co) ενώ οι μεγάλοι κόκκοι από Βισμούθιο (Bi) όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.1.





Εικόνα 9.1: HRTEM

Στην Εικόνα 9.4 παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους κόκκου και η εικόνα μεγέθυνσης 80K του συστήματος $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$. Η γκαουσιανή κατανομή για το μέγεθος του κόκκου είναι $D_1 = 21$ nm με FWHM = 10 nm, $D_2 = 34$ nm με FWHM = 26 nm και $D_3 = 73$ nm με FWHM = 16 nm.



Εικόνα 9.2: FESEM συστήματος $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ μεγέθυνσης 20K και κατανομής μεγέθους κόκκου



Εικόνα 9.3: FESEM συστήματος $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ μεγέθυνσης 80K και κατανομής μεγέθους κόκκου



Εικόνα 9.4: FESEM του συστήματος $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ και κατανομής μεγέθους κόκκου

10.ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Το φιλμ με καθαρό Bi πάχους 25 nm παρατηρείται ότι είναι πολυκρυσταλλικό και οι κορυφές Bragg προσδιορίζονται στο ρομβοεδρικό σύστημα κρυστάλλωσης. Από την Εικόνα 10.2 παρατηρείται ότι οι κυρίαρχες κορυφές του Bi είναι η (003) και η (006) [30].

Στην Εικόνα 10.3 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του Co οι κυρίαρχες κορυφές (003) και (006) μηδενίζονται υποδεικνύοντας έτσι ότι όσο το Co αυξάνεται, αλλάζει και την υφή του Bi. Η εξαγωγή των παραμέτρων του πλέγματος για κάθε φιλμ έγινε με την μετατροπή του ρομβοεδρικού συστήματος σε εξαγωνικό. Η διαφορά τους φαίνεται στην Εικόνα 10.1 [31]. Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από το XRD.



Εικόνα 10.1: Η διακεκομμένη ροζ γραμμή εκφράζει την ρομβοεδρική μοναδιαία κυψελίδα. Η διακεκομμένη πράσινη γραμμή την εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα [31]



Εικόνα 10.2: XRD συστήματος Bi (25nm)



Εικόνα 10.3: XRD συστήματος $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$

Ο τύπος που δίνει την απόσταση ανάμεσα σε γειτονικά επίπεδα στο σύνολο (hkl) για το εξαγωνικό σύστημα είναι:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Χρησιμοποιώντας τον παραπάνω τύπο και τη φόρμουλα που πρότεινε ο Scherrer [32] για τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας **10.1**) για τα δυο δείγματα.

Σύστημα Bi (25nm)					
	PEAK (hkl)	<u>d_{hkl} (nm)</u>	<u>d_{Scherrer} (nm)</u>	<u>c (nm)</u>	<u>a (nm)</u>
	(003)	0.39	14.2	1.19	-
	(012)	0.32	16.5	-	0.45
	(006)	0.19	14.2	1.19	-
Σύστημα $[Co_{(8nm)} Bi_{(2nm)}]_{10}$	PEAK (hkl)	<u>d_{hkl} (nm)</u>	<u>d_{Scherrer} (nm)</u>	<u>c (nm)</u>	<u>a (nm)</u>
	(012)	0.32	11.9	-	0.455
	(015)	0.20	16.6	-	0.462

Πίνακας 10.1: Υπολογισμός παραμέτρων πλέγματος και μεγέθους κρυσταλλιτών

Στην Εικόνα 10.4 παρατηρείται το XRD γράφημα του συστήματος $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$



Εικόνα 10.4: XRD συστήματος [Co(1nm)/Bi(2nm)]10

11.SQUID

Οι μετρήσεις στο SQUID πραγματοποιήθηκαν σε δύο γεωμετρίες. Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εφαρμόστηκε παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο του υμενίου. Το μέγιστο πεδίο που εφαρμόστηκε ήταν 5T και στις δυο πολικότητες. Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων ήταν από 5K έως 300K. Οι καμπύλες υστέρησης και για τις δύο γεωμετρίες παρουσιάζονται στις εικόνες (Εικόνα 11.1, Εικόνα 11.2). Από τις εικόνες αυτές εξάγεται το συμπέρασμα οτι η μαγνήτιση του υμενίου κείται στο επίπεδο του υμενίου διότι η κλίση της καμπύλης στους βρόχους που το πεδίο εφαρμόστηκε κάθετα στο επίπεδο του υμενίου είναι μεγαλύτερη από την κλίση αυτών που εφαρμόστηκαν παράλληλα. Τα υμένιο που μετρήθηκε ήταν το [Co_(1nm)]Bi_(2nm)]₁₀.



Εικόνα 11.1: Καμπύλες υστέρησης για πεδία παράλληλα στο επίπεδο του υμενίου



Εικόνα 11.2: Καμπύλες υστέρησης για πεδία κάθετα στο επίπιεδο του υμενίου

Στην Εικόνα 11.3 φαίνεται η απεικόνιση των μεγεθών του συνεκτικού πεδίου, της παραμένουσας μαγνήτιση καθώς και της μαγνήτισης κόρου για τις καμπύλες υστέρησης όταν το πεδίο εφαρμόστηκε παράλληλα στο επίπεδο του υμενίου. Όπως αναμενόταν, και τα τρία αυτά μεγέθη όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνονται αφού οι μαγνητικές ροπές (όσο αυξάνεται η θερμοκρασία) μειώνουν τη σύζευξη τους. Εξαίρεση αυτού του κανόνα

παρατηρείται για το συνεκτικό πεδίο (coercivity) αφού φαίνεται οτι το μέγεθος του παραμένει σταθερό από τους 150K μέχρι τους 300K.



Εικόνα 11.3: Θερμοκρασία σε συνάρτηση με το συνεκτικό πεδίο, την μαγνήτιση κόρου και την παραμένουσα μαγνήτιση

12.PPMS

12.1. Ειδική αντίσταση και θερμοκρασία

Αρχικά για την μελέτη του συστήματος $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ και του $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ειδικής αντίστασης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Οι μετρήσεις έγιναν και με τους δύο τρόπους διαμόρφωσης της συνδεσμολογίας (Hall και MR). Το πεδίο στη διαμόρφωση MR εφαρμόστηκε εγκάρσια και κάθετα στο επίπεδο του φιλμ και το μέγιστο μέγεθος του ήταν 1.5 Τ. Στην Hall διαμόρφωση μετρήθηκε η ειδική αντίσταση (R_{xx}) σε μηδενικό πεδίο. Η μέτρηση παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 12.1).



Εικόνα 12.1: Γράφημα ειδικής αντίστασης και θερμοκρασίας για το σύστημα $[Co_{(8nm)}/Bi_{(2nm)}]_{10}$

Από το γράφημα παρατηρείται οτι η ειδική αντίσταση ρ(T) εμφανίζει μια μερικώς μεταλλική συμπεριφορά. Η μεταλλική συμπεριφορά φαίνεται από την κλίση της γραφικής παράστασης η οποία είναι θετική (ρ~T) από τους 40K έως περίπου τους 200K. Συνεπώς, από τους 0K μέχρι τους 40K και από τους 200K μέχρι τους 300K η αγωγιμότητα παύει να γίνεται από το μέταλλο (Co) του υμενίου και αναλαμβάνει κυρίαρχο ρόλο το Bi. Αφού το υμένιο είναι κοκώδες όπως αναφέρεται παραπάνω, η αγωγιμότητα του υμενίου εξαρτάται από τη σύζευξη των κόκκων του.

Τα φαινόμενα μεταφοράς στα κοκκώδη υμένια μπορούν να εξηγηθούν με μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για αυτά τα φαινόμενα. Η αγωγιμότητα εξαρτάται από το φαινόμενο της σήραγγας όπου το ηλεκτρόνιο περνάει μέσα από τους κόκκους (inter-granular tunneling conductance) και από την αγωγιμότητα που οφείλεται σε σκεδάσεις από προσμείξεις ή σε σκεδάσεις στα όρια του κόκκου (intra-granular conductance). Ένας άλλος μηχανισμός που περιγράφει φαινόμενα μεταφοράς στα κοκκώδη υμένια ειναι ο Variable Range Hopping (VRH). Ο μηχανισμός αυτός αφορά την μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από κόκκο σε κόκκο και συνήθως αφορά το καθεστώς που παρουσιάζει μονωτική συμπεριφορά.

Στην Εικόνα 12.2 παρακάτω είναι γράφημα που παρουσιάζει την εξάρτηση της θερμοκρασίας από την ειδική αντίσταση για το δεύτερο υμένιο με σύνθεση [Co_(1nm)|Bi_(2nm)]₁₀. Η διαμόρφωση είναι MR και το πεδίο που εφαρμόστηκε ήταν 0.15T. Η διαφορά στα δυο γραφήματα είναι εμφανής. Στο πρώτο σύστημα που κυριαρχεί το Co η κλίση της παράστασης είναι θετική, ενώ στο δεύτερο που κυριαρχεί το Bi αρνητική. Επίσης παρατηρούνται και κάποιες αποκλίσεις μετά τους 200K όταν το B εφαρμόζεται κάθετα στο πεδίο.



Εικόνα 12.2: Γράφημα ειδικής αντίστασης και θερμοκρασίας για το σύστημα $[Co_{(1nm)}/Bi_{(2nm)}]_{10}$

12.2. Μαγνητοαντίσταση

Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 12.3, Εικόνα 12.4) παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της μαγνητοαντίστασης για το σύστημα $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$. Το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόστηκε είχε ένταση από 9T έως -9T. Η γεωμετρία της διάταξης ήταν με το πεδίο να εφαρμόζεται κάθετα στο επίπεδο του υμενίου και παράλληλα (εγκάρσια) στο επίπεδο του υμενίου. Από τις δύο γεώμετρίες υπολογίστηκε η μαγνητοαντίσταση όπως αναφέρεται στη θεωρία με τον τύπο:

$$MR (\%) = \left(\frac{R_{\rm H} - R_0}{R_0}\right) \times 100$$



Εικόνα 12.3: Βρόχοι μαγνητοαντίστασης σε κάθετη γεωμετρία



Εικόνα 12.4: Βρόχοι μαγνητοαντίστασης σε παράλληλη (εγκάρσια) γεωμετρία

Από την πολικότητα και των δύο γραφικών παραστάσεων της μαγνητοαντίστασης παρατηρείται οτι το υμένιο έχει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά για όλες τις θερμοκρασίες. Επίσης από την υστέρηση που παρατηρείται και στις δυο γραφικές παραστάσεις συνεπάγεται οτι ο εύκολος άξονας μαγνητικής ανισοτροπίας κείται στο επίπεδο του υμενίου. Στην Εικόνα 12.4 φαίνεται οτι η υστέρηση γίνεται σχεδόν μηδενική υποδεικνύοντας οτι η μαγνητική ανισοτροπία του υμενίου δεν παίζει σημαντικό ρόλο. Στους 3K και στις δυο εικόνες παρουσιάζεται μια απότομη πτώση στη μαγνητοαντίσταση. Αυτή η πτώση οφείλεται σε ένα φαινόμενο που ονομάζεται ασθενής αντί-εντοπισμός (Weak Anti-Localization ή WAL).

Αυτό το φαινόμενο είναι κβαντομηχανικής φύσης και αφορά τη συμπεριφορά της κυματοσυνάρτησης ενός φορέα αγωγιμότητας. Στις χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται φαινόμενα κβαντικής συμβολής που εξαρτώνται από τη φάση του, τη μέση ελεύθερη διαδρομή του και πως αυτές σχετίζονται μεταξύ τους σε κάποιο φαινόμενο ελαστικής σκέδασης. Έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα συμβολής, διοτι λαμβάνει δράση ένας μηχανισμος οπισθοσκέδασης των ηλεκτρονίων όταν η διαδρομή τους είναι κλειστη σαν αποτέλεσμα των ελαστικών σκεδάσεων στις οποίες υπόκεινται από ατέλειες στο πλέγμα.

Στην κλειστή διαδρομή αυτή μπορούν να συμβούν φαινόμενα ενισχυτικής συμβολής και να αυξηθεί η αγωγιμότητα του υλικού. Υπάρχει η πιθανότητα να συμβούν φαινόμενα αναιρετικής συμβολής στα πλάτη σκέδασης λόγω ισχυρής σύζευξης σπιν-τροχιάς και να μειωθεί η αγωγιμότητα του υλικού σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο [33].

Από πειραματικές μετρήσεις έχει εξαχθεί το συμπέρασμα οτι υμένια Bi στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση (111) περιγράφονται σαν μονωτές στο εσωτερικό τους, ενώ την ίδια στιγμή μπορούν και άγουν το ρεύμα στην επιφάνεια τους [34]. Κάτω από τους 40K και πάνω από τους 200K μπορεί κανείς να ισχυριστεί οτι το Bi παίζει κυρίαρχο ρόλο στις διαδικασίες αγωγιμότητας του υμενίου. Μ'αυτό το τρόπο εξηγείται και η απόκλιση από τη μεταλλική συμπεριφορά που παρουσιάζει η ειδική αντίσταση στην Εικόνα 12.1 σ'αυτό το θερμοσιακό εύρος.

12.3. Φαινόμενο Hall

Τα λεπτά υμένια Bi παρουσιάζουν n τύπου και p τύπου αγωγιμότητα. Ο μηχανισμός που υπερισχύει εξαρτάται από την υφή του υμενίου καθώς και από το ποσοστό συμμετοχής των καταστάσεων στην επιφάνεια του Bi [35, 31]. Η τάση Hall (V_H) γράφεται σαν [36]

$$V_{\rm H} = \left(\frac{\rho_{\rm H}I}{d}\right) = \frac{(R_0B + R_SM)I}{d}$$

- $\rho_H \rightarrow \epsilon i \delta i \kappa \eta$ αντίσταση Hall
- $B \rightarrow \kappa \dot{\alpha} \theta$ ετη συνιστώσα της μαγνητικής επαγωγής
- $R_0 \rightarrow \sigma \nu \tau \epsilon \lambda \epsilon \sigma \tau \eta \zeta \circ \mu \alpha \lambda \circ \omega$ Hall
- $R_s \rightarrow \sigma v \tau \epsilon \lambda \epsilon \sigma \tau \eta \zeta \alpha v \omega \mu \alpha \lambda o v$ Hall
- $M \rightarrow \kappa \dot{\alpha} \theta \epsilon \tau \eta$ sunstwise the magnitude tou umeniou
- $d \rightarrow \pi \alpha \chi_{0} \zeta \delta \epsilon (\gamma \mu \alpha \tau_{0} \zeta)$

Ο συντελεστής ομαλού Hall σχετίζεται με τη δύναμη Lorentz που ασκείται πάνω στα e⁻ αγωγιμότητας. Το R_s εμφανίζεται μόνο στα μαγνητικά υλικά και είναι συνήθως μεγαλύτερο από το R₀. Τέλος στα σιδηρομαγνητικά μέταλλα το R_s εμφανίζει μια βαθμωτή συμπεριφορά όπως [37]:

$$R_S = a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2$$

Για την μελέτη του φαινομένου Hall πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με τη μέθοδο Van der Pauw σε θερμοκρασίες από 2K έως 250K και σε μαγνητικά πεδία έντασης από -9T έως 9T. Στην Εικόνα 12.5 παρατηρείται η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης Hall σε όλες τις θερμοκρασίες. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η ειδική αντίσταση. Η πολικότητα των βρόχων είναι αρνητική στα θετικά πεδία ενώ η κλίση στα υψηλά πεδία είναι θετική. Συνεπώς το AHE αποτελείται από n τύπου συνεισφορά ενώ το OHE από p τύπου συνεισφορά. Το ανάποδο έχει παρατηρηθεί σε βρόχους ειδικής αντίστασης πολυκρυσταλλικού Co και επιταξιακού εδροκεντρομένου (fcc) υμενίου Co [38, 39]. Έχει αποδειχθεί οτι για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Bi σε πολυστρωματικές δομές με Co, το Bi παίζει κυρίαρχο ρόλο στη πολικότητα. Επίσης, από μελέτες που έχουν διεξαχθεί φαίνεται οτι πολυστρωματικές δομές CoBi μπορεί να εμφανίσουν αλλαγή στη πολικότητα ακόμα και σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η εξήγηση για την αρνητική πολικότητα της ειδικής αντίστασης Hall από τον συνδυασμό του Co που παρουσιάζει p τύπου AHE (θετική πολικότητα) και n τύπου OHE συνεισφορές και του Bi που παρουσιάζει p τύπου OHE μπορεί να δοθεί από τις αλλαγές στις διαδρομές αγωγιμότητας από τους φορείς φορτίου κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Η OHE συνεισφορά (R_0) εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φορέων φορτίου και είναι ανεξάρτητη από τη μικροδομή του υμενίου. Έτσι, αφού $R_0>0$ είναι μια ένδειξη οτι οι οπές που μεταφέρουν το φορτίο μέσα στους κόκκους του Bi υπερισχύουν διότι ο αριθμός των e⁻ που παγιδεύται (λόγω του μαγνητικού πεδίου των κόκκων) στα όρια των κόκκων Co και στην επιφάνεια του Bi αυξάνεται στην περιοχή των μεγάλων πεδίων [30, 40, 39].

Βέβαια, η συνεισφορά του ΑΗΕ είναι ανάλογη με την μαγνήτιση **M** του υμενίου. Η μαγνήτιση, όπως αναφέρεται στη θεωρία εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φορέων με συγκεκριμένο προσανατολισμό spin, στην περιοχή των χαμηλών πεδίων. Από τη στιγμή που οι κόκκοι του Bi ενεργούν σαν μεγάλα κέντρα σκέδασης μπορεί να επηρεάζουν το μηχανισμό λοξής σκέδασης (skew scattering) [41] που συμβαίνει μέσα στους κόκκους του Co. Τότε ο συντελεστής R_s μπορεί να αλλάζει πολικότητα από θετική στα υμένια Co σε αρνητική στα υμένια CoBi σε σχέση με το βαθμό συγκέντρωσης του Bi.



Εικόνα 12.5: ΑΗΕ σε όλες τις θερμοκρασίες

Όπως αναφέρεται στη θεωρία ισχύει ότι: $\rho_H = R_S + \left(\frac{d\rho_H}{dB}\right)_{OHE} \cdot B$. Άρα για να εξαχθεί το μέγεθος της R_S (ανώμαλος όρος) και R₀ (ομαλός όρος) καθώς και η συνεισφορά τους στα φαινόμενα μεταφοράς είναι αναγκαία η επεξεργασία των μετρήσεων.

Πιο συγκεκριμένα πρέπει να γίνει γραμμική προσαρμογή των παραστάσεων του ΑΗΕ φαινομένου από τα πεδία κόρου έως το σημείο που η κλίση της γραφικής παράστασης αλλάζει απότομα στα χαμηλά πεδία (Εικόνα 12.6). Ένα παράδειγμα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 12.7 όπου μελετούνται οι δύο ακραίες τιμές της θερμοκρασίας για να φανούν πιο ξεκάθαρα τα μεγέθη και οι διαφορές.


Εικόνα 12.6: ΑΗΕ σε όλες τις θερμοκρασίες μετά από απεξεργασία



Εικόνα 12.7: Εκτίμηση του $R_{\rm S}$ με γραμμική προσαρμογή των παραστάσεων για 2K και 250K

Στην Εικόνα 12.8 παρουσιάζεται η εξάρτηση του R_s από τη θερμοκρασία. Οι απόλυτες τιμές της R_s αυξάνονται κατά 30-50 % σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος και συμπίπτουν περίπου με τις τιμές που παρουσιάζονται σε υμένια Co με πάχη ανάμεσα σε 10nm και 25nm όσο περίπου είναι και το μέγεθος των κόκκων Co ($d_{Co}=23$ nm) που μετρήθηκε σε αυτό το υμένιο. Οι απόλυτες τιμές της R_s ειναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές που αναφέρονται σε καθαρά υμένια Co [38, 39].



Εικόνα 12.8: R_{S} σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Τέλος στην Εικόνα 12.9 παρουσιάζεται η βαθμωτή συμπεριφορά που εμφανίζει ο συντελεστής R_s με την ειδική αντίσταση σε μηδενικό πεδίο (ρ_{xx}).

$$\frac{R_{S}}{\rho_{xx}} = -0.0728\rho_{xx} + 0.536$$

Ο πρώτος όρος αποδίδεται στο μηχανισμό του skew scattering και ο δεύτερος στον side jump. Όπως φαίνεται ο συντελεστής α (0.536) είναι πολύ μεγαλύτερος από τον b. Αυτό σημαίνει ότι κυρίαρχο ρόλο στην αγωγιμότητα παίζει ο πρώτος μηχανισμός και οφείλεται στους μεγάλους κόκκους Bi [38].



Εικόνα 12.9: Βάθμωση του Rs με την ειδική αντίσταση σε μηδενικό πεδίο

13. ΣΥΝΟΨΗ

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία έγινε παρασκευή πολυστρωματικών δομών με τη μέθοδο της καθοδικής ιοντοβολής με τη βοήθεια μαγνητικών πεδίων (DC magnetron sputtering). Τα υλικά που εναποτέθηκαν ήταν σιδηρομαγνήτης (Co) και ημιμέταλλο (Bi). Τα υμένια που εναποτέθηκαν και μελετήθηκαν αποτελούνταν από δέκα επιστρώσεις των υλικών. Στο πρώτο υμένιο το Co είχε πάχος 8 nm και το Bi 2 nm. Δεύτερον μελετήθηκε το σύστημα όπου το Co είχε πάχος 1 nm και Bi 2 nm. Τέλος παρασκευάστηκε ένα καθαρό υμένιο Bi πάχους 25 nm που χρησιμοποιήθηκε σαν αναφορά.

Έγινε πλήρης χαρακτηρισμός των υμενίων. Αρχικά, μελετήθηκε η επιφανειακή μορφολογία με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM). Εν συνεχεία μελετήθηκε η κρυσταλλογραφική δομή των δειγμάτων με περιθλασομετρία ακτίνων X (XRD). Επίσης όλα τα δείγματα μετρήθηκαν με ηλεκτρονικο μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM).

Παρουσιάζονται οι καμπύλες υστέρησης του υμενίου $[Co_{(1nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ το οποίο μετρήθηκε σε δύο γεωμετρίες όπου το μαγνητικό πεδίο εφαρμόστηκε κάθετα και οριζόντια στο επίπεδο του υμενίου. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η μαγνήτιση κείται στο

επίπεδο του υμενίου. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, το συνεκτικό πεδίο, η μαγνήτιση κόρου και παραμένουσα μαγνήτιση μειώνονται, όπως αναμενόταν. Οι μετρήσεις έγιναν με το SQUID που βρίσκεται στο INN του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος'.

Εν συνεχεία, μετρήθηκε το σύστημα $[Co_{(8nm)}|Bi_{(2nm)}]_{10}$ σε διάταξη Hall για μαγνητικά πεδία κάθετα και εγκάρσια στο επίπεδο του υμενίου. Επίσης, πραγματοποιήθηκε και μέτρηση σε διάταξη MR. Τα πεδία που εφαρμόστηκαν είχαν μέγεθος 9Τ. Από τις μετρήσεις αυτές εξάγεται το συμπέρασμα οτι το υμένιο παρουσιάζει ειδική αντίσταση 1.43μΩcm. Το μέγεθος αυτό χαρακτηρίζει το φαινόμενο Giant Hall Effect (GHE). Επίσης ο ανώμαλος όρος εμφανίζει μια μορφή βάθμωσης σε σχέση με την ειδική αντίσταση σε μηδενικό πεδίο.

14. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Συνέδρια:

Scaling of magnetotransport properties in granular Bi_{0.2}Co_{0.8} thin films, poster presentation

Th. Speliotis, A. Melitsiotis, V. M. Papaioannou, P. Athanasopoulos, K. Misiakos, D. Niarchos and C. Christides, 2nd NANOSMAT-USA, Houston, May 2014

Δημοσιεύσεις:

Scaling of magnetotransport properties in granular Bi_(1-c)Co_(c=0.8)thin films,

Th. Speliotis, P. Athanasopoulos A. Melitsiotis, V. M. Papaioannou, A. Travlos, K. Misiakos, C. Christides, Applied Surface Science (2015)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[3] Nicola A. Spaldin, Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications,

Cambridge University Press, 2003

[4] Eleonora Bellini, 'Characterisation of Magnetic Nanostructures for Spintronic Applications by Electron Microscopy', 2011 ">http://theses.gla.ac.uk/3011/>.

[5] D Sanders, 'The Correlations between Mechanical Stress and Magnetic Anisotropy in Ultra Thin Film', *Reports on Progress in Physics*, 62 (1999), 809–58 http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/62/5/204>.

[6]Cullity, 'Introduction to Magnetic Materials', *Materials Today*, 2009 http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70091-4>.

[7]http://www.allegromicro.com/

[8]R.C.O. Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, Wiley, New York, 2000.

[9]I. Bakonyi and L. Péter, 'Electrodeposited Multilayer Films with Giant Magnetoresistance (GMR): Progress and Problems', *Progress in Materials Science*, 55 (2010), 107–245 http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.07.001>.

[10] Janice Nickel, 'Magnetoresistance Overview', *Current*, Computer P (1995), HPL – 95–60 http://www.hpl.americas.hp.net/techreports/95/HPL-95-60.pdf>.

[11]Robert C. O'Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications Hardcover – November 26, 1999

[**12**]<u>Freimuth F¹, Blügel S, Mokrousov Y</u>., Anisotropic spin Hall effect from first principles, <u>Phys Rev Lett.</u> 2010 Dec

[13]Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, Rev. Mod. Phys. 82, 1539 – Published 13 May 2010

[14]Junichiro Inoue and Hideo Ohno, 'Physics. Taking the Hall Effect for a Spin.', *Science* (*New York, N.Y.*), 309 (2005), 2004–5 http://dx.doi.org/10.1126/science.1113956>.

[15] Joel E Moore, 'The Birth of Topological Insulators.', *Nature*, 464 (2010), 194–98 http://dx.doi.org/10.1038/nature08916>.

^[1] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials,

^{2010&}lt;http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511845000>.

^[2]BOGART, LARA,KATRINA (2010) An Investigation of the Structure, Pinning and Magnetoresistance of Domain Walls in Ni81Fe19 Planar Nanowires, Durham theses, Durham University. Available at Durham E-Theses Online: http://etheses.dur.ac.uk/507/

[16] Yoichi Ando, 'Topological Insulator Materials', *Journal of the Physical Society of Japan*, 82 (2013) http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>.

[17] 'Διπλωματική Εργασία Παππα Σπυριδωνα Του Δημητριου Τίτλος: Παρασκευη Με Τη Μεθοδο Sputtering, Χαρακτηρισμος Και Ιδιοτητες Λεπτων Μαγνητικων Υμενιων Α. Μ.: 5740.'

[18] http://www.matersci.upatras.gr/node/357]

[19]P C Braga and D Ricci, Atomic Force Microscopy - Biomedical Methods and

Applications, Methods in Molecular Biology, 2004, CCXLII.

[20]G. H. Michler, Atomic Force Microscopy, Electron Microscopy of Polymers, 2008

<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-36352-1_6>.

[21]Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Solid State Physics, 1976

[22] http://www.lifesci.sussex.ac.uk/sem/page%202.htm

[23] Γ. Κυριακίδης, Σημειωσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας 2002,

[24]Quantum Design, 'Ppmsパンフレット', 1-8.

[25] Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958

 $[26] http://www.nist.gov/pml/div683/hall_fig3.cfm$

[27]http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=53

[28]I. S. Beloborodov and others, 'Granular Electronic Systems', Reviews of Modern Physics,

79 (2007), 469-518 < http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.79.469>.

[29] Yu Jie Zhang, Zhi Qing Li and Juhn Jong Lin, 'Logarithmic Temperature Dependence of Hall Transport in Granular Metals', Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 84 (2011), 5–8 http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.052202>.

[30]P Athanasopoulos, C Christides and Th Speliotis, 'Scaling of Hall Coefficient in Co-Bi Granular Thin Films', 12002 (2013), 1–4 http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/201340>.

[31] Ph Hofmann, 'The Surfaces of Bismuth: Structural and Electronic Properties', Progress

in Surface Science, 81 (2006), 191–245 < http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.03.001>.

[32] Ahmad Monshi, 'Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-

Crystallite Size Using XRD', World Journal of Nano Science and Engineering, 02 (2012),

154-60 <http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.

[33] H.-Z. Lu, S-Q. Shen, Phys. Rev. B 84, 125138 (2011)

[34] N. Kurzweil, E. Kogan and a. Frydman, 'Itinerant Ferromagnetism in the Electronic

Localization Limit', Physical Review Letters, 102 (2009), 6-9

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.096603>.

[35]Keng Shuo Wu and Ming Y. Chern, 'Temperature-Dependent Growth of Pulsed-Laser-Deposited Bismuth Thin Films on Glass Substrates', *Thin Solid Films*, 516 (2008), 3808–12 <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.138>. [36]C.M. Hurd, The Hall Effect in Metals and Alloys, first ed., Plenum Press, NewYork-London, 1972

[37]A. Gerber, A. Milner, A. Finkler, M. Karpovski, L. Goldsmith, J.T. -Combes, O.Boisron,P. Mélinon, A. Perez, Correlation between the extraordinary Hall effect and resistivity, Phys.Rev. B 69 (2004) 224403–224408.

[38]J. Kötzler, W. Gil, Anomalous Hall resistivity of cobalt films: Evidence for theintrinsic spin-orbit effect, Phys. Rev. B 72 (2005) 060412–60414.

[39]D. Hou, Y. Li, D. Wei, D. Tian, L. Wu, X. Jin, The anomalous Hall effect in epitaxial face-centered-cubic cobalt films, J. Phys.: Condens. Matter 24 (482001) (2012)5pp.

[40]P. Athanasopoulos, C. Christides, Th. Speliotis, Quantum interference effects in [Co/Bi]n thin films, EPJ Web of Conferences 75 (2014)

01002,http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20147501002

[41]Y. Niimi, Y. Kawanishi, D.H. Wei, C. Deranlot, H.X. Yang, M. Chshiev, T. Valet, A.

Fert, Y. Otani, Giant Spin Hall Effect Induced by Skew Scattering from Bis-muth Impurities inside Thin Film CuBi Alloys, Phys. Rev. Lett. 109 (2012)156602–156605.