



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ
ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη Σκληρών Μαγνητικών Λεπτών Υμενίων FeNi μέσω
Τεχνικών Συσχέτισης Δομής, Μορφολογίας και Μαγνητικών
Ιδιοτήτων**

Εμμανουήλ Ηλίας Κουτσουφλάκης

Επιβλέποντες: **Αγγελική Αραπογιάννη**, Καθηγήτρια
Δημήτριος Νιάρχος, Ομότιμος Ερευνητής Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
Ανδρέας Καϊδατζής, Μεταδιδα.Ερευνητής Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

ΑΘΗΝΑ

Ιούλιος 2017

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη Σκληρών Μαγνητικών Λεπτών Υμενίων FeNi μέσω Τεχνικών Συσχέτισης
Δομής, Μορφολογίας και Μαγνητικών Ιδιοτήτων

Εμμανουήλ Ηλίας Κουτσουφλάκης

A.M.: MM254

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: **Αγγελική Αραπογιάννη**, Καθηγήτρια
Δημήτριος Νιάρχος, Ομότιμος Ερευνητής Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
Ανδρέας Καϊδατζής, Μεταδιδα.Ερευνητής Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: **Δημήτριος Συβρίδης**, Καθηγητής
Αγγελική Αραπογιάννη, Καθηγήτρια

Ιούλιος 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μαγνητικά κράματα τύπου $L1_0$, συμπεριλαμβανομένου FeNi, χαρακτηρίζονται από την ικανότητα επίτευξης ιδιαίτερα υψηλής μαγνήτισης και ενέργεια μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας (magnetocrystalline anisotropy energy), καθιστώντας τα ικανά για την αντικατάσταση των μονίμων μαγνητών που περιέχουν σπάνιες γαίες. Η δομή $L1_0$ - FeNi συναντάται για πρώτη φορά σε μετεωρίτη σιδήρου, δημιουργημένο από θερμική διάχυση μεγάλου εύρους (ή ευρεία θερμική διάχυση) σιδήρου και νικελίου σε πυρήνα αστεροειδούς κατά τη διάρκεια 4.6 δισεκατομμύρια δισεκατομμυρίων ετών [1]. Εργαστηριακά παρασκευάζεται για πρώτη φορά σε στοιχειομετρία $Fe_{50}Ni_{50}$ μέσω βομβαρδισμού νετρονίων [2], με εκτιμώμενη θερμοκρασία μετάβασης τάξης-αταξίας (order-disorder) στους 320°C, σχετικά πολύ χαμηλή συγκριτικά με άλλα κράματα με $L1_0$ κρυσταλλική δομή. Η χαμηλή σχετικά θερμοκρασία συνεπάγεται χαμηλούς συντελεστές διάχυσης για τα άτομα του σιδήρου και του νικελίου, καθιστώντας τη διαδικασία ιδιαίτερα αργή. Η μετάβαση μπορεί να επιταχυνθεί είτε μέσω της δημιουργίας κενών (vacancies), νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους (core-shell) FeNi/ $L1_0$ – AuCu [3], είτε στη περίπτωση των λεπτών υμενίων μέσω μίας επαγόμενης από την κρυσταλλική τάση διαδικασίας (strain mediated process) [4].

Στη παρούσα μελέτη αναπτύξαμε μία συνδυαστική (combinatorial) διαδικασία φυσικής εναπόθεσης (sputtering) προκειμένου να μελετήσουμε τις συνθήκες κατασκευής της δομής $L1_0$ - FeNi και να μετρήσουμε τις μαγνητικές της ιδιότητες. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε δισκίο πυριτίου προσανατολισμού (100) 100 χιλιοστών και επακολούθησε η εξής επαλληλία στρώματων: Cr(10nm)/ Cu₃Au(70nm)/ combi – CuAuNi/ NiFe(40nm), όπου το στρώμα combi – CuAuNi είναι ένα στρώμα με μεταβαλλόμενη στοιχειομετρία (compositional spread layer) που αναπτύχθηκε μέσω συνδυαστικού sputtering, για την κρυσταλλογραφική προσαρμογή της δομής $L1_0$. Τα υπόλοιπα στρώματα παρουσιάζουν ομοιογένεια στη σύσταση και στο πάχος. Η εναπόθεση FeNi πραγματοποιήθηκε στους 200°C μέσω co-sputtering σιδήρου και νικελίου, σε στοιχειομετρία 50 προς 50. Επίσης πραγματοποιούμε αντιστοίχιση των μαγνητικών ιδιοτήτων του multilayer μέσω μαγνητομετρίας high-throughput polar Kerr effect και επισημαίνουμε μία αύξηση στο συνεκτικό πεδίο (coercivity) από 0.3kOe σε 1kOe καθώς το ποσοστό του Au στο combinatorial στρώμα αυξάνεται. Μία ενδελεχής μελέτη της οργάνωσης αλλά και των μαγνητικών ιδιοτήτων της $L1_0$ δομής θα ακολουθήσει.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: μαγνητικά υμένια

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: μαγνήτιση, συνεκτικό πεδίο, σιδηρομαγνητισμός, μικροσκοπία
ατομικής δύναμης, ανάπτυξη νησίδων

ABSTRACT

$L1_0$ -type magnetic compounds, including FeNi, possess promising technical magnetic properties of both high magnetization and large magnetocrystalline anisotropy energy and thus offer potential in replacing rare earth permanent magnets in some applications. $L1_0$ -FeNi was first discovered in an iron meteorite, formed by the long-range thermal diffusion of Fe and Ni in an asteroid's core over a period of 4.6 billion years [1]. It was first artificially made in the $L1_0$ -type structure with a stoichiometry of $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ by neutron bombardment [2] and estimated the order-disorder transformation temperature to be around 3200C, which is very low compared to the other $L1_0$ -alloys. This results in very low diffusion of Fe and Ni atoms and makes the transformation extremely sluggish. This transformation can be enhanced either by the creation of vacancies, core-shell FeNi/ $L1_0$ -AuCu nanoparticles [3], or in the case of thin films by a strain mediated process [4].

In this work, we have employed a combinatorial sputtering process in order to study the conditions of fabricating the $L1_0$ -FeNi phase and measure its magnetic properties. We have used Si (100) 100 mm wafers as substrates and deposited multilayers of the following type: Si/ Cr(10 nm)/ Cu_3Au (70 nm)/combi - CuAuNi/NiFe(40 nm), where combi-CuAuNi is a compositional spread layer of various stoichiometries deposited using combinatorial sputtering, to match the lattice constants of the $L1_0$ -FeNi. The rest of the layers have homogeneous composition and thickness. The final deposition of FeNi was done at 2000C by co-sputtering Fe and Ni to a stoichiometry of 50/50 at%. We perform magnetic properties mapping of the multilayer by means of high-throughput polar Kerr effect magnetometry and we find that the coercivity increases from approximately 0.3 kOe to 1 kOe as the Au content of the combinatorial interlayer decreases. A thorough structural and magnetic properties study will be presented.

SUBJECT AREA: magnetic films

KEYWORDS: magnetization, coercivity, ferromagnetism, atomic force microscopy, island growth

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	7
1.1 Βασικά Στοιχεία Μαγνητικών Υλικών	7
1.2 Κρυσταλλική Δομή $L1_0$ – FeNi	8
2. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΜΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ (ATOMIC FORCE MICROSCOPY, AFM)	10
2.1 Βασική Δομή AFM.....	10
2.2 Αρχή Λειτουργίας AFM	12
2.3 Artifacts – Συστηματικές Αστοχίες AFM	17
2.6.1 Artifacts Ακίδας	17
2.6.2 Artifact Σαρωτή	19
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	24
3.1 Πειραματική Διαδικασία και Σύστημα Εναπόθεσης	24
3.2 Προσδιορισμός της τραχύτητας των υποκείμενων στρωμάτων.....	26
3.3 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Μαγνητικών Υμενίων	29
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	39
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	40
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	41
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	42

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

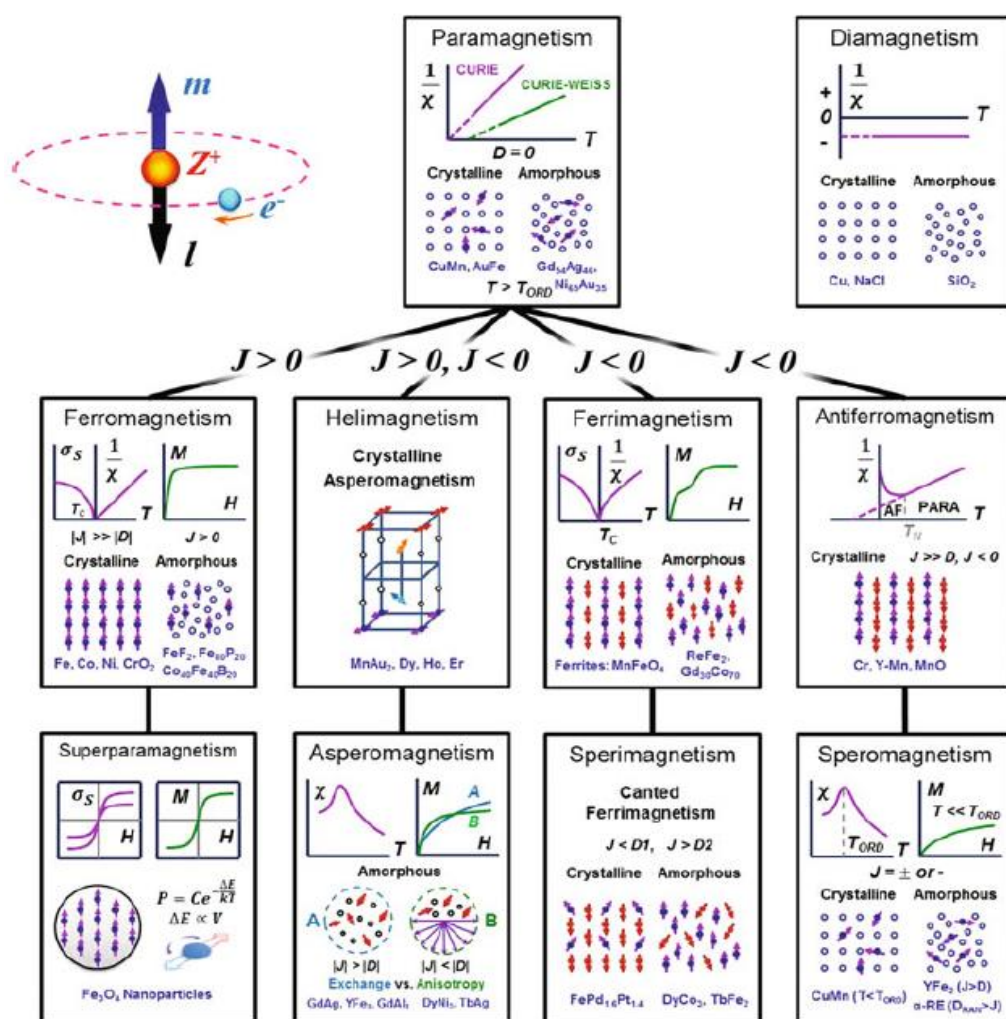
Η διπλωματική εργασία διενεργήθηκε στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, και στα πλαίσια του προγράμματος *Μόνιμοι Μαγνήτες, Προηγμένα Υλικά για Μαγνητική Εγγραφή και Θερμοηλεκτρικά Υλικά (Permanent Magnets, Advanced Materials for Magnetic Recording and Thermoelectric Materials)*, όπου είναι ο “Greek partner” του project *H2020-NMP23-2015 NOVAMAG: Novel Materials by Design for substituting Critical Raw Materials*.

1. ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Βασικά Στοιχεία Μαγνητικών Υλικών

Τις τελευταίες δεκαετίες η επιστημονική κοινότητα έχει να επιδείξει τεράστια πρόοδο στο ερευνητικό πεδίο του μαγνητισμού, με τις εφαρμογές αυτού ολοένα να πολλαπλασιάζονται. Η παρούσα μελέτη εστιάζει στην εύρεση ενός οικονομικά αποδοτικού (cost-effective) τρόπου κατασκευής μόνιμου μαγνήτη που ταυτόχρονα θα επιτυγχάνει υψηλή αυθόρμητη μαγνήτιση, υψηλό συνεκτικό πεδίο (coercivity) και υψηλή (μονο)αξονική μαγνητική ανισοτροπία. Προκειμένου να αντιληφθούμε τη φυσική σημασία κάθε ενός από αυτά τα χαρακτηριστικά, στη συνέχεια παραθέτουμε όλες τις δυνατές κατηγορίες οργάνωσης της μαγνήτισης σε κρυσταλλικά και άμορφα υλικά.

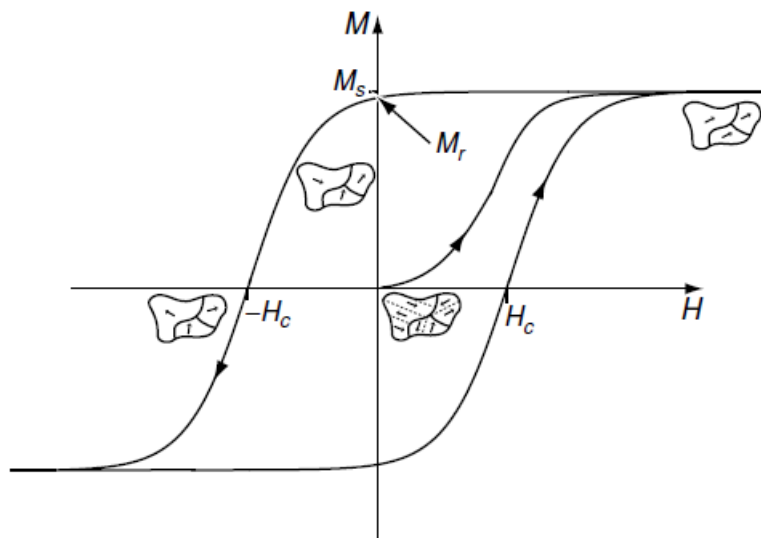
Το κριτήριο που διαφοροποιεί και κατηγοριοποιεί τα υλικά είναι η αντίδρασή τους στη παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, επιφέροντας την ομαδοποίηση που περιγράφεται στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1 Προέλευση και κατηγοριοποίηση μαγνητικών υλικών

Σιδηρομαγνητισμός (Ferromagnetism) ονομάζεται το φαινόμενο της ευθυγράμμισης των μαγνητικών ροπών των ατόμων και της συνεπαγόμενης αυθόρμητης μαγνήτισης (spontaneous magnetization) υπό μηδενικό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η αυθόρμητη μαγνήτιση στα ferromagnetic υλικά οργάνωνεται σε ένα πλήθος μικρών περιοχών, τα magnetic domains, εντός των οποίων οι μαγνητικές ροπές είναι ομοιοκατευθυντικές. Οι προσανατολισμοί της αυθόρμητης μαγνήτισης των διαφόρων domains είναι τυχαίοι και διαφορετικοί, επιφέροντας μία μηδενική συνολική μαγνήτιση (net magnetization), και

μόνο υπό τη παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι επιμέρους μαγνητίσεις τείνουν να ευθυγραμμιστούν με το εφαρμοζόμενο πεδίο, επιτυγχάνοντας τη μέγιστη δυνατή net μαγνήτιση. Απομακρύνοντας το μαγνητικό πεδίο, η μαγνήτιση παραμένει ως έχει, συμπεριφορά που αποτυπώνεται στη γραφική παράσταση Μαγνήτισης – Εξωτερικό Μαγνητικό Πεδίο από ένα βρόχο υστέρησης, όπου παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Βρόχος υστέρησης σιδηρομαγνητικού υλικού

Τα αντισιδηρομαγνητικά (antiferromagnetic) υλικά επίσης παρουσιάζουν μία αυθόρμητη μαγνητική οργάνωση μονάχα που οι μαγνητικές ροπές των ατόμων οργανώνονται σε δύο ισοδύναμα αλλά αντίθετης κατεύθυνσης μαγνητικά πλέγματα, επιδεικνύοντας μηδενική συνολική μαγνήτιση. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται σε αρκούντως χαμηλές θερμοκρασίες καθώς εξαφανίζεται για θερμοκρασίες ίσες ή μεγαλύτερες της θερμοκρασίας Neel. Για θερμοκρασίες πλέον της θερμοκρασίας Neel το υλικό μετατρέπεται σε παραμαγνητικό (paramagnetic). Κατά περίπτωση είναι εφικτό όταν το υλικό εκτεθεί σε υψηλό μαγνητικό πεδίο να μετατραπεί σε. Η ασυνεχής αυτή μετάβαση στη μαγνητική οργάνωση ονομάζεται μεταμαγνητική μετάβαση (metamagnetic transition).

Στη περίπτωση που τα δύο υποπλέγματα δεν είναι ισοδύναμα, οι αντίστοιχες μαγνητίσεις ικανοποιούν τη σχέση $M_A \neq M_B$, το υλικό εμφανίζει αυθόρμητη μαγνήτιση και ονομάζεται σιδηριμαγνήτης (ferrimagnet). Τα περισσότερα από τα χρήσιμα μαγνητικά οξείδια, συμπεριλαμβανομένου της μαγνητίτης, είναι.

Ελικοειδής μαγνητισμός (Helimagnetism) ονομάζεται το φαινόμενο όπου οι μαγνητικές ροπές των ατόμων οργανώνονται σε μία ελικοειδή δομή όπου τα spin γειτονικών ατόμων είναι ελαφρώς ολισθημένα. Σαν επακόλουθο, είναι εφικτό είτε οι μαγνητικές ροπές να αλληλοαναιρούνται πλήρως είτε μερικώς, με το υλικό να επιδεικνύει μηδενική ή μη μηδενική net μαγνήτιση. Το φαινόμενο εμφανίζεται πάντα σε υλικά που περιέχουν στοιχεία σπανίων γαιών με 4f ηλεκτρόνια [5].

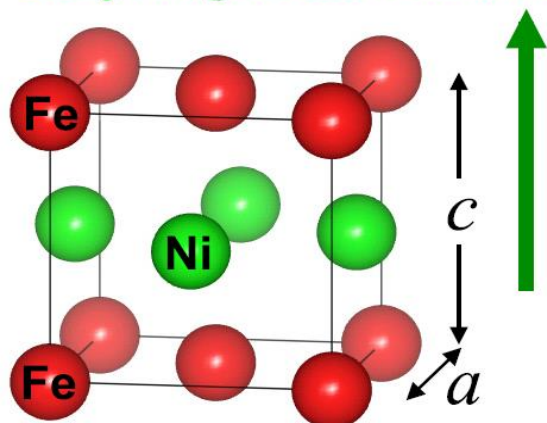
1.2 Κρυσταλλική Δομή $L1_0$ – FeNi

Τα λεπτά υμένια νικελίου σιδήρου συγκεντρώνουν ολοένα και σημαντικότερη ερευνητική δραστηριότητα καθώς παρουσιάζουν ελπιδοφόρες μαγνητικές ιδιότητες με σημαντικότερη ίσως την $L1_0$ φάση, που επιδεικνύει υψηλή μαγνητική ανισοτροπία. Δηλαδή η μαγνήτισή του μπορεί να παραμένει σταθερή προς μία κύρια κατεύθυνση ενώ ταυτόχρονα δεν δύναται να στραφεί προς κατευθύνσεις κάθετες στη κύρια.

Χαρακτηριστικό που αποτελεί το βασικό προαπαιτούμενο για τη κατασκευή κάθε μόνιμου μαγνήτη.

Η υψηλή μαγνητική ανισοτροπία της $L1_0$ φάσης αποδίδεται σε δύο κύρια χαρακτηριστικά. Κατά πρώτον, λόγω της τετραγωνικής συμμετρίας, καθώς όπως μαρτυρά και η εικόνα 1.2 ο λόγος c προς a κυμαίνεται μεταξύ 1,0036 και 1,007, όπου είναι αρκούντως υψηλός ώστε να εξασφαλίζει τετραγωνική παρά κυβική συμμετρία. Επίσης, υπάρχει χημική οργάνωση/ διευθέτηση καθώς ιδανικά, επίπεδα από άτομα νικελίου και σιδήρου εναλλάσσονται συνεχώς. Ο συνδυασμός αυτών των δύο συνθηκών μας εξασφαλίζει υψηλή μαγνητική ανισοτροπία (magnetic anisotropy) κατά τον κάθετο προς τα ατομικά επίπεδα άξονα.

Easy magnetization axis



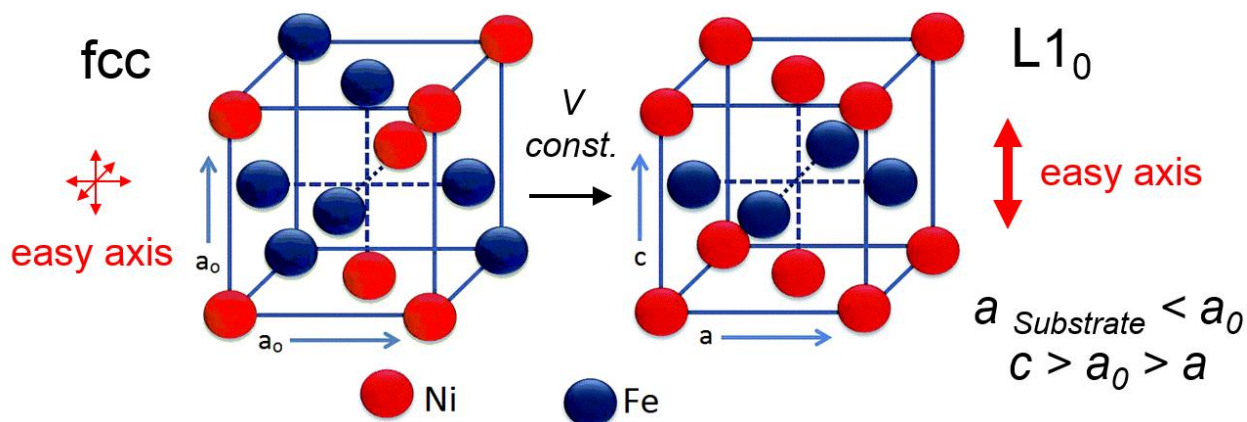
$$a = 3.5761\text{--}3.582 \text{ \AA}$$

$$c = 3.5890\text{--}3.607 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1.0036\text{--}1.007$$

Εικόνα 1.2 Κρυσταλλική δομή $L1_0$ φάσης

Στην εικόνα 1.3 επεξηγούμε πως σταδιακά από fcc συμμετρίας, με τρεις easy axis, επιβάλλουμε magnetocrystalline anisotropy σε επίπεδο μοναδιαίας κυψελίδας, μεταβαίνοντας σε θερμοδυναμικά ευσταθές τετραγωνικές φάσεις με ένα κυρίαρχο easy axis.



Εικόνα 1.3 Κυβικές και τετραγωνικές συμμετρίες κραμάτων νικελίου σιδήρου

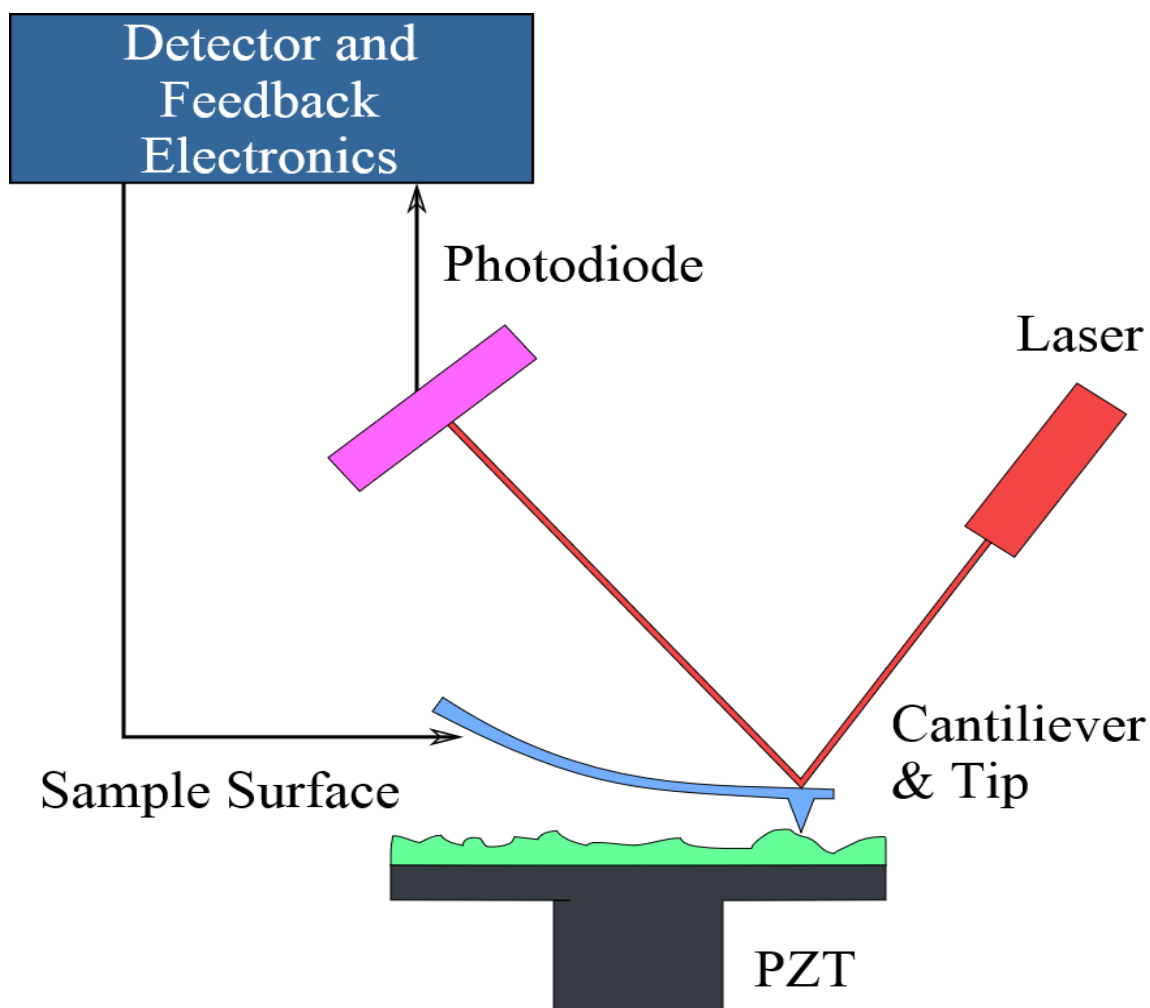
2. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΜΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ (ATOMIC FORCE MICROSCOPY, AFM)

2.1 Βασική Δομή AFM

Με τον όρο μικροσκοπία αναφερόμαστε στη πληθώρα των τεχνικών παραγωγής ειδώλου αντικειμένου, σαφώς μεγαλύτερο του αντικειμένου και όσο το δυνατόν απaráλλαχτο. Η πιο οικεία περίπτωση μικροσκοπίου είναι το οπτικό μικροσκόπιο, όπου λειτουργεί με βάση τους νόμους της γεωμετρικής οπτικής. Το είδωλο σχηματίζεται τοποθετώντας το αντικείμενο σε κατάλληλη απόσταση από το φακό (η οποία εξαρτάται από την εστιακή απόσταση). Σαν μεγέθυνση ορίζεται ο λόγος των μεγεθών του ειδώλου προς του αντικειμένου και οφείλει να είναι μεγαλύτερη της μονάδας. Δυστυχώς, αυξάνοντας τη μεγέθυνση, αυξάνεται και η παραμόρφωση του ειδώλου καθώς ο φακός είναι κυρτός και όλα τα σημεία του ειδώλου οφείλουν να ισαπέχουν από το κέντρο του. Το φαινόμενο εξομαλύνεται τοποθετώντας επιπλέον φακούς, όπου ο καθένας από αυτούς αποτελεί μία από τις βαθμίδες μεγέθυνσης.

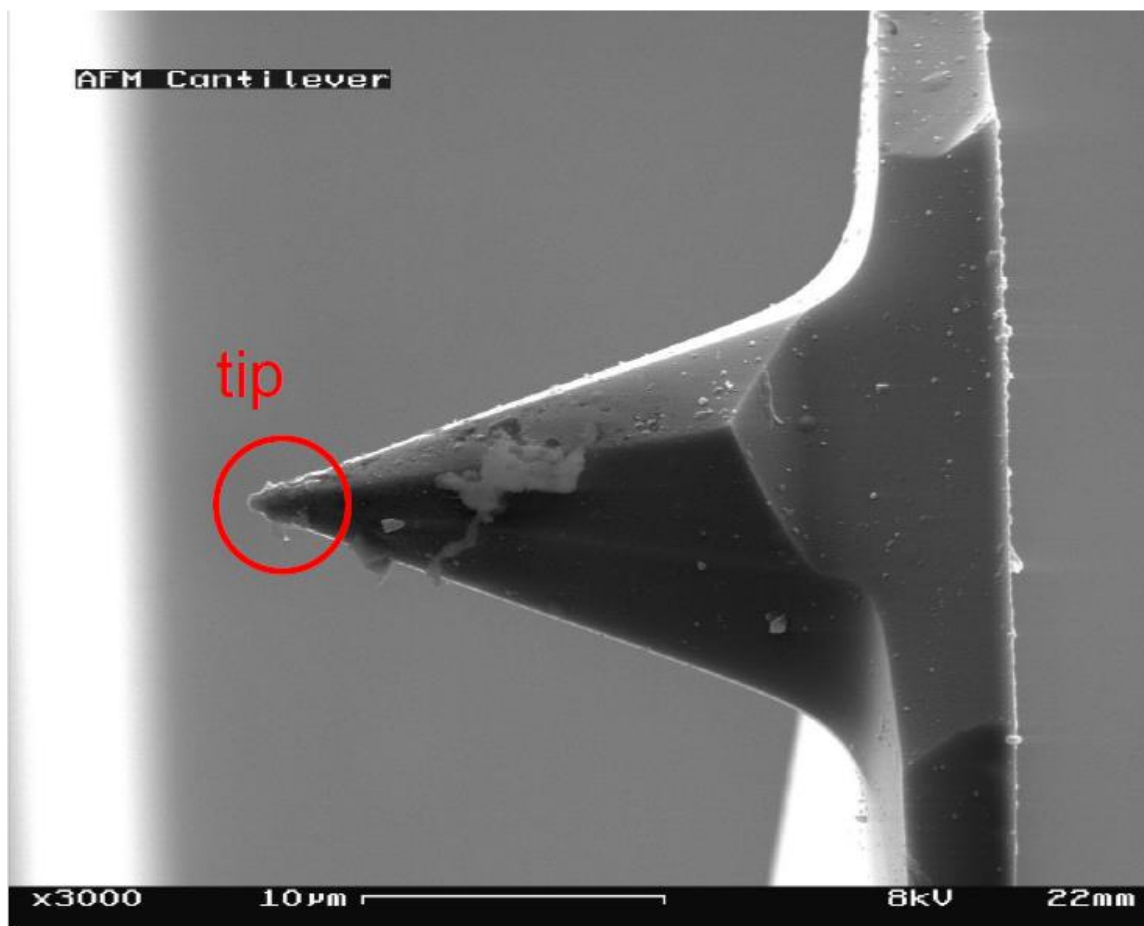
Σαν διακριτική ικανότητα μικροσκοπίου ορίζεται η μικρότερη δυνατή απόσταση δύο σημείων του αντικειμένου, τα οποία διακρίνονται ως διαφορετικά σημεία στο είδωλο. Η διακριτική ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων υπόκειται σε περιορισμούς που τα καθιστά ακατάλληλα για μελέτες σε νανοσκοπική κλίμακα. Ακόμη και στην ιδεατή περίπτωση χρήσης ιδανικών φακών χωρίς κατασκευαστικές ατέλειες, δεν μπορούν να αποφευχθούν περιθλαστικά φαινόμενα. Όταν μία δέσμη φωτός διέρχεται από μία σχισμή ή ανακλάται σε μία δομή μεγέθους συγκρίσιμου με το μήκος κύματος του φωτός, τότε εμφανίζονται φαινόμενα περίθλασης. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι αδύνατον να διακριθούν λεπτομέρειες μικρότερες από το μήκος κύματος. Έτσι τα παραπάνω καθιστούν τα οπτικά μικροσκόπια ακατάλληλα για τη μελέτη αντικειμένων χαρακτηριστικής διάστασης μικρότερη των 400nm. Αδυναμία που αποτέλεσε αιτία ανάπτυξης νέων διατάξεων μικροσκοπίας.

Χαρακτηριστική περίπτωση αυτών είναι το μικροσκόπιο AFM, που ανήκει στην οικογένεια της Σαρωτικής Μικροσκοπίας Ανίχνευσης (Scanning Probe Microscopy, SPM) και η βασική του δομή παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα.



Εικόνα 2.1 Βασικά στοιχεία AFM οργάνου

Κύρια στοιχεία ενός AFM είναι η ακίδα (tip) και η πρόβολος (cantilever), τα οποία κατασκευάζονται από κοινού με μικροπαρασκευαστικές τεχνικές. Η ακίδα τοποθετείται στο ελεύθερο κάτω άκρο της πρόβολου ενώ το άλλο άκρο της είναι πακτωμένο σε ένα ορθογώνιο chip (τσιπ) πυριτίου μερικών χιλιοστών (Εικόνα 2.1). Το chip τοποθετείται με τη σειρά του σε ένα στήριγμα (chip – holder), το οποίο προσαρμόζεται σε μία βάση (cartridge), με τη βάση να εφαρμόζει στη κεφαλή του οργάνου. Ανάλογα με το τύπο του AFM και τη πρακτική προσέγγισης δείγμα - ακίδα, ένα σύστημα κοχλιωτών αξόνων προσαρμόζεται είτε στη κεφαλή (με το σύστημα του δειγματοφορέα να διατηρείται σταθερό) είτε στο σύστημα του δειγματοφορέα (με τη κεφαλή να τοποθετείται σε σταθερή βάση). Σε κάθε περίπτωση η κίνηση αυτή περιορίζεται στο κατακόρυφο άξονα και η ακρίβεια της δεν επαρκεί για την εκκίνηση της μέτρησης παρά μονάχα για την αρχική χειροκίνητη τοποθέτηση του δείγματος κάτω από την ακίδα.



Εικόνα 2.2 Αναπαράσταση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ακίδας AFM

Το επόμενο βασικό στοιχείο ενός οργάνου AFM είναι ο σαρωτής (scanner). Αποτελείται από κατάλληλα τοποθετημένους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους ώστε να του εξασφαλίζουν ανεξάρτητη κίνηση και στις τρεις διαστάσεις. Το εύρος της περιοχής σάρωσης ποικίλλει ανάλογα το όργανο. Το όργανο που διαθέτουμε δύναται να σαρώσει τετραγωνικές επιφάνειες ακμής ακέραιου πολλαπλάσιου του μικρομέτρου, με μέγιστη δυνατή τιμή τα 100 μικρόμετρα. Το όργανο επίσης παρέχει τη δυνατότητα σάρωσης γραμμής κατά γραμμή είτε οριζοντίως είτε καθέτως. Στη παρούσα μελέτη επιλέξαμε αποκλειστικά οριζόντια σάρωση με ρυθμό σάρωσης 1Hz (συχνότητα εναλλαγής γραμμής σάρωσης) και ρυθμό δειγματοληψίας 512×512 (πλήθος γραμμών σάρωσης × πλήθος δειγματοληψίσεων ανά γραμμή σάρωσης). Όσο αφορά τη κάθετη στην επιφάνεια σάρωσης διάσταση, το εύρος που εξασφαλίζουν οι πιεζοκρύσταλλοι είναι εν γένει σημαντικά μικρότερο και στην εν λόγω διάταξη είναι 1 μm. Επίσης στον ίδιο άξονα η χωρική ανάλυση του συγκεκριμένου οργάνου είναι 0.14 nm.

2.2 Αρχή Λειτουργίας AFM

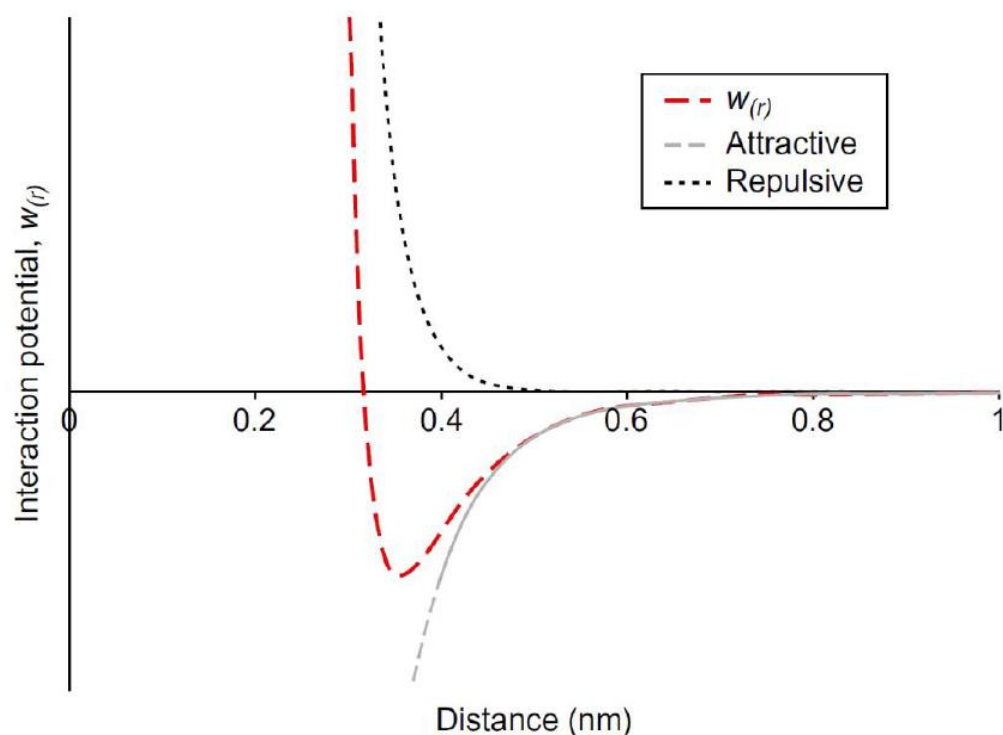
Πριν προβούμε σε οποιαδήποτε παρουσίαση τοπογραφιών AFM των υπό μελέτη μαγνητικών φίλμ κρίνουμε απολύτως σκόπιμη τη παράθεση της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης της λειτουργίας του AFM. Κυρίαρχο σημείο της λειτουργίας του AFM είναι η αλληλεπίδραση Van der Waals μεταξύ ακίδας και επιφάνειας δείγματος. Θυμίζουμε ότι μαθηματικά η αλληλεπίδραση Van der Waals περιγράφεται από το δυναμικό Lennard – Jones:

$$W(r) = +\frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

όπου η ενδοατομική/ ενδομοριακή απόσταση και σταθερές που εξαρτώνται από το είδος των στοιχείων που αλληλεπιδρούν. Μία συνοπτική απεικόνιση του δυναμικού Lennard – Jones δίνεται στο σχήμα 2.3, όπου αποκαλύπτεται η εξάρτηση των απωστικών δυνάμεων από την δωδέκατη δύναμη της απόστασης και των ελκτικών από την έκτη. Η ταυτόχρονη υπέρθεση ελκτικών και απωστικών δυνάμεων αποτελεί μία διαδικασία αίσθησης της μορφολογίας της επιφάνειας. Εν προκειμένω καθώς η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια, εάν τύχει η απόστασή της από αυτή να γίνει αρκούντως μικρή (λόγω εξογκώματος) ώστε να κυριαρχούν οι απωστικές δυνάμεις, τότε η πρόβολος θα καμφθεί προς τα επάνω, εκτροπή ίση με το ύψος του εξογκώματος που την προκάλεσε. Όμοια, και καθώς η σάρωση εξελίσσεται, η ακίδα θα προσπεράσει το εξόγκωμα, η απόστασή της από την επιφάνεια θα μεγαλώσει επιφέρωντας κυριαρχία των ελκτικών δυνάμεων και κάμψη της πρόβολου προς τα κάτω. Η νέα εκτροπή θεωρείται ίση με το βύθισμα της επιφάνειας και η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου η επιλεχθείσα επιφάνεια απεικονιστεί ονομαστικά σε 512 σύνολα των 512 τιμών, με συχνότητα παραγωγής συνόλου το 1Hz.

Στη πραγματικότητα η πρόβολος δεν μετακινείται παράλληλα στο επίπεδο του δείγματος αλλά μέσω ηλεκτρικής τάσης εξαναγκάζεται σε ταλάντωση και το υψομετρικό προφίλ του δείγματος εκτιμάται από τις μεταβολές του πλάτους που επάγει η αλληλεπίδραση Van der Waals ακίδας – δείγματος. Ο τρόπος αυτός λειτουργίας του AFM αναφέρεται σαν tapping mode. Οι μεταβολές του πλάτους της ταλάντωσης της πρόβολου εκτιμώνται μέσω οπτικού κυκλώματος laser και μιας τετραπολικής φωτοδιόδου. Πριν την έναρξη της μέτρησης πραγματοποιείται βαθμονόμηση ώστε η επιλεχθείσα συχνότητα να εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή ευαισθησία (nA/ nm). Οι συχνότητες που αναπτύσσει η πρόβολος εξαρτώνται εκτός από τους συνήθεις παράγοντες του υλικού κατασκευής και του μήκους, και από το περιβάλλον εντός του οποίου εξελίσσεται η ταλάντωση καθώς καταλυτική επίδραση έχει το ιξώδες του μέσου. Χαρακτηριστικά παραθέτουμε τυπικές τιμές του παράγοντα Q της καμπύλης συντονισμού, που ορίζεται σαν ο λόγος της ιδιοσυχνότητας προς το Πλήρες Εύρος Ημισείας Ισχύος (Full Width Half Maximum, FWHM), για τον ατμοσφαιρικό αέρα, το κενό και υγρά:

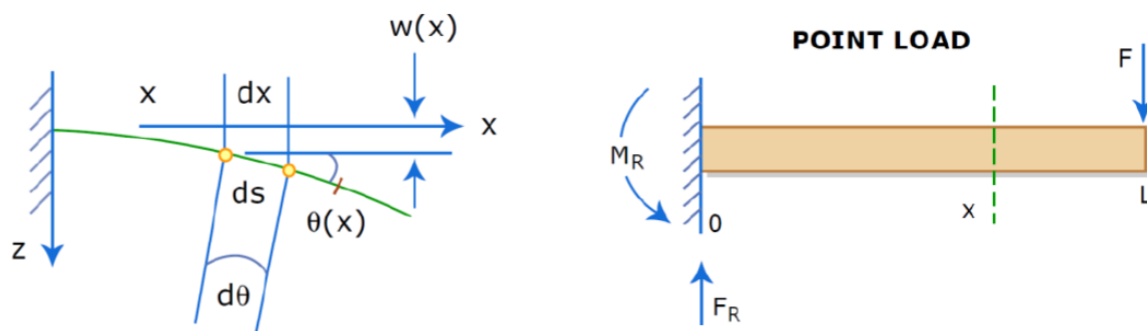
$$Q_{\text{liquid}} = 2 \quad Q_{\text{air}} = 200 \quad Q_{\text{vacuum}} = 60000$$



Σχήμα 2.1 Ενδεικτική αναπαράσταση δυναμικού Lennard-Jones σε σύστημα δύο μορίων

Στη προσπάθεια μας να καταλήξουμε σε ένα μαθηματικό μοντέλο ώστε να ποσοτικοποιήσουμε την αλληλεπίδραση ακίδας – επιφάνεια δείγματος θα υιοθετήσουμε το μοντέλο της μονοπροέχουσας δοκού, δηλαδή μιας δοκού που είναι πακτωμένη στο ένα άκρο και ελεύθερη στο άλλο. Σύμφωνα λοιπόν με τη θεωρία της ελαστικής γραμμής, όταν ασκείται μία δύναμη σε ένα σημείο της προβόλου, δημιουργεί μία ροπή που ισούται με το γινόμενο της δύναμης επί την απόσταση από το πακτωμένο άκρο. Η συνθήκη ισοροπίας επιβάλλει την ανάπτυξη μιας δύναμης και ροπής αντίδρασης στο σημείο της πακτώσεως ώστε η πρόβλος να ηρεμεί. Επιπλέον λόγω της ιδιότητας της παραμόρφωσης των υλικών εμφανίζεται και το φαινόμενο της κάμψης.

Εάν υποθέσουμε ότι η δύναμη ασκείται στο ελεύθερο άκρο και με φορά προς τα κάτω, όπως μαρτυρά και η εικόνα 2.3, τότε καθώς η δοκός κάμπτεται, το κάτω τμήμα θλίβεται και το άνω εφελκύεται. Η ελαστική γραμμή είναι η νοητή γραμμή που περνάει από το κέντρο της δοκού και συμπίπτει με το σημείο αλλαγής της φόρτισης από εφελκυσμό σε θλίψη.



Εικόνα 2.3 Γεωμετρικές μεταβολές κάμψης και οι επενεργείσες δυνάμεις

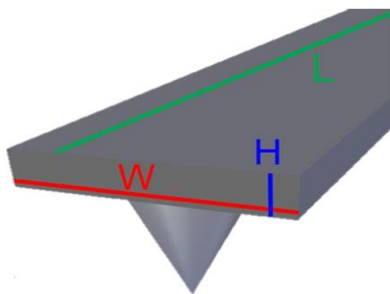
Για σχετικά περιορισμένες παραμορφώσεις θεωρείται ότι το μήκος της παραμένει σταθερό και κάθε στοιχειώδες τμήμα της dx μετατρέπεται σε στοιχειώδες τόξο ds , ίσου μήκους. Λόγω της κάμψης κάθε σημείο της γραμμής σχηματίζει μία γωνία με την αρχική ευθεία που όριζε η δοκός πριν την παραμόρφωση. Η απόκλιση $w(x)$ του σημείου x της

γραμμής από την αρχική ευθεία προσδιορίζεται από την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης κάμψης:

$$\frac{d^2w}{dx^2} = -\frac{M}{E \cdot I}$$

όπου x η απόσταση του τυχαίου σημείου από την πάκτωση, M είναι η ροπή στη δοκό, E το μέτρο ελαστικότητας και I η επιφανειακή ροπή αδρανείας. Το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από το υλικό της προβόλου και η ροπή αδρανείας από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της. Υιοθετώντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της εικόνας 2.4, η ροπή αδρανείας I ισούται με:

$$I = \frac{1}{12} \cdot W \cdot H^3$$



Εικόνα 2.4 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά προβόλου

Ως γνωστόν, η ροπή σε σημείο που απέχει x από το πακτωμένο άκρο είναι ίση με:

$$M = -F(L - x)$$

με L το συνολικό μήκος της δοκού. Το αρνητικό πρόσημο οφείλεται στο ότι η M είναι αντίρροπη της M_R . Στο σημείο της στήριξης $x=0$ η ροπή μεγιστοποιείται ενώ στο σημείο εφαρμογής της δύναμης $x=L$ μηδενίζεται.

Με αντικατάσταση η διαφορική εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\frac{d^2w}{dx^2} = \frac{F}{E \cdot I}(L - x)$$

όπου το ακλόνητο σημείο της πάκτωσης επιβάλλει τις συνοριακές συνθήκες της μηδενικής μετατόπισης και της μηδενικής κλίσης:

$$w(0) = 0 \quad \left. \frac{dw}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

Η διαφορική εξίσωση επιδέχεται αναλυτική λύση της μορφής:

$$w(x) = \frac{F \cdot L}{2E \cdot I} \cdot x^2 \left(1 - \frac{x}{3L} \right)$$

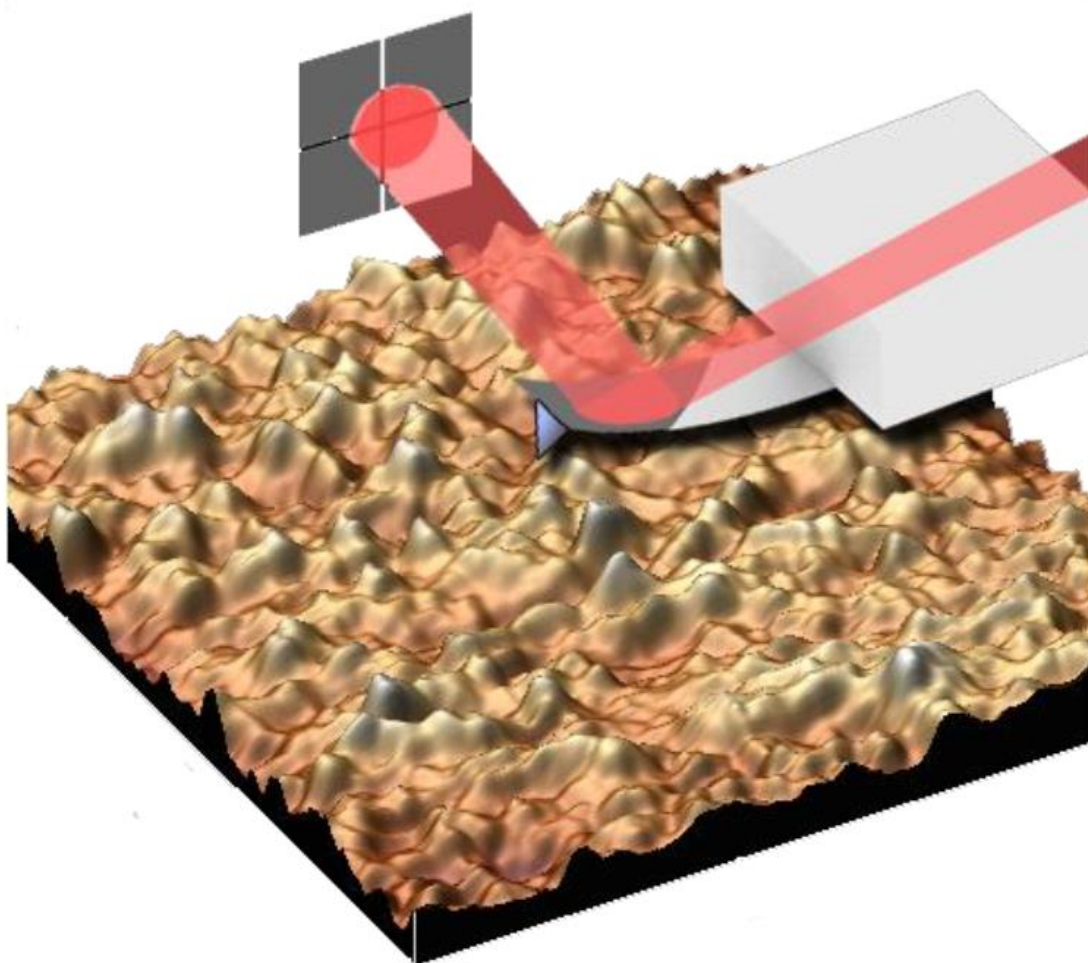
Η μέγιστη μετατόπιση συμβαίνει στο άκρο της προβόλου $x=L$, εκεί ακριβώς που θεωρούμε ότι προσπίπτει η δέσμη του laser, και ισούται με:

$$w_{\max} = \left(\frac{L^3}{3EI} \right) \cdot F$$

Η σημαντικότητα αυτής της σχέσεως έγκειται στο ότι περιγράφει τη δύναμη που αναπτύσσεται στο άκρο της προβόλου σαν γινόμενο μιας σταθεράς και της μετατόπισης, δηλαδή το φαινόμενο της αλληλεπίδρασης ακίδας - επιφάνεια δείγματος διέπεται από το νόμο της δύναμης επαναφοράς ελατηρίου. Συγκεκριμένα η σταθερά ελατηρίου είναι:

$$k_{\text{cantiliver}} = \frac{3 \cdot E \cdot I}{L^3} = \frac{E \cdot W \cdot H^3}{4 \cdot L^3}$$

όπου γίνεται αντιληπτό ότι είναι μία παράμετρος που εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από το υλικό κατασκευής και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της προβόλου. Συμπερασματικά, η ανάλυση της αλληλεπίδρασης ακίδας – επιφάνεια δείγματος με όρους δύναμης επαναφοράς ελατηρίου έρχεται να ολοκληρώσει και να ανακαλύψει τη βασική αρχή λειτουργίας του AFM καθώς μέσω της ανακλώμενης δέσμης laser και της quadropole οργάνωσης των τεσσάρων φωτοδίοδων εκτιμάται η μετατόπιση του άκρου της προβόλου όπου άμεσα (μέσω της σταθεράς $k_{\text{cantiliver}}$) ανάγεται σε όρους δύναμης. Τελικά, μέσω της Lennard – Jones σχέσεως η ακολουθία τιμών δύναμης αντιστοιχείται σε ακολουθία τιμών απόστασης ακίδας – δείγματος, ακολουθία τιμών που μας αποκαλύπτει τις μορφολογικές ανωμαλίες του δείγματος. Στο παρακάτω σχήμα καταγράφουμε εποπτικά τα τα στοιχεία που συνθέτουν ένα AFM και την αρχή λειτουργίας του.



Εικόνα 2.5 Τυπική 3D τοπογραφία AFM και τα βασικά του στοιχεία

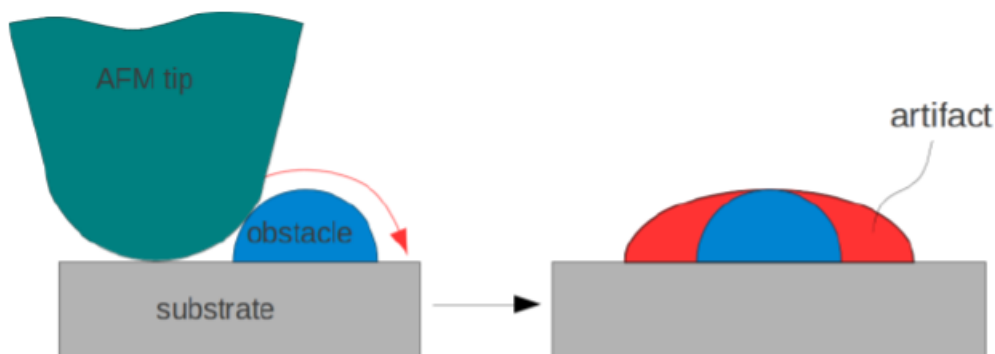
2.3 Artifacts – Συστηματικές Αστοχίες AFM

Οι συστηματικές αστοχίες διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα artifacts της ακίδας και τα artifacts του σαρωτή.

2.6.1 Artifacts Ακίδας

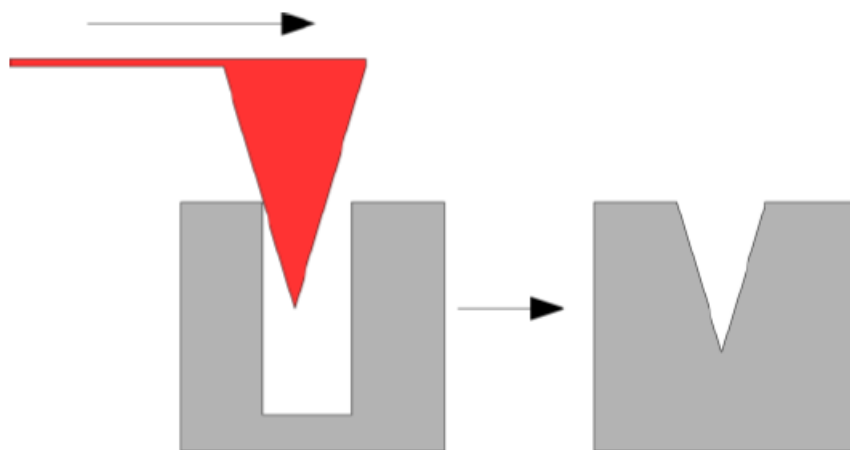
Η συστηματική μελέτη των ανεπτυγμένων υμενίων με το διαθέσιμο AFM ανέδειξε τα συστηματικά σφάλματα που υπεισέρχονται στις μετρήσεις AFM. Κάθε μέτρηση δίνει αποτέλεσμα αλλά πολλές φορές η ληφθείσα εικόνα δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα και απαιτείται από το χειριστή η ικανότητα να διακρίνει την ορθή από τη λαθεμένη εικόνα. Στη συνέχεια παρουσιάζουμε τα πλέον συνήθη artifacts που μπορεί να συναντήσει ένας χρήστης AFM.

Η πλειονότητα των artifacts αποδίδονται στην ακίδα με συχνότερο φαινόμενο αυτό της διαπλάτυνσης του αντικειμένου όταν η ακτίνα καμπυλότητας της είναι συγκρίσιμη με τη χαρακτηριστική διάσταση του αντικειμένου. Το συγκεκριμένο artifact αναδεικνύει την σημαντικότητα της, έστω και περιορισμένης, εκ των προτέρων γνώσεως των χαρακτηριστικών της υπό μελέτης δομής ώστε να επιλεγθεί αρκούντως στενή ακίδα. Παρόλα αυτά η ακρίβεια της μέτρησης του ύψους του αντικειμένου δεν επηρεάζεται. Στην εικόνα 2.6 περιγράφεται εποπτικά το φαινόμενο όπου επισημαίνεται με μπλέ χρώμα το αντικείμενο και με κόκκινο η απεικόνισή του.



Εικόνα 2.6 Συγκριτικά μεγάλη ακτίνα καμπυλότητας tip και διαπλάτυνση αντικειμένου

Αντίστοιχη αδυναμία παρουσιάζουν τα όργανα AFM και στην απεικόνιση των εσοχών του δείγματος. Για λόγους αντοχής, η ακίδα είναι η κορυφή μιας πυραμίδας ή ενός κώνου που τερματίζει στη πρόβολο. Όταν η ακίδα συναντήσει μία εσοχή αρκετά στενή ώστε να μην χωρά ολόκληρη την ακίδα, τότε αυτή απεικονίζεται πιο ρηχή καθώς στη πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει είναι ο κατοπτρισμός της ακίδας. Το φαινόμενο περιγράφεται στην εικόνα 2.7, όπου δυστυχώς μέσω της εξομάλυνσης των εσοχών οδηγούμαστε σε μειωμένη εκτίμηση της τραχύτητας (roughness) του δείγματος.

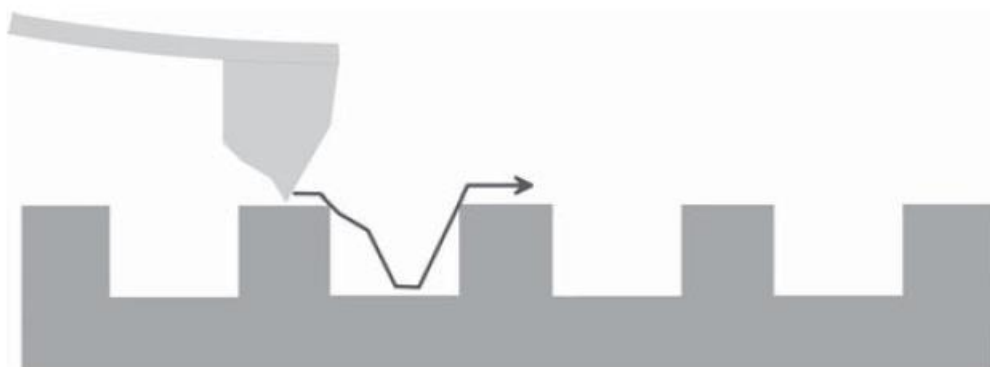


Εικόνα 2.7 Αδυναμία απεικόνισης εσοχών και κατοπτρισμός ακίδας

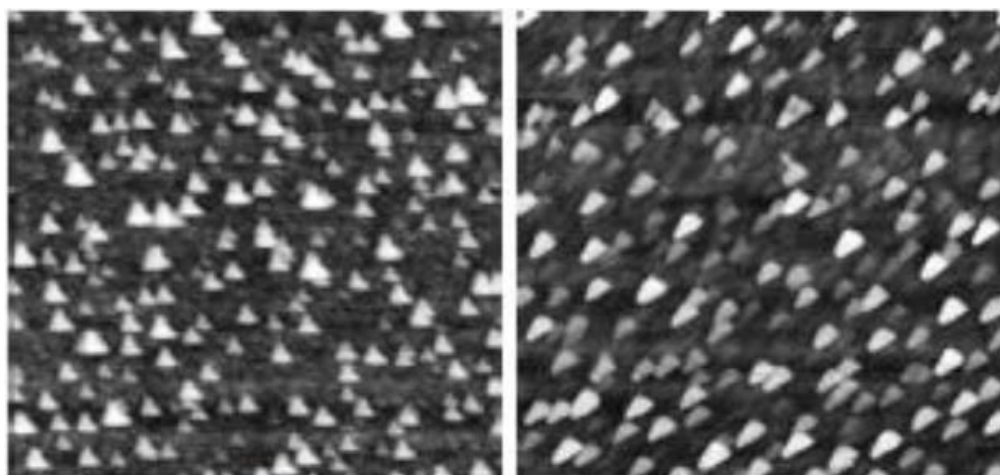
Η μέτρηση είναι επίσης εκτεθειμένη στη πιθανότητα artifact λόγω κατεστραμμένου ή προσροφημένων στην επιφάνεια του tip ανεπιθύμητων σωματιδίων, που συνήθως προκαλούν τη παρουσία περιεργών σχημάτων στη τελική εικόνα, καθιστώντας ιδιαίτερα δύσκολη την προέλευσή τους. Στη περίπτωση της καταστροφής και ανάλογα με τη γεωμετρία που θα αναδείξει, λαμβάνουμε και την αντίστοιχη αναπαράσταση. Για παράδειγμα, εάν προκύψει ακίδα διπλής προεξοχής, τότε καταγράφεται το φαινόμενο double-image (Εικόνα 2.8). Ενώ ένα τυχαία κατεστραμμένο tip, ακολουθώντας μία κανονικότητα όπως αυτή της εικόνας 2.9α, θα αναπαράγει συνήθως μία περιοδικότητα από παρόμοια τρίγωνα όμοιου προσανατολισμού (Εικόνα 2.9β). Στη περίπτωση της προσρόφησης, συνήθως επισημαίνεται μία απότομη αλλαγή στην αντίθεση (contrast) της αναπαραγώμενης εικόνας, όπως επίσης η θόλωσή της. Ενδέχεται το προσροφημένο σωματίδιο να αποκολληθεί με αποτέλεσμα να σύρεται κατά τη διάρκεια του σκαναρίσματος, αφήνοντας ένα διαγώνιο ίχνος στην εικόνα που θα μπορούσε λαθεμένα να ερμηνευθεί σαν χαρακτηριστικό της επιφάνειας. Αδιάσειστο στοιχείο που μαρτυρά το συγκεκριμένο είναι η αστάθεια του σήματος ανάδρασης.



Εικόνα 2.8 Tip διπλής προεξοχής προκαλεί double-image κατά μήκος της διεύθυνσης σάρωσης



Εικόνα 2.9α Τυχαία κατεστραμμένο tip ακολουθεί μία κανονικότητα

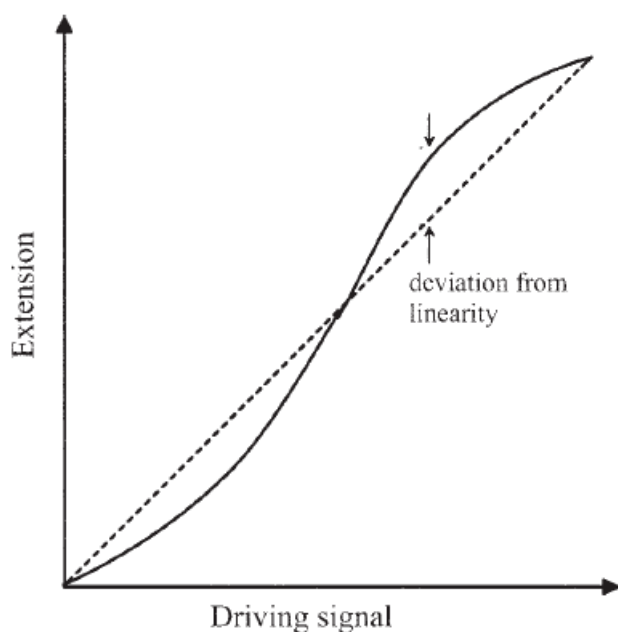


Εικόνα 2.9β Λαθεμένη αναπαράσταση από παρόμοια τρίγωνα όμοιου προσανατολισμού

2.6.2 Artifact Σαρωτή

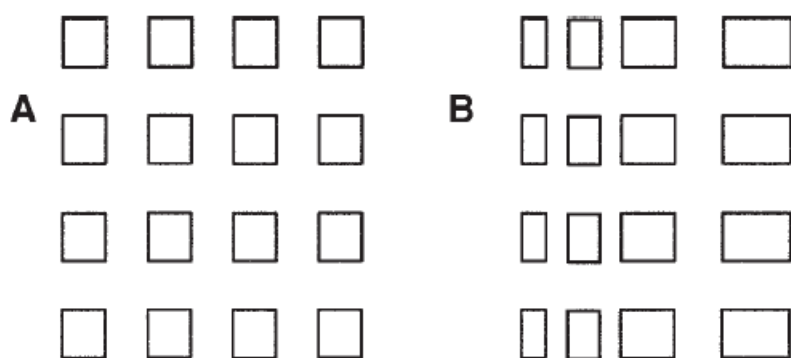
2.6.2.1 Επίδραση Μη Γραμμικότητας

Η μη γραμμική απόκριση του σαρωτή προς οποιαδήποτε κατεύθυνση περιγράφεται στο σχήμα 2.2 και εκφράζεται ως ένα ποσοστό της απόκλισης από τη γραμμική συμπεριφορά, που συνήθως κυμαίνεται από 2 έως 25%. Η μη γραμμική συμπεριφορά του σαρωτή επιδρά τόσο στην επίπεδη διάσταση όσο και στη κάθετη διεύθυνση.



Σχήμα 2.2 Μη γραμμική λειτουργία σαρωτή AFM

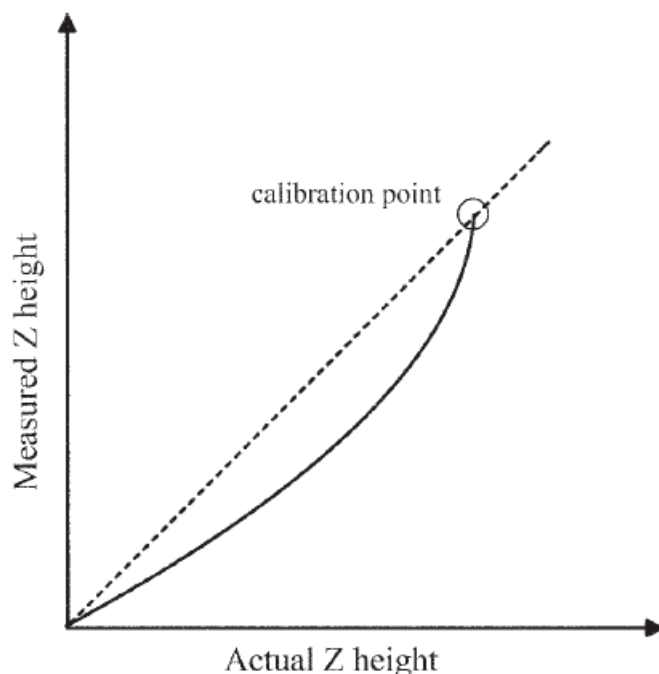
Όσο αφορά την επίπεδη διάσταση, μία AFM εικόνα με ένα πλέγμα βαθμονομήσεως περιοδικής δομής, όπως τετραγωνικής, θα εμφανίζεται σημαντικά παραμορφωμένη, με μη ομοιόμορφη κατανομή διακένων και κάμψη των χαρακτηριστικών γραμμών της δομής. Συνήθως η μία πλευρά εμφανίζεται συμπιεσμένη ενώ η άλλη εφελκυσμένη (Εικόνα 2.10). Εφόσον ο σαρωτής γίνει κατάλληλα γραμμικός, εξίσου κρίσιμο είναι να βαθμονομηθεί.



Εικόνα 2.10 Συνήθης παραμόρφωση πλέγματος λόγω μη γραμμικότητας του σαρωτή

Κατά βάση υπάρχουν δύο μέθοδοι για να επιβάλλουμε τη γραμμικότητα του σαρωτή στην επίπεδη διάσταση: μέσω software και μέσω hardware. Η διόρθωση μέσω λογισμικού επιτυγχάνεται μέσω της μαθηματικής μοντελοποίησης της μη γραμμικής συμπεριφοράς του σαρωτή, βρίσκοντας τις παραμέτρους ενός αλγόριθμου διόρθωσης και απεικόνισης γνωστού παραμορφωμένου πλέγματος, και εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο κατά τη διάρκεια της σάρωσης χρησιμοποιώντας τις αποθηκευμένες παραμέτρους του πίνακα αληθείας (look-up table). Περιορισμό της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι δυστυχώς οι διορθώσεις εξαρτώνται σημαντικά από τη ταχύτητα σάρωσης, τη διεύθυνση σάρωσης και το αντιστάθμισμα (offset) που θεωρήσαμε κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης. Όταν λαμβάνονται εικόνες με συνθήκες παρόμοιες με αυτές της βαθμονόμησης, η διόρθωση είναι ακριβής. Διαφορετικά, μη γραμμικότητες εμφανίζονται και πάλι.. Ολοένα και πιο δημοφιλή γίνεται η διόρθωση μέσω hardware όπου η πραγματική θέση του σαρωτή μετράται από αισθητήρα και μέσω συστήματος ανάδρασης εφαρμόζουμε κατάλληλο σήμα διόρθωσης στο σαρωτή ώστε να βρεθεί στην επιθυμητή x, y θέση.

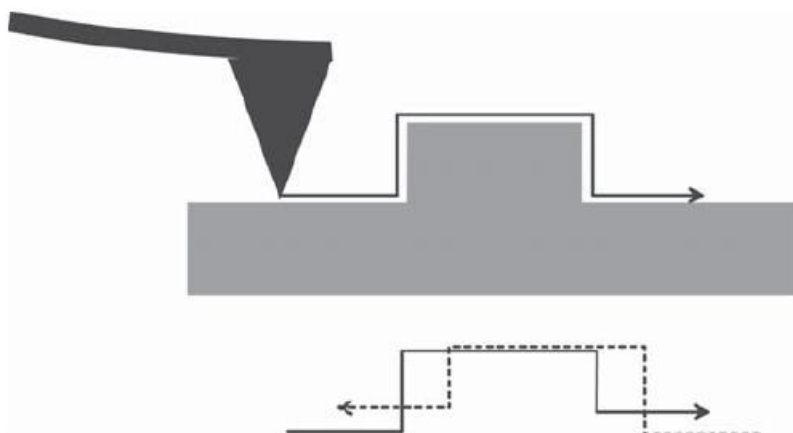
Επειδή το καθ' ύψος εύρος του σαρωτή είναι συνήθως μία τάξη μεγέθους μικρότερο από το εύρος στο επίπεδο σάρωσης, η επίδραση της μη γραμμικότητας είναι μικρότερη [6]. Προκειμένου να γίνει ακριβής καθ' ύψος μέτρηση με το AFM είναι απαραίτητο ο σαρωτής να βαθμονομηθεί στον z άξονα. Συνήθως, το μικροσκόπιο βαθμονομείται ως προς ένα και μόνο ύψος, προκαλώντας σημαντικό σφάλμα μεταξύ μετρούμενης και πραγματικής τιμής, εκτός και αν το σημείο της παρατήρησης έχει ύψος παραπλήσιο του σημείου βαθμονομήσεως (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 Γράφημα της καθ' ύψος απόκλισης πραγματικής και μετρούμενης τιμής

2.6.2.2 Επίδραση της Υστέρησης

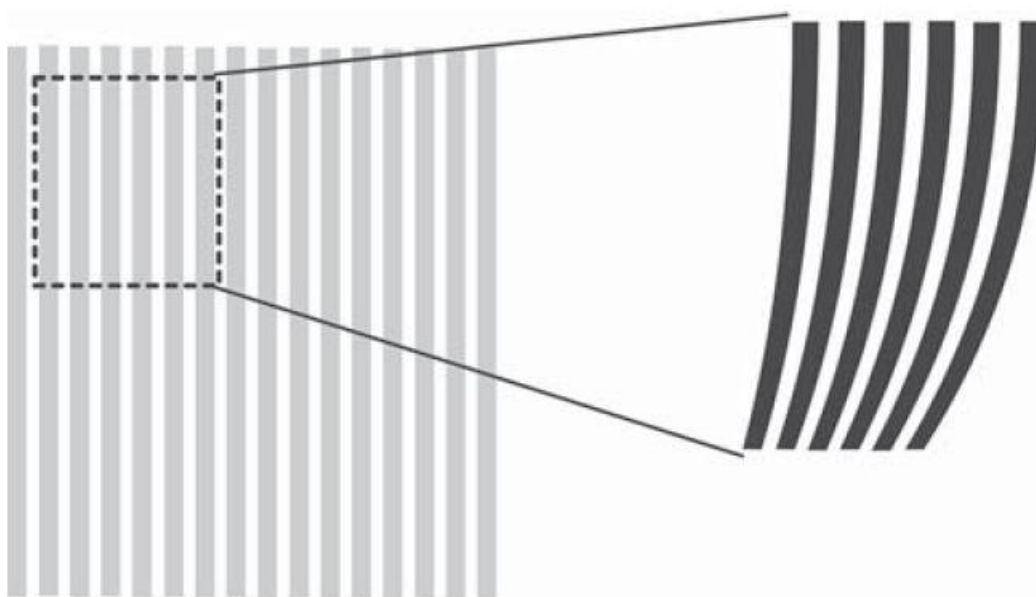
Τα πιεζοηλεκτρικά κεραμικά υλικά επιδεικνύουν συμπεριφορά υστέρησης καθώς εάν εκτελέσουμε κυκλικές αμφίδρομες σαρώσεις, διατηρώντας το driving σήμα του σαρωτή, η αναπαράσταση της μιας κατεύθυνσης σάρωσης είναι ολισθημένη σε σχέση με αυτή της αντίθετης κατεύθυνσης. Το φαινόμενο μπορεί πολύ εύκολα να επιβεβαιωθεί συγκρίνοντας το προφίλ αναπαράστασης της προς τα δεξιά σάρωσης με το αντίστοιχο της προς τα αριστερά. Η εικόνα 2.11 παρουσιάζει τη πλευρική ολίσθηση μεταξύ των δύο προφίλ.



Εικόνα 2.11 Φαινόμενο υστέρησης σε αντικείμενο βηματικής συμμετρίας

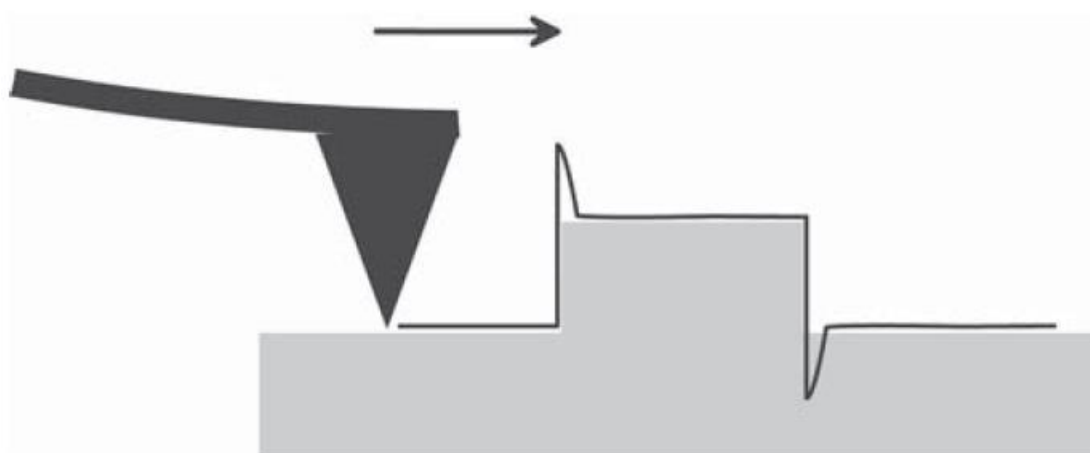
2.6.2.3 Επίδραση του Ερπυσμού

Όταν ο σαρωτής υπόκειται σε μία γρήγορη μεταβολή του της εφαρμοζόμενης τάσης, αδυνατεί να αλλάξει τοποθεσία άμεσα. Η αλλαγή επέρχεται σε δύο στάδια: το πρώτο στάδιο ολοκληρώνεται σε λιγότερο από ένα millisecond ενώ το δεύτερο απαιτεί αρκετά μεγαλύτερη διάρκεια. Η δεύτερη και βραδύτερη κίνηση ονομάζεται ερπυσμός (creep) και προκαλεί πολλαπλές επιδράσεις. Σαρώσεις που διενεργούνται σε διαφορετικούς ρυθμούς θα έχουν ελαφρώς διαφορετικές μεγεθύνσεις. Εάν αποπειραθεί η μεγέθυνση ενός αντικειμένου στην επιφάνεια, εκτελώντας μικρότερη σάρωση αμέσως μετά μιας μεγαλύτερης σάρωσης, το αντικείμενο δεν θα είναι στο κέντρο και μπορεί να παραμορφωθεί στη δεύτερη εικόνα λόγω του ερπυσμού. Σε μία δομή από παράλληλες γραμμές το φαινόμενο θα προκαλέσει κάμψη των γραμμών στο πρώτο μέρος της σαρωμένης εικόνας (Εικόνα 2.12). Συνηθίζεται το φαινόμενο να ονομάζεται και παράσυρση (drift).



Εικόνα 2.12 Επίδραση του φαινομένου creep σε μεγέθυνση αντικειμένου

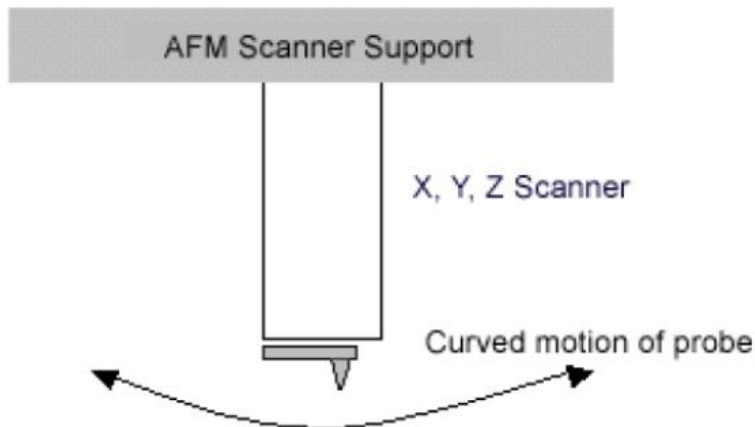
Στη κατακόρυφη διεύθυνση το φαινόμενο γίνεται αντιληπτό καθώς δημιουργεί υπερεκτίμηση (overshoot) στις ακμές βηματικού προφίλ αντικειμένων (Εικόνα 2.13). Στη βιβλιογραφία το φαινόμενο αναφέρεται και σαν γραμμική σκίαση ("lateral shading").



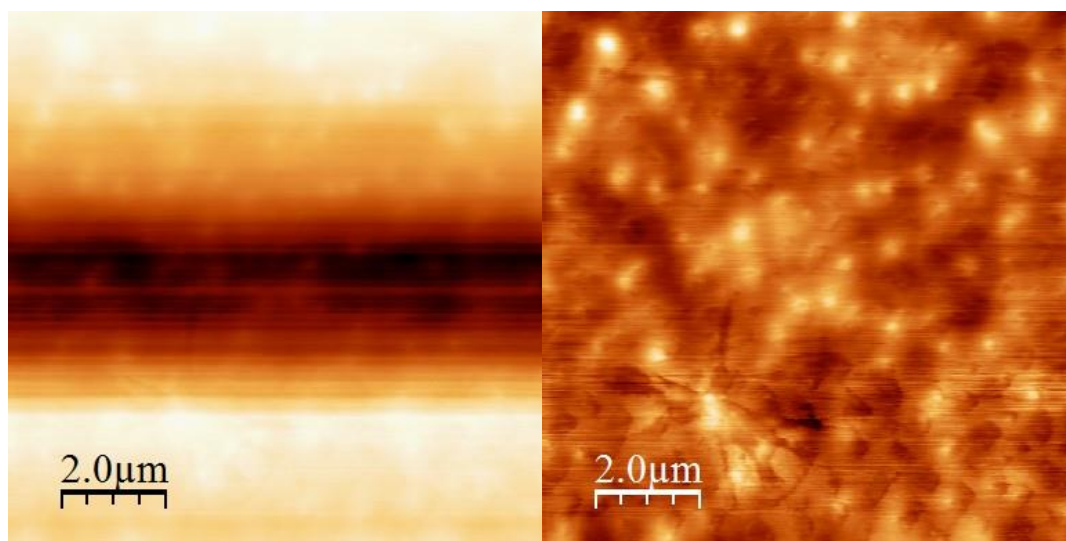
Εικόνα 2.13 Επίδραση του creep στη κάθετη διεύθυνση: overshooting στις ακμές βηματικού προφίλ

2.6.2.4 Επίδραση Cross Coupling

Συνήθως οι σαρωτές συναρμολογούνται εντός του AFM έχοντας το ένα άκρο που σαρώνει ελεύθερο (όπου προσαρτάται είτε η πρόβλος είτε το δείγμα) και το άλλο άκρο πακτωμένο στο σώμα του μικροσκοπίου. Σαν αποτέλεσμα η κίνηση του σαρωτή θα ακολουθεί ένα τόξο (είτε σφαιρικό είτε παραβολικό) και όχι ένα επίπεδο (Εικόνα 2.14), με τις εικόνες να καταγράφουν μία κύρτωση, ιδιαίτερα εμφανής στις μεγάλες σαρώσεις. Αυτό το artifact μπορεί εύκολα να αποκατασταθεί μέσω επεξεργασίας της εικόνας και μιας διαδικασίας που ονομάζεται flattening (επιπεδοποίηση).



Εικόνα 2.14 Ελεύθερο άκρο σαρωτή διαγράφει παραβολικές τροχιές δημιουργώντας κυρτές αναπαραστάσεις



Εικόνα 2.15 Επίδραση αλγορίθμου επιπεδοποίησης σε raw data

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

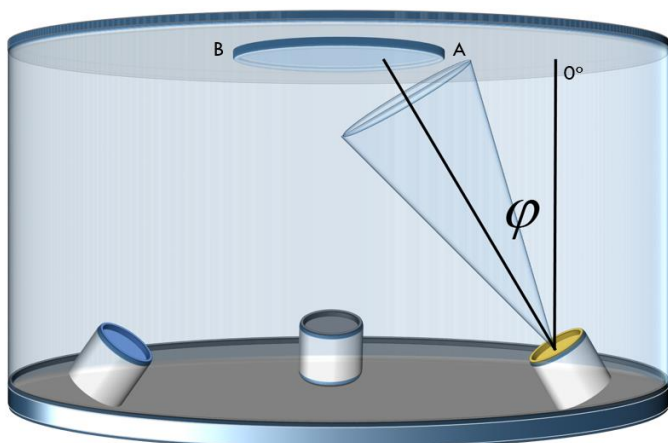
3.1 Πειραματική Διαδικασία και Σύστημα Εναπόθεσης

Είναι πλέον σύνηθες στη νανοτεχνολογία η ανάπτυξη λεπτών υμενίων μεταβλητής στοιχειομετρίας. Η συγκεκριμένη απαίτηση αποτέλεσε βασικό στάδιο της διεργασίας παρασκευής των δειγμάτων και ως εκ τούτου κρίνεται επιβεβλημένη μία αναφορά στο σύστημα εναπόθεσης. Το σύστημα εναπόθεσης παρουσιάζεται στην εικόνα 3.1 και ανήκει στη κατηγορία των magnetron sputtering. Προφανώς πρόκειται για ένα σύστημα υψηλού κενού με ικανότητα συνεναπόθεσης (combinatorial sputtering) έως τέσσερα στοιχεία, καθώς μπορεί μεν να διαθέτει έξι συνολικά στόχους (guns) αλλά τα τροφοδοτικά του είναι μόλις τέσσερα (τρία DC και ένα AC). Στην εικόνα 3.2 αναπαριστάται η συνεστιακή (confocal) γεωμετρία του οργάνου ενώ στην εικόνα 3.3 το αποτέλεσμα της όταν διατηρούμε ακίνητο το δειγματοφορέα. Ασφαλώς υποστηρίζεται και η δυνατότητα της ομοιόμορφης εναπόθεσης, θέτοντας σε περιστροφή το δίσκιο.

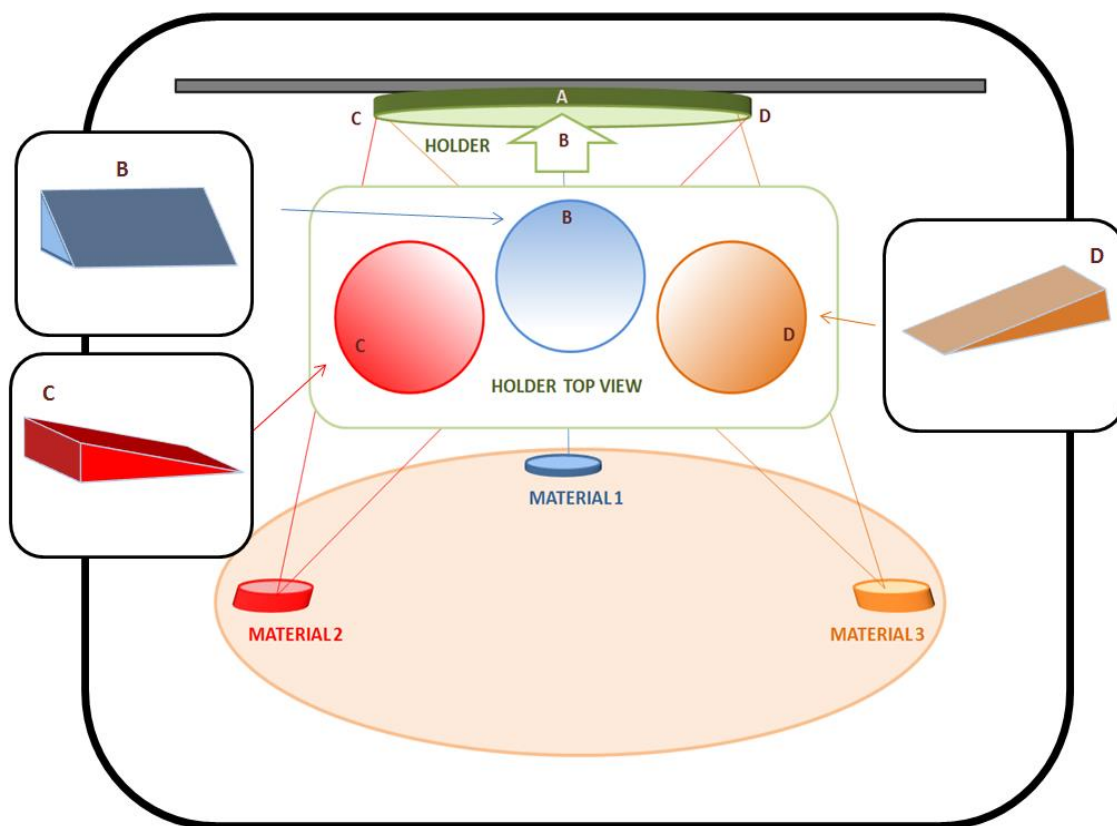


Εικόνα 3.1 Σύστημα εναπόθεσης magnetron sputtering της AJA International Inc. (ATC 2200-V)

Αναφορικά με το στρώμα μεταβαλλόμενης στοιχειομετρίας (compositional spread layer), αναπτύσσεται λόγω της συνεστιακής διευθέτησης του συστήματος sputtering καθώς σταματάμε την περιστροφή του δειγματοφορέα και οι τρεις στόχοι τοποθετούνται σε γωνιακή απόσταση 120 μοιρών. Τελικά το συγκεκριμένο στρώμα αποτελείται από τρία wedges, χαλκού, χρυσού, νικελίου, επίκεντρης γωνίας 120 μοιρών, με ολοένα αυξανόμενο πάχος προς τα όρια του δισκίου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι καθώς το περιεχόμενο σε χρυσό περιορίζεται, το συνεκτικό πεδίο αυξάνει και η μέγιστη τιμή που επιτύχαμε είναι το 1kOe.



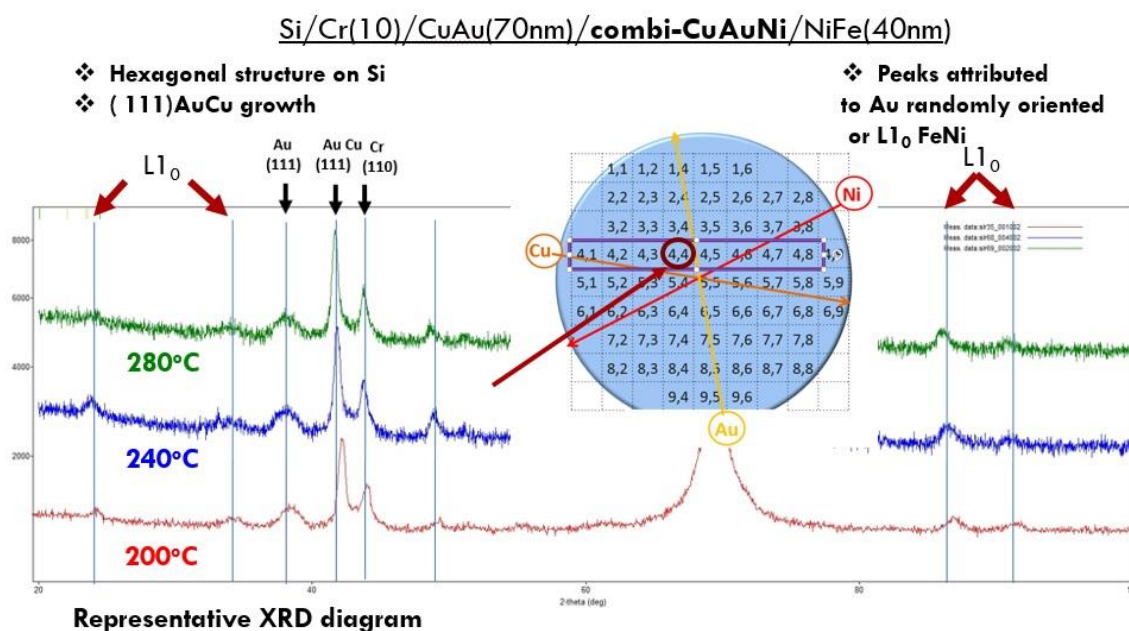
Εικόνα 3.2 Confocal διεύθυνση συστήματος εναπόθεσης



Εικόνα 3.3 Compositional spread layer μέσω confocal γεωμετρίας και ακίνητου δειγματοφορέα

Στην εικόνα 3.4 παραθέτουμε ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (x-ray diffraction, XRD) προκειμένου να παρουσιάσουμε συνοπτικά τα βασικά σημεία της μελέτης. Πρώτα από όλα μαρτυρά τη διαδικασία που ακολουθήσαμε ώστε να παρασκευάσουμε την $L1_0$ - FeNi φάση, καθώς στο πάνω μέρος της εικόνας παραθέτουμε τα διαδοχικά στρώματα που αναπτύξαμε. Υπενθυμίζουμε ότι όλα τα στρώματα αναπτύχθηκαν στο Magnetron Sputtering System της AJA International Inc., μοντέλο ATC 2200-V (Εικόνα 3.1). Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήσαμε ένα τεσσάρων ιντσών δισκίο πυριτίου προσανατολισμού (100), που προμηθευόμαστε από την BT Electronics. Στη συνέχεια, και στους 300 βαθμούς Κελσίου, αναπτύσσουμε τα ακόλουθα κατά σειρά: ένα στρώμα πρόσφυσης (adhesion layer) χρωμίου 10nm, ένα στρώμα πυρηνοποίησης και ανάπτυξης (seed layer) χαλκού-χρυσού Cu_3Au 70nm, ένα στρώμα μεταβαλλόμενης στοιχειομετρίας (compositional spread layer) χαλκού-χρυσού-νικελίου.

Τέλος, στους 200 βαθμούς Κελσίου αναπτύσσουμε την $L1_0$ - FeNi φάση. Τα πάχη που αναφέρουμε είναι οι ονομαστικές τιμές σε nm καθώς σε κάθε επιμέρους στρώμα επιτυγχάνουμε ανάπτυξη σε νησίδες (island growth).



Εικόνα 3.4 Αντιπροσωπευτικό XRD διάγραμμα συνολικής δομής

Η εικόνα μαρτυρά επίσης την οργάνωση και διαμέριση του δισκίου σε δέκα γραμμές και δέκα στήλες προκειμένου σε αντιπροσωπευτικά δείγματα να εφαρμόσουμε τεχνικές μικροσκοπίας για να αποκαλύψουμε τη κρυσταλλική δομή και την μικροδομή του δείγματος. Παρακολουθώντας τα τρία XRD γραφήματα, όπου καθένα αντιστοιχεί σε διαφορετική θερμοκρασία εναπόθεσης των τριών πρώτων στρωμάτων, διαπιστώνουμε ότι υπάρχουν σημεία αρκούντως υψηλού SNR (Signal to Noise Ratio) που αποτελούν ενδείξεις της κρυσταλλικής δομής των υλικών που ισχυριζόμαστε ότι έχουμε εναποθέσει.

3.2 Προσδιορισμός της τραχύτητας των υποκείμενων στρωμάτων

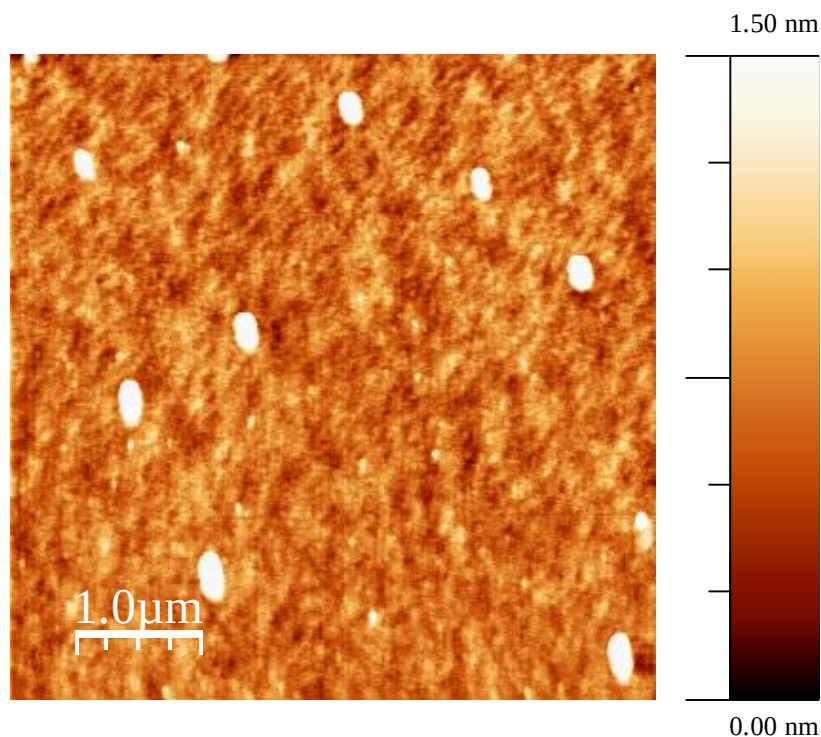
Η αναγκαιότητα για περιορισμό της τρίτης διάστασης και κατασκευής όσο το δυνατόν δισδιάστατων φιλμ επιβάλλει την διερεύνηση εάν κάποιο από τα ενδιάμεσα στρώματα πολλαπλασιάζει τη τραχύτητα και κατά πόσο, ώστε οποιεσδήποτε προσπάθειες βελτιστοποίησης της δομής να επικεντρωθούν στο συγκεκριμένο στρώμα. Το κριτήριο της τραχύτητας που υιοθετούμε είναι αυτό της RMS (Root Mean Square) τραχύτητας και δίνεται από τη σχέση:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$$

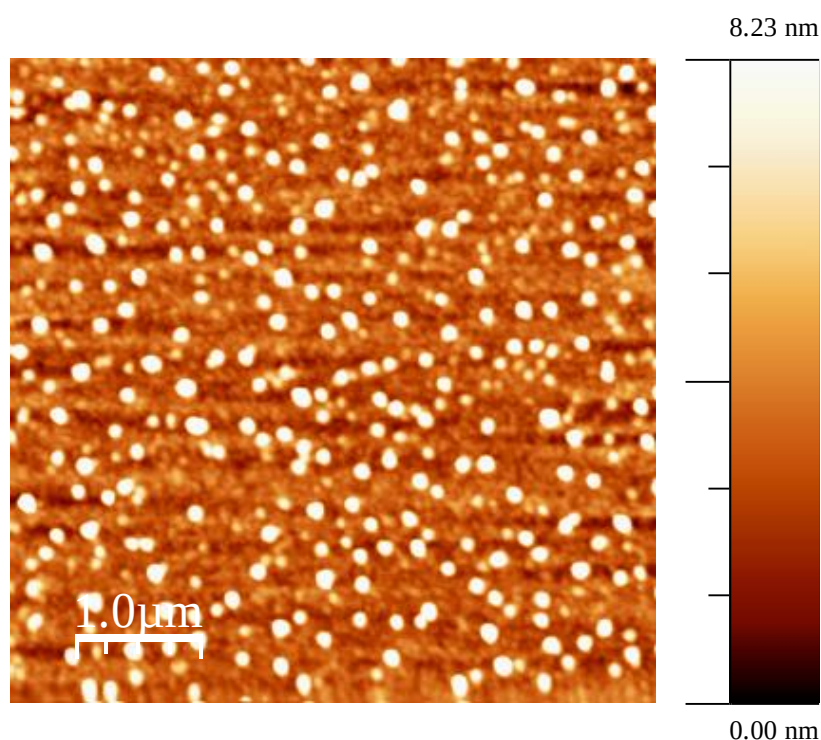
και προφανώς έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου WSxM.

Διενεργώντας μετρήσεις AFM σε κάθε στρώμα που αναπτύσσουμε, διαπιστώνουμε ότι το στρώμα που “γεννά” τη τραχύτητα στη δομή μας είναι το seed layer. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουμε εάν παρατηρήσουμε κατά σειρά τις εικόνες 3.5, 3.6 και 3.7 όπου αποτελούν αναπαραστάσεις $5 \times 5 \mu\text{m}$ των adhesion και seed στρωμάτων για θερμοκρασίες εναπόθεσης δωματίου, 300 και 400 βαθμούς Κελσίου αντιστοίχως. Για παράδειγμα, ήδη από τις εικόνες της θερμοκρασίας δωματίου, καταγράφεται μία αύξηση της τραχύτητας κατά ένα πολλαπλασιαστικό παράγοντα 9.5 καθώς ακόμα και το εύρος

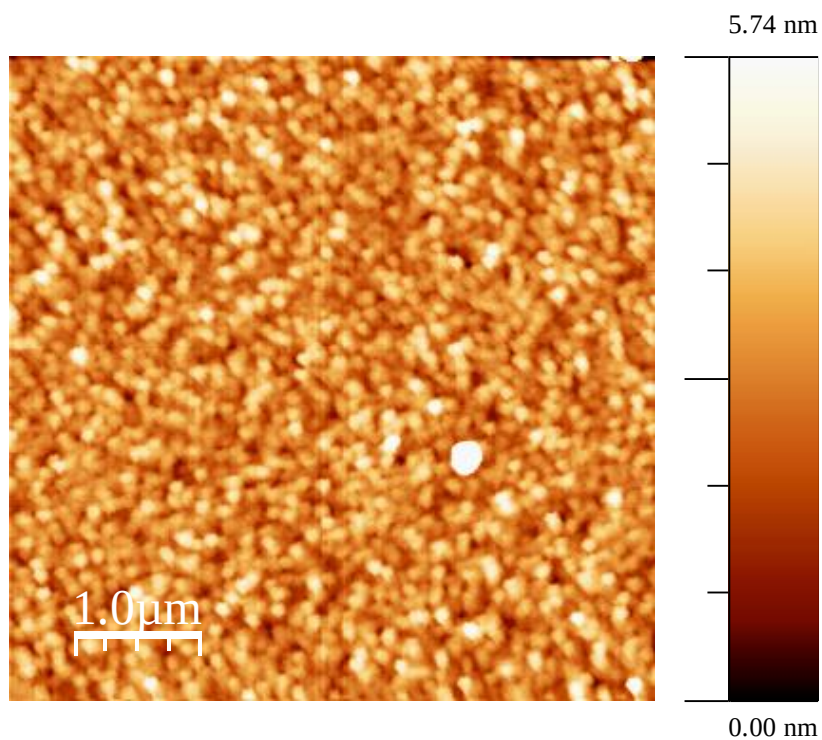
της κατακόρυφης κλίμακας χρειάζεται να αυξηθεί από 1.50nm σε 8.23nm ώστε να αναπαρασταθεί η υψηλότερη κορυφή. Εντονότερα εκδηλώνεται το φαινόμενο στους 300 βαθμούς Κελσίου και ακόμα πιο έντονα στους 450 βαθμούς Κελσίου καθώς ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας ανέρχεται πλέον σε 47 και 206 αντιστοίχως. Εντυπωσιακή είναι επίσης και η αντίστοιχη αύξηση του εύρους της κλίμακας απεικόνισης των υψών.



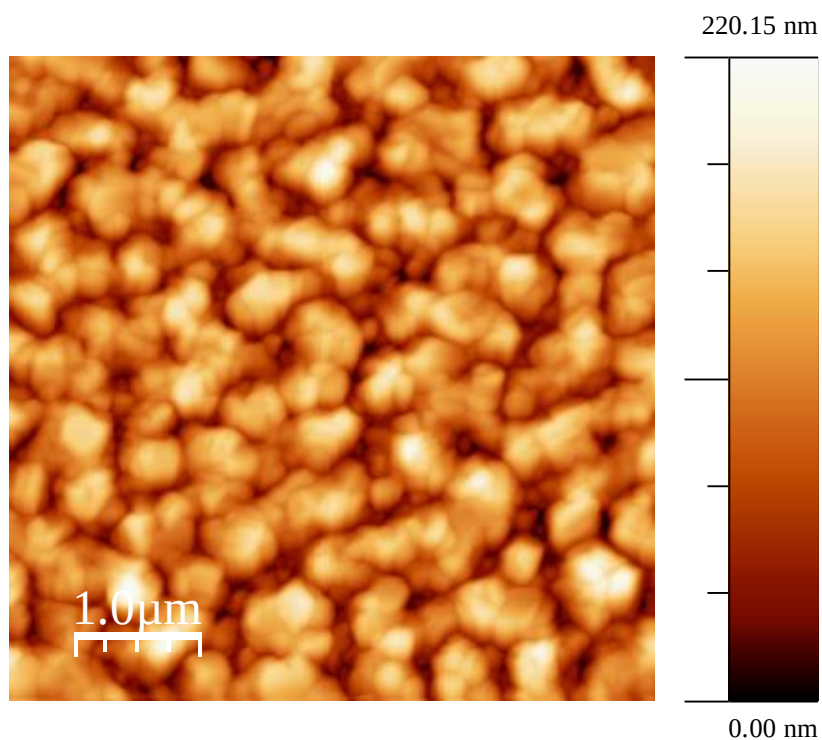
Εικόνα 3.5α AFM μέτρηση στρώματος χρωμίου ανεπτυγμένο σε θερμοκρασία δωματίου, RMS 0.2



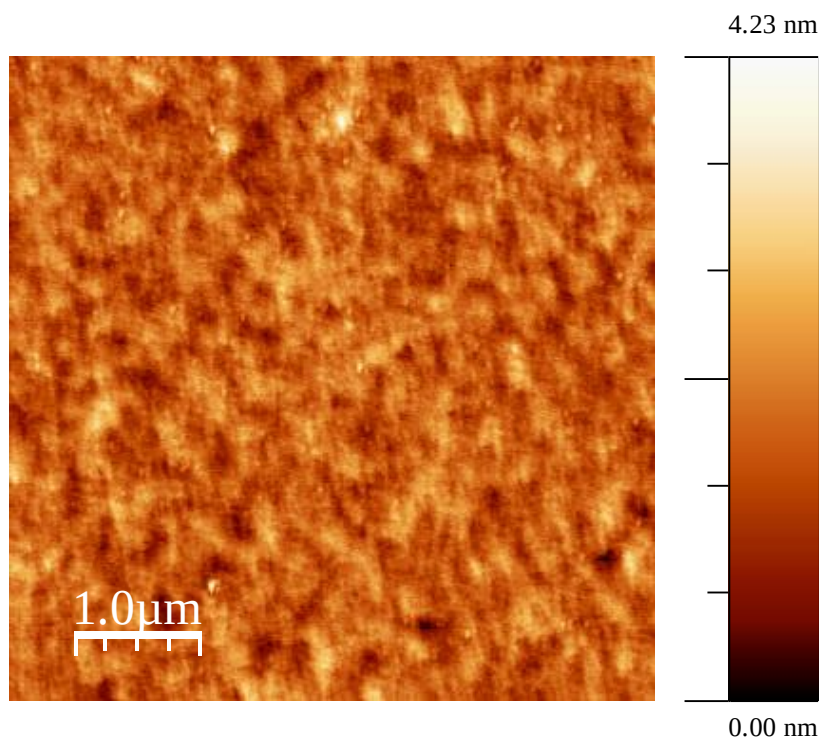
Εικόνα 3.5β AFM μέτρηση στρώματος χαλκό-χρυσού ανεπτυγμένο σε θερμοκρασία δωματίου, RMS 1.9



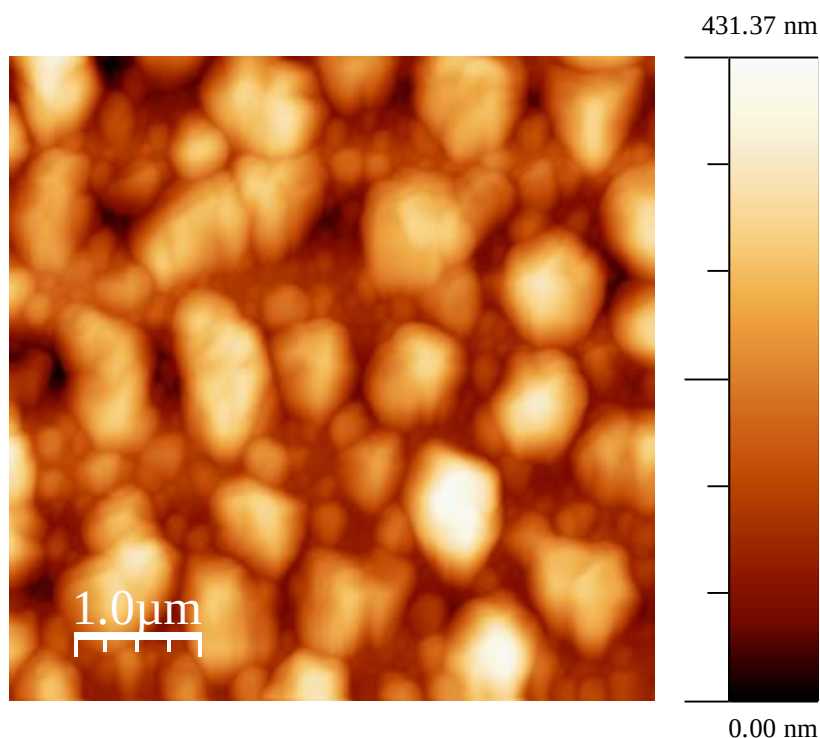
Εικόνα 3.6α AFM μέτρηση στρώματος χρωμίου ανεπτυγμένο στους 300C, RMS 0.8



Εικόνα 3.6β AFM μέτρηση στρώματος χαλκό-χρυσού ανεπτυγμένο στους 300C, RMS 38.2



Εικόνα 3.7α AFM μέτρηση στρώματος χρωμίου ανεπτυγμένο στους 450C, RMS 0.4



Εικόνα 3.7β AFM μέτρηση στρώματος χαλκό-χρυσού ανεπτυγμένο στους 450C, RMS 82.7

3.3 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Μαγνητικών Υμενίων

Στη συνέχεια παραθέτουμε τα αποτελέσματα του μορφολογικού χαρακτηρισμού της συνολικής δομής καθώς όπως αναφέραμε κάθε στρώμα αναπτύσσεται υπό μορφή νησίδων. Αντικειμενικός σκοπός της μελέτης είναι η εκτίμηση της RMS τραχύτητας και του μεγέθους των νησίδων (grain size). Είθισται ο υπολογισμός του να γίνεται με την εφαρμογή του κριτηρίου του Full Width Half Maximum σε κάθε καταγεγραμμένη νησίδα.

Αντ' αυτού ακολουθήσαμε μία αλγοριθμική διαδικασία που παραθέτουμε αμέσως παρακάτω. Η RMS τραχύτητα, όπως αναφέραμε και παραπάνω, εκτιμάται από τη σχέση:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$$

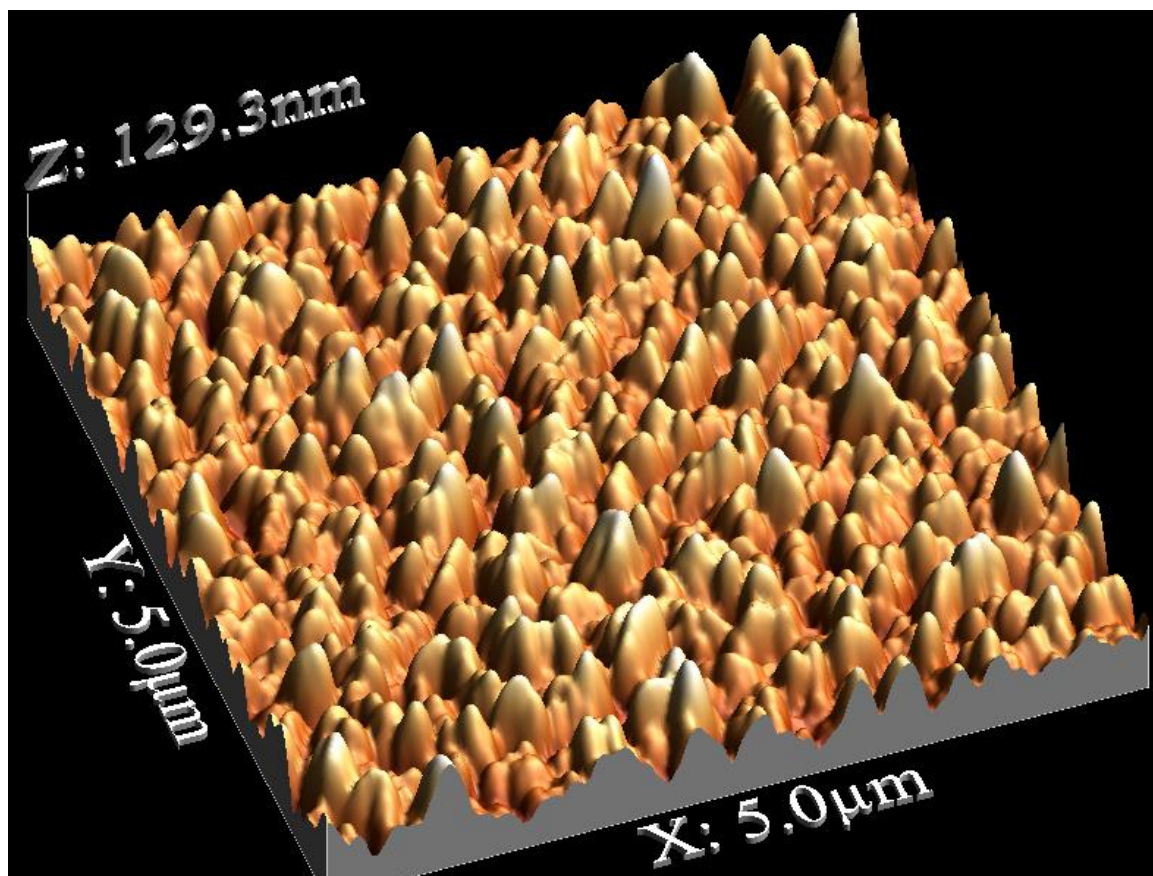
Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται οι τιμές της RMS τραχύτητας και του grain size, με τη τραχύτητα να καταγράφεται πρώτη σε nm ενώ το grain size δεύτερο σε μm.

Πίνακας 3.1 RMS Τραχύτητα [nm], Grain Size [μm]

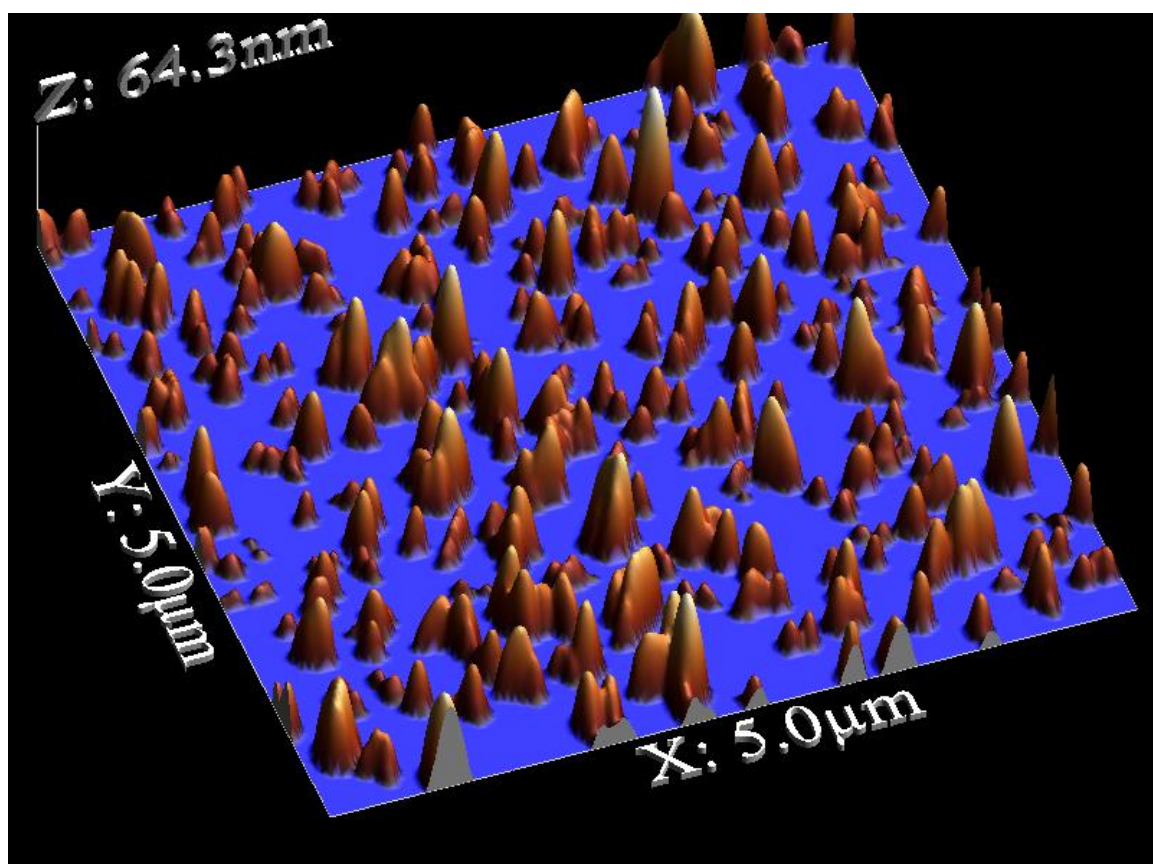
Rows/Columns	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1			(13.4, 0.364)		(10.9, 0.336)					
2		(13.1, 0.368)				(13.1, 0.302)		(11, 0.361)		
3										
4										
5	(11.9, 0.316)				(8.4, 0.313)					(11, 0.276)
6										
7										
8		(10.8, 0.263)							(10.8, 0.265)	
9					(9.3, 0.285)					
10										

Ακολουθούν ενδεικτικές εικόνες AFM των οποίων η κωδική ονομασία είναι NM6_X-Y, με τις μεταβλητές X, Y να ορίζουν μονοσήμαντα τη διαμέριση του δισκίου που εξετάσαμε καθώς η X εκφράζει τη γραμμή και η Y τη στήλη της διαμέρισης. Τα ακρωνύμια NM αντιπροσωπεύουν τις λέξεις NOVAMAG, το τίτλο του ερευνητικού προγράμματος μέρος του οποίου αποτελεί η παρούσα εργασία, και ο αριθμός 6 δηλώνει το δίσκιο στη σειρά που κατασκευάσαμε. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε στο λογισμικό WSxM και τα δεδομένα λήφθηκαν από το AFM μικροσκόπιο της NT-MDT (μοντέλο SOLVER). Οι τοποθεσίες που εξετάσαμε ήταν τετραγωνικής συμμετρίας ακμής 20, 10, 5 μm. Ο υπολογισμός του grain size έγινε από αυτές με τη μικρότερη ακμή ενώ αυτός της RMS τραχύτητας με τη μεγαλύτερη.

Ο υπολογισμός του grain size επειδή είναι καίριας σημασίας για την εκτίμηση της ποιότητας του τελικού φιλμ θα την παραθέσουμε αναλυτικά. Οι ακόλουθες δύο 3D αναπαραστάσεις αποτελούν αποτέλεσμα της συγκεκριμένης διαδικασίας. Στην εικόνα 3.8 παρατηρούμε μία 3D τοπογραφία 5×5μm της διαμέρισης της πρώτης γραμμής και της τρίτης στήλης, με τη μέγιστη υψομετρική διαφορά μεταξύ του υψηλότερου και χαμηλότερου σημείου να ανέρχεται σε 129,3nm. Η δεύτερη εικόνα αποτελεί το αποτέλεσμα της τομής της πρώτης στο μέσο ύψος της 3D κατανομής και απεικόνισης μόνο των νησίδων με επιφάνεια διατομής μεγαλύτερης ή ίσης των 0.01 μm², στο μέσο ύψος και υποθέτοντας δισκοειδή διατομή. Όπως αποκαλύπτει και το σχήμα 3.3 το μέσο ύψος απέχει 64,3 nm από το μέγιστο ύψος της κατανομής. Η διαδικασία κατέληξε επίσης και στα εξής στοιχεία: το πλήθος των νησίδων υπολογίστηκε σε 159, η επιφάνεια που καταλαμβάνουν στο μέσο επίπεδο είναι 7,38 μm², η μέση επιφάνεια ανά νησίδα σε 0,0464 μm² και η μέση διάμετρος της νησίδας σε 243 nm.

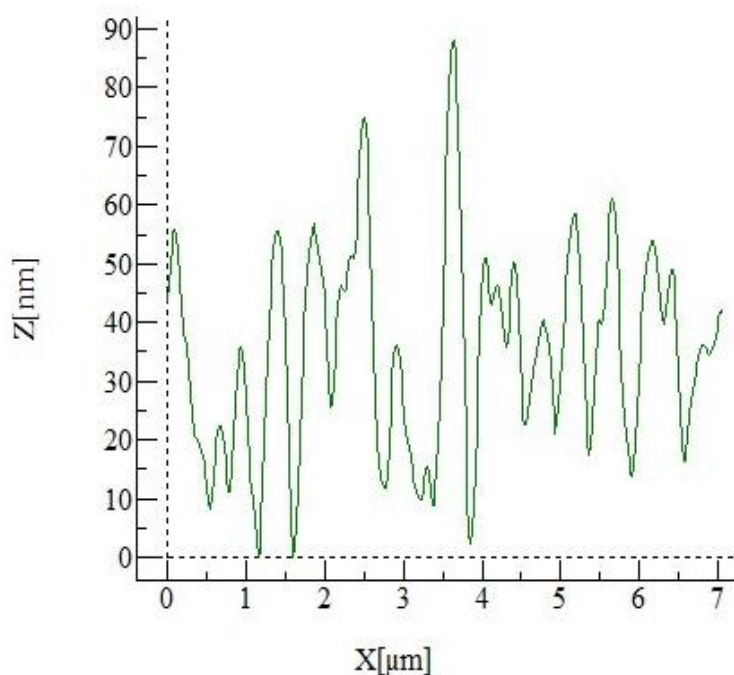
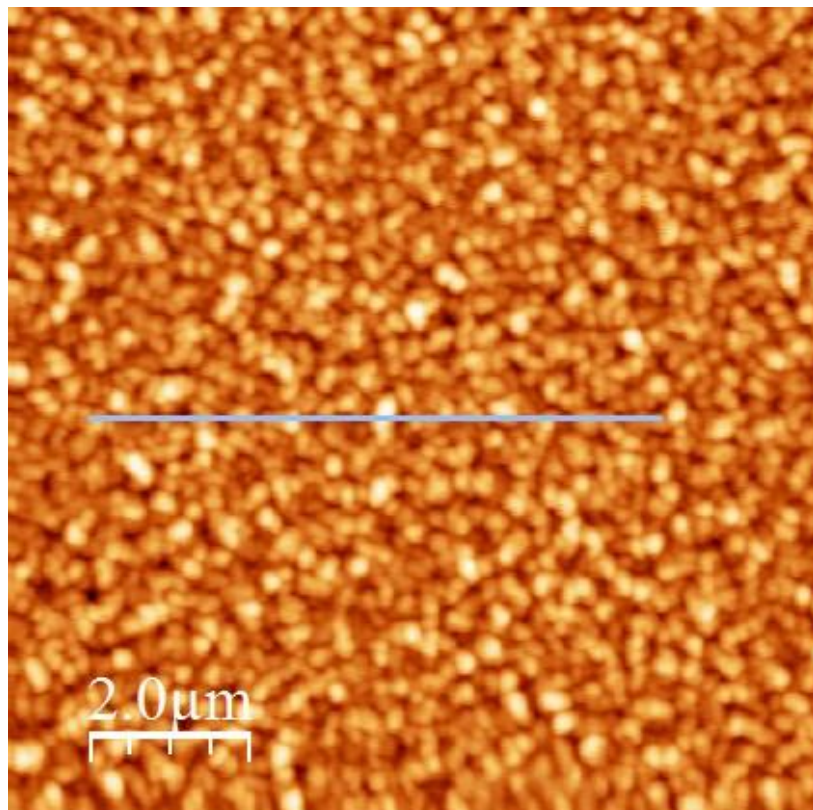


Εικόνα 3.8 3D Αναπαράσταση της διαμέρισης NM6_1-3

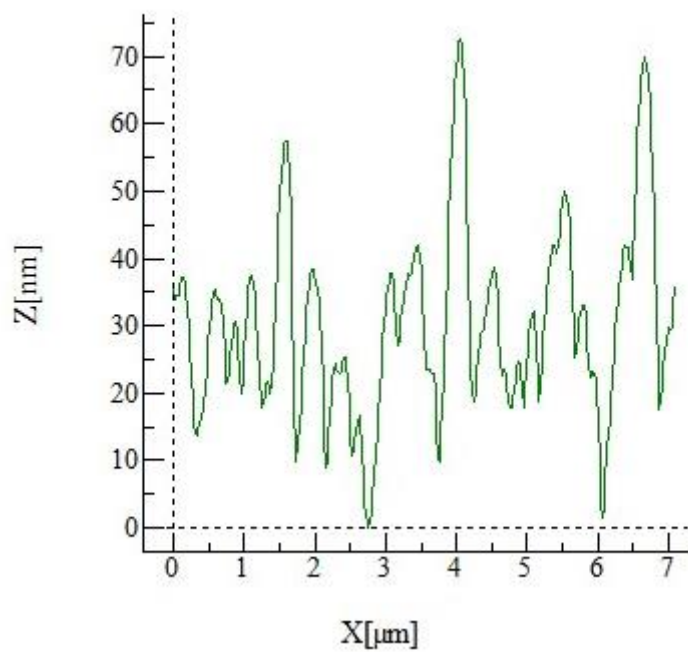
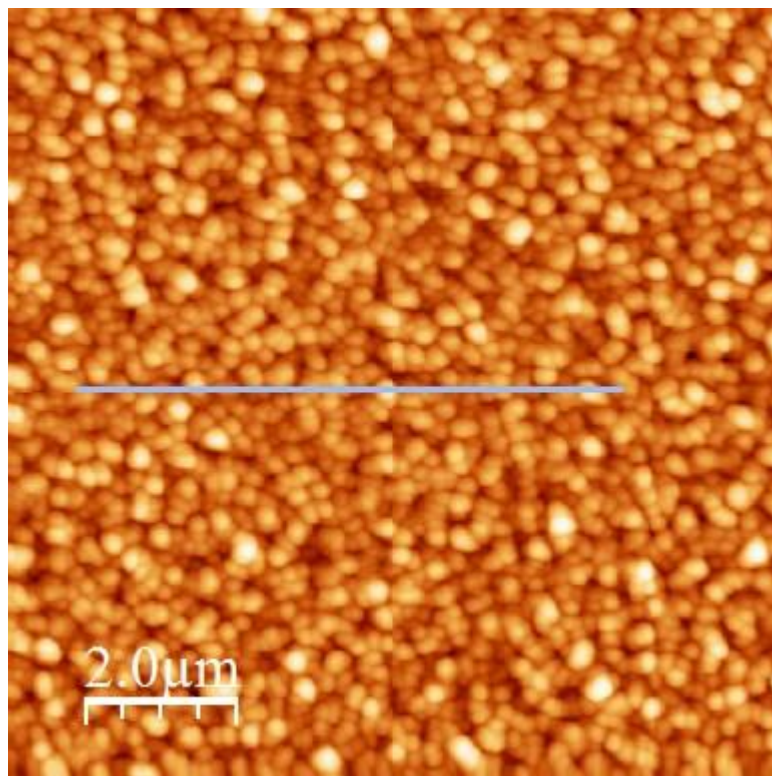


Εικόνα 3.9 3D Αναπαράσταση δισκοειδούς συμμετρίας νησίδων διαμέτρου τουλάχιστον $10\mu\text{m}^2$ διαμέρισης NM6_1-3

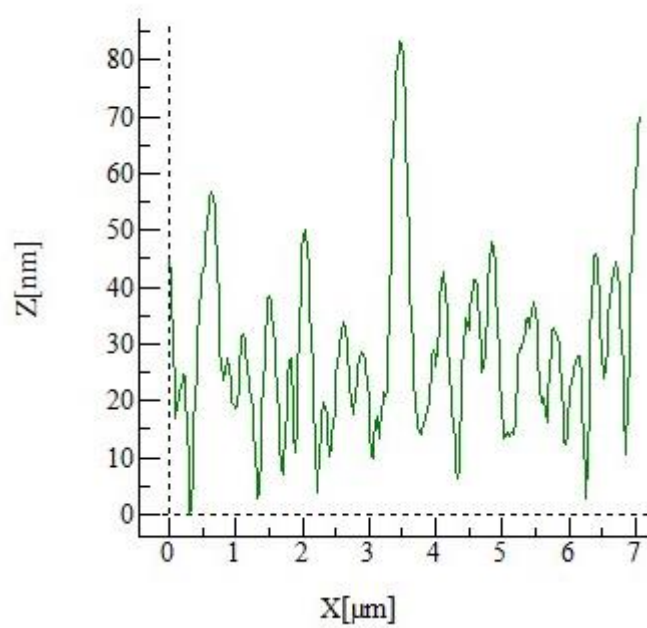
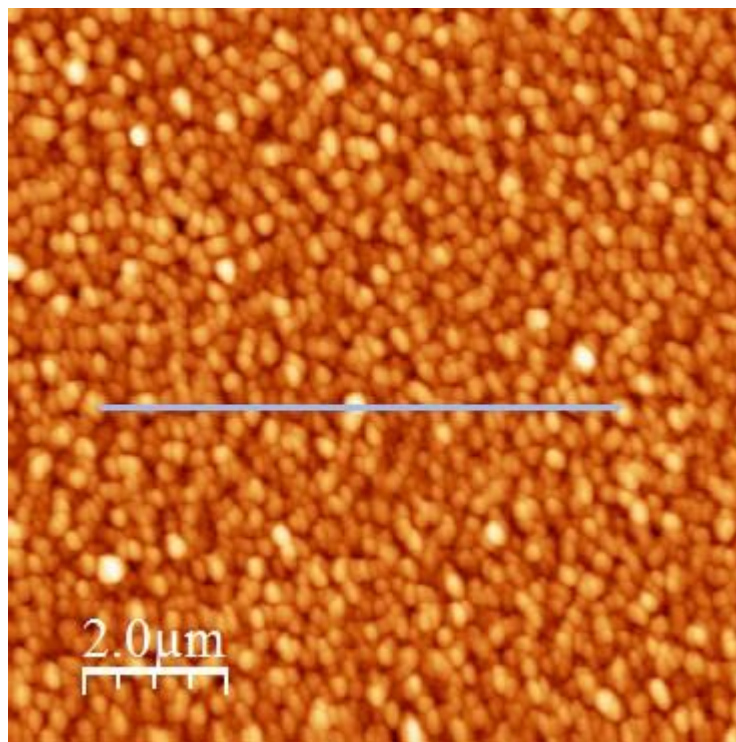
Στη συνέχεια, και προκειμένου να καταδείξουμε την ομοιογένεια που χαρακτηρίζει το δίσκιο, παρουσιάζουμε τοπογραφίες $10 \times 10 \mu\text{m}$ από τις πέντε χαρακτηριστικότερες διαμερίσεις του. Δηλαδή τις διαμερίσεις NM6_1-5, NM6_5-1, NM6_5-9, NM6_9-5 που αντιστοιχούν στα τέσσερα άκρα του wafer και τη κεντρική διαμέριση NM6_5-5. Με μία απλή παρατήρηση της κάθε τοπογραφίας και του αντίστοιχου υψομετρικού προφίλ διαπιστώνουμε την ικανοποιητική ομοιογένεια της επιφάνειας του δισκίου.



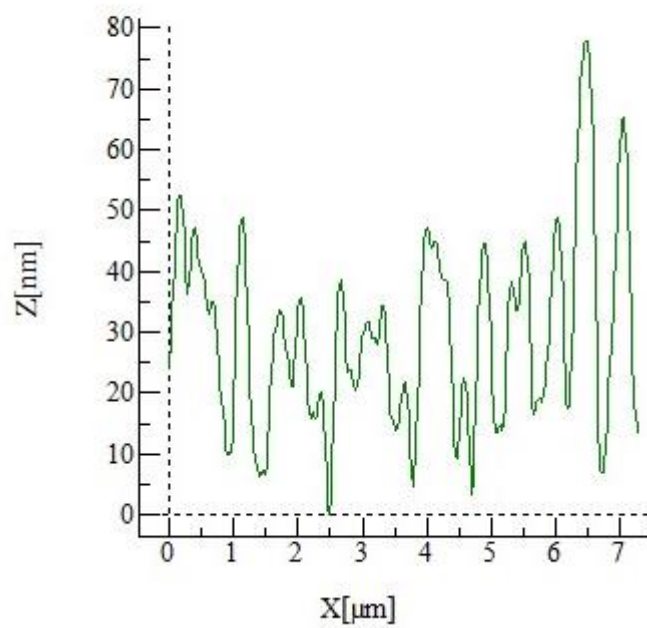
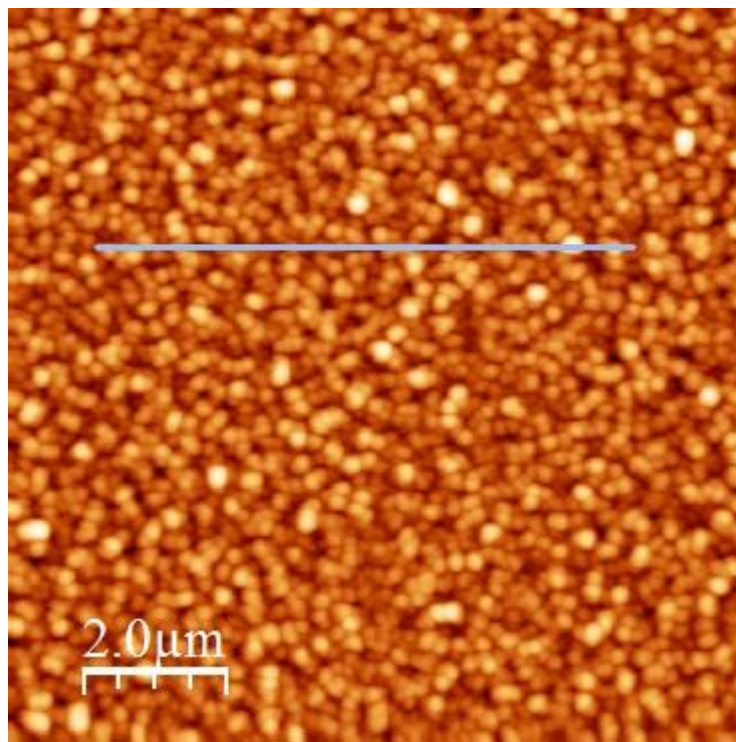
Εικόνα 3.10 Τοπογραφία NM6_1-5 $10 \times 10 \mu\text{m}$



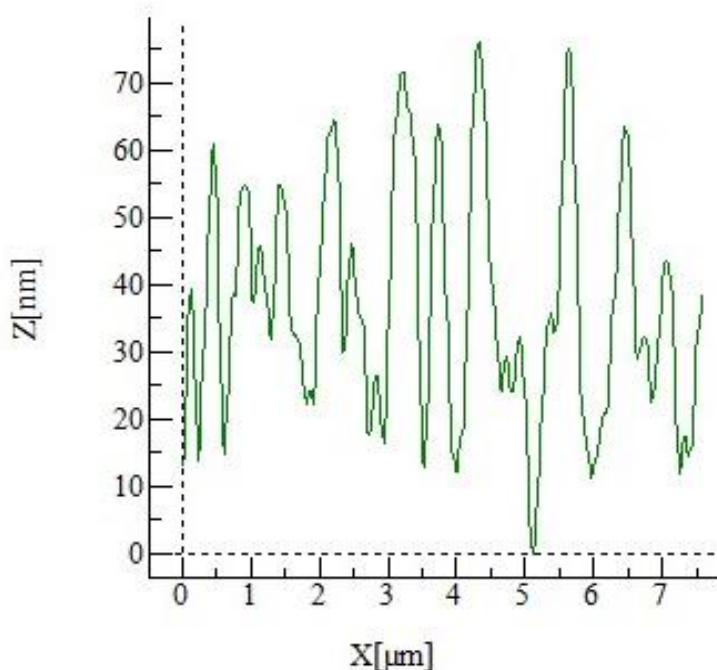
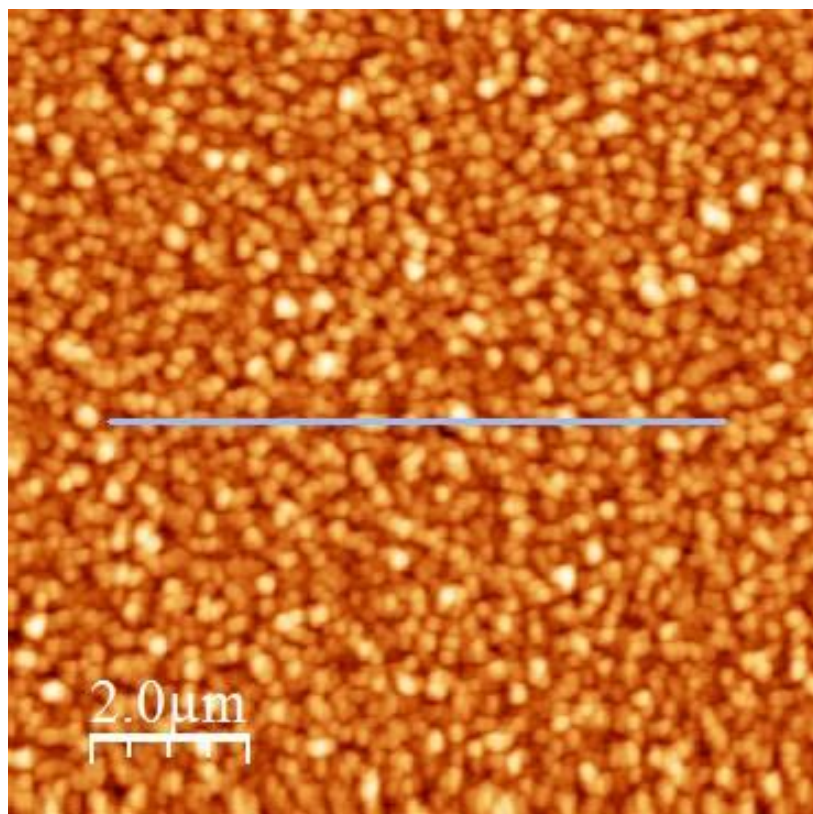
Εικόνα 3.11 Τοπογραφία NM6_5-1 $10\times 10\mu\text{m}$



Εικόνα 3.12 Τοπογραφία NM6_5-9 10×10μm

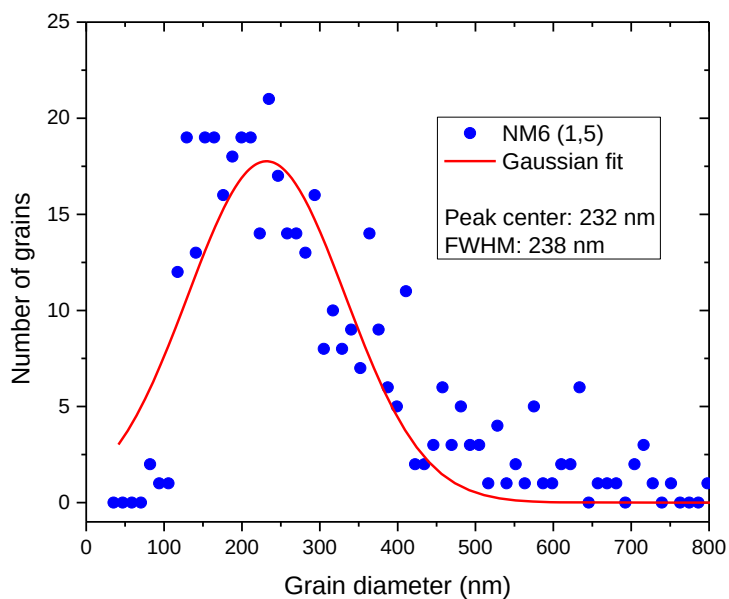


Εικόνα 3.13 Τοπογραφία NM6_9-5 10×10μm

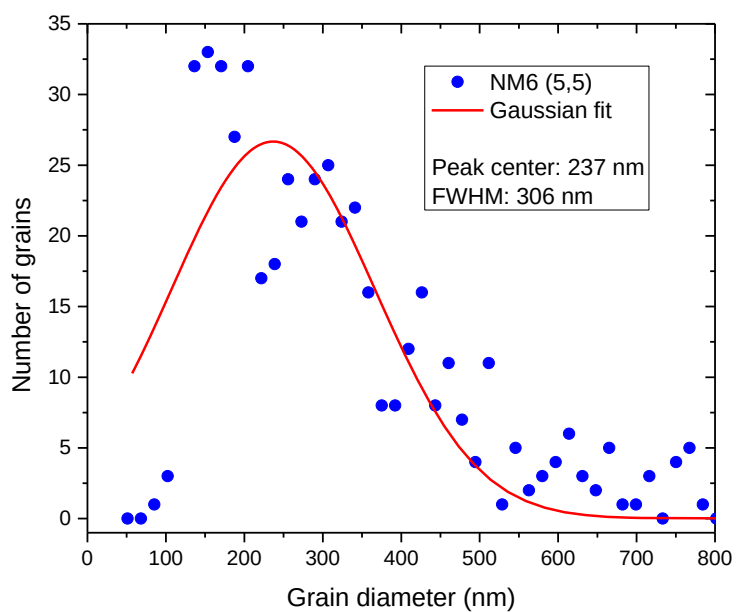


Εικόνα 3.14 Τοπογραφία NM6_5-5 10×10μm

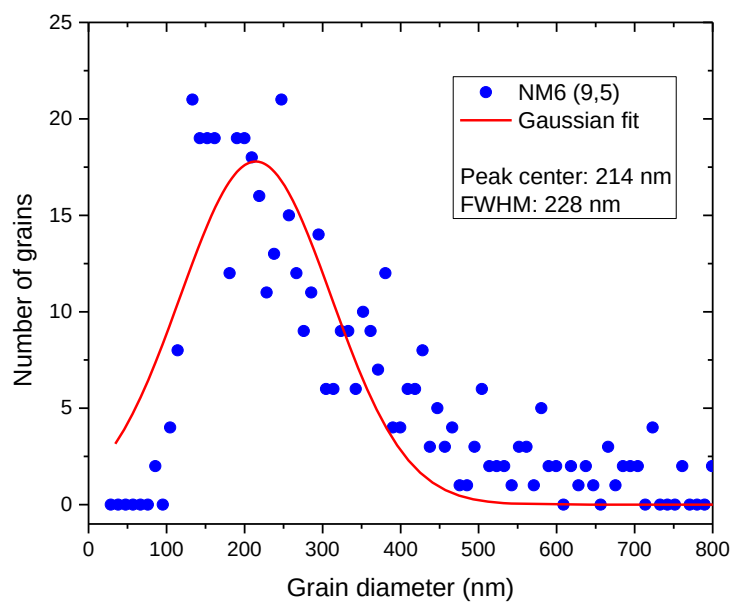
Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις παρουσιάζουμε μία προσέγγιση της στατιστικής ανάλυσης της τυχαίας μεταβλητής grain size καθώς πραγματοποιούμε τη κατανομή του πλήθους των grains ανά grain size. Διαπιστώνουμε ότι το δισκίο παρουσιάζει ικανοποιητική ομοιογένεια καθώς και στις τρεις διαμερίσεις που εξετάστηκαν οι παράμετροι της Gaussian κατανομής καταγράφουν περιορισμένες αποκλίσεις.



Σχήμα 3.1 Κατανομή πλήθους grains ανά grain size διαμέρισης NM6_1-5



Σχήμα 3.2 Κατανομή πλήθους grains ανά grain size διαμέρισης NM6_5-5



Σχήμα 3.3 Κατανομή πλήθους grains ανά grain size διαμέρισης NM6_9-5

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, επιτεύχθηκε η σύνθεση της $L1_0$ φάσης του $Ni_{50}Fe_{50}$ σε μορφή λεπτών υμενίων με την μέθοδο magnetron sputtering. Έγινε μελέτη της επίδρασης του υποστρώματος ανάπτυξης στη δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες του υμενίου $L1_0$ $Ni_{50}Fe_{50}$ με τη βοήθεια της συνδυαστικής μεθόδου μελέτης υλικών (combinatorial materials study). Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των υμενίων έγινε με την μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων. Τα υμένια αναπτύσσονται υπό μορφή νησίδων, με έντονη τρισδιάστατη μορφολογία. Η επίτευξη υψηλής τιμής του συνεκτικού πεδίου αποδίδεται σε αυτή τη μορφολογία και στην υψηλή τιμή των ατελειών δομής του υλικού. Η παρούσα μελέτη υποδεικνύει ότι η δυνατότητα προσαρμογής του μεγέθους των νησίδων του υλικού μπορεί να οδηγήσει σε ακόμα μεγαλύτερη τιμή του συνεκτικού πεδίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Magnetocrystalline	Μαγνητοκρυσταλλική
Energy	Ενέργεια
Anisotropy	Ανισοτροπία
Order	Τάξη
Disorder	Αταξία
Vacancies	Κενά
Core	Πυρήνας
Shell	Κέλυφος
Mediated	Επαγόμενη
Strain	Τάση
Process	Διαδικασία
Combinatorial	Συνδυαστική
Coercivity	Συνεκτικό πεδίο
Ferromagnetism	Σιδηρομαγνητισμός
Antiferromagnetic	Αντισιδηρομαγνητικό
Spontaneous magnetization	Αυθόρμητη μαγνήτιση
Ferrimagnet	Σιδηριμαγνήτης
Paramagnetic	Παραμαγνητικό
Helimagnetism	Ελικοειδής μαγνητισμός
Scanning probe microscopy	Σαρωτική μικροσκοπία ανίχνευσης
Tip	Ακίδα
Cantilever	Πρόβολος
Cartridge	Βάση
Scanner	Σαρωτής
Artifact	Συστηματικό σφάλμα
Roughness	Τραχύτητα
Full width half maximum	Πλήρες εύρος ημίσειου πλάτους
Look-up table	Πίνακας αληθείας
Offset	Αντιστάθμισμα
Creep	Ερπυσμός
Drift	Παράσυρση
Overshoot	Υπερεκτίμηση
Flattening	Επιπεδοποίηση
Metamagnetic transition	Μεταμαγνητική μετάβαση
Grain size	Μέγεθος νησίδας
Island growth	Ανάπτυξη σε νησίδα
Lateral shading	Γραμμική σκίαση
Seed	Πυρηνοποίηση
Adhesion	Πρόσφυση
Sputtering	Φυσική εναπόθεση
Compositional spread layer	Στρώμα μεταβαλλόμενης στοιχειομετρίας
Cost effective	Οικονομικά αποδοτικό
Net magnetization	Συνολική μαγνήτιση
Guns	Στόχος
Combinatorial sputtering	Συνεναπόθεση
Confocal	Συνεστιακή
X-ray diffraction	Περίθλαση ακτίνων X

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

fcc	Face central cubic
XRD	X-ray diffraction
AFM	Atomic Force Microscopy
SPM	Scanning Probe Microscopy
FWHM	Full width half maximum
RMS	Root mean square
DC	Direct current
AC	Alternating current
SNR	Signal to noise ratio
WSxM	Windows Scanning x Microscope
kOe	Kilo Oersted

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J.F. Albertsen, J.M. Knudsen and G.B. Jensen, Structure of taenite in two iron meteorites, *Nature* 273, June 1978, pp.453-454
- [2] L. Néel, J. Pauleve, R.Pauthenet, J.Laugier and D.Dautreppe, Magnetic Properties of an Iron-Nickel Single Crystal Ordered by Neutron Bombardment, *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 3, Mar. 1964, pp.873-876
- [3] M. Gong and S. Ren, Phase Transformation-Driven Surface Reconstruction of FeNi Nanostructures, *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 22, Novem. 2015, pp.7795-7800
- [4] T. Kojima, M. Ogiwara, M. Mizuguchi, M. Kotsugi, T. Koganezawa, T. Ohtsuki, T-Y. Tashiro and K. Takanashi, Fe-Ni composition dependence of magnetic anisotropy in artificially fabricated L1₀-ordered FeNi films, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 6, Jan. 2014, 064207 (10pp)
- [5] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, CAMBRIDGE, 2010, p.8
- [6] P. C. Braga and D. Ricci, *Atomic Force Microscopy, Biomedical Methods and Applications*, Humana Press Inc., 2004, p.25