



Instytut Fizyki PAN, Polskiej Akademii Nauk

ODDZIAŁ FIZYKI MAGNETYZMU - ON3

Zespół heterostruktur magnetycznych - ON3.4

Tytuł rozprawy doktorskiej:

„Modyfikowanie właściwości strukturalnych i magnetycznych ultracienkich warstw kobaltu poprzez naświetlanie wiązką jonów”

Autor: mgr inż. Marcin Jakubowski

Promotor: Prof. dr hab. Andrzej Wawro ([Instytut Fizyki PAN](#))

Promotor pomocniczy: dr Iosif Sveklo ([Wydział Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku](#))

Warszawa, '2020

Składam serdeczne podziękowania
Profesorowi Andrzejowi Wawro, mojemu promotorowi
Doktorowi Iosifowi Sveklo, mojemu promotorowi pomocniczemu
Profesorowi Andrzejowi Maziewskiemu
Profesorowi Lechowi Baczewskiemu
wielu kolegom oraz współautorom publikacji
za opiekę naukową, owocną współpracę, cierpliwość i wiele
innych niewypowiedzianych rzeczy.

Praca powstała na podstawie wyników z badań naukowych finansowanych ze środków Unii Europejskiej, współfinansowanych z wielu źródeł finansowania:

- FNP SYMPHONY (2012-2015) TEAM;
Statics and dynamics of magnonic and magnetophotonic crystals –(stypendysta)
- NCN OPUS 7 2014/13/B/ST5/01834;
Wpływ struktury i domieszkowania wielowarstwowych układów ferromagnetyk / wczesny metal przejściowy na ich właściwości magnetostatyczne i magnetotransportowe
- FNP Powroty 2017 FNP28;
Modyfikacje właściwości ultracienkich, wielowarstwowych struktur magnetycznych – działania w kierunku stworzenia kryształów magnonicznych
- NCN HARMONIA 3 2012/06/M/ST3/00475;
Modyfikacja magnetycznych właściwości ultracienkich struktur z wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie spektralnym



Fundusze Europejskie
Inteligentny Rozwój

Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



**Fundacja na rzecz
Nauki Polskiej**



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Streszczenie

W cyklu prac stanowiących rozprawę doktorską omówiono zmiany właściwości strukturalnych i magnetycznych cienkowarstwowych struktur metalicznych zachodzące pod wpływem naświetlania jonami. Tematyka rozprawy wpisuje się w szeroki nurt intensywnie obecnie prowadzonych badań magnetycznych nanostruktur pod kątem intencjonalnej modyfikacji ich struktury i wynikających właściwości fizycznych. Jedną z metod wprowadzania tych modyfikacji jest naświetlanie jonami. Zastosowanie zogniskowanej wiązki jonów umożliwia indukowanie zmian z rozdzielczością lateralną w skali nanometrowej. Są to rozmiary porównywalne z charakterystycznymi długościami obserwowanymi w ciele stałym jakimi są np.: droga swobodna elektronu przy rozpraszaniu sprężystym, zachowaniu spinu lub współczynnik tłumienia fal spinowych (magnonów). Struktury z okresowo modyfikowanymi właściwościami magnetycznymi są nowym rodzajem syntetycznych materiałów, charakteryzują się właściwościami niespotykanymi w materiałach objętościowych i są określane mianem metamateriałów

Zbadane zostały dwa heterostrukturalne układy zawierające warstwy kobaltowe. Pierwszy z nich to Pt/Co(d_{Co})/Pt charakteryzujący się bardzo silną prostopadłą anizotropią magnetyczną (PMA), zależną od grubości warstwy kobaltu, z prostopadłym kierunkiem namagnesowania dla grubości $d_{Co} < 2.1$ nm [D1]. Drugi układ Mo/Co/Mo(d_{Mo})/Co/Mo, zawierający dwie warstwy kobaltu, wykazuje antyferromagnetyczne sprzężenie, dla grubości $0.5 < d_{Mo} < 1.0$ nm [D2, D3]. Szczególną uwagę poświęcono określeniu korelacji pomiędzy modyfikacją struktury warstwowej, wywołanej naświetlaniem wiązką jonów oraz obserwacją zmian właściwości magnetycznych. Badania zmian strukturalnych prowadzone z wykorzystaniem licznych technik eksperymentalnych zostały wsparte symulacjami numerycznymi przeprowadzonymi za pomocą pakietu TRYDIN.

Warstwy Pt/Co(d_{Co})/Pt ($0 < d_{Co} < 5$ nm) zostały naświetlone wiązką jonów Ar^+ o różnych energiach (1.2, 5 oraz 30 keV) w zakresie fluencji F z przedziału $\sim 10^{13}$ - 10^{16} jonów/cm². W przeważającym zakresie d_{Co} z namagnesowaniem prostopadłym ($d_{Co} < d_{SRT} \sim 1.9$ nm) wzrost dozy jonów obniża PMA. Natomiast, dla większych d_{Co} , przy których namagnesowanie próbki referencyjnej (nienaświetlonej), dla których ułożone namagnesowania było w płaszczyźnie warstwy, ze wzrostem F obserwowano oscylacyjne zmiany wielkości PMA. Obszary wykazujące tendencję do namagnesowania prostopadłego utworzyły na dwuwymiarowym diagramie $H_{1eff}(d_{Co}, F)$ pola anizotropii H_{1eff} dwie gałęzie. Ich pozycje silnie zależały od energii jonów wiązki, wykazując tendencję do łączenia się dla niższych energii. Badania strukturalne, prowadzone komplementarnymi technikami takimi jak dyfrakcja röntgenowska (XRD), wsteczne rozpraszanie Rutherforda (RBS) i spektroskopia anihilacji pozytronów (PAS), zostały przeprowadzone na obszarach o podwyższonej po naświetleniu jonami wartości PMA. Zaproponowano opis struktury warstw zmodyfikowanej naświetlającą wiązką jonów oraz na tej podstawie wytłumaczono ewolucję zmian właściwości magnetycznych i magnetoptycznych. Omówiono również istotną rolę defektów strukturalnych powstałych pod wpływem naświetlania.

Struktury Mo/Co/Mo(d_{Mo})/Co/Mo ($0 < d_{Mo} < 3$ nm) badane były pod kątem wpływu naświetlania ich jonami na sprzężenia międzywarstwowe i stany magnetyczne. Energie zastosowanych jonów (35 keV Ga^+ , 30 keV Ar^+ , 17 keV Ne^+) były dobrane w taki sposób, by uzyskać maksymalne zmiany strukturalne w obszarze przekładki Mo wpływającej na wielkość i rodzaj sprzężenia. Wzrost dozy naświetlania F w zakresie d_{Mo} odpowiadającemu sprzężeniu antyferromagnetyzmu (AFM) w stanie referencyjnym (nienaświetlonym) prowadzi do obniżenia jego wartości, a następnie do zmiany znaku, tzn. do sprzężenia ferromagnetycznego (FM). Zmiana znaku sprzężenia następuje, gdy koncentracja atomowa Co w obszarze środka warstwy Mo osiąga 20%. W całym zakresie d_{Mo} wzrost F powoduje stopniowe osłabienie właściwości

ferromagnetycznych zakończone przejściem w stan paramagnetyczny. Utrata właściwości ferromagnetycznych następuje, gdy koncentracja Co w obszarze tej warstwy spada poniżej 80%. Pokazano, że jakościowe modyfikacje właściwości magnetycznych mają charakter uniwersalny, niezależny od rodzaju jonu. Opierając się na uzyskanych wynikach zaproponowano różne rodzaje periodycznych modyfikacji właściwości magnetycznych badanego układu, które mogą prowadzić do powstania nowej klasy metamateriałów - kryształów magnonicznych[4], w których fale spinowe mogą rozchodzić się w kontrolowany sposób.

Szerszy opis artykułów, zaprezentowanych w niniejszej rozprawie, poprzedzono krótkim wstępem opisującym najważniejsze aspekty badanych zjawisk fizycznych, preparatykę próbek, zastosowane liczne techniki eksperymentalne oraz podstawy oddziaływania jonów z naświetlaną materią.

Abstract

In the series of works constituting the PhD dissertation, changes in the structural and magnetic properties of thin-film metallic structures occurring under the influence of ion radiation have been discussed. The subject of the dissertation is a part of wide intensively conducted currently magnetic research of nanostructures in terms of intentional modification of their structure and resulting physical properties. Ion irradiation is a method of making these modifications is ion irradiation. The use of a focused ion beam (FIB) makes it possible to induce changes with nanometer lateral resolution. This scale is comparable with the characteristic lengths observed in the solids, such as the electron mean free paths for elastic or spin conservation scatterings, attenuation length of spin waves (magnons). Spatial structures with periodically modified magnetic properties are a new type of synthetic materials, they are characterized by properties not found in bulk materials and are referred as metamaterials

Two heterostructural systems containing cobalt layers were tested. The first one is Pt/Co(d_{Co})/Pt characterized by very strong perpendicular magnetic anisotropy (PMA), depending on the thickness of the cobalt layer, with the perpendicular magnetization direction for thickness $d_{Co} < 2.1$ nm [D1]. The second Mo/Co/Mo(d_{Mo})/Co/Mo system, containing two layers of cobalt, exhibits antiferromagnetic (AFM) coupling, for a thickness of $0.5 < d_{Mo} < 1.0$ nm [D2,D3]. Particular attention was paid to determine the correlation after ion irradiation between modified structural and magnetic properties. Structural change studies conducted using numerous experimental techniques were supported by numerical simulations carried out using the TRYDIN software.

The Pt/Co(d_{Co})/Pt ($0 < d_{Co} < 5$ nm) layers were irradiated with Ar⁺ ion beams of different energies (1.2, 5 and 30 keV) in the F fluence range $\sim 10^{13}$ - 10^{16} ions/cm². In the d_{Co} range with orthogonal magnetization ($d_{Co} < d_{SRT} \sim 1.9$ nm), an increase in ion dose decreases PMA. On the other hand, for thicker d_{Co} , at which the reference sample was magnetized ip-plane (unirradiated sample), with an increase in F the oscillatory changes magnetic anisotropy were observed. Areas showing a tendency to enhance the magnetization, formed two branches on the two-dimensional $H_{1eff}(d_{Co}, F)$ diagram of magnetic anisotropy field H_{1eff} . Their positions are strongly dependent on the energy of the beam ions and show a tendency to merge at lower energies. Structural studies conducted with complementary techniques such as x-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and positron annihilation spectroscopy (PAS) have been focused on irradiated areas with enhanced magnetic anisotropy. A description of the structural changes induced with an ion irradiation was given and the evolution of magnetic and magneto-optical properties was explained. The important role of the induced structural defects caused by irradiation was also discussed.

The cobalt bilayers Mo/Co/Mo(d_{Mo})/Co/Mo ($0 < d_{Mo} < 3$ nm) the ion irradiation modified the inter-layer couplings and their magnetic states. The energies of the ions used (35keV Ga⁺, 30keV Ar⁺, 17keV Ne⁺) were selected in such a way that the maximum structural changes were occurred at the depth of Mo spacer affecting the value and sign of interlayer coupling. An increase in the ion fluence F , when initially (before irradiation) the d_{Mo} corresponds to AFM coupling, leads to a decrease in value of coupling and then to change its sign, i.e. transition to ferromagnetic coupling (FM). The change in the coupling sign occurs when the Co atomic concentration in the Mo layer reaches 20%. Over the entire studied d_{Mo} range, the increase in F causes a gradual weakening of the ferromagnetic properties resulting in the transition to a paramagnetic state. The loss of ferromagnetic properties occurs when the Co concentration in Mo layer falls below 80%. It has been shown that qualitative modifications of magnetic properties are universal, being independent of the type of used ion. Based on the obtained results, various types magnetic multilayers with periodically modified magnetic properties by

ion irradiation have been proposed. They can be considered a new class of metamaterials – magnonic crystals, which structure predictable controls the magnonic waves propagation.

The broader description of the articles presented in this dissertation was preceded by a short introduction describing the most important aspects of the studied physical phenomena, sample preparation, numerous experimental techniques used, and the basis of ion-matter interaction during irradiation

Spis treści

STRESZCZENIE.....	5
ABSTRACT	7
SPIS TREŚCI.....	9
WYKAZ PUBLIKACJI	11
I. WSTĘP	13
Motywacja.....	13
Cel rozprawy doktorskiej.....	15
II. MAGNETYZM CIENKICH WARSTW	17
1. POJĘCIA PODSTAWOWE - UPORZĄDKOWANIE MAGNETYCZNE.....	17
2. ANIZOTROPIA ENERGII MAGNETYCZNEJ	19
<i>Anizotropia prostopadłego namagnesowania (PMA)</i>	20
Model PMA i przejście SRT	20
Analiza pętli histerezy M(H) – przejście SRT	23
3. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYWARSTWOWE	23
III. EPITAKSJA Z WIĄZKI MOLEKULARNEJ	25
Epitaksja	25
Modele wzrostu	25
Napężenia	26
IV. MODYFIKACJA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ JONAMI	27
<i>Oddziaływanie jonów z materią</i>	27
<i>Powstawanie defektów</i>	28
Mieszanie jonowe heterostruktur	29
Efekt kanałowania	29
V. TECHNIKI EKSPERYMENTALNE.....	31
1. WZROST HETEROSTRUKTUR METALICZNYCH - MBE.....	31
2. AKCELERATOR JONÓW – BOMBARDOWANIE JONAMI	33
3. WYBRANE TECHNIKI EKSPERYMENTALNE	33
<i>Dyfrakcja elektronowa</i>	33
LEED.....	33
RHEED.....	34
<i>Pomiary magnetoptyczne (MOKE)</i>	38
Magnetoptyczny efekt Kerra	38
Magnetometr MOKE	39
Obserwacja mikroskopowa na podstawie efektu Kerra.	40
<i>Spektrometria rozpraszania wstecznego jonów Rutherforda (RBS)</i>	41
Układ pomiarowy RBS	42
Widmo RBS.....	43
Przykładowy wynik analizy RBS próbki kontrolnej Pt/Co/Pt.....	44
<i>Spektroskopia anihilacji pozytonów (PAS)</i>	46
Układ pomiarowy PAS z generatorem pozytonów	46
Pojęcia podstawowe	47
Metody pomiarowe (PALS, DBS, CDBS)	49
<i>Inne techniki eksperymentalne</i>	51
4. SYMULACJE ODDZIAŁYWAŃ JONÓW Z MATERIAŁ - TRIDYN	51

VI.	STRESZCZENIE ZBIORU PRAC WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY	
	DOKTORSKIEJ.....	53
1.	J. PHYS. CONDENS. MATTER. 31 (2019) 185801	53
2.	APPL. PHYS. LETT. 110 (2017) 252405	55
3.	PHYS. REV. APPL. 9 (2018) 014029	57
VII.	BIBLIOGRAFIA.....	59
VIII.	ZAŁĄCZONE PUBLIKACJE	67
IX.	OŚWIADCZENIA	101

Wykaz publikacji

Prace opublikowane: (Czerwiec 2020)

Opisane w rozprawie doktorskiej

- M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, ***On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation***, *J. Phys. Condens. Matter.* 31 (2019) 185801.
doi:[10.1088/1361-648X/ab0351](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab0351). [D1]
- A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Petruczik, R. Böttger, A. Maziewski, ***Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga⁺ ion irradiation***, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 252405.
doi:[10.1063/1.4987142](https://doi.org/10.1063/1.4987142). [D2]
- A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, ***Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation***, *Phys. Rev. Appl.* 9 (2018) 14029.
doi:[10.1103/PhysRevApplied.9.014029](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.014029). [D3]

Pozostałe publikacje

- I. Jacyna, D. Klinger, J.B. Pełka, R. Minikayev, P. Dłużewski, E. Dynowska, M. Jakubowski, M.T. Klepka, D. Zymierska, A. Bartnik, Z. Kurant, A. Wolska, A. Wawro, I. Sveklo, J.R. Plaisier, D. Eichert, F. Brigidi, I. Makhotkin, A. Maziewski, R. Sobierajski, ***Study of ultrathin Pt/Co/Pt trilayers modified by nanosecond XUV pulses from laser-driven plasma source***, *J. Alloys Compd.* 763 (2018) 899–908.
doi:[10.1016/j.jallcom.2018.05.314](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.314). [W5]
- J. Kisielewski, Z. Kurant, I. Sveklo, M. Tekielak, E. Dynowska, M. Jakubowski, A. Wawro, A. Maziewski, ***Modification of magnetization orientation in Pt/Co/Pt ultrathin films by femtosecond laser pulses***, *J. Phys. Conf. Ser.* 903 (2017) 12020.
doi:[10.1088/1742-6596/903/1/012020](https://doi.org/10.1088/1742-6596/903/1/012020). [W6]
- J. Kisielewski, I. Sveklo, Z. Kurant, A. Bartnik, M. Jakubowski, E. Dynowska, D. Klinger, R. Sobierajski, A. Wawro, A. Maziewski, ***Near infrared and extreme ultraviolet light pulses induced modifications of ultrathin Co films***, *AIP Adv.* 7 (2017) 56313.
doi:[10.1063/1.4976217](https://doi.org/10.1063/1.4976217). [W7]
- A. Wolska, R. Sobierajski, D. Klinger, M.T. Klepka, I. Jacyna, A. Wawro, M. Jakubowski, J. Kisielewski, Z. Kurant, I. Sveklo, A. Bartnik, A. Maziewski, ***Polarized XAFS study on the ultrathin Pt/Co/Pt trilayers modified with short light pulses***, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* (2017).
doi:[10.1016/j.nimb.2017.02.028](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.028). [W8]
- W. Szuszkiewicz, F. Ott, J. Kisielewski, I. Sveklo, E. Dynowska, R. Minikayev, Z. Kurant, R. Kuna, M. Jakubowski, A. Wawro, R. Sobierajski, A. Maziewski, ***Polarized neutron reflectivity and X-ray scattering measurements as tools to study properties of Pt/Co/Pt ultrathin layers irradiated by femtosecond laser pulses***, *Phase Transitions.* 89 (2016) 328–340.
doi:[10.1080/01411594.2016.1156110](https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1156110). [W9]
- E. Dynowska, J.B. Pelka, D. Klinger, R. Minikayev, A. Bartnik, P. Dłużewski, M. Jakubowski, M. Klepka, A. Petruczik, O.H. Seeck, R. Sobierajski, I. Sveklo, A. Wawro, A. Maziewski, ***Structural investigation of ultrathin Pt/Co/Pt trilayer films under EUV irradiation***, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 364 (2015) 33–39.
doi:[10.1016/j.nimb.2015.07.116](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.116). [W10]

Pozostałe wystąpienia

W sumie 52 inne prezentacje konferencyjne, seminaria lub plakaty. Warte wyróżnienia wystąpienia konferencyjne:

- ***Ion-induced defects at the interfaces correlating with enhanced perpendicular magnetic anisotropy***
Marcin Jakubowski, Maciej Oskar Liedke, Maik Butterling, Ewelina Milińska, Roman Böttger, Andrzej Maziewski, Andreas Wagner, Andrzej Wawro
The Joint European Magnetic Symposia (JEMS) 2019, August 26-30 2019, Uppsala, Sweden
(oral presentation S6:5 070)
- **Ion Irradiation Driven Modifications of Magnetic Properties in Layered Systems Containing Ultrathin Cobalt Layers**
Marcin Jakubowski, Zbigniew Kurant, Maria Tekielak, Andrzej Maziewski, Jürgen Fassbender, Andrzej Wawro
BIT's 6th Annual World Congress of Nano Science & Technology – 2016
(oral presentation)
- **Ion beam induced modifications of Pt/Co/Pt magnetic films for control of perpendicular magnetic anisotropy**
M. Jakubowski, Z. Kurant, R. Boettger, J. von Borany, J. Fassbender, A. Wawro, A. Maziewski
22nd International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS); 12-17 July 2015; Krakow, Poland.
(oral presentation, Session "Thin Films")

Wskaźniki dorobku naukowego

Scopus

[56800187700](#)

ORCID

[0000-0002-7963-3454](#)



Publons

[N-4291-2019](#)



Mendeley:

<https://www.mendeley.com/profiles/marcin-m-jakubowski/>



ResearchGate

https://www.researchgate.net/profile/Marcin_Jakubowski

Google Scholar

<https://scholar.google.pl/citations?hl=pl&user=xNAgecgAAAAI>

I. Wstęp

Motywacja

Cienkowarstwowe struktury magnetyczne od kilku dekad są przedmiotem intensywnych badań. Ze względu na swoją geometrię charakteryzują się one silnie anizotropowymi właściwościami odmiennymi od tych, typowych dla magnetycznych materiałów objętościowych. Swoje specyficzne cechy zawdzięczają m.in. dużemu udziałowi atomów warstwy magnetycznej, stanowiących interfejs. Atomy te mają odmienne właściwości od budujących wewnątrz warstwy ze względu złamanie symetrii otoczenia czy oddziaływania (hybrydyzacja elektronowa) z innego rodzaju atomami znajdującymi się po drugiej stronie interfejsu. Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na ich właściwości mogą być niedopasowania strukturalne (symetria krystaliczna, parametr sieciowy), generujące naprężenia sieci krystalicznej. W tego typu strukturach wpływ efektów związanych z obecnością interfejsów staje się coraz silniejszy wraz ze zmniejszaniem się grubości warstwy magnetycznej. W układach zawierających warstwy Co oraz metal szlachetny lub przejściowy, obserwuje się często zmianę kierunku namagnesowania od ułożonego w płaszczyźnie do prostopadłego (ang. perpendicular magnetic anisotropy, PMA). Reorientacja spinowa (ang.: spin reorientation transition, SRT) zachodzi dla pewnej krytycznej grubości warstwy Co (d_{Co}) oznaczanej symbolem d_{SRT} [11–13]. Jej wartość zależy również od rodzaju okładek sąsiadujących z warstwą magnetyczną i tworzących interfejsy pomiędzy nimi. W ostatnich latach zauważono, że w niektórych typach struktur cienkowarstwowych pojawiają się jeszcze bardziej złożone konfiguracje namagnesowania (np. wirowe struktury określane mianem skyrmionów [14–17]), będące efektem oddziaływań Działoszyńskiego-Moriya (ang.: DMI) [18–21]. Właściwości struktur cienkowarstwowych można zatem projektować w szerokim zakresie przez odpowiedni dobór zarówno grubości składowej warstwy magnetycznej oraz rodzaju warstw z nią sąsiadujących i tworzących interfejsy. W układach zawierających więcej magnetycznych warstw składowych, oprócz zjawisk typowych dla pojedynczej warstwy, mogą pojawiać się dodatkowo oddziaływania międzywarstwowe [22–25]. W zależności od rodzaju i grubości niemagnetycznej przekładki wymuszają one równoległe – ferromagnetyczne (ang. ferromagnetic, FM) lub antyrównoległe – antyferromagnetyczne (ang. antiferromagnetic, AFM) ułożenie namagnesowania sąsiednich warstw. Za tego typu sprzężenia odpowiadają oddziaływania, w których pośredniczą elektrony wędrowne (mechanizm RKKY) lub oddziaływania dipolowe [26–32], często zdeterminowane strukturą interfejsu, co ma silny wpływ również na strukturę domenową. Właściwości magnetyczne wielowarstw mogą być, zatem modyfikowane w jeszcze szerszym zakresie. Należy nadmienić, że namagnesowanie silnie wpływa na właściwości transportowe (przepływ prądu elektrycznego). Dlatego też cienkowarstwowe układy magnetyczne stanowią podstawę gwałtownie rozwijającej się spintroniki [33–38] – gałęzi elektroniki wykorzystującej nie tylko ładunek elektronów, ale również ich spin.

Opisane powyżej struktury magnetyczne, w swojej płaszczyźnie, są na ogół jednorodne. Zastosowania praktyczne narzucają konieczność dalszego modyfikowania właściwości tych struktur, również w płaszczyźnie, w skali nanometrowej. Właściwości magnetyczne są zależne od grubości składowych heterostruktury (wielowarstwy). Jednakże, zastosowanie aplikacyjne takich układów może sprawiać wiele trudności. Zmiany stanów magnetycznych wymagają zmian grubości warstwy, co prowadzi do lateralnie zmiennych, jakościowych zmian stanu magnetycznego. Można to zrealizować przy użyciu technik litograficznych [26,39], nanosząc warstwy kobaltu lub molibdenu, o różnej grubości (d_{Co} , d_{Mo}). Jednak są to procesy długotrwałe i problematyczne ze względu na wieloetapowość, lateralna rozdzielczość jest ograniczona stosowanymi metodami strukturyzacji. Innym rozwiązaniem jest lokalna modyfikacja lateralnie jednorodnych struktur o jednakowych grubościach. Można to zrealizować np. wykorzystując

wiązkę jonową [40]. Ze względu na możliwy lokalny charakter takiej modyfikacji [41–46], można wytworzyć magnetyczne struktury bez znaczących zmian dla powierzchni. Pojedyncze obszary modyfikacji o odmiennych właściwościach magnetycznych niż otoczenie mogą osiągać rozmiary nawet poniżej 50 nm (wykorzystując skupioną wiązkę jonów FIB [42]). Modyfikacja jonowa wydaje się być bardzo obiecująca i wychodzi naprzeciw pewnym potrzebom aplikacyjnym. Może umożliwić wytwarzanie nisko-rozmiarowych struktur, o zmiennej, magnetycznej strukturyzacji [44] lub nawet trójwymiarowych litograficznie prototypowanych (ang. 3D lithography) elementów, większych układów magnetycznych [46]. Periodycznie modyfikowane materiały tworzą nową grupę materiałów o unikalnych właściwościach, określanych mianem metamateriałów. W dziedzinie magnetyzmu takimi metamateriałami są kryształy magnoniczne [4], struktura których kontroluje propagację fal spinowych (magnonów). Dlatego też kluczową umiejętnością, która była przedmiotem eksperymentu opisanego w niniejszej rozprawie, staje zaprojektowanie odpowiednich struktur warstwowych, wyznaczenie parametrów wiązki modyfikującej materiał w oczekiwany sposób, zbadanie wprowadzonych zmian strukturalnych, które w konsekwencji determinują właściwości magnetyczne oraz określenie korelacji pomiędzy zmodyfikowaną strukturą i uzyskanymi właściwościami magnetycznymi. Biorąc pod uwagę szerokie wykorzystywanie techniki FIB, dla szybkiego przygotowania prototypów różnego typu elementów elektronicznych, taka lokalna inżynieria preferowanych właściwości magnetycznych może znaleźć zastosowanie w układach pamięci o dużej gęstości zapisu [26,40,47–52], o silniejszej relacji sygnału do szumu. Proces reorientacji kierunku namagnesowania w strukturach o początkowej grubości warstwy magnetycznej powyżej, SRT jest szczególnie interesujący przede wszystkim w badaniach i aplikacjach prostopadłego zapisu magnetycznego, który może zasadniczo zapewnić znaczny wzrost gęstości powierzchniowej w porównaniu do zapisu w płaszczyźnie. Kolejne obszary zastosowań to również układy spintroniczne [33–38], wykorzystujące efekt magnetorezystancji [33]. Inną możliwą aplikacją mogą być elementy w urządzeniach logiki nanomagnetycznej (NML) [53–56] lub rejestrach przesuwnych [57,58].

W początkowych pracach dotyczących modyfikacji warstw z PMA, wiązką jonów przedstawiono możliwość przełączenia namagnesowania z kierunku prostopadłego do płaszczyzny i dalszego (maksymalny zakres fluencji $F \gg \sim 2 \cdot 5 \cdot 10^{16}$ jonów/cm²) przejścia do stanu paramagnetycznego [40,59–61]. Prowadzono badania nad lateralnie jednorodną modyfikacją układów trójwarstwowych Pt/Co/Pt oraz wielowarstwowych [Pt/Co]_N, wykorzystując niskie (10–30 keV) oraz wysokie (0.15–2 MeV) energie jonów. Typy jonów, jakie wykorzystywano do takich modyfikacji charakteryzowały się w szerokim spektrum mas: He⁺ [59–63], Ar⁺ [62,64,65], Ga⁺ [62,66–68], N⁺ [69], Xe⁺ [70], Kr⁺ [71], O⁺ i Ag⁺ [72] oraz Cr⁺ [71]. Dalsze badania [68,73] pokazały, że naświetlanie jonami Ga⁺ 30 keV prowadzi do cyklicznych oscylacji kierunku namagnesowania pomiędzy leżącym w płaszczyźnie warstwy i prostopadłym do niej. Dla większych d_{Co} , przy których namagnesowanie próbki referencyjnej (nienaświetlonej) samoistnie układa się w płaszczyźnie warstwy, ze wzrostem F obserwowano oscylacyjne zmiany wielkości PMA. Obszary wykazujące tendencję do namagnesowania prostopadłego utworzyły na dwuwymiarowym diagramie $H_{\text{leff}}(d_{Co}, F)$ pola anizotropii H_{leff} dwie gałęzie. Obserwowane zmiany magnetyczne przypisano dwóm zachodzącym procesom: powstawaniu rozciągających naprężeń i tworzeniu się struktur i związków metalicznych o silnej anizotropii [74–77]. Pokazano również, że występowanie takich modyfikacji jest ściśle związane z rodzajem okładki niemagnetycznej [78] – sąsiedztwo Pt wprowadza silne zmiany magnetyczne pod wpływem naświetlania jonami, w porównaniu do Au.

Międzywarstwowe sprzężenie namagnesowania zorientowanego w płaszczyźnie wielowarstwy [22,23] lub w kierunku do niej prostopadłym [24] jest efektem oddziaływania RKKY, wykorzystującego pośrednictwo elektronów wędrownych, lub dipolowego. Przeprowadzone zostały liczne badania modyfikacji obserwowanych sprzężeń w celu

zwiększenia funkcjonalności tych układów. Objęły one struktury z kontrolowaną PMA [79] i z nowymi uporządkowaniami magnetycznymi [80]. Właściwości sprzężonych struktur zostały wzbogacone przez połączenie komponentów wykazujących namagnesowanie w płaszczyźnie i prostopadłe [81,82]. Modyfikacja konfiguracji namagnesowania w formie sprężyny spinowej była uzyskana przez dobór odpowiednich przekładek [83]. Domieszkowanie interfejsów atomami paramagnetycznymi („luźne spiny”) było kolejnym sposobem modyfikacji [84–87]. Obserwowane ortogonalne ułożenie namagnesowania zostało wyjaśnione teoretycznie poprzez wprowadzenie bikwadratowego czynnika opisującego sprzężenie [88]. Zaproponowano również, że magnetyczne właściwości poszczególnych warstw składowych w złożonych systemach można niezależnie kontrolować poprzez skośne osadzanie materiału [89]. Stosunkowo niewiele prac poświęcono systemowi Co-Mo, choć potencjalnie wydaje się być atrakcyjny dla różnych zastosowań. Niedopasowanie strukturalne i parametru sieci na interfejsie prowadzi do pojawienia się dodatkowej anizotropii wymuszającej kierunek namagnesowania w płaszczyźnie. Oczekuje się również, że system ten znajdzie zastosowanie jako materiał do magnetycznego zapisu lub do konstrukcji czujników ze względu na wysoką wartość energii anizotropii magnetycznej i namagnesowania nasycenia oraz niskiej koercji [90]. Zmienne sprzężenie międzywarstwowe zostało wydedukowane na podstawie oscylacyjnego charakteru pola nasycenia namagnesowania [32]. Sprzężenie jest cechą wspólną dla wszystkich przekładek niemagnetycznych z grupy metali przejściowych [91,92].

Cel rozprawy doktorskiej

Dotychczas prowadzone badania prowadzone we współpracy dwóch zespołów z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie i Wydziału Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku pokazały, że naświetlania struktur cienkowarstwowych Me/Co/Me (Me: Pt, Au) przy pomocy wiązki jonów Ga⁺ 30 keV wprowadzają istotne modyfikacje ich właściwości magnetycznych zależne od dozy jonów i rodzaju okładek [68,93]. Częściowa analiza zmiany struktury została przeprowadzona przy pomocy technik synchrotronowych dających uśrednione wyniki po objętości próbki [75–78]. Innymi parametrami wiązki jonowej, wywołującej wspomniane modyfikacje właściwości magnetycznych, jest rodzaj zastosowanych jonów oraz ich energia. Efektywność wprowadzanych zmian istotnie zależy od masy jonów. Z kolei napięcie przyspieszające wiązkę determinuje głębokość, na której następuje maksimum transferu energii wiązki do próbki. Dobór tych parametrów pozwala na intencjonalne modyfikowanie określonych obszarów struktury warstwowej, a w konsekwencji szeroki zakres wprowadzanych zmian właściwości magnetycznych. Te czynniki nie zostały uwzględnione w dotychczasowych badaniach.

Celem podjętych badań, opisanych w niniejszej rozprawie, było określenie modyfikacji magnetycznych układów cienkowarstwowych w zależności od rodzaju, energii i fluencji użytych jonów i ich skorelowanie z wywołanymi zmianami strukturalnymi. Podejście takie pozwala na wniesienie istotnego nowego wkładu do wiedzy dotyczącej sposobu wytwarzania nanostruktur, o z góry określonych właściwościach magnetycznych. Proces realizacji celu podzielony został na następujące etapy:

- I. Wytworzenie epitaksjalnych struktur magnetycznych o dobrze zdefiniowanej strukturze warstwowej. Do analizy wybrano dwa rodzaje układów: Pt/Co(d_{Co})/Pt wykazujący silną PMA oraz bardziej złożony Mo/Co/Mo(d_{Mo})/Co/Mo charakteryzujący się sprzężeniem międzywarstwowym oraz anizotropią w płaszczyźnie.
- II. Określenie ich właściwości w stanie nienaświetlonym, zależnych od konfiguracji struktury (odpowiednio: grubości warstwy Co i grubości przekładki Mo).

- III. W oparciu o symulacje numeryczne (z wykorzystaniem oprogramowania TRIDYN) zaprojektowanie procesu naświetlania jonami Ga^+ [D2,D3] Ne^+ [D3], Ar^+ [D1,D3], pod kątem uzyskania optymalnej modyfikacji, w tym głębokości modyfikacji, która silnie zależy od energii jonu (35keV Ga^+ [D2,D3], 17keV Ne^+ [D3], 30keV Ar^+ [D1,D3]). Zbadano również wpływ zmian energii jonów na skalę modyfikacji PMA (1.2-30 keV Ar^+) [D1].
- IV. Przeprowadzenie zaprojektowanych naświetlań – uzyskanie próbek zarówno matrycowych - podwójny klin grubość/fluencja (d_{Co} , F) o przestrzennie zmiennych właściwościach jak i jednorodnych w płaszczyźnie.
- V. Zbadanie zmodyfikowanych właściwości strukturalnych, magnetycznych i magnetoptycznych analizowanych struktur w zależności od wyjściowej konfiguracji próbki i parametrów wiązki jonów. Do analizy strukturalnej w celu uzyskania pełnych informacji zastosowano techniki RBS i PAS. Ostatnia z nich pozwala na określenie rodzaju i rozkładu defektów w objętości próbki. Aspekt ten jest rzadko rozważany w dostępnej literaturze.
- VI. Określenie korelacji pomiędzy wprowadzonymi zmianami strukturalnymi i magnetycznymi przy silnym wsparciu wyników uzyskanych z symulacji numerycznych z wykorzystaniem pakietu TRIDYN. W przeprowadzonej analizie głównym celem było określenie wpływu rodzaju jonów (Ga^+ , Ar^+ , Ne^+), ich energii (1-30 keV) oraz fluencji (10^{13} - 10^{16} jonów/cm²) na modyfikacje kierunku namagnesowania, parametrów magnetoptycznych oraz skorelowanie tych zmian ze wspomnianymi wyżej zmianami strukturalnymi.

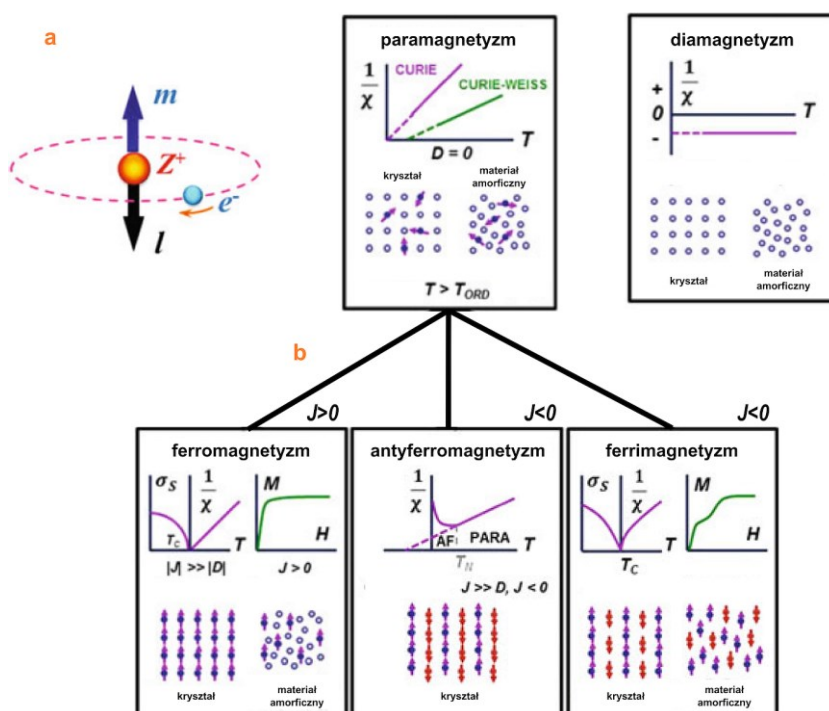
Uzyskane wyniki w ramach realizacji podjętych badań zostały opisane w trzech publikacjach: J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801 [D1], Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029 [D3] oraz Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405 [D2] wchodzących w skład niniejszej rozprawy. Struktury Pt/Co/Pt naświetlane były również promieniowaniem laserowym [W5–W10,94,95]. Pomimo diametralnie odmiennego sposobu dostarczania energii, zmiany właściwości magnetycznych miały zbliżony charakter do przypadku naświetlania jonami. Część wyników opisujących tego typu modyfikacje zostały opisane w publikacjach mojego współautorstwa [W5–W10].

II. Magnetyzm cienkich warstw

1. Pojęcia podstawowe - Uporządkowanie magnetyczne

Właściwości magnetyczne materii są konsekwencją spinu elektronów i ich ruch orbitalnego (Rysunek 1a). Wynikają one ze stanów kwantowych elektronów w atomach i ich oddziaływania w strukturze krystalicznej materiału [26–29,96].

Pod względem uporządkowania magnetycznego, materiały można w pewnym uproszczeniu podzielić na paramagnetyki, diamagnetyki, ferromagnetyki, ferrimagnetyki, antyferromagnetyki (Rysunek 1b). Niniejsza rozprawa poświęcona jest badaniu właściwości ferromagnetyków, które ze względu na uporządkowanie międzywarstwowe określa się często mianem syntetycznych antyferromagnetyków (prace [D2,D3]).



Rysunek 1 Zilustrowanie źródła momentu magnetycznego (u góry, po lewej) oraz podstawowy podział materiałów magnetycznych ze względu na uporządkowanie. Na wykresach pokazano charakterystyczne właściwości materiałów: namagnesowanie $M(H)$, podatność magnetyczną χ i magnetyzację $\sigma_s(T)$, temperaturę T (Currie T_c , Néel T_N). D oznacza energię pola krystalicznego, a J całkę wymiany. Ilustracja na podstawie rysunku z [26,97]

Wspomniane uporządkowania są efektem bezpośrednich, kwantowych oddziaływań wymiennych natury elektrostatycznej spełniających również zasadę zakazu Pauliego. Energia oddziaływań pomiędzy elektronami opisana jest równaniem: $E = -\sum_{i,j} J \langle \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \rangle$, gdzie J nazywamy całką wymiany, a $\vec{s}_i$ oraz $\vec{s}_j$ wektorem spinu elektronu, a suma jest liczona po najbliższym otoczeniu. Ferromagnetyk ($J > 0$) jest materiałem, w których występuje spontaniczne namagnesowanie, bez zewnętrznego pola magnetycznego - momenty magnetyczne ustawiają się w tym samym kierunku. W przestrzennie ograniczonych próbkach materiału ferromagnetycznego jego obszar składa się z domen magnetycznych o jednorodnym namagnesowaniu. Materiał taki może mieć wypadkowy moment magnetyczny równy zero wynikający kompensacji poszczególnych domen (stan rozmagnesowania). Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, namagnesowanie każdej domeny magnetycznej ma tendencję do ustawiania się w kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, powodując

wypadkowe namagnesowanie materiału. Po usunięciu pola magnetycznego, stan magnetyczny i orientacja domen magnetycznych mogą zostać nadal zachowane.

W antyferromagnetykach ($J < 0$) momenty magnetyczne sąsiednich atomów ustawione są w przeciwnych kierunkach. W rezultacie materiały antyferromagnetyczne nie wykazują makroskopowego namagnesowania z powodu wzajemnego znoszenia się wzajemnych momentów magnetycznych. Zewnętrzne pole magnetyczne znacznie słabiej wpływa na zmianę konfiguracji namagnesowania antyferromagnetyków. W przypadku, gdy materiał wykazujący taką konfigurację składa się z dwóch podsieci z różnymi momentami magnetycznymi, pojawia się namagnesowanie wypadkowe, a materiał określany jest jako ferrimagnetyk. Wymienione materiały charakteryzują się długozasięgowym uporządkowaniem magnetycznym, wynikającym ze wspomnianych oddziaływań wymiennych. Powyżej pewnej krytycznej temperatury (temperatury Curie w przypadku ferromagnetyków i temperatury Néela w antyferromagnetykach) uporządkowanie to zostaje zniszczone przez fluktuacje termiczne. Momenty magnetyczne zaczynają orientować się przypadkowo i materiał taki przyjmuje właściwości paramagnetyczne.

W przypadku kiedy materiał składa się z niedużych jednodomenowych słabo oddziaływujących cząstek ferromagnetycznych, określa się go mianem superparamagnetyka. Zachowanie takich cząstek w polu magnetycznym jest podobne do zachowania się cząstek paramagnetycznych, z tym że wypadkowy moment magnetyczny takiej cząstki jest duży, bo składają się na niego wszystkie momenty magnetyczne atomów tej cząstki. Stan superparamagnetyczny jest osiągany, gdy zmieszany materiał ferromagnetyczny i niemagnetyczny zbudowany jest z małych cząstek ferromagnetycznych w niemagnetycznej osnowie.

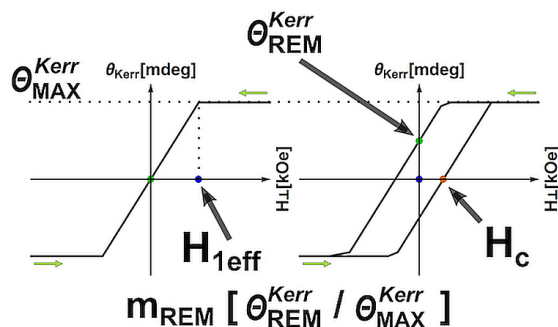
Oddziaływania w magnetykach

Oprócz wspomnianych wymiennych oddziaływań bezpośrednich mogą występować też inne wpływając na orientację momentów magnetycznych, które nie będą przedmiotem badań opisanych w niniejszej rozprawie. Zaliczają się do nich oddziaływania pośrednie (np. Działoszyńskiego-Moriya [18–21]), nadwymiany, dipolowe. Właściwości układów składających się np. z większej ilości metalicznych warstw magnetycznych można rozpatrywać w kategoriach pośrednich oddziaływań wymiennych typu RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yosida) [26–29], które są oddziaływaniem dalekiego zasięgu, zmiennym oscylacyjnie wraz z odległością, powodując ferro lub antyferromagnetyczne uporządkowanie momentów magnetycznych w warstwach. Odpowiedzialne za nie są elektrony przewodnictwa przepływające przez niemagnetyczną przekładkę, które sprzęgają namagnesowanie sąsiednich warstw magnetycznych. Tego typu sprzężenia obserwowane były w pracach załączonych do rozprawy [D2,D3].

Pętla histerezy $M(H)$

Proces przemagnesowania ferromagnetyka zazwyczaj opisany jest zależnością $M(H)$, przyjmującą na wykresie postać pętli histerezy. Wynika ona z nieodwracalnego charakteru procesu przemagnesowania. Można wyróżnić kilka charakterystycznych parametrów wyznaczanych z pętli histerezy (**Rysunek 2**). W pomiarach wykorzystujących magnetooptyczny efekt Kerra (MOKE), stosowanych w badaniach opisanych w niniejszej rozprawie, pierwszym z nich jest θ_{max}^{Kerr} [mdeg lub a. u.] - maksymalne skrócenie płaszczyzny polaryzacji odbitego od powierzchni próbki światła, które jest proporcjonalne do namagnesowania w nasyceniu, M_s . Symbolem θ_{rem}^{Kerr} [mdeg lub a. u.] określa się skrócenie, które jest proporcjonalne do magnetyzacji po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetycznego ($H=0$), tj. w stanie remanencji. H_c , jest polem koercji, w którym następuje zmiana kierunku namagnesowania pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Pole anizotropii efektywnej H_{eff} , jest polem, w którym próbka początkowo namagnesowana w płaszczyźnie nasyci się magnetycznie w polu przyłożonym w kierunku prostopadłym. Wartość

tę stosuje się zazwyczaj do wyznaczenia współczynnika efektywnej anizotropii energii magnetycznej, opisaney w dalszej części rozprawy.



Rysunek 2 Definicje parametrów na schematycznej reprezentacji pętli histerezy. Pomiar MOKE, z prostopadłym zewnętrznym polem magnetycznym względem próbki.

2. Anizotropia energii magnetycznej

Anizotropia magnetyczna jest zależnością energii magnetycznej układu od kierunku magnetyzacji w próbce. Magnetyczne, cienkie warstwy wykazują bardzo duży stopień anizotropii. Głównym tego powodem jest fakt, że ich kształt (cienka warstwa) sprzyja orientacji magnetyzacji w płaszczyźnie by zminimalizować energię magnetostatyczną. Dodatkowymi wkładami do anizotropii całkowitej układu są anizotropie: magnetokrystaliczna, magnetoelastyczna i powierzchniowa.

Anizotropia kształtu

Anizotropia kształtu jest wynikiem energii oddziaływania tu wyindukowanego pola od magnesowania z namagnesowaniem próbki. W modelu nieskończonej cienkiej warstwy rozciągającej się w płaszczyźnie x-y, jakim posługujemy się w niniejszej rozprawie, współczynniki od magnesowania opisujące to pole zależą od kierunków i wynoszą: $N_z = 1$, N_x , $N_y = 0$. Cienkowarstwowy kształt badanych próbek powoduje, że ten wkład do anizotropii energii magnetycznej zawsze będzie powodował ułożenie namagnesowania w płaszczyźnie próbki [26–29,98–100].

Anizotropia magnetokrystaliczna

Podobnie jak w przypadku kryształów objętościowych, symetria krystaliczna cienkich warstw wpływa na objętościową anizotropię magnetokrystaliczną. Symetria kryształu definiuje kształt orbitali elektronowych, a te (za pośrednictwem oddziaływania spinowo-orbitalnego) orientację spinów elektronów. Kobalt, z którego wytworzone są warstwy magnetyczne, opisywane w niniejszej rozprawie, ma strukturę heksagonalną. Anizotropia magnetokrystaliczna powoduje orientację namagnesowania wzdłuż osi c komórki elementarnej. Jednak, złamanie symetrii na powierzchni/interfejsach powoduje powstanie dodatkowego wkładu do powierzchniowej anizotropii. W przypadku warstw na bazie metali ziem rzadkich anizotropia jest zwykle bardzo znacząca, ze względu na znaczenie sprzężenia spin-orbita. Warstwy z metali przejściowych posiadają znacznie słabsze sprzężenie spin-orbita [29,101], niż w przypadku metali ziem rzadkich.

Anizotropia magnetoelastyczna

Szczególnie w epitaksjalnych strukturach warstwowych wskutek niedopasowania symetrii struktury lub parametru sieciowego na interfejsie mogą pojawiać się naprężenia deformujące sieć krystaliczną warstwy magnetycznej. Zmiana geometrii sieci powoduje zmianę kształtu orbitali elektronowych oraz (za pośrednictwem oddziaływania spinowo-orbitalnego) również kierunku ułożenia spinu. Opisywane modyfikacje dają dodatkowy wkład do całkowitej anizotropii układu [29,100,102,103].

Anizotropia powierzchniowa

Na powierzchni warstwy lub interfejsie występuje złamanie symetrii otoczenia atomów. Nienasycone wiązania atomów powierzchniowych lub oddziaływania z odmiennymi atomami sąsiedniej warstwy powodują zmianę geometrii orbitali elektronowych (mogących prowadzić do rekonstrukcji powierzchni) lub zmianę rozkładu gęstości elektronów (hybrydyzacja elektronowa). Efekty te powodują odmienne zachowanie magnetyczne atomów oraz dodatkowy wkład anizotropowy energii magnetycznej [29,102,103]. W strukturach cienkowarstwowych udział atomów stanowiących powierzchnię lub interfejs jest znaczny, dlatego też anizotropia powierzchniowej często wnosi istotny wkład do anizotropii całkowitej.

Cienkie warstwy metaliczne nigdy nie posiadają idealnie gładkiej atomowo powierzchni. Interfejsy mają zawsze pewną szorstkość, charakteryzującą się wysokością i szerokością tarasów lub wysp. Taka geometria jest przyczyną występowania lokalnego pola rozmagnesowania, które wpływa na anizotropię w porównaniu z powierzchnią idealną. W tym sensie chropowatość sprzyja anizotropii prostopadłej do płaszczyzny warstwy, a zatem stanowi wkład powierzchniowy do anizotropii [29,103,104].

Efektywna anizotropia układu jest wynikiem balansu wszystkich jej składowych. Anizotropia kształtu zawsze wymusza namagnesowanie w płaszczyźnie próbki. Pozostałe trzy czynniki mogą prowadzić do namagnesowania zarówno w płaszczyźnie warstwy, jak i w kierunku do niej prostopadłym. Bardzo często anizotropia układów cienkowarstwowych analizowana jest w przybliżeniu fenomenologicznym w rozbiciu na składową powierzchniową i objętościową. Szczegółowe omówienie parametrów opisujących anizotropię magnetyczną zawarte jest w następnym rozdziale.

Anizotropia prostopadłego namagnesowania (PMA)

Układy warstwowe, w których wkłady anizotropii kształtu rywalizują z innymi silniejszymi wkładami np. anizotropii powierzchniowej, wykazują często anizotropię prostopadłego namagnesowania, tj. oś łatwa namagnesowania jest prostopadłą do płaszczyzny próbki (ang. perpendicular magnetization anisotropy, PMA). W takich materiałach może występować zmiana kierunku namagnesowania dla różnych parametrów, takich jak np. grubość warstwy magnetycznej, rodzaj lub jakość interfejsów międzywarstwowych [98], temperatura [105], naprężenia warstwy [106]. Taka zmiana orientacji namagnesowania określana jest mianem reorientacji spinowej (ang. spin reorientation transition - SRT). W cienkich warstwach kobaltowych, w których obserwujemy eksperymentalnie SRT, ze zmniejszaniem się jej grubości poniżej krytycznej wartości d_{SRT} namagnesowanie obraca się od orientacji w płaszczyźnie (dominacja energii odnamagnesowania) do kierunku prostopadłego.

Model PMA i przejście SRT

Do opisu anizotropii magnetycznej cienkich warstw stosuje się monodomenowy model jednoosiowej anizotropii [12,98,100,107] magnetycznej Stoner–Wohlfartha wraz z wieloma rozszerzeniami (współlistnienie anizotropii jednoosiowej i kubicznej, niejednorodności magnetyzacji (mikromagnetyzm), wpływ oddziaływań wymiennych). Układ z jedną osią łatwej magnetyzacji (w przypadku warstw opisywanych w niniejszej rozprawie będzie to kierunek prostopadły do powierzchni warstwy), w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, można opisać wyrażeniem na objętościową gęstość energii E . Gdy zaniedbamy azymutalną anizotropię magnetyczną w płaszczyźnie, kątowa zależność gęstości energii dla cienkiej warstwy magnetycznej, jest dana wyrażeniem:

$$E = K_0 + \tilde{K}_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mu_0 H M \cos(\theta - \varphi)$$

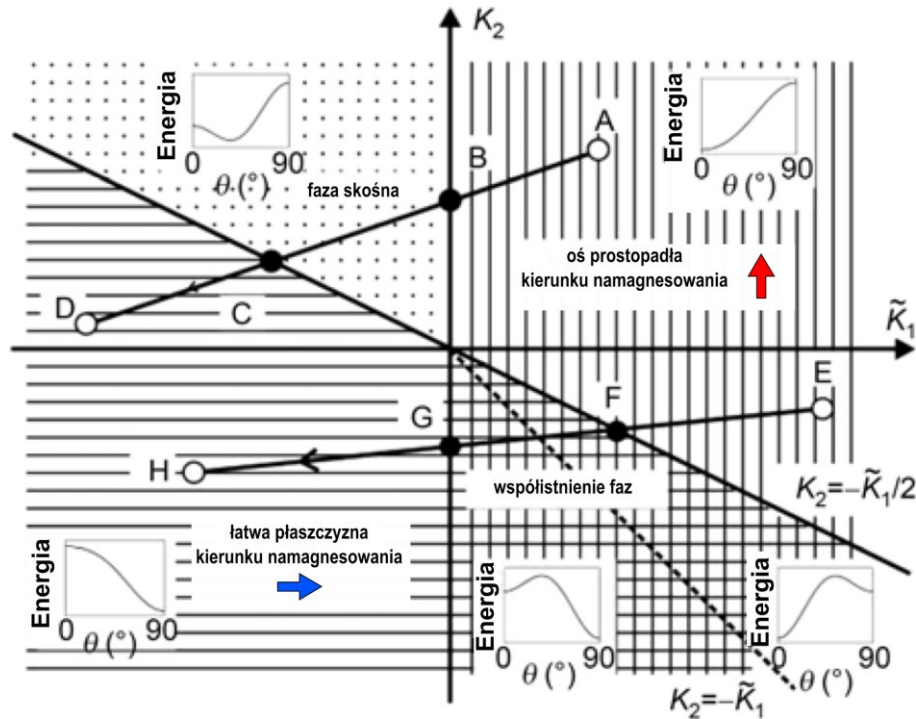
, gdzie $\tilde{K}_1$ oraz K_2 są współczynnikami anizotropii pierwszego i drugiego rzędu, zależne od grubości warstwy i temperatury. Natomiast K_0 uwzględnia stałe anizotropii wyższych rzędów, czy oddziaływania innego rodzaju, np. Dzyaloshinskii–Moriya [108,109]. Kąt θ

zawarty jest pomiędzy osią prostopadłą, a kierunkiem namagnesowania $\mathbf{M}$. Kąt φ zawarty jest pomiędzy kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu $\mathbf{H}$, a kierunkiem prostopadłym do powierzchni warstwy magnetycznej. Możliwe są wtedy trzy rozwiązania: kierunek namagnesowania ustawia się zgodnie z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{H}$, namagnesowanie zorientowane jest pod pewnym kątem efektywnym względem zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{H}$ lub dwie pierwsze fazy współlistnieją ze sobą. W wielu przypadkach wkład pochodzący od anizotropii drugiego rzędu jest minimalny i ostatni człon w powyższym równaniu jest pomijany.

Wpływ anizotropii kształtu zawarty jest w stałej $\tilde{K}_1$:

$$\tilde{K}_1 = K_1 - \frac{1}{2}\mu_0 M^2$$

Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{H}=\mathbf{0}$, minimalizacja energii w funkcji kąta θ daje jedynie trzy możliwe rozwiązania równowagowe: $\sin^2\theta_{eq} = 0, 1, -\tilde{K}_1/K_2$, odpowiadające kolejno fazom kierunku magnetyzacji: prostopadłej, w płaszczyźnie oraz skośnej(stożkowej). Na diagramie fazowym (Rysunek 3) przedstawiono przestrzeń anizotropii, dla wartości zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{H}=\mathbf{0}$, pokazując zależności E dla poszczególnych faz, w funkcji kąta θ (małe wykresy). Namagnesowanie prostopadłe jest stabilne dla stałej $\tilde{K}_1 > 0$, a faza w płaszczyźnie próbki występuje, gdy $K_2 < -\tilde{K}_1/2$. Faza skośna jest stabilna dla $\tilde{K}_1 < 0$ oraz $K_2 > -\tilde{K}_1/2$. Diagram fazowy wskazuje na współlistnienie faz prostopadłej i w płaszczyźnie (czwarta ćwiartka na diagramie pomiędzy $\tilde{K}_1 = 0$ oraz $K_2 = -\tilde{K}_1/2$).



Rysunek 3 Diagram fazowy anizotropii magnetycznej w przestrzeni $\tilde{K}_1(K_2)$. Możliwe trajektorie przejścia SRT pod wpływem zmian grubości warstwy magnetycznej zaznaczono jako linie A-D oraz E-H. Ilustracja na podstawie rysunku z publikacji [98]

Przejście SRT, przy zmieniającej się grubości, można przedstawić jako liniową trajektorię $\{\tilde{K}_1(d), K_2(d)\}$, na wykresie fazowym $\tilde{K}_1(K_2)$. Przejście SRT następujące poprzez ciągły obrót spinów, czyli poprzez fazę skośną (stożkową), gdy $K_2 > 0$ ilustruje trajektoria A-D. Drugi typ przejścia z nagłą zmianą kierunku namagnesowania (trajektoria nie pokazana na rysunku, przechodząca przez początek układu współrzędnych i łącząca obszary pierwszej i

trzeciej ćwiartki wykresu), obserwowana niezwykle rzadko. Trzecia sytuacja to przejście poprzez współlistnienie obu faz $K_2 < 0$ - trajektoria E-H.

Podejście fenomenologiczne Néela [110] (opisywane również jako Gradmanna [111]) sprowadza anizotropię magnetyczną, jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, do sumy dwóch czynników: objętościowego i powierzchniowego. Mikroskopowe składowe magnetokrystaliczne i powierzchniowe dają jasno zdefiniowane wkłady do składników fenomenologicznych. Natomiast składowa magnetosprężysta, zależnie od stopnia zdefektowania struktury krystalicznej warstwy magnetycznej w okolicach interfejsu i jej grubości może mieć naturę powierzchniową (występowanie sieci dyslokacji relaksujących naprężenia wygenerowane na interfejsie) lub objętościową (przy braku sieci dyslokacji naprężenia mogą rozchodzić się w głąb warstwy magnetycznej). W podejściu fenomenologicznym wzór opisujący anizotropię przyjmuje postać:

$$K_i(d, T) = K_{iv}(T) + \frac{2K_{is}(T)}{d}; \quad i = 1, 2$$

gdzie K_{iv} jest wkładem objętościowym, a K_{is} – powierzchniowym. Każda ze stałych K_1 i K_2 , zawiera wkład od objętości warstwy (K_{iv}) oraz interfejsu górnego i dolnego wyrażony sumarycznie jako $2K_{is}$ (dość często opisywany również jako suma dwóch interfejsów K_{is} [12]). K_{is} stanowi różnicę między anizotropiami warstw na powierzchni lub interfejsie, a atomami leżącymi głębiej [100]. Uwzględnia ona wiele przyczyn jak np. szorstkość interfejsu pomiędzy warstwami (powierzchni), skład chemiczny (stopy międzymetaliczne), błędy ułożenia sieci krystalicznej. Biorąc pod uwagę zależność stałych od grubości $1/d$ oraz założenie, że wkład grubości warstwy jest jednakowy dla K_1 i K_2 , zaznaczone trajektorie (Rysunek 3) można opisać równaniem:

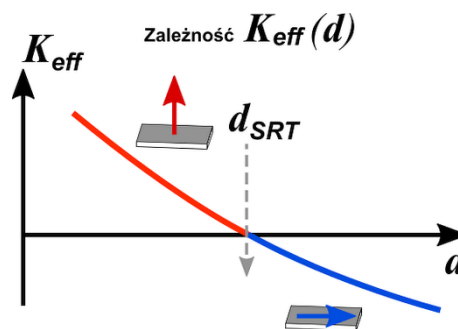
$$K_2 = a\tilde{K}_1 + b$$

, gdzie a to nachylenie trajektorii przejścia SRT, a b to punkt przecięcia z osią K_2 . Poprzez taką eliminację grubości d , współczynnik $a = K_{2s}/K_{1s}$, to wkład anizotropii powierzchni (interfejsów).

Przy eksperymentalnym wyznaczaniu obu składowych w modelu fenomenologicznym często bierze się pod uwagę jedynie stałą anizotropii pierwszego rzędu ($K_2 = 0$) - jest to pewne uproszczenie - ale poprawne, gdy tylko badane są efekty statyczne namagnesowania i z dala od krytycznej wartości d_{SRT} . Takie podejście zakładające jednakowy wkład od obu interfejsów upraszcza opis do następującej postaci:

$$K_{eff} = K_v + \frac{2K_s}{d}$$

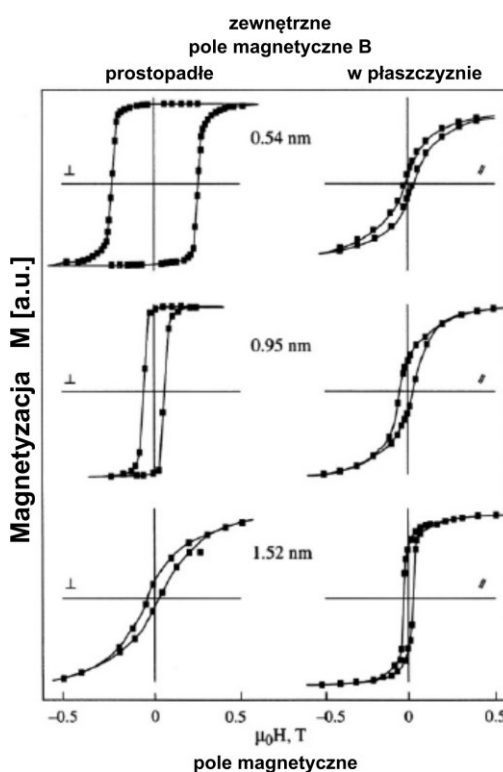
Znając grubość, pozwala ono na wykreślenie prostej zależności K_{eff} od grubości warstwy oraz na wyznaczenie grubości krytycznej d_{SRT} , przy której zachodzi SRT (Rysunek 4).



Rysunek 4 Schematyczna zależność K_{eff} od grubości warstwy magnetycznej d , która wykazuje prostopadłą anizotropię magnetyczną (PMA).

Analiza pętli histerezy $M(H)$ – przejście SRT

Kształt pętli histerezy ilustrującej proces przemagnesowania układu pozwala na uzyskanie informacji na temat anizotropii magnetycznej. Pętla histerezy $M(H)$, mierzona w polu przyłożonym wzdłuż osi łatwej (ang. easy axis) nasyci się w mniejszym polu, niż w wzdłuż osi trudnej. Część pętli histerezy, odpowiadająca rotacji namagnesowania w przyłożonym polu zewnętrznym, dobrze opisana jest przez model monodomenowy i jest wykorzystywana dla wyznaczania stałych anizotropii. Natomiast, struktura domenowa i jej modyfikacja podczas przemagnesowania, z uwzględnieniem koercji magnetycznej, powodują znaczne odstępstwa od modelu monodomenowego i mają istotny wpływ na kształt krzywej przemagnesowania. Cienka warstwa magnetyczna o znacznej PMA ma pętle przemagnesowania w polu prostopadłym (kierunek łatwy) o kwadratowym kształcie. Po zdjęciu zewnętrznego pola magnetycznego, namagnesowanie się nie zmienia - wtedy remanencja wynosi 100%. Z kolei pętla rejestrowana w polu, w płaszczyźnie wzdłuż osi trudnej (ang. hard axis) jest wąska o niewielkiej histerezie, koercji i remanencji lub przyjmuje kształt pochylonej linii poniżej pola nasycenia. Można wtedy mówić o odwracalnym charakterze procesu przemagnesowania – wartość mierzonego namagnesowania nie zależy od kierunku zmiany zewnętrznego pola magnetycznego, a tylko od jego wartości. W miarę zwiększenia grubości d i zbliżenia się do przejścia SRT (przy grubości d_{SRT}) pętla histerezy zmienia kształt, co wskazuje na obrót/zmianę osi łatwej do płaszczyzny (Rysunek 5).



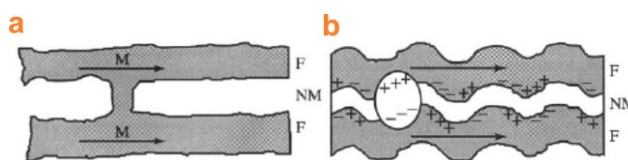
Rysunek 5 Pętla histerezy serii próbek Au/Co/Au, o różnej grubości Co[nm], wyznaczone na podstawie pomiarów SQUID. Ilustracja na podstawie rysunku z publikacji [29].

3. Oddziaływania międzywarstwowe

W heterostrukturach zawierających kilka warstw magnetycznych mogą pojawiać się dodatkowe konfiguracje magnetyczne wynikające ze sprzężeń międzywarstwowych. Można wyróżnić kilka mechanizmów sprzężeń: bezpośrednie, dipolowe i pośrednie typy RKKY (mechanizm Rudermana-Kittela-Kasuyi-Yosidy) [26–29].

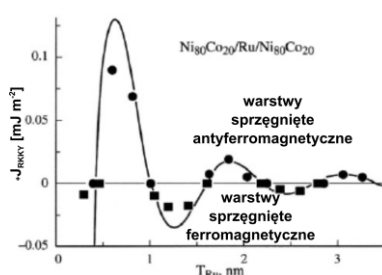
Sprężenie bezpośrednie występuje w układach, w których sąsiadują ze sobą np. dwie warstwy ferromagnetyczne. Ciekawym przypadkiem jest sekwencja ferromagnetyk/antyferromagnetyk (FM/AFM). Występuje wtedy efekt kotwiczenia namagnesowania w warstwie FM wskutek sprzężenia przez interfejs z warstwą AFM. W efekcie proces przemagnesowania nie jest symetryczny względem kierunku przyłożonego pola i pętla histerezy $M(H)$ jest przesunięta względem początku układu współrzędnych. W literaturze zjawisko to określa się mianem polaryzacji wymiennej (ang. exchange bias) [112–114].

Skorelowana szorstkość interfejsów (**Rysunek 6b**) warstwy magnetycznej (ang.: orange peel) może prowadzić do pojawienia się lokalnie znacznego pola rozpraszania, które można opisać modelem ładunków magnetycznych. Ich dipolowe oddziaływania poprzez niemagnetyczną warstwę separującą również wywołują sprzężenia międzywarstwowe. Wzajemna orientacja namagnesowania sąsiednich warstw zależy od korelacji nierówności na sąsiadujących interfejsach i może skutkować zarówno równoległym jak i antyrównoległym uporządkowaniem.



Rysunek 6 Międzywarstwowe sprzężenie przez nieciągłości (ang. pinholes) lub oddziaływania dipolowe (ang. orange peel). Zaznaczono warstwy: niemagnetyczną NM, ferromagnetyka F oraz kierunek namagnesowania M. Ilustracja na podstawie rysunku z książki [29].

Sprężenia międzywarstwowe poprzez niemagnetyczną przekładkę metaliczną mogą również występować wskutek pośrednictwa niezlokalizowanych elektronów przewodnictwa (mechanizm RKKY, **Rysunek 7**) [22,24,80,115–117]. Elektrony przy przejściu z jednej warstwy magnetycznej do drugiej zachowują określony spin, tym samym wymuszają wzajemne ustawienie ich namagnesowania. Ze zmianą grubości przekładki oscylujący charakter sprzężenia prowadzi do naprzemiennego wzajemnie równoległego i antyrównoległego ułożenia namagnesowania sąsiednich warstw magnetycznych. Siła sprzężenia maleje z grubością warstwy niemagnetycznej.



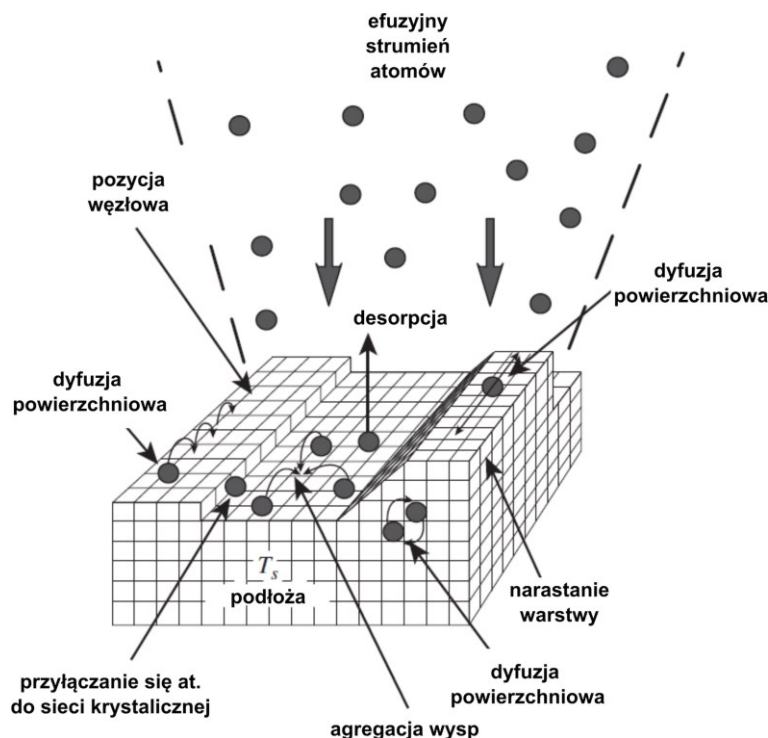
Rysunek 7 Oscylacje w sile oddziaływania sprzęgającego typu RKKY, jako funkcja grubości międzywarstwy Ru. [117]

Defekty strukturalne w postaci mostków ferromagnetycznych (ang. pinholes), występujących wskutek nieciągłości niemagnetycznej przekładki (**Rysunek 6a**), wymuszają równoległe namagnesowanie, oddziałujących ze sobą warstw. Nierówności interfejsów lub obecność luźnych spinów może prowadzić do lokalnych frustracji namagnesowania. W ich wyniku namagnesowanie leżące w płaszczyźnie sąsiednich warstw magnetycznych, oddzielonych niemagnetyczną przekładką może być wzajemnie prostopadłe [29,88,118].

III. Epitaksja z wiązki molekularnej

Epitaksja

Epitaksja to sposób, w jaki osadzone atomy układają się na powierzchni tworząc nową warstwę atomową. W warunkach równowagowych epitaksji (stabilna temperatura oraz stabilny stosunek strumieni absorbantów i deabsorbantów z powierzchni), ułożenie atomów w początkowym stadium wzrostu przyjmuje strukturę krystalograficzną powierzchni, by w następnych monowarstwach rozwinąć swoją własną strukturę krystalograficzną generując naprężenia, defekty lub rozbudowaną powierzchnię. By osiągnąć takie warunki równowagowe wymagane jest: środowisko ultrawysokiej próżni (UHV), powolne tempo parowania materiału i odpowiednia temperatura podłoża umożliwiające równowagową dyfuzję powierzchniową osadzanych atomów. Wysoka próżnia i temperatura podłoża redukują poziom zanieczyszczenia powierzchni podłoża, na którym wytwarzana jest próbka i który może zaburzać równowagowy wzrost hodowanych warstw. Procesy zachodzące na powierzchni kryształu podczas epitaksji warstw przedstawiono schematycznie na ilustracji (Rysunek 8).



Rysunek 8 Procesy zachodzące na powierzchni kryształu podczas epitaksji. Ilustracja na podstawie rysunku z [119,120]

Modele wzrostu

Model wzrostu cienkich warstw epitaksjalnych, na powierzchni kryształu, zależy od siły oddziaływania między adatomami, a powierzchnią oraz stopniem niedopasowania parametrów sieciowych materiałów tworzących interfejs. Alternatywnie, modele wzrostu można rozważać w kontekście relacji energii istniejących przed procesem wzrostu i powstających w trakcie jego trwania nowych powierzchni i interfejsów. Rozróżnia się kilka podstawowych modeli wzrostu (Rysunek 9)[120–122].

We wzroście wg. modelu Volmera – Webera interakcje adatom – adatom są silniejsze niż adatom z powierzchnią, co prowadzi do tworzenia się trójwymiarowych klastrów lub wysp adatomów. Taki wzrost spowoduje, że powierzchnia warstwy wykazuje dużą szorstkość.

Wzrost Franka–van der Merwe jest trybem, w którym adatomy adsorbują preferencyjnie na powierzchni, prowadząc do uformowania się gładkich, w pełni uformowanych warstw atomowych. Proces ten nazywa się również „wzrostem warstwa po warstwie”. Jest uważany za idealny model wzrostu, wymagający idealnego dopasowania epitaksjalnego między podłożem, a rosnącą na nim warstwą, i zwykle ogranicza się do homoepitaksji (podłoże i warstwa są tym samym materiałem). Aby nastąpił wzrost FM, adatomy osadzone, są bardziej przyciągane do podłoża (adatomów warstwy poniżej) niż do siebie nawzajem.

Wzrost Stranskiego–Krastranova jest procesem pośrednim, charakteryzującym się zarówno wzrostem dwuwymiarowym warstwy (2D), jak i wyspowym (3D). Przejście od wzrostu warstwy po warstwie (FM) do wzrostu wyspowego następuje przy krytycznej grubości warstwy, która jest zależna od właściwości chemicznych i fizycznych, takich jak energia powierzchniowa i wzajemna relacja sieci krystalicznych (podłoża i nanoszonej warstwy).

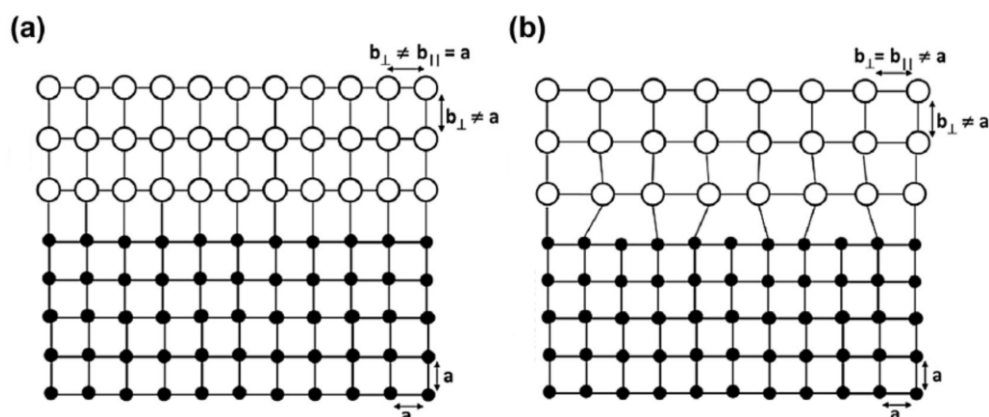
Na ilustracji (Rysunek 9) przedstawiono schematycznie trzy opisane powyżej tryby wzrostu epitaksjalnego.



Rysunek 9 Schematyczny obraz podstawowych modeli wzrostu warstw epitaksjalnych. Ilustracja na podstawie rysunku z [123]

Naprężenia

Warstwa wyhodowana heteroepitaksjalnie, na podłożu o innej stałej sieciowej, musi ulec odkształceniu, przy braku zdefektowania (np. dyslokacji, ang. misfit dislocations) relaksującego powstałe naprężenie. W przypadku braku takich defektów (Rysunek 10a), interfejsy między warstwą epitaksjalną, a podłożem są koherentne, ale warstwy epitaksjalne, z odmiennymi stałymi sieciowymi i/lub symetrią niż podłoże, poddawane są odkształceniom. Obecność odkształceń w epitaksjalnej heterostrukturze zmienia odległość atomów, co może spowodować zmianę stanów elektronowych, w porównaniu ze stanem zrelaksowanym. W konsekwencji zmianie mogą ulegać właściwości magnetyczne interpretowane w kategoriach anizotropii magnetycznej, omawianej w początkowej części niniejszej rozprawy. Gdy naprężenia, wywołane odkształceniem sieci krystalicznej, są już znaczące, ich kompensacja może zachodzić za pomocą sieci relaksujących je dyslokacji (Rysunek 10b).



Rysunek 10 (a) Heteroepitaksjalna warstwa z odkształceniem oraz (b) z międzywarstwowymi dyslokacjami (ang. misfit dislocations)[120].

IV. Modyfikacja struktury krystalicznej jonami

Oddziaływanie jonów z materiałem

Bombardowanie jonowe (inaczej naświetlanie lub implantacja) polega na skierowaniu wiązki jonów o dużej energii w kierunku próbki. Energia całkowita przyspieszonego jonu, w polu siły elektrostatycznej, z potencjałem o symetrii sferycznej, wynosi:

$$E_c(r) = \frac{M_{ion}v_{ion}^2}{2} + E_p(r)$$

, będąc sumą energii kinetycznej $M_{ion}v_{ion}^2/2 = qU_{acc}$ i potencjalnej $E_p(r)$, gdzie q to ładunek jonu, U_{acc} to napięcie przyspieszające, M_{ion} masa jonu oraz v_{ion} prędkość jonu. Jon po uderzeniu w kryształ traci energię, przekazując ją systemowi jąder atomowych i elektronom próbki. Jeśli całkowita energia kinetyczna po takim oddziaływaniu jest zachowana, to mówimy o oddziaływaniach sprężystych (elastycznych); natomiast gdy energia kinetyczna nie zostaje zachowana, wtedy zachodzą efekty niesprężyste (nieelastyczne). Oddziaływania elastyczne to zderzenia jonów z jądrami, natomiast w zderzeniach nieelastycznych występuje wzbudzenie systemu elektronowego z ewentualnym przekształceniem tej energii na ciepło. Rozpraszanie nieelastyczne odgrywa mniejszą rolę w procesie spowalniania jonów (utrata energii) [124–126].

Duża prędkość jonu powoduje, że prawdopodobieństwo zderzeń elastycznych jest małe ze względu na krótki czas przebywania w sąsiedztwie poszczególnych atomów. Nieelastyczna utrata energii przez jon polega na przekazywaniu energii elektronom, powodując ich wzbudzenie i jonizację atomów, które mija wzdłuż swojej trajektorii. Możliwa jest także strata energii w procesie wymiany elektronów między zderzającymi się cząstkami. Gdy jon straci część energii (czyli również prędkości), prawdopodobieństwo zderzeń elastycznych (jądrowych) rośnie. Powoduje to silniejsze jego hamowanie i szybsze oddawanie energii, aż do momentu całkowitego zatrzymania.

W procesie spowalniania jądrowego (elastycznego), atomy materiału bombardowanego mogą być wybite ze swoich położeń w sieci krystalicznej. Zyskana przez nie energia jest rozpraszana w podobny sposób jak jonów bombardujących. Jeśli przekazana energia jest niska to w ten sposób wytwarzany jest defekt punktowy. Jeżeli energia jest dostatecznie duża, to wybity atom wytworzy kaskadę wybiciową. Właśnie ten efekt powoduje duże „mieszanie jonowe”, czyli kaskadowe przesuwanie się atomów z pozycji węzłowych i tworzenie defektów. Dodatkowo, zderzenia sprężyste z jądrami atomów, znaczne odchylają kątowe trajektorie jonu lub atomu, intensyfikując zmiany w próbce.

W zderzeniach elektronowych (nieelastycznych), tylko mała część energii może zostać przekazana elektronom atomów, ale wkład tych procesów istotnie wzrasta, ze zmniejszeniem masy jonów i/lub zwiększeniu ich energii [125–127]. Procesy elektronowe jonów, o energii rzędu do kilkudziesięciu keV, prowadzą do względnie niewielkich strat energetycznych i małych odchyleń trajektorii, co generuje tylko nieznaczne uszkodzenia strukturalne próbki.

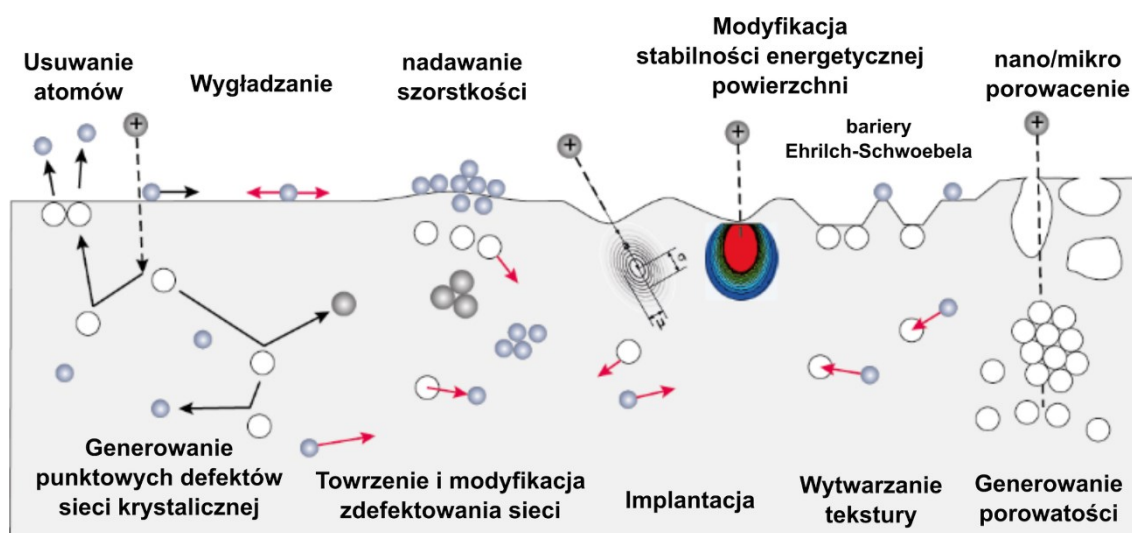
Biorąc pod uwagę powyższe mechanizmy, średnia strata energii dE/dx , może być wyrażona jako suma dwóch efektywności hamowania energetycznego jonu w próbce:

$$\frac{dE}{dx} = -N[S_n(E) + S_e(E)]$$

, gdzie N to koncentracja atomów próbki, a $S_n(E)$ i $S_e(E)$ to przekroje czynne rozpraszania jądrowego i elektronowego. Wartości te są bardzo istotne w modelowaniu numerycznym zmian wynikłych z bombardowania jonowego [128–131] oraz w numerycznej interpretacji technik analitycznych bazujących na wiązce jonowej [126,132,133]. Obydwa wspomniane procesy spowalniania są bardzo istotne przy określaniu zasięgu i rozkładu koncentracji zaimplantowanych jonów.

Powstawanie defektów

Jon uderzający w powierzchnię próbki, zostaje wyhamowany w wyniku oddziaływania z elektronami i jądrami atomów materiału próbki. W wyniku hamowania jądrowego (zderzenia sprężystego) z atomem, może dojść do przemieszczenia tego atomu z położenia węzłowego, czyli powstania punkowego defektu. Generalnie procesowi bombardowania jonowego zawsze towarzyszy zjawisko tworzenia defektów na powierzchni oraz w objętości kryształu. W formie uproszczonej przedstawiono je na ilustracji (**Rysunek 11**). Liczba i rodzaj defektów zależy od wielu różnych parametrów charakteryzujących jony bombardujące; takich jak: masa, ładunek, energia oraz fluencja (inaczej doza/dawka, [jonów/cm²]) jonów, masa atomów materiału bombardowanego, struktura krystaliczna oraz temperatura. Ilość wybitych atomów jest proporcjonalna do fluencji. W przypadku małych dawek implantowanych jonów ($\sim 10^{12}$ jonów/cm², zależnie od jonów), ilość defektów w bombardowanym materiale jest niewielka - gromadzą się one w pojedynczych obszarach, o dużej lokalnej koncentracji defektów. Zwiększenie dawki implantacji (np. $>10^{16}$ jonów/cm², zależnie od jonów) doprowadza do homogenizacji zdefektowania, prowadząc w konsekwencji do jej całkowitej amorfizacji.



Rysunek 11 Zjawiska i mechanizmy na powierzchni oraz w głębi kryształu, generowane podczas bombardowania jonowego. Ilustracja na podstawie rysunku z materiałów prezentacyjnych (<https://www.hzdr.de>).

Najprostszymi defektami punktowymi, jakie są generowane w wyniku oddziaływania jonu z materiałem próbki, są wakanse (brak atomu w węźle sieci) oraz atomy międzywęzłowe (ang. interstitial – polegający na przesunięciu atomu z węzła sieci do położenia międzywęzłowego). Podczas powstawania kaskad wybiciowych, duża generacja wakansów, może skutkować powstaniem dwu-wakansów, czy kompleksów/klastrów wakansów, prowadzących do utworzenia dyslokacji liniowych lub pętlowych [125,126,134,135]. W wyniku późniejszej dyfuzji i aglomeracji powstałych defektów, wytworzonych w trakcie implantacji, mogą powstawać także dyski wakansów lub atomów międzywęzłowych [77,135]. Całkowita liczba defektów, zwłaszcza w początkowej fazie procesu bombardowania, może przewyższać liczbę wprowadzonych atomów (fluencji). Ponadto, energia kinetyczna, przekazywana przez jon atomom, powoduje, że te atomy mogą wywołać szereg wtórnych przemieszczeń. W kryształach powstają obszary o rozmiarach rzędu 100 Å o znacznej koncentracji defektów punktowych. Ich generacja w takim obszarze (pojedynczej kaskady zderzeń) trwa około 10^{-11} s. Po czasie rzędu 10^{-9} s następuje rozproszenie energii mogącej doprowadzić do lokalnego przegrzania (ang. thermal spike) [126,134,135]. Lokalna temperatura wywołana bombardowaniem mogą sięgnąć nawet 1000°C.

Mieszanie jonowe heterostruktur

W procesie naświetlania jonowego heterostruktur metalicznych Pt/Co/Pt lub Co/Mo/Co, których wyniki badań opisano w niniejszej rozprawie, energię jonów dobierano w ten sposób, by kaskady wybiciowe generowały najwięcej zmian w obrębie warstwy środkowej (mieszanie jonowe [136]), tzn. odpowiednio w Co i Mo. Optymalizacja tego procesu polegała na uzyskaniu odpowiedniej relacji pomiędzy głębokością, przy której efektywność modyfikacji była maksymalna oraz szerokości obszaru modyfikacji.

Ograniczeniem jest zlokalizowanie takiego mieszania, ponieważ energia powinna być na tyle duża, aby dotrzeć do warstwy środkowej, ale niezbyt duża by ograniczyć swoje działanie tylko do warstwy pośrodku. Idealnie zlokalizowana modyfikacja byłaby możliwa jedynie dla warstwy o grubości powyżej $\sim 15\text{nm}$, z odpowiednio dobranymi cienkimi warstwami przekrywającymi, o odpowiednich warunkach procesu z jonami o energii $\sim 20\text{--}40\text{keV}$ (dobrej podczas procesu). Początkowo, mieszane są jedynie interfejsy i generowane defekty punktowe (w objętości zależnej od głębokości wnikania). W miarę wzrostu fluencji dyslokacja atomów wzdłuż kaskad może sięgać kilku nanometrów, skutkując całkowitym przemieszczeniem warstw. W wyniku mieszania warstw metalicznych mogą powstać stopy międzymetaliczne, istnienie których można wiązać z obserwowanymi efektami magnetycznymi [40,137–139].

Efekt kanałowania

Zasięg bombardujących jonów oraz ich głębokościowy rozkład bardzo silnie zależą od struktury i orientacji sieci krystalicznej bombardowanego materiału względem wiązki. Wynika to z różnej „przezroczystości” kryształu dla bombardujących jonów, zwłaszcza w wybranych kierunkach krystalograficznych. Zjawisko to nazywa się kanałowaniem (ang. channeling)[126,134,135]. Efekt kanałowania możliwy jest dzięki regularnemu ułożeniu atomów w sieci krystalicznej, z możliwymi do wyróżnienia kierunkami, w których jon może się poruszać pomiędzy atomami sieci. Przestrzenne, uporządkowane rozmieszczenie atomów sieci generuje odpowiedni rozkład pola elektrycznego, które działa odpychająco na jony nadmiernie zbliżające się do atomów, korygując oś trajektorii wiązki jonowej. Jony kanałowane są rozpraszane wyłącznie w zderzeniach nieelastycznych lub na defektach sieci krystalicznej.

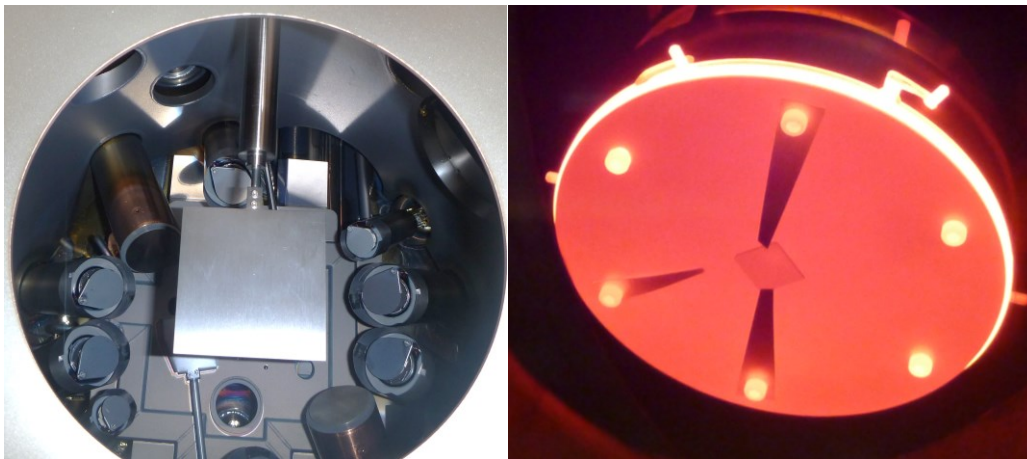
V. Techniki eksperymentalne

W tym rozdziale, w formie skróconej omówione są techniki wykorzystanie do charakteryzacji heterostruktur opisanej w niniejszej rozprawie. Te mniej powszechnie stosowane zostały opisane dokładniej. Pozostałe wymieniono pokrótce w ostatniej części tego rozdziału.

1. Wzrost heterostruktur metalicznych - MBE

Cienkowarstwowe heterostrukтуры metaliczne, o wysokim stopniu jakości krystalicznej, mogą być wytwarzane wieloma technikami chemicznymi (na drodze reakcji chemicznej, ang. Chemical Vapor Deposition, CVD) lub fizycznymi (na drodze przemiany fazowej, ang. Physical Vapor Deposition, PVD) [120–122,140–142]. Jedną z metod PVD jest epitaksja z wiązek molekularnych (ang. molecular beam epiatxy, MBE) [120,140,143], która była wykorzystana do wykonania próbek opisanych w niniejszej rozprawie. Charakteryzuje się ona wieloma zaletami, w porównaniu z innymi technikami (np. epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE [144], impulsowa depozycja laserowa PLD [145], osadzanie warstw atomowych ALD [146], elektroliza [147], rozpraszanie jonowe (ang. sputtering) [120,148]), tj. zapewnienia wysoką czystość nanoszonych warstw. Warstwy nanoszone są w zakresie średnich i niskich prędkości napyłania ($0.05\text{--}2\text{\AA}/\text{s}$). Ponadto, sterując warunkami nanoszenia warstwy (np. temperaturą, bombardowaniem jonami lub atomami H) poprzez zintensyfikowanie dyfuzji powierzchniowej można kontrolować ilość defektów.

W systemie MBE materiały osadzane są zazwyczaj ze źródeł termicznych. Rozgrzewanie materiału powoduje jego sublimację lub parowanie (w zależności od materiału). Materiał może być rozgrzewany wiązką elektronową (ang. e-beam evaporator) lub w tyglu ogrzewanym grzałką (komórka efuzyjna).



Rysunek 12 Po lewej stronie pokazano widok z wnętrza komory MBE, z perspektywy próbki(manipulatora). Widać planetarnie usytuowane komórki efuzyjne, najniżej wylot(otwór) z napyłarki elektronowej oraz w centralnej części widać przesłoną liniową. Po prawej stronie, pokazano rozgrzany do wysokiej temperatury uchwyt próbki podczas procesu.

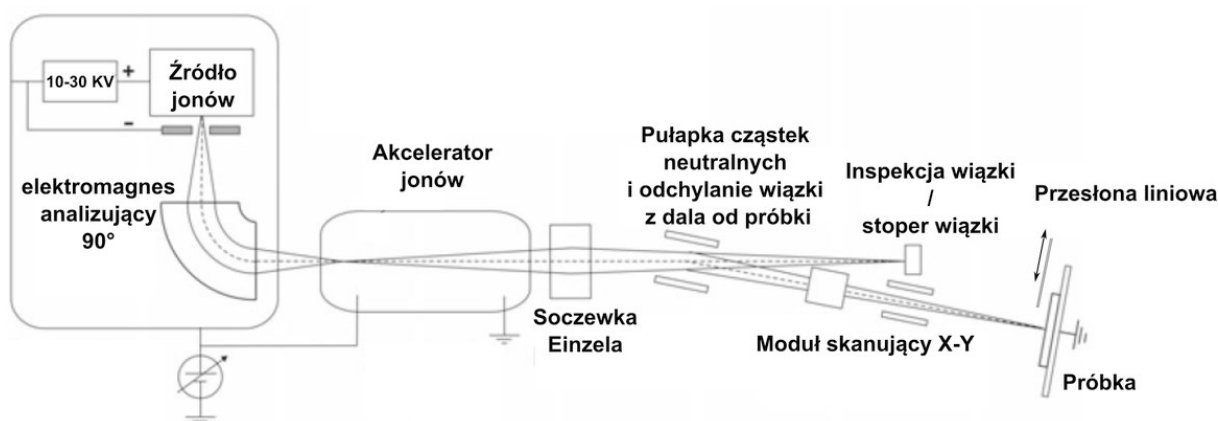
Sekwencyjne nanoszenie warstw umożliwiając przysłony nad źródłami materiału, przesłona główna próbki oraz liniowa przysłona. Ta ostatnia umożliwia uzyskanie klinowego lub schodkowego profilu osadzanej warstwy, bądź wytworzenie kilku próbek w jednym procesie technologicznym o różnej sekwencji warstw składowych. Zaletą klinowego lub schodkowego profilu warstw składowych jest możliwość pomiarów właściwości wytworzonych struktur na jednej próbce w funkcji np. grubości warstw składowych, gdy stosuje się techniki pomiarowe

próbujące lokalnie. Jednoczesne parowanie dwóch lub więcej materiałów na podłoże pozwala na wytworzenie warstw stopowych, których określona kompozycja chemiczna może być uzyskana przez odpowiedni dobór prędkości parowania materiałów składowych.

Standardowym wyposażeniem układu MBE jest dyfraktometr odbiciowy wysokoenergetycznych elektronów (RHEED), monitorujący *in-situ* w czasie wzrostu warstwy jej krystaliczną strukturę powierzchniową, pirometr i termopara monitorujący temperaturę podłoża, waga kwarcowa (ang. quartz crystal microbalance, QCB [123]) służąca do kalibracji i pomiaru grubości nanoszonych warstw oraz sterowania procesem.

2. Akcelerator jonów – bombardowanie jonami

Strukturalne modyfikacje heterostruktur wykonano w komorze implantatora jonów 40keV Danfysik A/S, Model 1050. Implantacja jonów jest szeroko wykorzystywaną techniką niskotemperaturową do wprowadzania domieszek, szczególnie do półprzewodników [125,126,134]. Jednakże, również interesującym zastosowaniem implantacji jonowej (w tym kontekście bombardowaniem lub naświetlaniem) jest użycie wiązki jonowej o niższej fluencji do modyfikacji właściwości strukturalnych, co w konsekwencji wpływa na zmianę właściwości magnetycznych. Doskonała jednorodność fluencji (dozy/dawki, [jonów/cm²]) jest zagwarantowana poprzez zliczanie ładunków docierających do kubka Faradaya w bezpośredniej bliskości próbki. W uproszczeniu, każdy implantator jonów można opisać, jako zilustrowany zestaw elementów (**Rysunek 13**).



Rysunek 13 Schemat implantatora jonów. Ilustracja na podstawie rysunku z [126].

Na początkowym etapie jony są wyodrębniane ze źródła jonów (z fazy stałej, ciekłej lub gazowej), a następnie są przyspieszane i filtrowane (wykorzystując stosunek masy do ładunku). Odpowiednie formowanie ich rozkładu przestrzennego prowadzi do wytworzenia wiązki jonowej o odpowiedniej moderowanej energii. Tak sformowana wiązka jest odchylana poprzez moduł skanujący X-Y (elektromagnetyczne soczewki odchylające) i uderza w zamocowaną próbkę. Obszar naświetlania definiuje moduł skanujący. Prąd jonowy i rozmiar wiązki kontrolowane są przez zestaw apertur i soczewek magnetycznych. Fluencja jonów naświetlających próbkę zliczana jest przez licznik Coulombowski ładunku. Przestrzenny rozkład dozy w formie klina został uzyskany dzięki zastosowaniu przesłony liniowej próbki poruszającej się w czasie naświetlania.

3. Wybrane techniki eksperymentalne

Dyfrakcja elektronowa

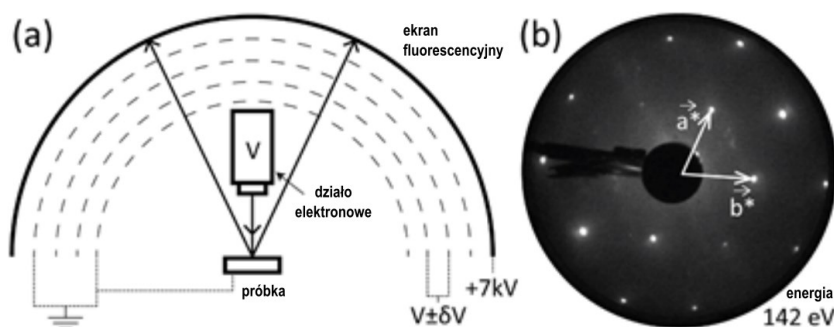
W MBE, ze względu na wysoce uporządkowany charakter warstw epitaksjalnych, dyfrakcja elektronowa jest bardzo dobrym źródłem informacji o formującej się strukturze, w trakcie procesu osadzania. Standardowymi narzędziami jest dyfrakcja elektronów o niskiej energii (ang. Low-energy electron diffraction - LEED) [149] oraz wysokoenergetyczna odbiciowa dyfrakcja elektronowa (ang. Reflection high-energy electron diffraction - RHEED) [150–152].

LEED

LEED jest techniką wykorzystywaną do określenia struktury powierzchni materiałów krystalicznych. Elektrony wykazujące właściwości falowe uderzają w powierzchnię próbki i ulegają dyfrakcji na obszarach o wysokiej gęstości elektronowej (atomy). Ponadto, elektrony

w zakresie energii 25-600 eV są elastycznie rozpraszane z wystarczającą intensywnością jedynie od atomów bezpośrednio przy powierzchni kryształu (ok. $10\text{\AA}$). Ograniczenie to wynika z silnych strat, głównie z powodu wzbudzenia plazmonów, które ograniczają głębokość niezaburzonej penetracji elektronów.

Wstecznie rozproszona wiązka elektronowa uderza w ekran fluorescencyjny tworząc wzór jasnych punktów, które ilustrują konstruktywną interferencję wiązki elektronowej. Ich położenie można wyznaczyć na sferze Ewalda [153], która w LEED jest tożsama z płaszczyzną ekranu fluorescencyjnego, dzięki sferycznej geometrii, umożliwiającej obserwację sieci odwrotnej bez zniekształceń. Odległości punktów dyfrakcyjnych otrzymanej sieci odwrotnej i rzeczywiste odległości międzypłaszczyznowe są odwrotnie proporcjonalne. Ponieważ długość fali de Broglie, odpowiadająca wspomnianemu zakresowi energii, jest z zakresu od około 0.5 do $2.5\text{\AA}$, i jest porównywalna z odległościami międzyatomowymi w ciele stałym, wzmocnienia dyfrakcyjne pojawiają się pod wystarczająco dużymi kątami, prowadząc do dobrze oddzielonych i ostrych punktów dyfrakcyjnych, niosących informacje o symetrii i stałych sieci krystalicznej powierzchni. Bardziej zaawansowane metody, oparte o analizę intensywności refleksów dyfrakcyjnych jako funkcji energii elektronów, pozwalają też uzyskać informacje o strukturze kilku warstw przypowierzchniowych. Dzięki temu LEED jest niemal idealnym narzędziem do analizy struktur powierzchniowych.



Rysunek 14 (a) Schemat układu pomiarowego dyfrakcji elektronów o niskiej energii (b) obraz dyfrakcyjny z próbki Mo (110) LEED wygenerowany na ekranie przy użyciu wiązki pierwotnej 142 eV. Na obrazie zaznaczono bazowe wektory sieci odwrotnej Ilustracja z publikacji [154].

Typowy układ pomiarowy LEED składa się ze źródła skolimowanej wiązki elektronowej, która skierowana jest prostopadłe do powierzchni próbki oraz sferycznego ekranu fluorescencyjnego, na którym powstaje obraz dyfrakcyjny po wstecznym rozproszeniu wiązki. Elektrony przed osiągnięciem ekranu muszą przejść przez szereg filtrów i soczewek elektrostatycznych pełniących funkcję formującą i energetycznie odcinającą wiązki pierwotnej i rozproszonej. Odciecie energetyczne służy eliminacji elektronów rozproszonych nieelastycznie. Dla dobrze uporządkowanej powierzchni, wiązka elektronowa generuje jasne punkty dyfrakcyjne na ekranie z pewnym tylko słabym rozproszonym tłem ze względu na quasi-elastyczne rozproszenia przez fonony lub defekty.

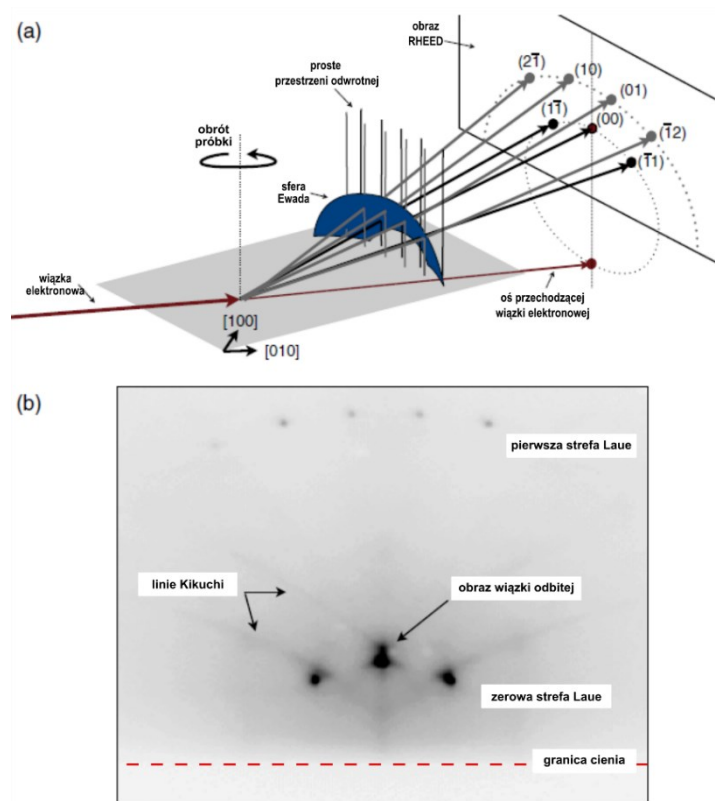
RHEED

W RHEED obrazy dyfrakcyjne wzdłuż kierunków krystalograficznych kryształów mogą być rejestrowane podczas wzrostu warstwy. Geometria układu pomiarowego oraz negatyw obrazu dyfrakcyjnego pokazane są na ilustracji (Rysunek 15). Bezpośrednim wynikiem eksperymentalnym jest odległość prążków dyfrakcyjnych, z której można określić odległości międzypłaszczyznowe badanej warstwy. Dodatkowo, z kątowej zależności (pomiędzy wiązką elektronów i azymutalną pozycją próbki) rozkładu prążków wyznacza się rodzaj struktury.

Jednocześnie, zmienne (w czasie) intensywności obrazu mogą służyć w ocenie modelu wzrostu i stanu uporządkowania powierzchni kryształu.

W analizie RHEED wiązka elektronowa o wysokiej energii (10-50keV), wytworzona w dziale elektronowym, odbija się z powierzchni próbki. Kąt podania wiązki na próbkę jest niewielki (około 1-3°, względem płaszczyzny próbki). Na ekranie fluorescencyjnym umieszczonym symetrycznie po przeciwnej stronie działa, względem próbki, ugięta wiązka tworzy obraz dyfrakcyjny (patrz **Rysunek 15** oraz **Rysunek 17**).

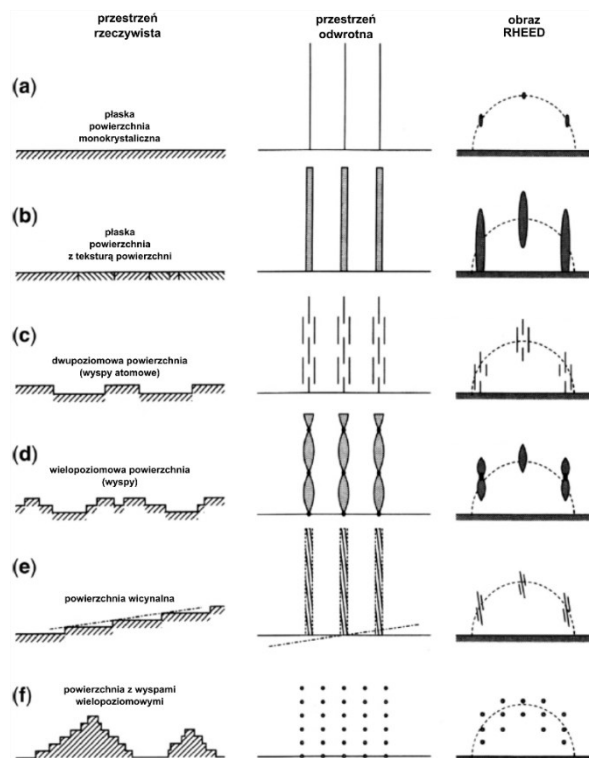
W przestrzeni sieci odwrotnej obraz dyfrakcyjny jest gnomoniczną projekcją przecięcia się linii prostych reprezentujących odwrotną sieć próbkowanej powierzchni kryształu (ang. reciprocal lattice rods), prostopadłych do niej i przecinających półsferę Ewalda wiązki elektronów (**Rysunek 15**). Na płaskim ekranie fosforowym widoczne są punkty o wysokiej intensywności odzwierciedlające wzmocnienia wskutek dyfrakcji Braggowskiej. Ze względu na wysoką energię elektronów, promień sfery Ewalda $\vec{k}$ jest duży (por. z LEED), przez co odległość punktów na ekranie jest niewielka i odwrotnie proporcjonalna do odległości międzypłaszczyznowych. Szczegółowe informacje o podstawach interpretacji geometrycznej obserwowanych obrazów można znaleźć w literaturze [151,153,155,156].



Rysunek 15 Schemat geometryczny układu dyfrakcyjnego RHEED. (a) Widoczna jest półsfera Ewalda z zaznaczoną konstrukcją projekcyjną obrazu dyfrakcyjnego. (b) Przykładowy negatyw obrazu dyfrakcyjnego RHEED z zaznaczonymi charakterystycznymi elementami. Ilustracja na podstawie rysunku z [156]

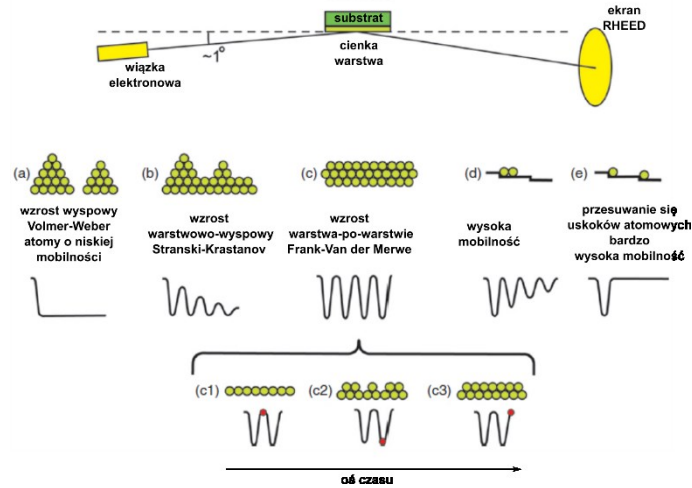
W warunkach eksperymentalnych wiązka elektronów przenika w głąb kilku warstw atomowych poniżej powierzchni. Badana powierzchnia kryształu jest zazwyczaj zdefektowana, tj. posiada uskoki atomowe, wyspy atomów, dyslokacje, wyspy wakansowe itp., które redukują zasięg wysokiego uporządkowania atomów w kryształach. Duży promień sfery Ewalda i obniżona długość koherencji próbki w kierunku prostopadłym do powierzchni powodują, powodując, że wyidealizowane punkty dyfrakcyjne transformują się w pionowe linie (ang. streak). Niezaburzona wzdłużna długość koherencji wiązki elektronowej, ℓ_L jest zależna od jej energii:

$\ell_L = (\lambda^2/\Delta\lambda)$, gdzie λ to długość fali elektronowej. Natomiast, koherencja poprzeczna jest zależna jedynie od rozbieżności kątowej $\Delta\theta$ wiązki: $\ell_T = (\lambda/\sqrt{2}\Delta\theta)$. Innymi słowy, długość koherencji jest rzędu 80-300 nm, w zależności od układu pomiarowego [157]. Postać tych linii (kontrastowość, zmiana kształtu linii dyfrakcyjnych, jednorodność) i ich zależność od azymutalnego kąta pozwala na rozróżnienie różnych form wzrostu (Rysunek 16) [151,157].



Rysunek 16 Schematy różnych rodzajów realistycznych powierzchni, w morfologii realnej przestrzeni, w przestrzeni odwrotnej i ich wzorce RHEED Ilustracja na podstawie rysunku z [157].

Technikę dyfrakcyjną RHEED można również wykorzystać, jako monitor grubości warstwy osadzanej, w odpowiednich warunkach epitaksji, warstwa po warstwie. W czasie takiego wzrostu, widoczne są okresowe zmiany intensywności wiązki elektronów odbijanych od powierzchni warstwy [150,158], odzwierciedlając stopień wypełnienia kolejnej rosnącej warstwy atomowej (Rysunek 17).



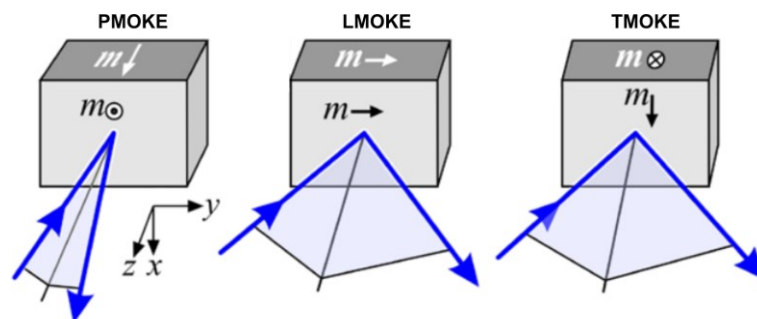
Rysunek 17 Schematyczne ujęcie (góra) pomiaru RHEED oraz (dół) schematyczny obraz modeli wzrostu warstw epitaksjalnych wraz z przyporządkowanymi przebiegami oscylacji intensywności RHEED w czasie. Ilustracja na podstawie rysunku z publikacji [123]

Jednym z kluczowych zastosowań tych oscylacji grubości jest kalibracja szybkości wzrostu. Oscylacje pozwalają również na bardzo precyzyjne kontrolowanie wzrostu struktur supersieci [159] oraz badanie relaksacji związanej z dyfuzją w procesie wzrostu [160].

Pomiary magnetoptyczne (MOKE)

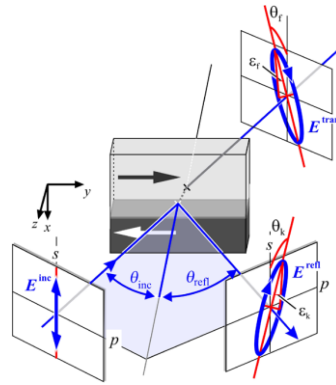
Magnetoptyczny efekt Kerra

Techniki magneto-ptyczne stanowią najbardziej bezpośredni i skuteczny sposób charakteryzowania właściwości magnetycznych materiałów od makro- do nanoskali. Szczególnie w połączeniu z komplementarnymi pomiarami magnetometrii (VSM [112] lub SQUID [161]) metody magneto-ptyczne dają pełniejszy wgląd w przebieg zmian namagnesowania zachodzących w próbce, w tym rozdzielczość lateralną. Pomiar bazuje na magneto-ptycznym zjawisku skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przechodzącego (efekt Faradaya [162]) lub odbitego z próbki (efekt Kerra [163,164]). Skręcenie to jest proporcjonalne do namagnesowania. Klasyfikacja zjawisk magneto-ptycznych wynika z przestrzennej relacji pomiędzy płaszczyzną wyznaczoną przez padającą i odbitą wiązkę i kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego względem płaszczyzny próbki. Ograniczając się tylko do efektu Kerra (ang. magneto-optic Kerr effect, MOKE), można wyróżnić trzy podstawowe geometrie pomiarowe (**Rysunek 18**): polarną (PMOKE), wzdlużną (LMOKE), i poprzeczną (TMOKE).



Rysunek 18 Trzy podstawowe konfiguracje pomiarowe magnetoptycznego efektu Kerra (MOKE): (a) polarny (PMOKE), (b) wzdlużny (LMOKE) i (c) poprzeczny (TMOKE). Wektor jednostkowy namagnesowania m leży wzdluż odpowiedniej osi (jak wskazano). Ilustracja na podstawie rysunku z publikacji [165]

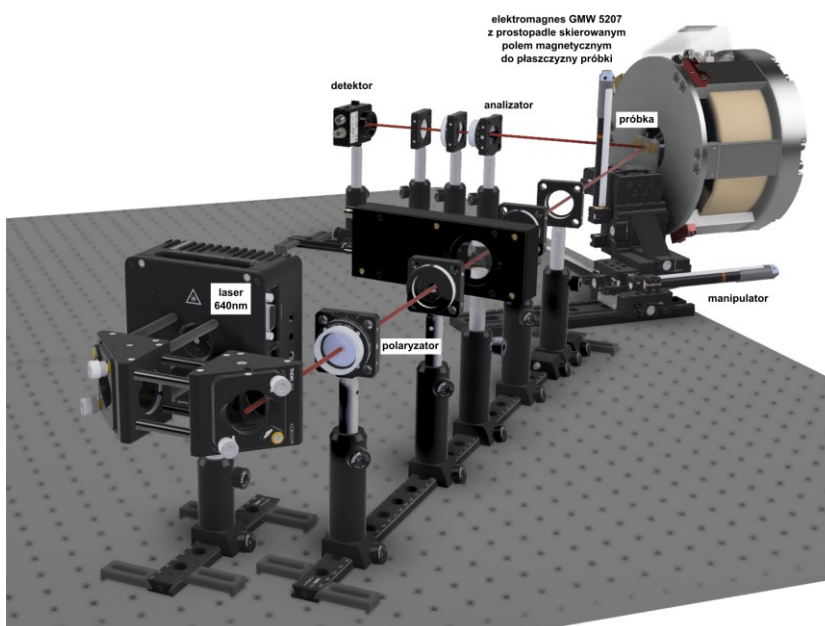
Na ilustracji (**Rysunek 19**) przedstawiono wzdlużny efekt Faradaya (transmisyjny) i Kerra (odbiciowy, LMOKE) wiązki promieniowania elektromagnetycznego o polaryzacji typu s, padającej pod kątem θ względem normalnej do powierzchni próbki. Liniowo spolaryzowane światło padające (E_{inc}) ulega przekształceniu w wyniku oddziaływania z medium magnetycznym, do eliptycznie spolaryzowanego światła E_{trans} (Faraday) oraz E_{refl} (Kerr). Parametrami opisującymi te przekształcenia są odpowiednio: skręcenie Faradaya θ_f oraz eliptyczność ε_f w przypadku wiązki przechodzącej przez medium, a w przypadku wiązki odbitej - skręcenie Kerra θ_k oraz eliptyczność ε_k . Obrót płaszczyzny polaryzacji θ_k , θ_f i eliptyczność ε_f , ε_k można opisać przez potraktowanie propagacji fal świetlnych, wykorzystując polaryzację kołową (ang. circular polarization). Obserwowane zjawiska są efektem skręcalności optycznej (dwójłomność) (ang. circular birefringence) oraz dichroizmu [29,165,166] badanych warstw. Magnetyczna dwójłomność wynika z różnicy współczynników załamania dla obu polaryzacji kołowych światła, które prowadzą do obrotu płaszczyzny polaryzacji, początkowo liniowo spolaryzowanego światła. Dichroizm powstaje z powodu różnych współczynników absorpcji, lewoskrętnej i prawoskrętnej polaryzacji kołowej światła w próbce, prowadząc odpowiednio do eliptyczności, ε .



Rysunek 19 Wzdłużny efekt Faradaya (transmisyjny) i Kerra (odbiciowy) wiązki promieniowania elektromagnetycznego padającego pod kątem θ względem powierzchni próbki. Ilustracja na podstawie rysunku z [165]

Magnetometr MOKE

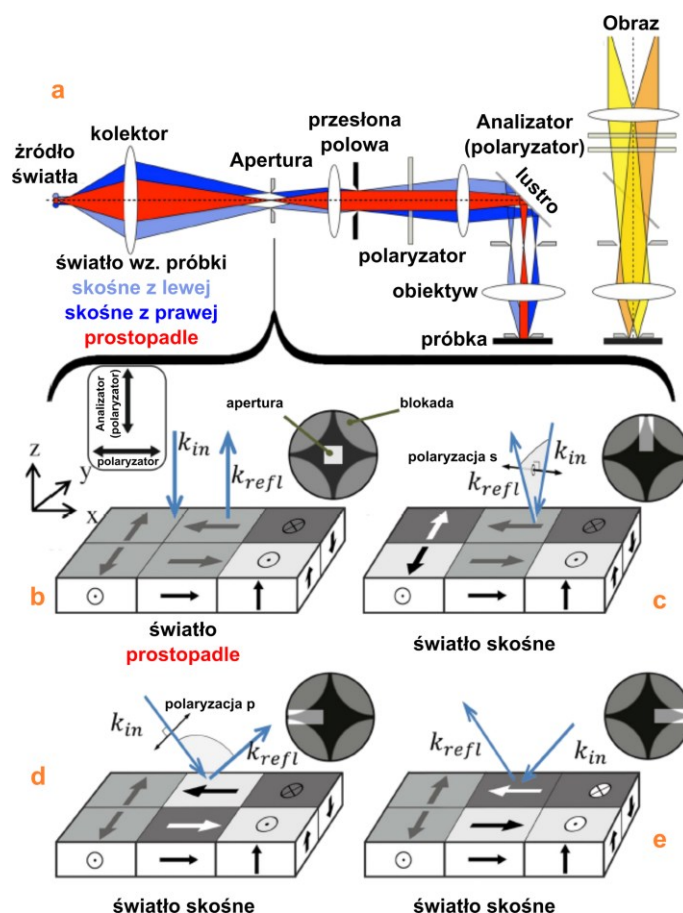
W prostym układzie magnetometru Kerra realizuje się pomiar skręcenia θ , poprzez umieszczenie dwóch polaryzatorów (polaryzator-analizator), zorientowanych względem siebie, blisko kąta ekstynkcji (90°). Powoduje to, że zmiana intensywności światła przechodzącego jest proporcjonalna do skręcenia polaryzacji. Jednak pomiary, z dobrym stosunkiem sygnału do szumów, realizowane są poprzez wprowadzenie fotomodulatora do modulacji skręcenia polaryzacji, a polaryzacja padającej wiązki jest zorientowana pod kątem 45° względem osi fotomodulatora [167]. Umożliwia to również jednocześnie pomiar eliptyczności ε . Dla konfiguracji PMOKE, czyli gdy pole zewnętrzne jest skierowane prostopadle do próbki/płaszczyzny polaryzacji, mechanizm skręcenia polaryzacji jest podobny. W tej konfiguracji, skręcenie jest czułe na kierunek prostopadły namagnesowania w próbce. Zastosowanie odpowiedniej konfiguracji (PMOKE, LMOKE, TMOKE), daje możliwość badania składowych wektora namagnesowania w próbce, zarówno w płaszczyźnie oraz prostopadle do powierzchni próbki. Najczęściej, pełnych informacji o namagnesowaniu z pomiaru, można jedynie oczekiwać po wykonaniu obu pomiarów PMOKE oraz LMOKE. Wizualizację układ pomiarowego PMOKE pokazano na ilustracji poniżej (**Rysunek 20**). Układ ten został złożony (w IFPAN ON3.4) bazując na podstawie doświadczeń zdobytych podczas prowadzenia badań zaprezentowanych w tej rozprawie. W pracach załączonych do tej rozprawy wykorzystywano pomiary MOKE na magnetometrze z wiązką laserową w konfiguracji LMOKE [D2,D3] oraz PMOKE (pomocniczo) [D1].



Rysunek 20 Wizualizacja układu pomiarowego PMOKE.

Obserwacja mikroskopowa na podstawie efektu Kerra.

Efekt Kerra może również zostać wykorzystany w mikroskopii polaryzacyjnej. Pozwala ona obserwować pojedyncze domeny, ich dynamikę przemagnesowania/ruchu oraz prowadzić analizę namagnesowania całej próbki (mikroskopia szerokopolowa). Mikroskopowy układ pomiarowy wymaga stabilnego i silnego źródła światła (zazwyczaj białego, LED lub halogen), nie musi być ono monochromatyczne, ale obszar obserwacji musi mieć zapewnioną jednorodną ekspozycję próbki, stosując zestaw iluminacyjny Kohlera. Taka iluminacja próbki pozwala również na selektywną analizę domenową lub kierunku namagnesowania poprzez zmianę kąta padania światła na próbkę (**Rysunek 21**). Powoduje to, że powstały kontrast, na rejestrowanych obrazach, jest proporcjonalny względem różnych składowych kierunku namagnesowania, w zależności od kąta iluminacji i płaszczyzny polaryzacji światła. Można wyróżnić domeny (lub obszary na próbce), z kierunkiem namagnesowania w pionie, w poziomie (płaszczyzny próbki) i prostopadle namagnesowanych, zmieniając jedynie odpowiednie położenie apertury.



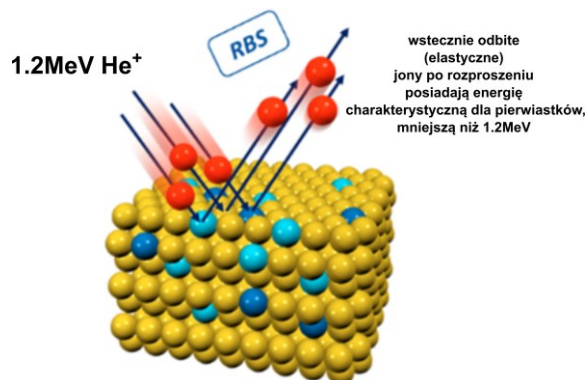
Rysunek 21 (a) Ścieżki promieni do oświetlania i tworzenia obrazu mikroskopu Kerrowskiego, o szerokim polu widzenia, z ruchomą aperturą. Podstawowe geometrie kontrastu: kontrast biegunowy (b), podłużny ze światłem spolaryzowanym s (c), podłużny w kierunku poprzecznym ze światłem spolaryzowanym p z bezpośrednim (d) i odwróconym kontrastem (e). Ilustracja na podstawie rysunku z [168]

Obrazy zarejestrowane przez kamerę po obróbce cyfrowej pozwalają na ilościową analizę namagnesowania (domen), z rozdzielczością ograniczoną w głównej mierze poprzez rozdzielczość układu optycznego - często lepszą niż przy konwencjonalnym magnetometrze PMOKE, z wiązką lasera. Zmiany intensywności obrazu są proporcjonalne do skręcenia θ , więc wykreślając zależność intensywności od przemiatanego zewnętrznego pola magnetycznego B zyskujemy pętle histerezy $M(H)$. Ta metoda znalazła szerokie zastosowanie w analizie prostopadłego komponentu namagnesowania w próbkach Pt/Co/Pt (w jednej z załączonych prac [D1]). Pewnym mankamentem układu jest dodatkowe skręcenie polaryzacji światła powstające w obiektywie mikroskopu w zewnętrznym polu magnetycznym. Dlatego jest wykorzystywana specjalna kalibracja skręcenia w obiektywie przed pomiarem z uwzględnieniem jej podczas pomiaru, albo stosowanie impulsów pól magnetycznych i rejestrację obrazów po kolejnym impulsie.

Spektrometria rozpraszania wstecznego jonów Rutherforda (RBS)

Spektrometria rozpraszania wstecznego jonów Rutherforda (ang. Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS) polega na pomiarze widma energii jonów (np. He^+ o energii 1.2 MeV) rozpraszanych wstecznie na atomach wchodzących w skład próbki (Rysunek 22) [126,169–174]. Widmo uzyskanego sygnału zależy od masy analizowanego atomu i jego odległości od powierzchni próbki. Ilość energii przekazanej przy centralnym zderzeniu (rejestrowane są jony rozproszone pod kątem bliskim 180° do kierunku padania) jonu i atomu

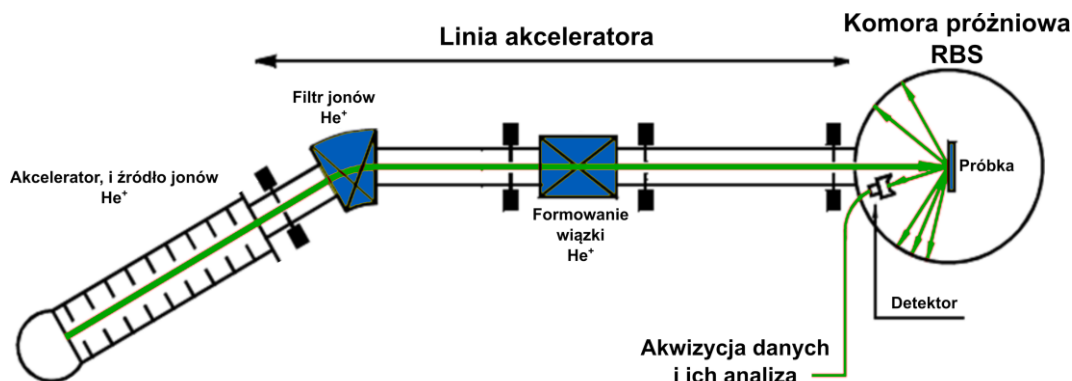
próbki może być obliczona w modelu kinematyki klasycznej i zależy od stosunku mas jonu i atomu próbki. Im większa jest masa atomu pierwiastka, na którym rozpraszany jest jon, tym większa jest energia wstecznie rozproszonego jonu. Energia ta również maleje z głębokością lokalizowanego atomu z powodu strat nieelastycznych przy wnikaniu jonów w próbkę. W konwencjonalnym pomiarze RBS (obrót próbki w czasie pomiaru) wykonanym na homogenicznych strukturach cienkowarstwowych, grubość warstwy i skład atomowy warstwy znajdują zatem swoje odzwierciedlenie w statystyce utraty energii jonów He^+ (szerokość widma) i liczby wstecznie rozproszonych jonów He^+ (intensywność widma).



Rysunek 22 Schemat techniki spektrometrii rozpraszania wstecznego jonów Rutherforda RBS. Ilustracja zaczerpnięta ze strony internetowej Ion Beam Center (IBC) HZDR [<https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=309>]

Układ pomiarowy RBS

W układzie RBS (**Rysunek 23**) linia akceleratora jonów wytwarza dobrze zdefiniowaną wiązkę jonów o odpowiedniej moderowanej energii. Wiązka kierowana jest w kierunku próbki umieszczonej w komorze pomiarowej. Detektor rejestruje rozkład energii jonów rozproszonych wstecznie, która jest następnie analizowana przez odpowiednie oprogramowanie.



Rysunek 23 Schemat układu pomiarowego RBS. Jony generowane w akceleratorze i kierowane na próbkę ulegają wstecznemu rozproszeniu, co jest monitorowane przez detektor, a ich zmiana energii analizowana przez oprogramowanie [169]

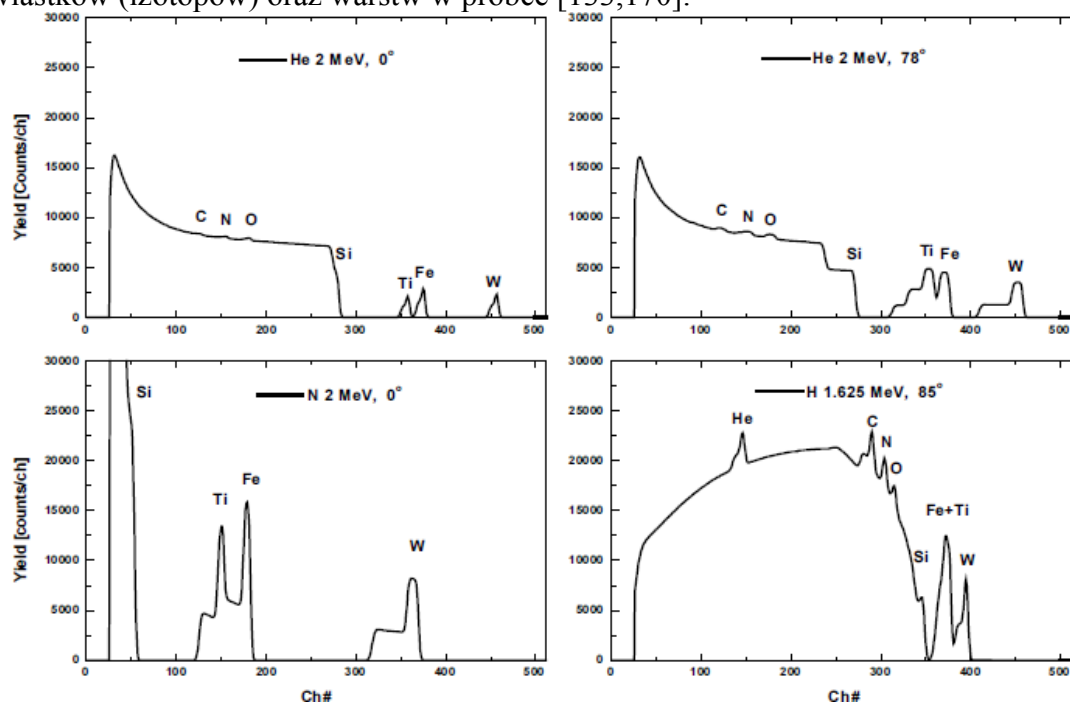
Pomiar RBS pomimo, że polega, w uproszczeniu, na bombardowaniu próbki jonami, nie jest niszczący w znaczącym zakresie. Chociaż energia wiązki sondującej nieznacznie modyfikuje próbkę przynajmniej, dla dużych fluencji, wynik pomiaru jest w stanie osiągnąć absolutną dokładność, która jest niezwykle wysoka w stosunku do innych metod charakteryzacji cienkich warstw, dla których dokładność ta nie zależy od jakichkolwiek założeń

dotyczących próbki i gdzie nie są wymagane żadne standardy związane z próbką [170]. Co więcej, użycie małego i lekkiego jonu He^+ , o energii 1.2 MeV w wiązce o małej gęstości, powoduje, że degradacja próbek cienkowarstwowych w zasadzie może być pominięta w analizie. Jest to związane z oddziaływaniem bombardujących jonów w przeważającej części jedynie z elektronami próbki, przez co nie są generowane fonony i nie tworzą się kaskady atomów wybitych z pozycji sieci krystalicznej (brak mieszania jonowego).

Widmo RBS

W RBS rozdzielczość głębokości oraz rozdzielczość właściwa dla masy rozpraszającego atomu są określone przez straty energii jonów, które są związane z podstawowymi cechami rozpraszania jonów w kryształach, a także czynnikami instrumentalnymi (energia, rozkład kątowy wiązki, rozproszenie geometryczne, statystyczne rozproszenie energii, efekt wielokrotnego rozproszenia pod małym kątem w próbce, rozdzielczość energetyczna układu detekcji).

Zasadniczo efekty lateralnego rozpraszania mogą wygładzać boczne części w rejestrowanym widmie, powodując tak zwany „rozkład energii indukowany strukturą” (Rysunek 24). Można tego uniknąć lub zminimalizować ten efekt poprzez użycie wysokoenergetycznych jonów o lekkiej masie (energia rzędu MeV, jonów H^+ lub He^+). Przy pomocy odpowiednich metod numerycznych (np. oprogramowanie SIMNRA [132]), służących do oceny struktury próbki, można wyodrębnić z widma z dobrą dokładnością dla każdego z pierwiastków (izotopów) oraz warstw w próbce [133,170].

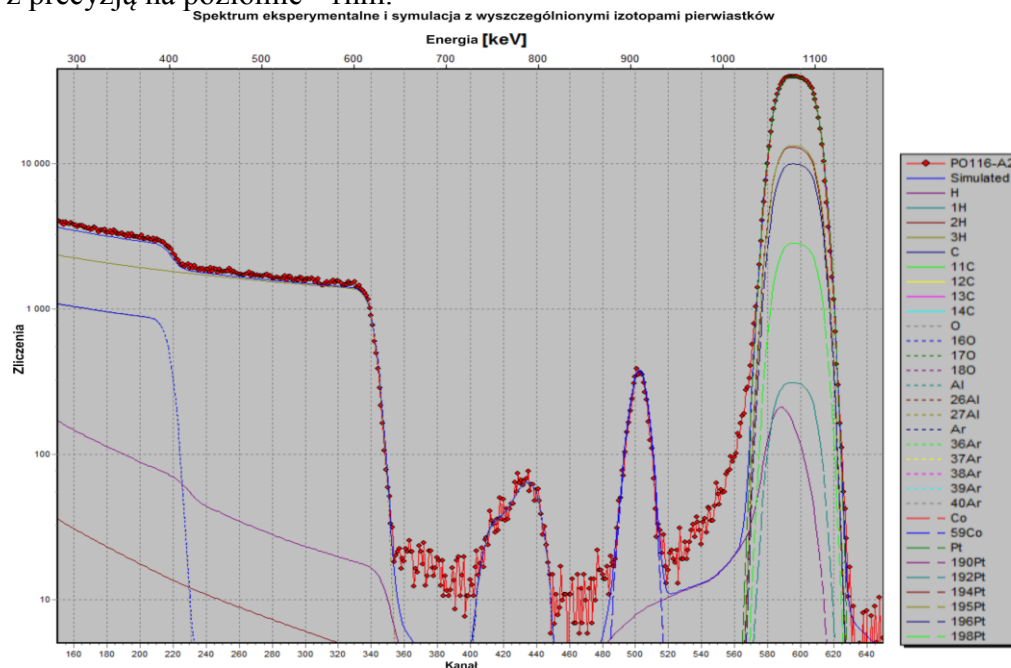


Rysunek 24 Typowe widma RBS wielowarstw wychodowanych na podłożu Si. W pomiarach użyto wiązki He^+ , H^+ i N^+ o różnej energii. Wykryte pierwiastki zaznaczono w odpowiednich miejscach odpowiadających ich energii charakterystycznej (ang. Channel). Grubość warstwy jest proporcjonalna do szerokości widma energetycznego [169].

Odpowiednie ustawienie wiązki jonów wzdłuż niskoindeksowych kierunków krystalograficznych próbki, powoduje znaczne obniżenie ilości wstecznie rozproszonych jonów, tj. mierzonego sygnału. Przemierzające się jony wzdłuż głównych osi lub płaszczyzn krystalicznych mogą przenikać głęboko do próbki, nie oddziałując intensywnie z jądrami atomów próbki umieszczonymi w kolinearnych rzędach lub płaszczyznach atomowych. Ten tak zwany „efekt kanałowania” (ang. channelling) jest powodowany przez odpychające siły elektrostatyczne, które powstają między dodatnio naładowanymi jonami, a jądrami atomów

sieci krystalicznej i sterują jonami między kierunkami lub płaszczyznami atomowymi. Połączenie efektu kanałowania i RBS (cRBS) pozwala na uzyskanie informacji na temat jakości struktury krystalicznej próbki i lokalizacji głębokościowej różnych defektów, które wpływają na tego typu rozpraszanie.

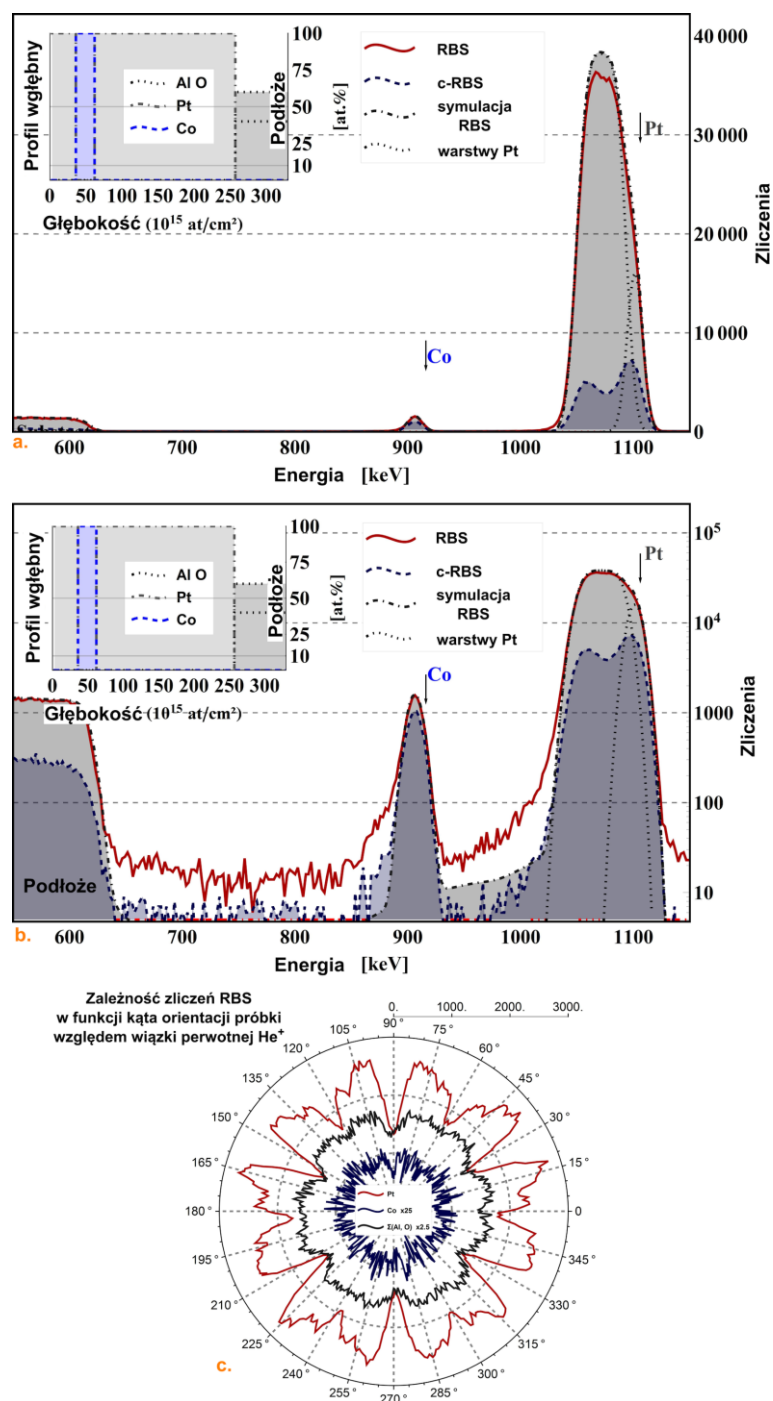
Analiza widma jest przeprowadzana przy wykorzystaniu specjalnego oprogramowania (np. SIMNRA), w którym definiując stałe układu pomiarowego i strukturę próbki, z niezwykle precyzją, można dopasować widmo eksperymentalne do wygenerowanego przez program (**Rysunek 25**). Pozwala to na dokładną analizę składu (również stopowego), oraz grubości warstwy z precyzją na poziomie $\sim 1\text{nm}$.



Rysunek 25 Przykładowy zrzut ekranu, pokazujący eksperymentalne (P0116-A2) widma RBS i wynik symulacji RBS (Simulated), z dopasowanymi parametrami struktury. Wyszczególniono również izotopy pierwiastków, które uwzględniono w składzie badanej próbki. Analizowana próbka to $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$, po naświetlaniu Ar^+ (widoczna implantacja – zakres na widmie $\sim 400\text{-}440$).

Przykładowy wynik analizy RBS próbki kontrolnej Pt/Co/Pt

Przykładowy wynik analizy RBS epitaksjalnej referencyjnej próbki Pt/Co/Pt pokazano na ilustracji poniżej (**Rysunek 26**). Przedstawiony w skali liniowej (oś Y – ilość zliczeń) wykres ilustruje dużą różnicę w intensywności pomiędzy spektrum cRBS i RBS. Świadczy ona o wysokim współczynniku uporządkowania dalekiego zasięgu sieci krystalicznej próbki. Widma w skali logarytmicznej wyraźniej pokazują słaby sygnał od pierwiastków lżejszych i o małej koncentracji takich, jak Co. W kolejności od lewej strony wykresu widoczne są sygnały pochodzące od: podłoża Al_2O_3 , Co, oraz Pt. Wartość energii charakterystycznej dla atomów powierzchniowych danego pierwiastka zaznaczono strzałkami z odpowiednią adnotacją. Energia charakterystyczna zależy od rodzaju pierwiastka oraz od odległości od powierzchni próbki. Większa utrata energii oznacza, że jon He^+ musiał przebyć dłuższą drogę w głębokości próbki. Ponieważ technika RBS jest czuła na pierwiastki o dużej liczbie Z, na wykresach dominuje sygnał od Pt. Jest on asymetryczny, ze względu na superpozycję sygnałów pochodzących z dwóch warstw. Z wyniku symulacji wyodrębniono wkład od warstwy przykrywkowej Pt. W ten sposób można rozgraniczyć sygnał pochodzący od warstwy przykrywkowej idealnej (znacznie grubszej, osadzonej bezpośrednio na podłożu). Zaznaczono je linią kropkowaną (**Rysunek 26a,b**).



Rysunek 26 Analiza strukturalna RBS próbki kontrolnej (Pt/Co/Pt - bez modyfikacji jonami). Widma przedstawiono w skali liniowej (a) i logarytmicznej (b) zaznaczając widma eksperymentalne (RBS i cRBS) oraz symulację widma RBS. Profile wgłębne składu pierwiastkowego [at %] umieszczono w każdym z wykresów. Wykres polarny (c) ilości zliczeń, każdego z pierwiastków, zarejestrowany podczas pomiaru widma RBS wskazuje na wysoką symetrię krystaliczną warstw, zwłaszcza warstwy Pt.

Wykreślone widma RBS i cRBS (**Rysunek 26a,b**) wsparte wynikami symulacji sygnału RBS (oprogramowanie SIMNRA), w których parametrem była struktura próbki, pozwoliły na analizę zmian struktury i przekroju wgłębego trójwarstwy. Dopasowując parametry strukturalne (aplet SimTarget [175] i program SIMNRA [132]) do widma uzyskanego w eksperymencie, uzyskujemy dane pozwalające na wykreślenie profilu głębokościowego pierwiastków badanej próbki (**Rysunek 26a,b** wklejki). Jednostka głębokości została

znormalizowana do średniej gęstości atomów pojedynczej warstwy atomowej, czyli 10^{15} at/cm², aby zminimalizować błędy związane z oszacowaniem gęstości.

Spektroskopia anihilacji pozytonów (PAS)

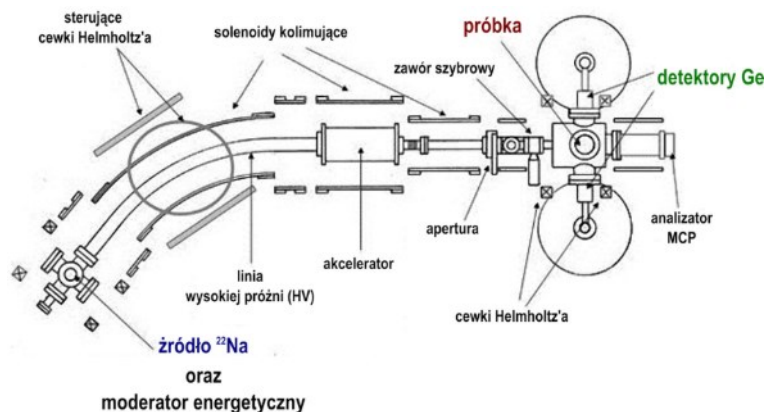
W latach ‘80 ubiegłego wieku, przeprowadzono po raz pierwszy pozytonowe (pozyton – antycząstka elektronu) eksperymenty dyfrakcyjne [176,177] oraz pomiary wykorzystujące wiązkę pozytonową do wzbudzania elektronów Augera wybijanych z powierzchni próbki w wyniku anihilacji pozytonów (PAES) [178]. Unikalne właściwości oddziaływania pozytonowego z powierzchnią, które obejmują brak interakcji, odpychające działanie sieci krystalicznej oraz pułapowanie pozytonów w zdelokalizowanych stanach powierzchni przy niskich energiach pozytonu [179] sprawia, że wiązka pozytonowa może być wyjątkowo czułym i precyzyjnym narzędziem analizy struktury materiałów i ich powierzchni [179–184].

Rzeczywiste techniki wykorzystujących z mono- i niskoenergetyczne (moderowana energetycznie wiązka pozytonów) wiązki pozytonów sprawiły, że badania fizyki powierzchni zyskały nowe bardzo precyzyjne narzędzie analizy. Możliwość zmiany energii pozytonu (do 30 keV) pozwala na dobór średniej głębokości implantacji w zakresie od kilku nanometrów do mikrometrów. Objętość i głębokość sondowania jest określona przez profil implantacji pozytonu, przy uwzględnieniu ruchu dyfuzyjnego pozytonu, który może wynosić 100 nm dla kryształów niezdefektowanych oraz średnicy wiązki pozytonowej, mającej zazwyczaj rozmiar od 10 μ m do kilku milimetrów. Przykładowo, opisana poniżej spektroskopia anihilacji pozytonu (PAS) zyskała tym samym rozdzielczość przestrzenną, niezwykle przydatną w precyzyjnym badaniu sposobu zdefektowania w obszarze bliskim powierzchni cienkowarstwowej próbki na interfejsach heterostruktur.

Spektroskopia anihilacji pozytonu jest precyzyjnym sposobem analizy defektów sieci krystalicznej, takich jak: wakanse, dyslokacje lub wytrącenia. Zróżnicowane metody pomiarowe, tzn. spektroskopia poszerzenia dopplerowskiego (DBS) oraz koincydencja DBS (CDBS) zostały wykorzystane w eksperymencie opisanym w niniejszej rozprawie [D1]. Umożliwiły one uzyskanie dodatkowych informacji na temat chemicznego i strukturalnego otoczenia defektów (wakansów), które mogą być odpowiedzialne za modyfikację własności magnetycznych warstw Co. Ponieważ naświetlaniu jonami zawsze towarzyszy generowanie defektów, motywacja użycia w/w metod znajduje silne uzasadnienie.

Układ pomiarowy PAS z generatorem pozytonów

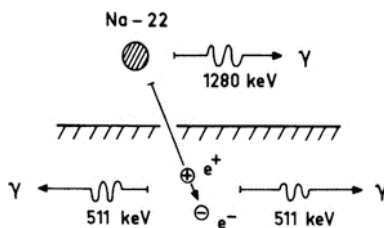
Powszechnie stosuje się dwie metody generowania pozytonów: z wykorzystaniem „ β^+ -emitera” pozytonów, np. ²²Na lub ⁶⁸Ga (laboratoryjnie); oraz wysokoenergetycznego promieniowania γ absorbowanego przez emiter np. W, Ta lub Pt. Niezależnie od źródła emitowane pozytony wykazują szeroki rozkład energii sięgającej kilku MeV. Wytworzone pozytony są chłodzone (moderowane energetycznie) w celu uformowania niskoenergetycznej wiązki. **Rysunek 27** przedstawia poglądowy schemat laboratoryjnej linii pozytonowej, o moderowanej energii wiązki.



Rysunek 27 Schemat laboratoryjnej linii pozytonowej SPONSOR (Slow POsitron System Of Rossendorf). Ilustracja na podstawie rysunku z publikacji [184]

Pojęcia podstawowe

Pozyton (symbol e^+) – inaczej antyelektron, nazywany też pozytronem (ang. positron). Elementarna cząstka antymaterii będąca antycząstką e^- . Jej elementarny ładunek elektryczny jest równy $+1$ (spin $1/2$), masa jest równa masie elektronu. Po spotkaniu elektronu z pozytonem dochodzi do anihilacji, w wyniku której są emitowane dwa kwanty gamma. Emisja odbywa się dokładnie w przeciwnych kierunkach (z prawa zachowania pędu). Przy spełnieniu zasady zachowania ładunku, pędu i energii, energia każdego z kwantów przy anihilacji dwufotonowej jest równa 511 keV z dokładnością do energii kinetycznej cząstek przed anihilacją (**Rysunek 28**).



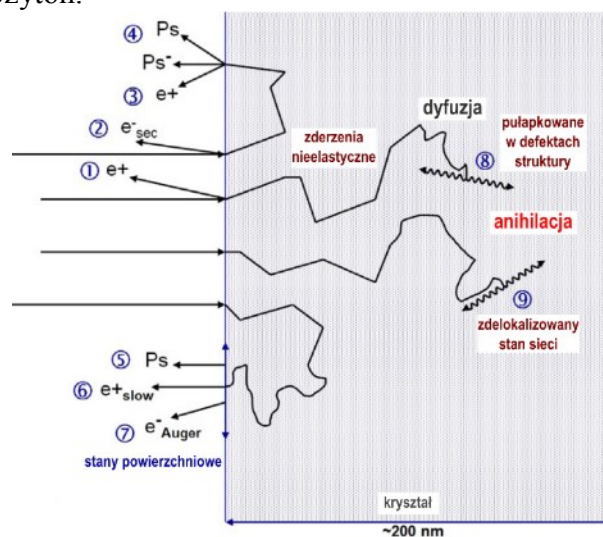
Rysunek 28 Schemat eksperymentu z wiązką pozytonów. Pozytony z izotopu promieniotwórczego, takiego jak ^{22}Na , anihilują w materiale próbki. Czas życia pozytonów jest określany na podstawie czasu opóźnienia między wytworzeniem wzbudzonego kwantu gamma (1.28 MeV) i dwóch fotonów powstałych w wyniku anihilacji. Możliwy jest też pomiar pędu pary elektron-pozyton jako odchylenie kątowe pomiędzy dwoma kwantami 511 keV lub jako przesunięcie Dopplera w energii promieniowania anihilacji. Źródło ilustracji [180]

Pozytonium (symbol Ps) – konsekwentnie nazywany też pozytronium, quasi-stabilny układ oddziałujących ze sobą elektronu e^- oraz pozytonu e^+ . Dostępne stany kwantowe i odpowiednie poziomy energetyczne jakościowo są podobne jak w atomie wodoru (elektron i proton). Jednak ilościowa różnica w masie zredukowanej powoduje ponad dwukrotne zmniejszenie częstotliwości linii widmowych. Średni czas życia pozytonium wynosi około 142 ns. Wtedy następuje anihilacja. Są możliwe dwa stany spinowe pozytonium względem spinu: stan trypletowy $\uparrow\uparrow$, kiedy spiny elektronu i pozytonu są równoległe (ortopozytonium, o-Ps lub ortho-Ps, czas życia 142 ns, który rozpada się na trzy fotony) oraz stan singletowy $\uparrow\downarrow$, kiedy spiny są anty równoległe (parapozytonium, p-Ps lub para-Ps, czas życia 125ps, rozpadający się na dwa fotony)

Pozytony w kryształach

Po implantacji, w czasie rzędu pikosekund, pozyton ulega termalizacji i dyfunduje w głąb kryształu na odległości setek stałych sieci, aż do jego anihilacji, po jego pułapkowaniu na defekcie sieci [182]. Poglądowe ujęcie głównych procesów oddziaływania pozyton-materia, uwidoczniono na ilustracji (**Rysunek 29**). Część pozytonów ulega wstecznemu odbiciu od powierzchni próbki. W zakresie energetycznym ok. $E_+ = 2\text{--}30$ keV, dla materiałów lekkich, takich jak C (mała liczba atomowa Z), prawdopodobieństwo odbicia osiąga 7%, i tylko nieznacznie zależy od energii pozytonu. W przypadku materiałów o wysokim Z , takich jak Au, prawdopodobieństwo odbicia rośnie do 22% przy 2 keV i do $\approx 38\%$ dla $E_+ > 20$ keV. Wewnątrz próbki pozyton szybko traci swoją energię głównie w drodze jonizacji, rozpraszania na elektronach (głównie poniżej ~ 100 keV), wzbudzeniach plazmowych (w metalach) i

rozpraszaniu pozyton-fonon [182]. Przyjmuje się, że po osiągnięciu równowagi termicznej pozyton jest w stanie podstawowym w periodycznym potencjale sieci krystalicznej. Ponieważ uwzględnia się warunek wstępny, że podczas czasu życia pozytonu, tylko jeden pozyton znajduje się, a następnie anihiluje w próbce, zasada wykluczenia Pauliego nie musi być brana pod uwagę. Nawet dla wiązek pozytonów o wysokiej intensywności, które zapewniają 10^9 moderowanych pozytonów na sekundę i skupionych na obszarze 1 mm^2 , prawdopodobieństwo jednoczesnej obecności dwóch pozytonów jest bardzo małe. Innymi słowy, w takich warunkach pozytony są implantowane średnio co ok. 1 ns, w potencjalnej odległości separacji ok. 10 nm, czyli porównywalnie z długością fali de-Broglie. Dla zdecydowanej większości eksperymentów wykorzystujących wiązkę pozytonów nie jest zatem konieczne uwzględnienie oddziaływań pozyton-pozyton.



Rysunek 29 Interakcja pozytonów z materią. Na powierzchni kryształu pozytony mogą (1) ulec odbiciu lub dyfrakcji, (2) mogą generować emisję elektronów wtórnych. Pozytony nieulegające termalizacji mogą być re-emitowane (3) epitermicznie lub w postaci (4) swobodnego pozytonium (Ps), neutralnego lub posiadającego ładunek. Gdy pozyton ulega termalizacji, a następnie wstecznej dyfuzji do powierzchni kryształu, może nastąpić emisja (5) zdesorbowanego termicznie pozytonium, (6) moderowanego pozytonu (dla materiałów o ujemnej pracy wyjścia pozytonu). Anihilacja ze stanu powierzchniowego może prowadzić do emisji (7) elektronów Augera wraz z charakterystycznym promieniowaniem röntgenowskim (nie pokazano). W kryształach objętościowych, pozytony mogą ulec anihilacji (8) po spulapkowaniu przez defekt lub (9) zdelokalizowanego stanu elektronowego w sieci krystalicznej. Ilustracja na podstawie rysunku z [179].

W temperaturze pokojowej anihilacja nie-termicznych pozytonów jest zazwyczaj pomijalna, ponieważ w metalach proces termalizacji wynosi kilka pikosekund i jest znacznie niższy niż typowy czas życia pozytonu (ok. 100 ps). Stermalizowane pozytony oddziałują głównie z siecią krystaliczną przez rozpraszanie fononowe. W metalach proces dyfuzji jest zdominowany przez rozpraszanie na akustycznych fononach podłużnych [185]. Długość dyfuzji pozytonowej L_+ w pozbawionej defektów sieci zależna jest od czasu życia τ_{e^+} i współczynnika dyfuzji, D_+ (zależny od materiału):

$$L_+ = \sqrt{D_+ \cdot \tau_{e^+}}$$

W metalach wartości $D_+ \approx 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ i $\tau_{e^+} \approx 100 \text{ ps}$ co daje długości L_+ rzędu 100 nm [183].

Głębokość implantacji pozytonów

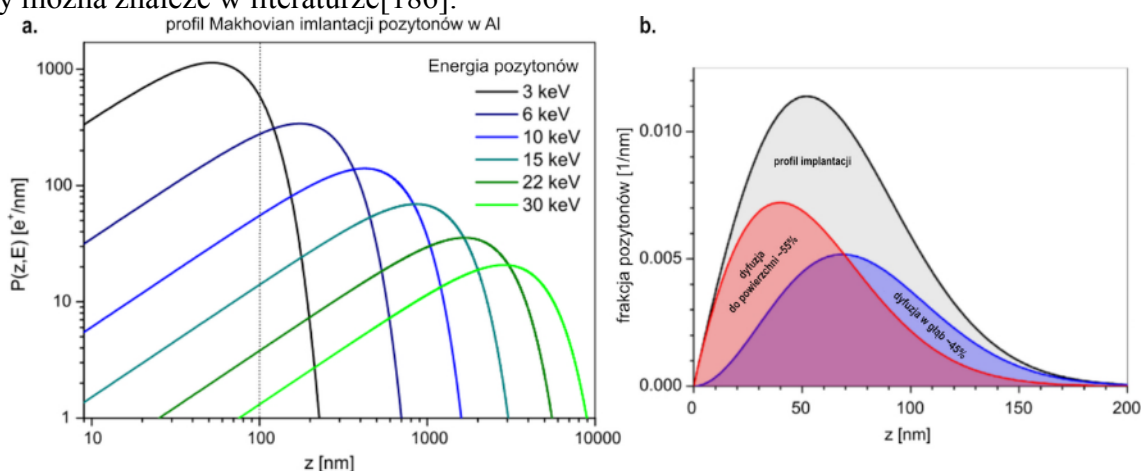
Implantacja pozytonów w zakresie energii do 100 keV może być wyrażona poprzez zależność dystrybucji pozytonów $P(z, E_+)[e^+/\text{nm}]$, opisywana w literaturze jako tzw. profil implantacji Makhova [183].

$$P(z, E_+) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[- \left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right]$$

,gdzie z_0 jest powiązana ze średnią głębokością implantacji $\bar{z}$

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma[(1/m) + 1]} \quad \bar{z} = \frac{A}{\rho} E_+^n$$

Γ jest funkcją Gamma (gamma Eulera), ρ to gęstość, a parametry materiałowe to m , A i n (wartości zestawiono w np. [183]). Przykładowy profil na ilustracji (Rysunek 30a) przedstawia rozkład Makhova implantacji pozytonowej w Al obliczony dla energii kinetycznej 3-30 keV. W interpretacji wyników należy zwrócić uwagę, że profil ten zawiera również wkład pochodzący od ruchu dyfuzyjnego pozytonów. Wsteczna dyfuzja do powierzchni (~55% pozytonów) jest rzędu 100 nm, co odpowiada typowej długości dyfuzji L_+ pozytonów, dla wygrzewanych, niskozdefektowanych kryształów (Rysunek 30b). Warto nadmienić, że profil Makhova może być również wykreślony dla próbki warstwowej i dwufazowej np. Al/Au/Al, który można znaleźć w literaturze[186].



Rysunek 30 Profile Makhova implantacji pozytonowej w Al (a) dla energii wiązki pozytonowej od 3 do 30 keV. Profil implantacji pozytonów z wyszczególnieniem na te dyfundujące z powrotem na powierzchnię (b), wynik kalkulacji dla kryształu Al, energii pozytonów $E_+=3\text{keV}$ oraz długości $L_+=100\text{nm}$. Ilustracja na podstawie rysunków z publikacji[179].

Metody pomiarowe (PALS, DBS, CDBS)

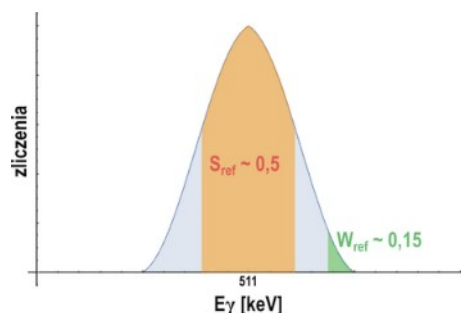
W fizyce ciała stałego i inżynierii materiałowej spektroskopia anihilacji pozytonu stanowi uznaną nieniszczącą technikę spektroskopii defektów materiałów objętościowych, ponieważ defekty sieci krystalicznej, takie jak wakanse, dyslokacje lub wytrącenia, w znacznym stopniu determinują mechaniczne, optyczne i elektroniczne właściwości materiałów. Najbardziej rozpowszechnionymi metodami PAS są trzy podane poniżej. Spektroskopia czasów życia pozytonów (PALS), która pozwala na oszacowanie stopnia zdefektowania w materiałach o strukturze nieuporządkowanej. Spektroskopia poszerzenia dopplerowskiego linii (511 keV) anihilacji pozyton-elektron (DBS), która wykazuje wysokie powinowactwo pozytonów do defektów wolnych objętości (np. wakanse). Trzecia z nich, to koincydencja DBS (CDBS), która dostarcza dodatkowych informacji na temat chemicznego otoczenia defektów wolnych objętości lub wytrąceń. Ponieważ pozyton zazwyczaj dyfunduje na odległość sięgającą ponad sto stałych sieci przed anihilacją, może być on uważany za wyjątkowo wrażliwą nano-sondę do wykrywania np. koncentracji mono wakanów na poziomie nawet 10^{-7} wakanów na atom.

Detekcja anihilacji pozytonu – pomiary DBS i CDBS

W wyniku anihilacji pozytonu i elektronu emitowane są fotony γ o energiach ~ 511 keV. Ponieważ pęd pozytonu w stanie zdelokalizowanym jest znacznie mniejszy niż pęd elektronu w kryształach, parametry anihilacji, takie jak przesunięcie Dopplera (DBS) i korelacja kątowa

emitowanych fotonów (CDBS) dostarczają informacji o strukturze elektronowej. Ilość anihilowanych pozytonów jest proporcjonalna do lokalnej gęstości elektronowej. Pomiar czasu życia pozytonów pozwala na rozróżnienie między anihilacją "wolnych" pozytonów i pozytonów uwięzionych na defektach sieci, takich jak np. wakanse.

W metodzie DBS, poszerzenie Dopplerowskie może być scharakteryzowane przez parametry S i W (S -shape i W -wing – patrz **Rysunek 31**), opisujące rozkład zliczeń. Są one najczęściej analizowane przy interpretacji wyników. Ich zależność, $S(W)$, pozwala stwierdzić, czy zmiany wynikają z modyfikacji koncentracji, czy też z rodzaju defektów [184]. W uproszczeniu, parametr S określa się przez stosunek zliczeń w centralnym obszarze piksu (w otoczeniu 511 keV) do całkowitej liczby zliczeń w piksu. Fizycznie parametr ten jest czuły na defekty przestrzenne (np. wakanse) - ich koncentrację oraz rozmiary. Powszechnie stosowana jest arbitralna definicja w/w regionu centralnego piksu, tak by uzyskać wartości odniesienia $S_{ref} \sim 0.5$. Natomiast, parametr W jest zdefiniowany, jako stosunek zliczeń w zakresie dużego momentu p_L (energia fotonów $\gamma \gg 511$ keV – zakłada się symetrię mierzonego piksu zliczanych kwantów γ), do całkowitej liczby zliczeń ($W_{ref} \sim 0.15$ dla próbki odniesienia). Parametr ten dostarcza dodatkowych informacji na temat chemicznego otoczenia przestrzennych defektów lub obecności wtrąceń, na których pozyton może ulec anihilacji. Te same arbitralnie dobrane zakresy dla wyznaczania S i W są następnie wykorzystywane do obliczania wartości S i W dla każdej innej badanej próbki. Jest to zatem metoda porównawcza. Dodatkowo, w celu łatwiejszej interpretacji, powszechnie stosuje się wyznaczone i zdefiniowane zakresy dla referencyjnych próbek objętościowych (S_{bulk} i W_{bulk}), zakładając że jest ona wolna od defektów lub ich poziom jest niski. Bardziej szczegółowe omówienie parametrów S i W można znaleźć w literaturze [180,181,183].



Rysunek 31 Schematyczny kształt widma fotonów γ , z wykreślonymi arbitralnie zakresami dla parametru S i W (definicja w tekście) – wynik pomiaru DBS lub CDBS dla próbki referencyjnej.

W pomiarach DBS z wiązką moderowaną energetycznie, wyznacza się parametry $S(E_+)$ oraz $W(E_+)$, w funkcji energii wiązki pozytonów. Pozwala to na analizę w funkcji głębokości implantacji wiązki pozytonowej, wykorzystując profil Makhova. Do dalszej i precyzyjnej analizy stosuje się algorytm dopasowania danych eksperymentalnych i wyznaczania parametrów S i W , np. VEPFit [187].

Rozwinięciem metody DBS jest CDBS, w której dla wybranej energii pozytonu, wykorzystuje się dwa detektory w celu dokładniejszego określenia lokalizacji anihilacji. Wynik jest wyrażony poprzez stosunek zmierzonych energii fotonów $E_{\gamma 1}(E_{\gamma 2})$ na dwóch detektorach Ge [184] lub jako wykres porównawczy intensywności mierzonej próbki do próbki referencyjnej, w funkcji energii promieniowania γ , $\frac{I(E_+)}{I_{ref}(E_+)}(E_\gamma)$ [186,188]. W tym drugim rozwiązaniu energię fotonu E_γ można wyrazić jako pęd p_L [$10^{-3}m_0c$], a następnie porównać z pędem Fermiego dla danego materiału referencyjnego (np. dla Al wynosi on $p_F=6.77 \cdot 10^{-3}m_0c$). Takie porównanie, można wykorzystać w analizie anihilacji pozytonów na zlokalizowanych stanach elektronowych sieci (w tym defektach), ale w otoczeniu innym niż w materiale

referencyjnym. Co oczywiste, inne otoczenie powoduje inną wartość p_F . Można zatem wysnuć wniosek, że niewielka zmiana składu lub parametrów sieci badanego układu daje wkład w zakresie wysokich wartości pędu p_L .

Spektroskopia czasów życia pozytonów (PALS)

Czas życia pozytonu przed anihilacją jest ściśle związany z rozmiarem defektu oraz w niewielkim stopniu poprzez otoczenie defektu [189–191]. Pomiar czasu życia pozytonu jest mierzony od momentu, gdy pozyton dotarł do powierzchni, a sygnałem wykrytego promieniowania anihilacyjnego. Moment anihilacji jest łatwy do precyzyjnego zdefiniowania, natomiast moment początkowy odliczania czasu życia pozytonu już nie. Dlatego przyjmuje się czas, w którym generowany jest impuls z cienkiego detektora scyntylacyjnego umieszczonego tuż przed próbką lub wyzwalaczem są elektrony wtórne wytworzone po uderzeniu pozytonem. Więcej informacji na temat tej techniki można znaleźć w literaturze [179,181,189–192].

Inne techniki eksperymentalne

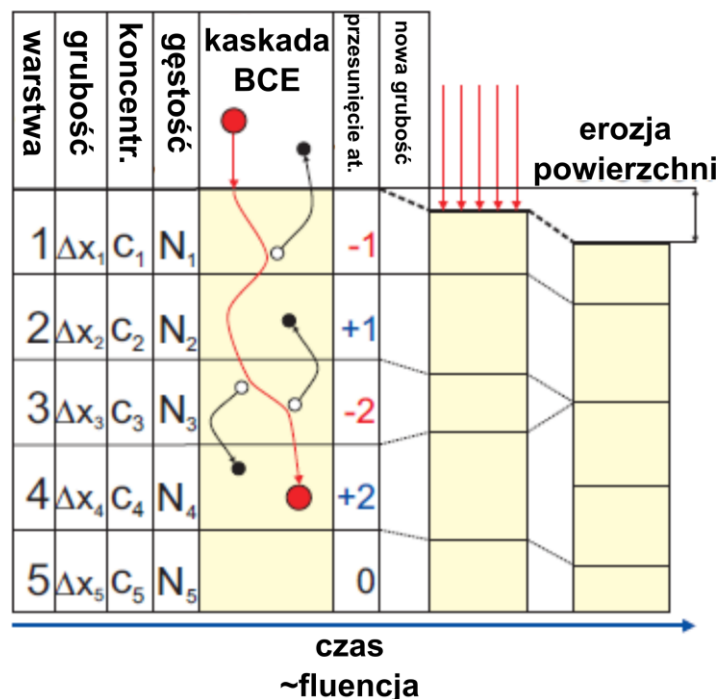
Inne techniki badawcze, które zostały wykorzystane do uzyskania wyników opisanych w niniejszej pracy wymieniono poniżej. Ze względu na ich powszechną stosowalność i znajomość ich szczegółowy opis pominięto.

Do obrazowania powierzchni badanych próbek zastosowano mikroskopię sił atomowych, mikroskopię tunelową (STM) [193–197], skaningową mikroskopię elektronową (SEM) [198,199] oraz optyczną mikroskopię odbiciową (LOM) [200]. Wysokorozdzielcza dyfrakcja röntgenowska (XRD) została wykorzystana do analizy strukturalnej, składu chemicznego i naprężeń warstw [10,201].

4. Symulacje oddziaływań jonów z materią - TRIDYN

Do numerycznej analizy zderzeń jonów z materią i wynikających z nich zmian strukturalnych wykorzystuje się głównie dwa modele BCA (ang. Binary Collision Approximation) lub model CDM (ang. Classical Dynamic Model) [131,135]. Pierwszy z nich, został zaimplementowany w oprogramowaniu TRIDYN (lub TRIM/SRIM) [128–131], które wykorzystano do analizy zmian strukturalnych w naświetlonych jonami warstw magnetycznych opisanych w tej rozprawie. Za jego pomocą modelowano głębokościowy rozkład zmian koncentracji atomowych. Podstawowe założenia modelu BCA w TRIDYNie i TRIMie są jednakowe. Jednakże TRIDYN pozwala na redukcję czasu obliczeń poprzez wprowadzenie dodatkowej ilości pseudocząstek, proporcjonalnej do ilości jonów (proporcję można kontrolować). Dodatkowo, wprowadza skalę czasową, co powoduje, że możliwe jest wysymulowanie nie tylko interakcji jonów z materią, ale również zmian stężenia pierwiastków, w każdej z warstw, w trakcie kolejnych kroków algorytmu symulacji. Inaczej mówiąc, pozwala na przeprowadzenie symulacji mieszania jonowego.

W oprogramowaniu TRIDYN liczone są lokalne zmiany składu/stężenia atomów i ich zmiany w funkcji fluencji/czasu (efekty “dynamiczne” spowodowane kaskadami wybiciowymi). Stężenie zmienia się wraz ze wzrostem fluencji jonów, która jest czynnikiem czasowym każdej symulacji. Schematyczną ewolucję układu modelowanego w TRIDYN, pod wpływem bombardowania jonami, przedstawiono na ilustracji (Rysunek 32). Cała próbka jest podzielona na pewną liczbę dyskretnych warstw, o początkowo stałych grubościach, Δx_i . Te sztuczne przedziały głębokości ewoluują w czasie, a ich grubość zmienia się proporcjonalnie do liczby i rodzaju przeniesionych atomów, do i z warstwy.



Rysunek 32 Schematyczne przedstawienie procedury symulacyjnej zastosowanej w TRIDYN. Obliczanie właściwości warstw, takich jak grubość, stężenie i gęstość, jest przeprowadzane po każdej kaskadzie kolizji. Ilustracja na podstawie rysunków z [131].

Takie symulacje są bardzo przydatne przy badaniu topografii powierzchni zmodyfikowanej przez jony, wpływu morfologii powierzchni na wydajność rozpylania katodowego (erozji jonowej), analizy lokalnego składu powierzchni lub lokalnego odchylenia składu różnych składników w objętości próbki. Jednakże TRYDIN posiada jednowymiarowe ograniczenie obliczeń składu. Jego zmiany mogą być tylko wyznaczone w funkcji głębokości, podczas gdy dwa lateralne kierunki są zaniebawane. Nie obejmuje również atomistycznego/krytalograficznego i trójwymiarowego modelowania próbki oraz relaksacji defektów. Pomimo przyjęcia licznych uproszczeń symulacje z wykorzystaniem pakietu TRIDYN dają wiarygodny opis zmian strukturalnych próbek dobrze korelujących się ze zmianami magnetycznymi.

VI. Streszczenie zbioru prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

Prace składające się na rozprawę doktorską są spójne tematycznie. Opisują modyfikacje właściwości strukturalnych i magnetycznych ultracienkich warstw kobaltu, poprzez naświetlanie wiązką jonów. W pierwszej pracy (J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801) badano zmiany anizotropii magnetycznej, w układzie symetrycznym Pt/Co/Pt. Natomiast w drugiej i trzeciej (Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029), badano wpływ naświetlania jonowego na sprzężenia międzywarstwowe warstw kobaltowych, oddzielonych warstwą molibdenu.

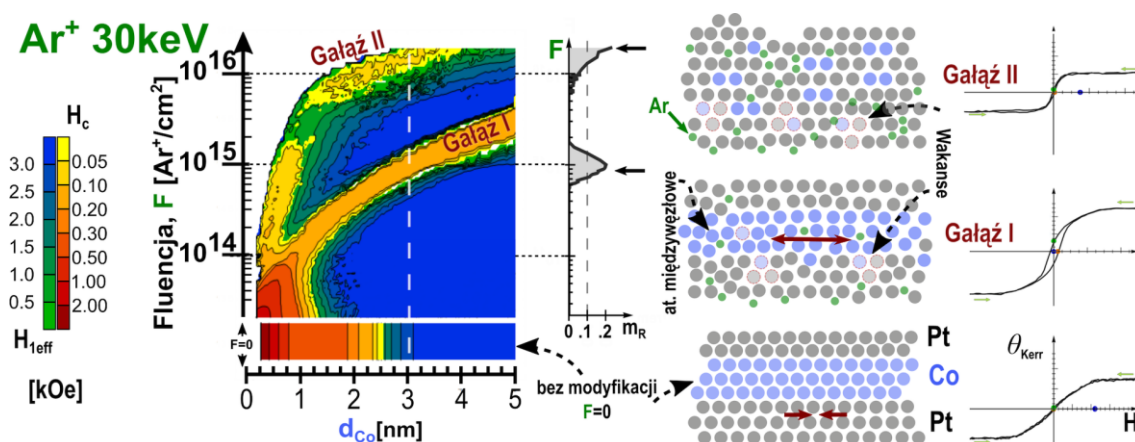
1. J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801

„On defects’ role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation” [D1]

M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro
doi:[10.1088/1361-648X/ab0351](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab0351)

Praca omawia modyfikację magnetycznych i magnetoptycznych właściwości warstw Pt/Co(*d*Co)/Pt przy wykorzystaniu wiązki jonowej Ar⁺. Jest ona rozwinięciem wcześniejszych prac [68,75–77], w których zaobserwowano podwyższenie prostopadłej anizotropii magnetycznej (PMA) w heterostrukturze Pt/Co(*d*Co)/Pt (zmodyfikowanej wiązką Ga⁺) w zakresie grubości *d*Co, w którym w nienaświetlonej próbce, namagnesowanie układu się w płaszczyźnie (powyżej krytycznej grubości *d*_{SRT}~1.9nm). To wzmocnienie PMA widać na diagramach 2D H_leff(*d*Co, **F**) lub m_R(*d*Co, **F**), jako dwie „gałęzie”. Ich położenie wskazuje na zależność zarówno od *d*Co oraz **F**. W tej pracy, analizę rozszerzono na różną energię jonów (1.2, 5 oraz 30 keV), zmieniając tym samym głębokość zmian strukturalnych w warstwie. Co najważniejsze, dokonano korelacji pomiędzy właściwościami strukturalnymi i obserwowanymi efektami magnetycznymi/magnetoptycznymi. Dokonana analiza pozwoliła na nadanie temu efektowi bardziej generalnego znaczenia, niezależnie od użytego rodzaju jonu. Jakościowo efekty są podobne, gdy dobierzemy odpowiednie parametry struktury oraz wiązki jonów.

Próbki zostały wytwarzane w systemie ultra wysokiej próżni (UHV), techniką epitaksji z wiązek molekularnych, MBE (IFPAN, ON3.4), w którym przeprowadzono charakteryzację in-situ technikami: odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów RHEED, dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów LEED oraz skaningowej mikroskopii tunelowej/sił atomowych. Modyfikacji właściwości próbek dokonano wiązką jednorodną lub z gradientem fluencji w Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR). Badania właściwości magnetycznych i magnetoptycznych MOKE wykonywano używając magnetometru opartego na polaryzacyjnej mikroskopii szerokopolowej VMOKE, wykorzystującej magnetoptyczny efekt Kerra na Uniwersytecie w Białymstoku (UwB). Analiza strukturalna próbek metodami ex-situ prowadzona była przy wykorzystaniu dyfrakcji rentgenowskiej XRD (IFPAN), wstecznego rozpraszania Rutherforda RBS (HZDR) oraz spektroskopii anihilacji pozytonów PAS (HZDR). Interpretacja wyników badań strukturalnych wsparta jest symulacjami numerycznymi z wykorzystaniem aplikacji TRIDYN. Na ich podstawie, można określić rozkład profilu koncentracji pierwiastków wzdłuż grubości naświetlanej próbki oraz głębokość wytrawienia powierzchni. Na podstawie otrzymanych wyników dokonano korelacji wyników symulacji i eksperymentalnych ze zmianami właściwości magnetycznych, które zostały wyindukowane poprzez bombardowanie jonami Ar⁺, w materiale. Na ilustracji poniżej (Rysunek 33) przedstawiono schematycznie mechanizmy odpowiedzialne za obserwowane zmiany anizotropii magnetycznej PMA.



Rysunek 33 Streszczenie graficzne. Efekty strukturalne wynikające z naświetlania Pt/Co/Pt, będące przyczyną obserwowanych zmian właściwości magnetycznych.

W pracy wzięto pod uwagę kilka aspektów zmian strukturalnych. Po pierwsze zmian składu chemicznego poprzez degradację warstw i tworzenie się stopów międzymetalicznych, po drugie generowanie naprężeń wewnętrznych sieci krystalicznej, po trzecie implantacji jonów, a po czwarte, zdefektowania sieci.

Korelując zmiany strukturalne, z przedstawionymi na rysunku widocznymi dwiema gałęziami 2D $H_{\text{eff}}(d_{\text{Co}}, F)$ (Rysunek 33) wzmocnionej PMA, zaproponowano mechanizmy, które są odpowiedzialne za obserwowane efekty. Pomiarów strukturalnych dokonano na specjalnie przygotowanych próbkach o stałej grubości warstwy magnetycznej $F_{\text{Low}}(d_{\text{Co}}=3, F_{\text{Gałąź I}})$ oraz $F_{\text{High}}(d_{\text{Co}}=3, F_{\text{Gałąź II}})$. Dwie „gałęzie” zwiększonego PMA widoczne są na diagramach 2D podobnie jak wcześniej [68], w podobnym zakresie fluencji, ale nieco wyżej (większa F). Wybór lżejszego jonu i jego inertności (względem do Ga^+) pozwolił sprawdzić, czy obserwowane efekty nie są związane z chemicznym domieszkowaniem struktury. Zmiana energii jonów na niższe (1.2 keV i 5 keV) skutkuje zmniejszeniem odległości pomiędzy „gałęziami” na osi F (Gałąź I przesuwają się w kierunku Gałęzi II). W przypadku energii 1.2 keV Ar^+ zaobserwowano, że można z dużą precyzją obniżać PMA, a przez to przesuwają położenie d_{SRT} w dużym zakresie F .

Wpływ zdefektowania próbki na PMA, który według naszej wiedzy nie był dotychczas badany w ten sposób polegał na pomiarze wgłębnym zdefektowania spektroskopią PAS i był potwierdzony przez cRBS. Pomiarzy te pozwoliły na zlokalizowanie głębokości, gdzie generowane są defekty, potwierdzając wyniki symulacji TRIDYN. Wskazano też na typ generowanych defektów wykorzystując pomiary PAS cDBS, wsparte wynikami symulacji ATSUP, które poprzez eliminację wskazały na dużą ilość klastrów defektów, w stopowej strukturze tetragonalnej CoPt, z dwoma atomami Pt w miejsce atomów Co (w wyniku mieszania jonowego), z defektami typu Co–Pt–Pt. Natomiast, wykonana analiza RBS i cRBS pozwoliła na korelację wyniku symulacji TRIDYN oraz rzeczywistego profilu chemicznego struktury odpowiedzialnej za te efekty. Wykazano też duże zniekształcenie kryształu poprzez podniesiony sygnał rozpraszający cRBS w próbce $F_{\text{Low}}(d_{\text{Co}}=3, F_{\text{Gałąź I}})$.

Znaczenie tych badań ma również aspekty praktyczne. Dobierając odpowiednio niską energię jonów oraz F można usunąć niemagnetyczną powłokę wierzchnią lub osłabić wielkość anizotropii prostopadłej, np. przy tworzeniu centrów nukleacji w nanomagnetycznych układach logicznych o niskim poborze mocy [202]. Ponadto, modyfikacja anizotropii PMA i innych właściwości magnetoptycznych, indukowana energią jonów, otwiera nowe ścieżki do projektowania periodycznych nanostruktur magnetycznych, np. kryształów magnonicznych.

2. Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405

“Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga⁺ ion irradiation” [D2]

A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Boettger, and A. Maziewski

doi: [10.1063/1.4987142](https://doi.org/10.1063/1.4987142)

W tej pracy analizowaną strukturą była warstwa Mo/Co/Mo(d_{Mo})/Co/Mo, w której przekładka Mo rozdzielająca magnetyczne warstwy Co została wykonana w postaci klina. Taka konfiguracja próbki pozwoliła na wprowadzenie sprzężenia międzywarstwowego o zmieniającym się znaku oraz wielkości ze zmianą grubości d_{Mo} ($0 < d_{Mo} < 3.0$ nm). W nienaświetlonych próbkach, zewnętrzne okładki Mo oraz grubość warstw Co, $d_{Co} = 3$ nm wymusiły namagnesowanie układu w płaszczyźnie próbki. Z kolei niedopasowanie strukturalne oraz różnica parametru sieciowe warstw tworzących spodni interfejs Mo/Co wprowadziło do układu anizotropię w płaszczyźnie próbki z łatwą i trudną osią magnesowania zorientowanych wzajemnie prostopadłe. W zakresie grubości d_{Mo} pomiędzy $0.5 < d_{Mo} < 1$ nm magnetyczne warstwy Co były sprzężone antyferromagnetycznie, AFM (wektory namagnesowania były wzajemnie antyrównoległe). W pozostałym zakresie grubości przekładki, zarówno dla mniejszych i większych wartości warstwy Co były sprzężone ferromagnetycznie, FM, tzn. ich wektory namagnesowania zorientowane były równoległe. Opisana struktura została naświetlona wiązką jonów Ga⁺ (35 keV) z rosnącą dozą, F . Ponieważ gradienty d_{Mo} i F były wzajemnie prostopadłe naświetlona próbka uzyskała matrycowy charakter, w której przestrzennie zmienne właściwości magnetyczne były dwuwymiarową funkcją (d_{Mo} , F).

Modyfikacje właściwości magnetycznych po naświetleniu jonami Ga⁺ są wyraźnie widoczne są na dwuwymiarowej mapie namagnesowania (d_{Mo} , F) w stanie remanencyjnym wyznaczonej z pomiarów LMOKE. Jej stworzenie było możliwe dzięki matrycowej naturze analizowanego układu oraz lokalnego próbkowania właściwości magnetycznych z obszaru rozmiaru plamki lasera. Zmierzono również kątowy rozkład namagnesowania w płaszczyźnie oraz lokalne pętle histerezy magnetycznej z wybranych obszarów. Wraz ze wzrostem F widoczna jest wyraźna zmiana charakteru sprzężenia dla $d_{Mo} = 0.8$ nm, dla którego próbka nienaświetlona była w stanie sprzężenia AFM. W zakresie niższych F sprzężenie AFM jest zachowane, choć jego siła maleje. Przy krytycznej wartości dozy $F \approx 3 \cdot 10^{13}$ jonów/cm² następuje zmiana sprzężenia z AFM na FM. Dalszy wzrost F prowadzi do stopniowego zmniejszania się namagnesowania nasycenia, a dla $F > 8.75 \cdot 10^{14}$ jonów/cm² warstwa traci właściwości ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej, w której wykonywany był pomiar. Dla grubszej przekładki ($d_{Mo} = 2.5$ nm), dla której próbka nienaświetlona wykazuje sprzężenie FM, ze wzrostem F następuje stopniowa redukcja namagnesowania nasycenia. Naświetlenie dozą wyższą niż $F = 5.25 \cdot 10^{14}$ jonów/cm² również powoduje utratę właściwości ferromagnetycznych przez warstwę. Warto zauważyć, że pomiar kątowego namagnesowania próbki dowodzi zachowania charakteru anizotropii w płaszczyźnie – kierunek osi łatwej magnesowania jest zachowany aż do utraty właściwości ferromagnetycznych przez warstwę.

Zmiany profilu chemicznego struktury warstwowej pod wpływem naświetlania zostały wymodelowane przy pomocy numerycznej symulacji wykonanych z użyciem pakietu TRYDIN. Ze wzrostem F widoczne jest coraz większe rozmycie struktury warstwowej zachodzące w wyniku procesów mieszania się atomów warstw składowych. Zostały wyznaczone dwa charakterystyczne profile chemiczne dla dóz, przy których zmienia się charakter sprzężenia z AFM na FM ($d_{Mo} = 0.8$ nm) oraz próbka traci swoje właściwości ferromagnetyczne ($d_{Mo} = 0.8$ nm i 2.5 nm). Zmiana charakteru sprzężenia następuje, gdy stężenie Co w obszarze środka warstwy Mo (w odniesieniu do stanu nienaświetlonego) osiąga 20 %. Z kolei utrata właściwości ferromagnetycznych ma miejsce, gdy koncentracja Co w obszarze tej warstwy w przybliżeniu rozkładu prostokątnego spada poniżej 80%. Wynik ten jest zgodny z symulacjami numerycznymi, pokazującymi, że dwa atomy Mo w otoczeniu atomu Co powodują utratę właściwości magnetycznych w temperaturze pokojowej.

3. Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029

"Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation" [D3]

Andrzej Wawro, Zbigniew Kurant, Marcin Jakubowski, Maria Tekielak, Aleksiej Pietruczik, Roman Böttger, and Andrzej Maziewski

doi:[10.1103/PhysRevApplied.9.014029](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.014029)

Praca ta jest rozszerzeniem wcześniej opisanych badań wpływu naświetlania struktur Mo/Co/Mo(d_{Mo})/Co/Mo na ich właściwości magnetyczne na inne rodzaje jonów. Przeprowadzono w niej również bardziej wnikliwą analizę zachodzących zmian strukturalnych oraz porównano efektywność naświetlania struktury różnymi rodzajami jonów.

Naświetlaniu zostały poddane warstwy o strukturze opisanej w pracy [2]. W zakresie $0.5 < d_{Mo} < 1.0$ nm wykazywały one sprzężenie AFM, a dla pozostałych wartości d_{Mo} sprzężenie FM, a namagnesowanie w płaszczyźnie było anizotropowe. Po naświetlaniu jonami próbki przyjęły strukturę podwójnego klinu, tzn. że kierunek gradientu grubości przekładki molibdenowej, d_{Mo} , był prostopadły do kierunku gradientu fluencji jonów F , nadając matrycowy charakter (d_{Mo} , F) zmodyfikowanemu próbkowi.

Energie wszystkich użytych do naświetlania jonów (Ga^+ , Ar^+ i Ne^+) zostały dobrane w taki sposób, aby maksimum depozycji energii miało miejsce w obszarze przekładki Mo. Założono, że zmiany strukturalne zachodzące głównie w tej części próbki będą odpowiedzialne za modyfikację sprzężeń międzywarstwowych. Takie warunki przeprowadzenia eksperymentu pozwoliły na miarodajne porównanie wpływu różnego rodzaju użytych w procesie naświetlania jonów.

Jakościowe zmiany właściwości magnetycznych pod wpływem naświetlania różnymi jonami są takie same. Występują wszystkie charakterystyczne modyfikacje: w obszarze sprzężenia AFM ($d_{Mo} = 0.8$ nm) jego siła maleje z fluencją, przy pewnej krytycznej dozie następuje zmiana charakteru sprzężenia AFM w FM, a z dalszym wzrostem F – stopniowe tłumienie właściwości ferromagnetycznych. Tłumienie właściwości magnetycznych i przejście w stan niemagnetyczny ze wzrostem dozy obserwowane były również dla większych grubości przekładki Mo ($d_{Mo} = 2.4$ nm). We wszystkich przypadkach rodzaju jonów i dóz zachowany jest kierunek anizotropii w płaszczyźnie.

Analiza profili chemicznych dla fluencji powodujących zmiany sprzężenia AFM-FM ($d_{Mo} = 0.8$ nm) oraz zanik właściwości ferromagnetycznych ($d_{Mo} = 2.4$ nm) pokazują, że zjawiska te mają miejsce gdy odpowiednio w przekładce Mo stężenie atomów Co osiąga 20%, a w warstwie Co stężenie atomów Co spada poniżej 80%.

Wyliczony parametr dpa, określający ilość przemieszczeń na atom dla dozy wymuszającej zmianę sprzężenia międzywarstwowego pokazuje, że w warstwie Co, prawie co drugi atom bierze udział w tym procesie. Ilość przemieszczeń wzrasta dla jonów Ne^+ do Ga^+ ponieważ ich energia jest większa. Z drugiej strony zachowanie kształtu płaszczyznowej anizotropii magnetycznej i orientacji osi łatwej magnesowania może wskazywać, że struktura warstw Co i odkształcenia wywołane przez interfejsy nie są znacząco modyfikowane. Prawdopodobne w skutek dyfuzji termicznej występującej po naświetleniu, a nie uwzględnionej w modelu BCA stosowanej przez TRYDIN, przemieszczone atomy ponownie uzupełniają wakanse i rzeczywiste zniszczenie struktury jest mniejsze niż wynika to bezpośrednio z wyliczonego dpa.

Skuteczność jonów 35-keV Ga^+ i jonów 30-keV Ar^+ w modyfikowaniu właściwości magnetycznych jest wyraźnie wyższa niż jonów Ne^+ o energii 17 keV. Chociaż ilościowe różnice są wyraźne, jakościowe zmiany są podobne. Innymi słowy, konieczna jest wyższa fluencja jonów Ne^+ , aby uzyskać takie same efekty jak dla jonów Ar^+ lub Ga^+ . Jednak zależność znormalizowanego magnesowania remanencyjnego, mierzona wzdłuż osi łatwej dla $d_{Mo} = 0.8$ nm w funkcji koncentracji Co pośrodku przekładki Mo jest bardzo zbliżona dla wszystkich jonów, co czyni tę zależność uniwersalną. Niezależnie od rodzaju jonów i ich energii, te same

zmiany strukturalne powodują podobne modyfikacje właściwości magnetycznych w sprzężonym układzie warstwowym Co/Mo/Co.

W końcowej części pracy przedstawiono sugestie różnych periodycznych modyfikacji przy pomocy naświetlania jonowego (np. zogniskowanej wiązki jonów – FIB) struktur warstwowych, wykonanych w warunkach naświetlania określonych w niniejszej pracy. Pokazano m.in. możliwość wytworzenia dwukanałowego kryształu magnonicznego, którego konfiguracja może być zmieniana przy pomocy pola magnetycznego.

VII. Bibliografia

- [D1] M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation, *J. Phys. Condens. Matter.* 31 (2019) 185801. doi:[10.1088/1361-648X/ab0351](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab0351).
- [D2] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Petruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga⁺ ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 252405. doi:[10.1063/1.4987142](https://doi.org/10.1063/1.4987142).
- [D3] A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation, *Phys. Rev. Appl.* 9 (2018) 014029. doi:[10.1103/PhysRevApplied.9.014029](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.014029).
- [4] K. Zakeri, Magnonic crystals: towards terahertz frequencies, *J. Phys. Condens. Matter.* 32 (2020) 363001. doi:[10.1088/1361-648X/ab88f2](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab88f2).
- [W5] I. Jacyna, D. Klinger, J.B. Pelka, R. Minikayev, P. Dłużewski, E. Dynowska, M. Jakubowski, M.T. Klepka, D. Zymierska, A. Bartnik, Z. Kurant, A. Wolska, A. Wawro, I. Sveklo, J.R. Plaisier, D. Eichert, F. Brigidi, I. Makhotkin, A. Maziewski, R. Sobierajski, Study of ultrathin Pt/Co/Pt trilayers modified by nanosecond XUV pulses from laser-driven plasma source, *J. Alloys Compd.* 763 (2018) 899–908. doi:[10.1016/j.jallcom.2018.05.314](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.314).
- [W6] J. Kisielewski, Z. Kurant, I. Sveklo, M. Tekielak, E. Dynowska, M. Jakubowski, A. Wawro, A. Maziewski, Modification of magnetization orientation in Pt/Co/Pt ultrathin films by femtosecond laser pulses, *J. Phys. Conf. Ser.* 903 (2017) 012020. doi:[10.1088/1742-6596/903/1/012020](https://doi.org/10.1088/1742-6596/903/1/012020).
- [W7] J. Kisielewski, I. Sveklo, Z. Kurant, A. Bartnik, M. Jakubowski, E. Dynowska, D. Klinger, R. Sobierajski, A. Wawro, A. Maziewski, Near infrared and extreme ultraviolet light pulses induced modifications of ultrathin Co films, *AIP Adv.* 7 (2017) 056313. doi:[10.1063/1.4976217](https://doi.org/10.1063/1.4976217).
- [W8] A. Wolska, R. Sobierajski, D. Klinger, M.T. Klepka, I. Jacyna, A. Wawro, M. Jakubowski, J. Kisielewski, Z. Kurant, I. Sveklo, A. Bartnik, A. Maziewski, Polarized XAFS study on the ultrathin Pt/Co/Pt trilayers modified with short light pulses, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 411 (2017) 112–115. doi:[10.1016/j.nimb.2017.02.028](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.028).
- [W9] W. Szuszkiewicz, F. Ott, J. Kisielewski, I. Sveklo, E. Dynowska, R. Minikayev, Z. Kurant, R. Kuna, M. Jakubowski, A. Wawro, R. Sobierajski, A. Maziewski, Polarized neutron reflectivity and X-ray scattering measurements as tools to study properties of Pt/Co/Pt ultrathin layers irradiated by femtosecond laser pulses, *Phase Transitions.* 89 (2016) 328–340. doi:[10.1080/01411594.2016.1156110](https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1156110).
- [W10] E. Dynowska, J.B. Pelka, D. Klinger, R. Minikayev, A. Bartnik, P. Dłużewski, M. Jakubowski, M. Klepka, A. Petruczik, O.H. Seeck, R. Sobierajski, I. Sveklo, A. Wawro, A. Maziewski, Structural investigation of ultrathin Pt/Co/Pt trilayer films under EUV irradiation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 364 (2015) 33–39. doi:[10.1016/j.nimb.2015.07.116](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.116).
- [11] M. Kisielewski, A. Maziewski, M. Tekielak, A. Wawro, L.T. Baczewski, New Possibilities for Tuning Ultrathin Cobalt Film Magnetic Properties by a Noble Metal Overlayer, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 087203. doi:[10.1103/PhysRevLett.89.087203](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.087203).
- [12] H.P. Oepen, M. Speckmann, Y. Millev, J. Kirschner, Unified approach to thickness-driven magnetic reorientation transitions, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 2752–2755. doi:[10.1103/PhysRevB.55.2752](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.2752).
- [13] M. Speckmann, H.P. Oepen, H. Ibach, Magnetic Domain Structures in Ultrathin Co/Au(111): On the Influence of Film Morphology, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 2035–2038. doi:[10.1103/PhysRevLett.75.2035](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2035).
- [14] F. Ma, Y. Zhou, H.B. Braun, W.S. Lew, Skyrmion-Based Dynamic Magnonic Crystal, *Nano Lett.* 15 (2015) 4029–4036. doi:[10.1021/acs.nanolett.5b00996](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00996).
- [15] G. Finocchio, F. Büttner, R. Tomasello, M. Carpentieri, M. Kläui, Magnetic skyrmions: from fundamental to applications, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 423001. doi:[10.1088/0022-3727/49/42/423001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/42/423001).
- [16] W. Jiang, G. Chen, K. Liu, J. Zang, S.G.E. te Velthuis, A. Hoffmann, Skyrmions in magnetic multilayers, *Phys. Rep.* 704 (2017) 1–49. doi:[10.1016/j.physrep.2017.08.001](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2017.08.001).
- [17] A. Fert, N. Reyren, V. Cros, Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 17031. doi:[10.1038/natrevmats.2017.31](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.31).
- [18] D.-Y. Kim, M.-H. Park, Y.-K. Park, J.-S. Kim, Y.-S. Nam, H.-S. Hwang, D.-H. Kim, S.-G. Je, B.-C. Min, S.-B. Choe, Magnetic domain-wall tilting due to domain-wall speed asymmetry, *Phys. Rev. B.* 97 (2018) 134407. doi:[10.1103/PhysRevB.97.134407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.134407).
- [19] R.M. Rowan-Robinson, A.A. Stashkevich, Y. Roussigné, M. Belmeguenai, S.M. Chérif, A. Thiaville, T.P.A. Hase, A.T. Hindmarch, D. Atkinson, The interfacial nature of proximity-induced magnetism and the Dzyaloshinskii-Moriya interaction at the Pt/Co interface, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11. doi:[10.1038/s41598-017-17137-z](https://doi.org/10.1038/s41598-017-17137-z).
- [20] Y.-K. Park, D.-Y. Kim, J.-S. Kim, Y.-S. Nam, M.-H. Park, H.-C. Choi, B. Min, S. Choe, Experimental observation of the correlation between the interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction and work function in metallic magnetic trilayers, *NPG Asia Mater.* (2018). doi:[10.1038/s41427-018-0090-x](https://doi.org/10.1038/s41427-018-0090-x).
- [21] C. Rizal, E.E. Fullerton, Perpendicular magnetic anisotropy and microstructure properties of nanoscale Co/Au multilayers, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017) 355002. doi:[10.1088/1361-6463/aa7c5b](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7c5b).
- [22] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2442–2445. doi:[10.1103/PhysRevLett.57.2442](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.2442).

- [23] C. Carbone, S.F. Alvarado, Antiparallel coupling between Fe layers separated by a Cr interlayer: Dependence of the magnetization on the film thickness, *Phys. Rev. B.* 36 (1987) 2433–2435. doi:[10.1103/PhysRevB.36.2433](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.2433).
- [24] V. Grolier, D. Renard, B. Bartenlian, P. Beauvillain, C. Chappert, C. Dupas, J. Ferré, M. Galtier, E. Kolb, M. Mulloy, J.P. Renard, P. Veillet, Unambiguous evidence of oscillatory magnetic coupling between Co layers in ultrahigh vacuum grown Co/Au(111)/Co trilayers, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3023–3026. doi:[10.1103/PhysRevLett.71.3023](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.3023).
- [25] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472–2475. doi:[10.1103/PhysRevLett.61.2472](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472).
- [26] E.R. Hull, J. Parisi, H. Warlimont, *Magnetic Nanostructures*, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [27] J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010. doi:[10.1017/CBO9780511845000](https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000).
- [28] A. Szewczyk, A. Wiśniewski, H. Puźniak, H. Szymczak, *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*, 1st ed., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.
- [29] É. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, eds., *Magnetism*, Springer New York, New York, NY, 2005. doi:[10.1007/978-0-387-23063-4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-23063-4).
- [30] P.W.T. Pong, C.L. Dennis, A. Castillo, A. Chen, W.F. Egelhoff, Detection of pinholes in magnetic tunnel junctions by magnetic coupling, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07A902. doi:[10.1063/1.2829018](https://doi.org/10.1063/1.2829018).
- [31] V. Baltz, G. Gaudin, P. Somani, B. Dieny, Influence of edges on the exchange bias properties of ferromagnetic/antiferromagnetic nanodots, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 262505. doi:[10.1063/1.3449123](https://doi.org/10.1063/1.3449123).
- [32] S.S.P. Parkin, Systematic variation of the strength and oscillation period of indirect magnetic exchange coupling through the 3d, 4d, and 5d transition metals, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 3598–3601. doi:[10.1103/PhysRevLett.67.3598](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3598).
- [33] J. Barnaś, V.K. Dugaev, Giant Magnetoresistance and Applications, in: *Handb. Surf. Sci.*, 2015: pp. 371–419. doi:[10.1016/B978-0-444-62634-9.00009-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62634-9.00009-6).
- [34] A.D. Karenowska, A. V. Chumak, A.A. Serga, B. Hillebrands, *Magnon Spintronics*, in: *Handb. Spintron.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2016: pp. 1505–1549. doi:[10.1007/978-94-007-6892-5_53](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6892-5_53).
- [35] S.O. Demokritov, A.N. Slavin, *Magnonics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:[10.1007/978-3-642-30247-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30247-3).
- [36] J. Zang, V. Cros, *Topology in Magnetism*, Springer International Publishing, Cham, 2018. doi:[10.1007/978-3-319-97334-0](https://doi.org/10.1007/978-3-319-97334-0).
- [37] M. Carpentieri, G. Finocchio, *Spintronic Oscillators Based on Spin-Transfer Torque and Spin-Orbit Torque*, in: *Handb. Surf. Sci.*, 1st ed., Elsevier B.V., 2015: pp. 297–334. doi:[10.1016/B978-0-444-62634-9.00007-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62634-9.00007-2).
- [38] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323–410. doi:[10.1103/RevModPhys.76.323](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323).
- [39] A.O. Adeyeye, G. Shimon, *Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures*, in: *Handb. Surf. Sci.*, 1st ed., Elsevier B.V., 2015: pp. 1–41. doi:[10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1).
- [40] J. Fassbender, D. Ravelosona, Y. Samson, Tailoring magnetism by light-ion irradiation, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) R179–R196. doi:[10.1088/0022-3727/37/16/R01](https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/16/R01).
- [41] J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 256 (2003) 449–501. doi:[10.1016/S0304-8853\(02\)00898-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00898-3).
- [42] K. Arshak, M. Mihov, State-of-the-art of focused ion beam nanolithography, in: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2005: pp. 193–198.
- [43] C. Bell, G. Burnell, D.-J. Kang, R.H. Hadfield, M.J. Kappers, M.G. Blamire, Fabrication of nanoscale heterostructure devices with a focused ion beam microscope, *Nanotechnology.* 14 (2003) 630–632. doi:[10.1088/0957-4484/14/6/312](https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/6/312).
- [44] J. Fassbender, J. McCord, Magnetic patterning by means of ion irradiation and implantation, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 579–596. doi:[10.1016/j.jmmm.2007.07.032](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.07.032).
- [45] D. Makarov, S. Tibus, C.T. Rettner, T. Thomson, B.D. Terris, T. Schrefl, M. Albrecht, Magnetic strip patterns induced by focused ion beam irradiation, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 063915. doi:[10.1063/1.2894587](https://doi.org/10.1063/1.2894587).
- [46] L. Bruchhaus, P. Mazarov, L. Bischoff, J. Gierak, A.D. Wieck, H. Hövel, Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: A review, *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 011302. doi:[10.1063/1.4972262](https://doi.org/10.1063/1.4972262).
- [47] J.A.C. Bland, B. Heinrich, eds., *Ultrathin Magnetic Structures I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. doi:[10.1007/b138789](https://doi.org/10.1007/b138789).
- [48] S. Breitkreutz, G. Ziemys, I. Eichwald, J. Kiermaier, G. Csaba, W. Porod, D. Schmitt-Landsiedel, M. Becherer, Domain wall gate for magnetic logic and memory applications with perpendicular anisotropy, in: *2013 IEEE Int. Electron Devices Meet., IEEE*, 2013: pp. 22.4.1–22.4.4. doi:[10.1109/IEDM.2013.6724684](https://doi.org/10.1109/IEDM.2013.6724684).
- [49] M.M. Shulaker, G. Hills, R.S. Park, R.T. Howe, K. Saraswat, H.-S.P. Wong, S. Mitra, Three-dimensional integration of nanotechnologies for computing and data storage on a single chip, *Nature.* 547 (2017) 74–78. doi:[10.1038/nature22994](https://doi.org/10.1038/nature22994).
- [50] R.L. Stamps, S. Breitkreutz, J. Åkerman, A. V Chumak, Y. Otani, G.E.W. Bauer, J.-U. Thiele, M. Bowen, S.A. Majetich, M. Kläui, I.L. Prejbeanu, B. Dieny, N.M. Dempsey, B. Hillebrands, The 2014 Magnetism Roadmap, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 333001. doi:[10.1088/0022-3727/47/33/333001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/33/333001).

- [51] D. Sander, S.O. Valenzuela, D. Makarov, C.H. Marrows, E.E. Fullerton, P. Fischer, J. McCord, P. Vavassori, S. Mangin, P. Pirro, B. Hillebrands, A.D. Kent, T. Jungwirth, O. Gutfleisch, C.G. Kim, A. Berger, The 2017 Magnetism Roadmap, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 363001. doi:[10.1088/1361-6463/aa81a1](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa81a1).
- [52] L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A. Morrone, J.E. Schmidt, C. Chappert, P. Allongue, Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au(111) layers, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 104419. doi:[10.1103/PhysRevB.63.104419](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.104419).
- [53] X. Ju, M.T. Niemier, M. Becherer, W. Porod, P. Lugli, G. Csaba, Systolic Pattern Matching Hardware With Out-of-Plane Nanomagnet Logic Devices, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 12 (2013) 399–407. doi:[10.1109/TNANO.2013.2253118](https://doi.org/10.1109/TNANO.2013.2253118).
- [54] M. Niemier, G. Csaba, A. Dingler, X.S. Hu, W. Porod, X. Ju, M. Becherer, D. Schmitt-Landsiedel, P. Lugli, Boolean and non-boolean nearest neighbor architectures for out-of-plane nanomagnet logic, in: 2012 13th Int. Work. Cell. Nanoscale Networks Their Appl., IEEE, 2012: pp. 1–6. doi:[10.1109/CNNA.2012.6331413](https://doi.org/10.1109/CNNA.2012.6331413).
- [55] K. Yakushiji, A. Sugihara, A. Fukushima, H. Kubota, S. Yuasa, Very strong antiferromagnetic interlayer exchange coupling with iridium spacer layer for perpendicular magnetic tunnel junctions, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 092406. doi:[10.1063/1.4977565](https://doi.org/10.1063/1.4977565).
- [56] X. Ju, S. Wartenburg, J. Rezgani, M. Becherer, J. Kiermaier, S. Breitkreutz, D. Schmitt-Landsiedel, W. Porod, P. Lugli, G. Csaba, Nanomagnet Logic from Partially Irradiated Co/Pt Nanomagnets, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 11 (2012) 97–104. doi:[10.1109/TNANO.2011.2157974](https://doi.org/10.1109/TNANO.2011.2157974).
- [57] J.H. Franken, H.J.M. Swagten, B. Koopmans, Shift registers based on magnetic domain wall ratchets with perpendicular anisotropy, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 499–503. doi:[10.1038/nnano.2012.111](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.111).
- [58] F. Ummelen, H. Swagten, B. Koopmans, Racetrack memory based on in-plane-field controlled domain-wall pinning, *Sci. Rep.* 7 (2017) 833. doi:[10.1038/s41598-017-00837-x](https://doi.org/10.1038/s41598-017-00837-x).
- [59] C. Chappert, Planar Patterned Magnetic Media Obtained by Ion Irradiation, *Science* (80-.). 280 (1998) 1919–1922. doi:[10.1126/science.280.5371.1919](https://doi.org/10.1126/science.280.5371.1919).
- [60] T. Devolder, Light ion irradiation of Co/Pt systems: Structural origin of the decrease in magnetic anisotropy, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 5794–5802. doi:[10.1103/PhysRevB.62.5794](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.5794).
- [61] T. Devolder, J. Ferré, C. Chappert, H. Bernas, J.-P. Jamet, V. Mathet, Magnetic properties of He⁺-irradiated Pt/Co/Pt ultrathin films, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 064415. doi:[10.1103/PhysRevB.64.064415](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.064415).
- [62] C.T. Rettner, S. Anders, J.E.E. Baglin, T. Thomson, B.D. Terris, M. He, Characterization of the magnetic modification of Co/Pt multilayer films by He⁺, Ar⁺, and Ga⁺ ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 279. doi:[10.1063/1.1432108](https://doi.org/10.1063/1.1432108).
- [63] P. Mazalski, Z. Kurant, A. Maziewski, M.O.O. Liedke, J. Fassbender, L.T.T. Baczewski, A. Wawro, Ion irradiation induced enhancement of out-of-plane magnetic anisotropy in ultrathin Co films, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 17C109. doi:[10.1063/1.4798805](https://doi.org/10.1063/1.4798805).
- [64] M.J. Bonder, N.D. Telling, P.J. Grundy, C.A. Faunce, T. Shen, V.M. Vishnyakov, Ion irradiation of Co/Pt multilayer films, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7226–7228. doi:[10.1063/1.1557311](https://doi.org/10.1063/1.1557311).
- [65] G.S. Chang, A. Moewes, S.H. Kim, J. Lee, K. Jeong, C.N. Whang, D.H. Kim, S.-C. Shin, Uniaxial in-plane magnetic anisotropy of a CoPt thin film induced by ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 092504. doi:[10.1063/1.2180867](https://doi.org/10.1063/1.2180867).
- [66] C. Vieu, J. Gierak, H. Launois, T. Aign, P. Meyer, J.P. Jamet, J. Ferré, C. Chappert, T. Devolder, V. Mathet, H. Bernas, Modifications of magnetic properties of Pt/Co/Pt thin layers by focused gallium ion beam irradiation, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3103–3110. doi:[10.1063/1.1427144](https://doi.org/10.1063/1.1427144).
- [67] J. Jaworowicz, A. Maziewski, P. Mazalski, M. Kisielewski, I. Sveklo, M. Tekielak, V. Zablotskii, J. Ferré, N. Vernier, A. Mougín, A. Henschke, J. Fassbender, Spin reorientation transitions in Pt/Co/Pt films under low dose Ga⁺ ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 022502. doi:[10.1063/1.3179147](https://doi.org/10.1063/1.3179147).
- [68] A. Maziewski, P. Mazalski, Z. Kurant, M.O. Liedke, J. McCord, J. Fassbender, J. Ferré, A. Mougín, A. Wawro, L.T. Baczewski, A. Rogalev, F. Wilhelm, T. Gemming, Tailoring of magnetism in Pt/Co/Pt ultrathin films by ion irradiation, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 054427. doi:[10.1103/PhysRevB.85.054427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054427).
- [69] T. Blon, P. Baules, G. Ben Assayag, V. Kolinský, J.-C. Ousset, E. Snoeck, Structural and magnetic properties of N⁺-irradiated Co/Pt multilayers with perpendicular bimodal behaviour, *J. Magn. Magn. Mater.* 315 (2007) 5–11. doi:[10.1016/j.jmmm.2007.01.015](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.01.015).
- [70] K. Zhang, R. Gupta, K.P. Lieb, Y. Luo, G.A. Müller, P. Schaaf, M. Uhrmacher, Xenon-ion-induced phase transition in thin Co films, *Europhys. Lett.* 64 (2003) 668–674. doi:[10.1209/epl/i2003-00279-7](https://doi.org/10.1209/epl/i2003-00279-7).
- [71] E. Suharyadi, T. Kato, S. Iwata, Controlling the Magnetic Properties of Cr-Implanted Co/Pt Multilayer Films Using Ion Irradiation for Planar Patterned Media, *IEEE Trans. Magn.* 50 (2014) 1–4. doi:[10.1109/TMAG.2013.2279272](https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2279272).
- [72] N. Sehdev, R. Medwal, R. Malik, D. Chandra Agarwal, K. Asokan, D. Kanjilal, S. Annapoorni, Defects mediated diffusion in Pt/Co/Pt multilayers induced by dense electronic excitations, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 455–461. doi:[10.1016/j.cap.2014.01.002](https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.01.002).
- [73] J. Jaworowicz, V. Zablotskii, J.P. Jamet, J. Ferré, N. Vernier, J.Y. Chauleau, M. Kisielewski, I. Sveklo, A. Maziewski, J. Gierak, E. Bourhis, Magnetic coercivity of focused ion beam irradiated lines in a Pt/Co(1.4 nm)/Pt film, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:[10.1063/1.3580506](https://doi.org/10.1063/1.3580506).
- [74] A. Maziewski, J. Fassbender, J. Kisielewski, M. Kisielewski, Z. Kurant, P. Mazalski, F. Stobiecki, A. Stupakiewicz, I. Sveklo, M. Tekielak, A. Wawro, V. Zablotskii, Magnetization states and magnetization processes in nanostructures: From a single layer to multilayers, *Phys. Status Solidi.* 211 (2014) 1005–1018. doi:[10.1002/pssa.201300750](https://doi.org/10.1002/pssa.201300750).

- [75] K. Amemiya, M. Sakamaki, P. Mazalski, I. Sveklo, Z. Kurant, A. Maziewski, M.O. Liedke, J. Fassbender, A. Wawro, L.T. Baczewski, Ga + ion irradiation-induced changes in magnetic anisotropy of a Pt/Co/Pt thin film studied by X-ray magnetic circular dichroism, EPJ Web Conf. 40 (2013) 08002. doi:[10.1051/epjconf/20134008002](https://doi.org/10.1051/epjconf/20134008002).
- [76] M. Sakamaki, K. Amemiya, M.O. Liedke, J. Fassbender, P. Mazalski, I. Sveklo, A. Maziewski, Perpendicular magnetic anisotropy in a Pt/Co/Pt ultrathin film arising from a lattice distortion induced by ion irradiation, Phys. Rev. B. 86 (2012) 024418. doi:[10.1103/PhysRevB.86.024418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.024418).
- [77] M. Sakamaki, K. Amemiya, I. Sveklo, P. Mazalski, M.O. Liedke, J. Fassbender, Z. Kurant, A. Wawro, A. Maziewski, Formation of Co nanodisc with enhanced perpendicular magnetic anisotropy driven by Ga+ ion irradiation on Pt/Co/Pt films, Phys. Rev. B. 94 (2016) 174422. doi:[10.1103/PhysRevB.94.174422](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.174422).
- [78] P. Mazalski, I. Sveklo, Z. Kurant, K. Ollefs, A. Rogalev, F. Wilhelm, J. Fassbender, L.T. Baczewski, A. Wawro, A. Maziewski, XAS and XMCD studies of magnetic properties modifications of Pt/Co/Au and Pt/Co/Pt trilayers induced by Ga + ions irradiation, J. Synchrotron Radiat. 22 (2015) 753–759. doi:[10.1107/S1600577515002933](https://doi.org/10.1107/S1600577515002933).
- [79] J.-B. Lee, G.-G. An, S.-M. Yang, H.-S. Park, W.-S. Chung, J.-P. Hong, Thermally robust perpendicular Co/Pd-based synthetic antiferromagnetic coupling enabled by a W capping or buffer layer, Sci. Rep. 6 (2016) 21324. doi:[10.1038/srep21324](https://doi.org/10.1038/srep21324).
- [80] O. Hellwig, T.L. Kirk, J.B. Kortright, A. Berger, E.E. Fullerton, A new phase diagram for layered antiferromagnetic films, Nat. Mater. 2 (2003) 112–116. doi:[10.1038/nmat806](https://doi.org/10.1038/nmat806).
- [81] L. Fallarino, V. Sluka, B. Kardasz, M. Pinarbasi, A. Berger, A.D. Kent, Interlayer exchange coupling between layers with perpendicular and easy-plane magnetic anisotropies, Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 082401. doi:[10.1063/1.4960795](https://doi.org/10.1063/1.4960795).
- [82] F. Stobiecki, M. Urbaniak, B. Szymański, J. Dubowik, P. Kuświk, M. Schmidt, T. Weis, D. Engel, D. Lengemann, A. Ehresmann, I. Sveklo, A. Maziewski, Magnetic field induced transition from weak to strong ferromagnetic coupling in NiFe/Au/Co/Au multilayers, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 012511. doi:[10.1063/1.2831714](https://doi.org/10.1063/1.2831714).
- [83] J.-H. Hsu, C.L. Tsai, C.-M. Lee, P. Saravanan, Modifying exchange-spring behavior of CoPt/NiFe bilayer by inserting a Pt or Ru spacer, J. Appl. Phys. 117 (2015) 17A715. doi:[10.1063/1.4913641](https://doi.org/10.1063/1.4913641).
- [84] M. Schäfer, S. Demokritov, S. Müller-Pfeiffer, R. Schäfer, M. Schneider, P. Grünberg, W. Zinn, Investigation of 90° coupling in Fe/Ag/Fe structures: “Loose spins” and fluctuation mechanism, J. Appl. Phys. 77 (1995) 6432–6438. doi:[10.1063/1.359117](https://doi.org/10.1063/1.359117).
- [85] R.R. Gareev, M. Buchmeier, M. Kiessling, G. Woltersdorf, C.H. Back, Anomalous antiferromagnetic coupling in Fe/Si/Fe structures with Co “dusting,” AIP Adv. 1 (2011) 042155. doi:[10.1063/1.3665914](https://doi.org/10.1063/1.3665914).
- [86] T. Saerbeck, N. Loh, D. Lott, B.P. Toperverg, A.M. Mulders, A.F. Rodríguez, J.W. Freeland, M. Ali, B.J. Hickey, A.P.J. Stampfl, F. Klose, R.L. Stamps, Spatial Fluctuations of Loose Spin Coupling in CuMn/Co Multilayers, Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 127201. doi:[10.1103/PhysRevLett.107.127201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.127201).
- [87] H. Yanagihara, H. Kamita, S. Honda, J. Inoue, E. Kita, H. Itoh, K. Mibu, Antiferromagnetic coupling and impurity effects at junctions between Fe3O4/Fe(001) layers, Phys. Rev. B. 91 (2015) 174423. doi:[10.1103/PhysRevB.91.174423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.174423).
- [88] J.C. Slonczewski, Fluctuation mechanism for biquadratic exchange coupling in magnetic multilayers, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3172–3175. doi:[10.1103/PhysRevLett.67.3172](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3172).
- [89] K. Schlage, L. Bocklage, D. Erb, J. Comfort, H.-C. Wille, R. Röhlberger, Spin-Structured Multilayers: A New Class of Materials for Precision Spintronics, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 7423–7430. doi:[10.1002/adfm.201603191](https://doi.org/10.1002/adfm.201603191).
- [90] K. Oikawa, G.W. Qin, M. Sato, O. Kitakami, Y. Shimada, J. Sato, K. Fukamichi, K. Ishida, Magnetically induced phase separation and magnetic properties of Co–Mo hexagonal-close-packed structure thin films, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 966–968. doi:[10.1063/1.1597746](https://doi.org/10.1063/1.1597746).
- [91] E.E. Shalyguina, E.V. Perepelova, L. Kozlovskii, E. Tamanis, Magneto-optical investigation of Co/Mo/Co thin-film systems, J. Magn. Magn. Mater. 300 (2006) e363–e366. doi:[10.1016/j.jmmm.2005.10.122](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.122).
- [92] D.D. Koelling, Magnetic multilayers with (Nb,Mo,Cr) spacer materials, Phys. Rev. B. 50 (1994) 273–290. doi:[10.1103/PhysRevB.50.273](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.273).
- [93] P. Mazalski, Z. Kurant, I. Sveklo, W. Dobrogowski, J. Fassbender, A. Wawro, A. Maziewski, Ion irradiation driven changes of magnetic anisotropy in ultrathin Co films sandwiched between Au or Pt covers, J. Magn. Magn. Mater. (2019). doi:[10.1016/j.jmmm.2019.02.030](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.02.030).
- [94] I. Sveklo, P. Mazalski, J. Jaworowicz, J.-P. Jamet, N. Vernier, A. Mougin, J. Ferré, M. Kisielewski, V. Zablotskii, E. Bourhis, J. Gierak, K. Postava, J. Fassbender, J. Kanak, A. Maziewski, Modification of Magnetic Properties of Pt/Co/Pt Films by Ga + Ion Irradiation: Focused versus Uniform Irradiation, Acta Phys. Pol. A. 133 (2018) 1215–1226. doi:[10.12693/APhysPolA.133.1215](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1215).
- [95] K. Amemiya, M. Sakamaki, J. Kisielewski, Z. Kurant, I. Sveklo, M. Tekielak, A. Wawro, A. Maziewski, Origin of focused laser irradiation-induced enhancement of perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt thin films investigated by spatially resolved x-ray absorption spectroscopy, J. Appl. Phys. 124 (2018) 123903. doi:[10.1063/1.5049182](https://doi.org/10.1063/1.5049182).
- [96] C. Fowley, Z. Diao, C.C. Faulkner, J. Kally, K. Ackland, G. Behan, H.Z. Zhang, A.M. Deac, J.M.D. Coey, Local modification of magnetic anisotropy and ion milling of Co/Pt multilayers using a He + ion beam microscope, J. Phys. D. Appl. Phys. 46 (2013) 195501. doi:[10.1088/0022-3727/46/19/195501](https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/19/195501).
- [97] S. Zhang, Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. doi:[10.1007/978-3-642-54839-0](https://doi.org/10.1007/978-3-642-54839-0).
- [98] B. Miao, Y. Millev, L. Sun, B. You, W. Zhang, H. Ding, Thickness-driven spin reorientation transition in ultrathin films, Sci. China Physics, Mech. Astron. 56 (2013) 70–84. doi:[10.1007/s11433-012-4975-3](https://doi.org/10.1007/s11433-012-4975-3).

- [99] H.F. Ding, S. Pütter, H.P. Oepen, J. Kirschner, Spin-reorientation transition in thin films studied by the component-resolved Kerr effect, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 134425. doi:[10.1103/PhysRevB.63.134425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.134425).
- [100] D.R. Tobergte, S. Curtis, *Ultrathin Magnetic Structures I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. doi:[10.1007/b138789](https://doi.org/10.1007/b138789).
- [101] K.-F. Huang, D.-S. Wang, H.-H. Lin, C.-H. Lai, Engineering spin-orbit torque in Co/Pt multilayers with perpendicular magnetic anisotropy, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 232407. doi:[10.1063/1.4937443](https://doi.org/10.1063/1.4937443).
- [102] H.J.G. Draaisma, F.J.A. den Broeder, W.J.M. de Jonge, Perpendicular anisotropy in Pd/Co multilayers, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 3479–3481. doi:[10.1063/1.340743](https://doi.org/10.1063/1.340743).
- [103] D. Givord, O.F.K. McGrath, C. Meyer, J. Rothman, Interface magnetic anisotropy, *J. Magn. Magn. Mater.* 157–158 (1996) 245–249. doi:[10.1016/0304-8853\(95\)01093-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)01093-9).
- [104] P. Bruno, Magnetic surface anisotropy of cobalt and surface roughness effects within Neel's model, *J. Phys. F Met. Phys.* 18 (1988) 1291–1298. doi:[10.1088/0305-4608/18/6/029](https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/6/029).
- [105] B.M.S. Teixeira, A.A. Timopheev, R. Schmidt, M.R. Soares, M. Seifert, V. Neu, N.A. Sobolev, Transfer of spin reorientation in a NdCo 5 /Fe bilayer, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 315002. doi:[10.1088/0022-3727/49/31/315002](https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/31/315002).
- [106] A. V. Davydenko, A.G. Kozlov, A. V. Ognev, M.E. Stebliy, A.S. Samardak, K.S. Ermakov, A.G. Kolesnikov, L.A. Chebotkevich, Origin of perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial Pd/Co/Pd(111) trilayers, *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 064430. doi:[10.1103/PhysRevB.95.064430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064430).
- [107] M.A. Howson, Magnetism of thin films and multilayers, *Contemp. Phys.* 35 (1994) 347–359. doi:[10.1080/00107519408222100](https://doi.org/10.1080/00107519408222100).
- [108] I. Dzyaloshinsky, A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics, *J. Phys. Chem. Solids.* 4 (1958) 241–255. doi:[10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3).
- [109] T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism, *Phys. Rev.* 120 (1960) 91–98. doi:[10.1103/PhysRev.120.91](https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91).
- [110] L. Néel, Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation, *J. Phys. Le Radium.* 15 (1954) 225–239. doi:[10.1051/jphysrad:01954001504022500](https://doi.org/10.1051/jphysrad:01954001504022500).
- [111] U. Gradmann, J. Müller, Flat Ferromagnetic, Epitaxial 48Ni/52Fe(111) Films of few Atomic Layers, *Phys. Status Solidi.* 27 (1968) 313–324. doi:[10.1002/pssb.19680270133](https://doi.org/10.1002/pssb.19680270133).
- [112] F. Hellman, A. Hoffmann, Y. Tserkovnyak, G.S.D. Beach, E.E. Fullerton, C. Leighton, A.H. MacDonald, D.C. Ralph, D.A. Arena, H.A. Dürr, P. Fischer, J. Grollier, J.P. Heremans, T. Jungwirth, A. V Kimel, B. Koopmans, I.N. Krivorotov, S.J. May, A.K. Petford-Long, J.M. Rondinelli, N. Samarth, I.K. Schuller, A.N. Slavin, M.D. Stiles, O. Tchernyshyov, A. Thiaville, B.L. Zink, Interface-induced phenomena in magnetism, *Rev. Mod. Phys.* 89 (2017) 025006. doi:[10.1103/RevModPhys.89.025006](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025006).
- [113] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* 102 (1956) 1413–1414. doi:[10.1103/PhysRev.102.1413](https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1413).
- [114] K. O'Grady, L.E. Fernandez-Outon, G. Vallejo-Fernandez, A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 883–899. doi:[10.1016/j.jmmm.2009.12.011](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.12.011).
- [115] C.F. Majkrzak, J.W. Cable, J. Kwo, D.B. McWhan, Y. Yafet, J. V. Waszczak, C. Vettier, Observation of a Magnetic Antiphase Domain Structure with Long-Range Order in a Synthetic Gd-Y Superlattice, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2700–2703. doi:[10.1103/PhysRevLett.56.2700](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2700).
- [116] M. Matczak, R. Schäfer, M. Urbaniak, B. Szymański, P. Kuświk, A. Jarosz, M. Schmidt, J. Aleksiejew, S. Jurga, F. Stobiecki, Domain wall generated by graded interlayer coupling in Co/Pt/Co film with perpendicular anisotropy, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 012404. doi:[10.1063/1.4926357](https://doi.org/10.1063/1.4926357).
- [117] S.S.P. Parkin, D. Mauri, Spin engineering: Direct determination of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida far-field range function in ruthenium, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 7131–7134. doi:[10.1103/PhysRevB.44.7131](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7131).
- [118] J.C. Slonczewski, Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier, *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 6995–7002. doi:[10.1103/PhysRevB.39.6995](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.6995).
- [119] A.S. Brown, M. Losurdo, In Situ Characterization of Epitaxy, in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 1169–1209. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00029-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00029-9).
- [120] M.A. Herman, W. Richter, H. Sitter, *Epitaxy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. doi:[10.1007/978-3-662-07064-2](https://doi.org/10.1007/978-3-662-07064-2).
- [121] J.R. Arthur, Molecular beam epitaxy, *Surf. Sci.* 500 (2002) 189–217. doi:[10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4).
- [122] E. Bauer, Growth of thin films, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 9365–9385. doi:[10.1088/0953-8984/11/48/303](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/48/303).
- [123] C. Buzea, K. Robbie, State of the art in thin film thickness and deposition rate monitoring sensors, *Reports Prog. Phys.* 68 (2005) 385–409. doi:[10.1088/0034-4885/68/2/R04](https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/2/R04).
- [124] A. Crespo-sosa, Energy Transfer in Ion- and Laser-Solid Interactions, in: V. Vikhrenko (Ed.), *Heat Transf. - Eng. Appl.*, InTech, Mexico, 2011: p. 17.
- [125] J. Mayer, M. Nastasi, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. doi:[10.1007/978-3-540-45298-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-45298-0).
- [126] B. Schmidt, K. Wetzig, *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*, Springer Vienna, Vienna, 2013. doi:[10.1007/978-3-211-99356-9](https://doi.org/10.1007/978-3-211-99356-9).
- [127] *Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999. doi:[10.1007/BFb0110693](https://doi.org/10.1007/BFb0110693).

- [128] W. Möller, TRI3DYN – Collisional computer simulation of the dynamic evolution of 3-dimensional nanostructures under ion irradiation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 322 (2014) 23–33. doi:[10.1016/j.nimb.2013.12.027](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.12.027).
- [129] W. Möller, W. Eckstein, Tridyn - A TRIM simulation code including dynamic composition changes, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2 (1984) 814–818. doi:[10.1016/0168-583X\(84\)90321-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90321-5).
- [130] W. Möller, W. Eckstein, J.P. Biersack, W. Möller, W. Eckstein, J.P. Biersack, Tridyn-binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids, *Comput. Phys. Commun.* 51 (1988) 355–368. doi:[10.1016/0010-4655\(88\)90148-8](https://doi.org/10.1016/0010-4655(88)90148-8).
- [131] B. Liedke, Ion beam processing of surfaces and interfaces – Modeling and atomistic simulations –, 2011.
- [132] M. Mayer, SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP, 1999: pp. 541–544. doi:[10.1063/1.59188](https://doi.org/10.1063/1.59188).
- [133] M. Mayer, Improved physics in SIMNRA 7, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 332 (2014) 176–180. doi:[10.1016/j.nimb.2014.02.056](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.02.056).
- [134] J.K. Nastasi, M. Mayer, J.W. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, 1996.
- [135] K. Pysznia, Wykorzystanie zjawisk towarzyszących bombardowaniu jonowemu w diagnostyce procesu implantacji, *Narodowe Centrum Badań Jądrowych Świerk*, 2015.
- [136] S. Balaji, B.K. Panigrahi, S. Amirthapandian, S. Kalavathi, A. Gupta, K.G.M. Nair, The mechanism of phase formation in Pt/Co bilayers during ion beam mixing, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 313 (2013) 60–63. doi:[10.1016/j.nimb.2013.08.005](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.08.005).
- [137] P. Bruno, J.-P. Renard, Magnetic surface anisotropy of transition metal ultrathin films, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 49 (1989) 499–506. doi:[10.1007/BF00617016](https://doi.org/10.1007/BF00617016).
- [138] M.T. Johnson, P.J.H. Bloemen, F.J.A. den Broeder, J.J. de Vries, Magnetic anisotropy in metallic multilayers, *Reports Prog. Phys.* 59 (1996) 1409–1458. doi:[10.1088/0034-4885/59/11/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/59/11/002).
- [139] P. Poullopoulos, K. Baberschke, Magnetism in thin films, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 9495–9515. doi:[10.1088/0953-8984/11/48/310](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/48/310).
- [140] A.J. Ptak, Principles of Molecular Beam Epitaxy, in: *Handb. Cryst. Growth*, Elsevier, 2015: pp. 161–192. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00004-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00004-4).
- [141] H. Asahi, Molecular Beam Epitaxy with Gaseous Sources, in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 193–224. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00005-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00005-6).
- [142] X. Chen, X.-C. Ma, K. He, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, Molecular Beam Epitaxial Growth of Topological Insulators, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1162–1165. doi:[10.1002/adma.201003855](https://doi.org/10.1002/adma.201003855).
- [143] T. Nishinaga, Nucleation and Surface Diffusion in Molecular Beam Epitaxy, in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 943–982. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00023-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00023-8).
- [144] R.M. Biefeld, D.D. Koleske, J.G. Cederberg, The Science and Practice of Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE), in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 95–160. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00003-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00003-2).
- [145] H. Fujioka, Pulsed Laser Deposition (PLD), in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 365–397. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00008-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00008-1).
- [146] H.C.M. Knoop, S.E. Potts, A.A. Bol, W.M.M. Kessels, Atomic Layer Deposition, in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 1101–1134. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5).
- [147] M.G. Mauk, Liquid-Phase Epitaxy, in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 225–316. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00006-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00006-8).
- [148] B.C. Johnson, J.C. McCallum, M.J. Aziz, Solid-Phase Epitaxy, in: *Handb. Cryst. Growth*, Second Edi, Elsevier, 2015: pp. 317–363. doi:[10.1016/B978-0-444-63304-0.00007-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00007-X).
- [149] K. Heinz, LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination, *Reports Prog. Phys.* 58 (1995) 637–704. doi:[10.1088/0034-4885/58/6/003](https://doi.org/10.1088/0034-4885/58/6/003).
- [150] *Applied RHEED*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999. doi:[10.1007/BFb0109548](https://doi.org/10.1007/BFb0109548).
- [151] A. Ichimiya, P.I. Cohen, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004. doi:[10.1017/CBO9780511735097](https://doi.org/10.1017/CBO9780511735097).
- [152] Z.L. Wang, *Reflection electron microscopy and spectroscopy for surface analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996. doi:[10.1017/CBO9780511525254](https://doi.org/10.1017/CBO9780511525254).
- [153] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Editio, John Wiley & Sons Inc (Verlag), 2004.
- [154] B.E. Murphy, *The physico-chemical properties of fullerenes and porphyrin derivatives deposited on conducting surfaces*, Trinity College Dublin, 2014.
- [155] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long, A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 8 (1990) 3692–3700. doi:[10.1116/1.576481](https://doi.org/10.1116/1.576481).
- [156] N.J.C. Ingle, A. Yuskas, R. Wicks, M. Paul, S. Leung, The structural analysis possibilities of reflection high energy electron diffraction, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 133001. doi:[10.1088/0022-3727/43/13/133001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/13/133001).
- [157] B. Fultz, *Electron Techniques*, in: *Character. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2002: pp. 315–317. doi:[10.1002/0471266965.com080](https://doi.org/10.1002/0471266965.com080).
- [158] J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE, *Surf. Sci.* 103 (1981) L90–L96. doi:[10.1016/0039-6028\(81\)90091-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90091-1).

- [159] G. Koster, K. Verbist, G. Rijnders, H. Rogalla, G. Van Tendeloo, D.H.A. Blank, Structure and properties of (Sr,Ca)CuO₂-BaCuO₂ superlattices grown by pulsed laser interval deposition, *Phys. C Supercond.* 353 (2001) 167–183. doi:[10.1016/S0921-4534\(00\)01763-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)01763-9).
- [160] D.H.A. Blank, G. Koster, G.A.J.H.M. Rijnders, Eelco van Setten, P. Slycke, H. Rogalla, Epitaxial growth of oxides with pulsed laser interval deposition, *J. Cryst. Growth.* 211 (2000) 98–105. doi:[10.1016/S0022-0248\(99\)00880-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00880-5).
- [161] M. Sawicki, W. Stefanowicz, A. Ney, Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 064006. doi:[10.1088/0268-1242/26/6/064006](https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/6/064006).
- [162] I. Experimental researches in electricity.—Nineteenth series, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 136 (1846) 1–20. doi:[10.1098/rstl.1846.0001](https://doi.org/10.1098/rstl.1846.0001).
- [163] J. Kerr, XLIII. On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 3 (1877) 321–343. doi:[10.1080/14786447708639245](https://doi.org/10.1080/14786447708639245).
- [164] P. Weinberger, John Kerr and his effects found in 1877 and 1878, *Philos. Mag. Lett.* 88 (2008) 897–907. doi:[10.1080/09500830802526604](https://doi.org/10.1080/09500830802526604).
- [165] J. McCord, Progress in magnetic domain observation by advanced magneto-optical microscopy, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48 (2015) 333001. doi:[10.1088/0022-3727/48/33/333001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/33/333001).
- [166] M. Freiser, A survey of magneto-optic effects, *IEEE Trans. Magn.* 4 (1968) 152–161. doi:[10.1109/TMAG.1968.1066210](https://doi.org/10.1109/TMAG.1968.1066210).
- [167] K. Sato, Measurement of Magneto-Optical Kerr Effect Using Piezo-Birefringent Modulator, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) 2403–2409. doi:[10.1143/JJAP.20.2403](https://doi.org/10.1143/JJAP.20.2403).
- [168] I. V. Soldatov, R. Schäfer, Selective sensitivity in Kerr microscopy, *Rev. Sci. Instrum.* 88 (2017) 073701. doi:[10.1063/1.4991820](https://doi.org/10.1063/1.4991820).
- [169] IAEA, Instrumentation for PIXE and RBS, Physics Section International Atomic Energy Agency, 2000.
- [170] J.L. Colaux, C. Jeynes, K.C. Heasman, R.M. Gwilliam, Certified ion implantation fluence by high accuracy RBS, *Analyst.* 140 (2015) 3251–3261. doi:[10.1039/C4AN02316A](https://doi.org/10.1039/C4AN02316A).
- [171] J.L. Colaux, C. Jeynes, High accuracy traceable Rutherford backscattering spectrometry of ion implanted samples, *Anal. Methods.* 6 (2014) 120–129. doi:[10.1039/C3AY41398E](https://doi.org/10.1039/C3AY41398E).
- [172] Z. Zolnai, A. Deák, N. Nagy, A.L. Tóth, E. Kótai, G. Battistig, A 3D-RBS study of irradiation-induced deformation and masking properties of ordered colloidal nanoparticulate masks, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 268 (2010) 79–86. doi:[10.1016/j.nimb.2009.09.039](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.039).
- [173] M. Mayer, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association, Trieste, 2003.
- [174] T. Devolder, H. Bernas, *Materials Science with Ion Beams*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. doi:[10.1007/978-3-540-88789-8](https://doi.org/10.1007/978-3-540-88789-8).
- [175] J.L. Colaux, G. Terwagne, L. Demelenne, I. Derycke, SimTarget applet, (2009).
- [176] I.J. Rosenberg, A.H. Weiss, K.F. Canter, Positronium emission from metal surfaces, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 253–255. doi:[10.1116/1.570403](https://doi.org/10.1116/1.570403).
- [177] A.H. Weiss, I.J. Rosenberg, K.F. Canter, C.B. Duke, A. Paton, Low-energy positron and electron diffraction from Cu(100) and Cu(111), *Phys. Rev. B.* 27 (1983) 867–881. doi:[10.1103/PhysRevB.27.867](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.867).
- [178] A. Weiss, R. Mayer, M. Jibaly, C. Lei, D. Mehl, K.G. Lynn, Auger-Electron Emission Resulting from the Annihilation of Core Electrons with Low-Energy Positrons, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2245–2248. doi:[10.1103/PhysRevLett.61.2245](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2245).
- [179] C. Hugenschmidt, Positrons in surface physics, *Surf. Sci. Rep.* 71 (2016) 547–594. doi:[10.1016/j.surfrep.2016.09.002](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.09.002).
- [180] P. Hautojärvi, A. Dupasquier, M.J. Manninen, P.E. Mijnarends, R.M. Nieminen, A. Vehanen, R.N. West, *Positrons in Solids*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1979. doi:[10.1007/978-3-642-81316-0](https://doi.org/10.1007/978-3-642-81316-0).
- [181] R. Krause-Rehberg, L.H. S., *Positron Annihilation in Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1999.
- [182] P.J. Schultz, K.G. Lynn, Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 701–779. doi:[10.1103/RevModPhys.60.701](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.701).
- [183] M.J. Puska, R.M. Nieminen, Theory of positrons in solids and on solid surfaces, *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 841–897. doi:[10.1103/RevModPhys.66.841](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.841).
- [184] W. Anwand, G. Brauer, M. Butterling, H.R. Kissener, A. Wagner, Design and Construction of a Slow Positron Beam for Solid and Surface Investigations, *Defect Diffus. Forum.* 331 (2012) 25–40. doi:[10.4028/www.scientific.net/DDF.331.25](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.331.25).
- [185] J. Bardeen, W. Shockley, Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals, *Phys. Rev.* 80 (1950) 72–80. doi:[10.1103/PhysRev.80.72](https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.72).
- [186] P. Pikart, C. Hugenschmidt, M. Horisberger, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, T. Toyama, Y. Nagai, Positron annihilation in Cr, Cu, and Au layers embedded in Al and quantum confinement of positrons in Au clusters, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 014106. doi:[10.1103/PhysRevB.84.014106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.014106).
- [187] A. van Veen, H. Schut, M. Clement, J.M.M. de Nijs, A. Kruseman, M.R. Ijpma, VEPFIT applied to depth profiling problems, *Appl. Surf. Sci.* 85 (1995) 216–224. doi:[10.1016/0169-4332\(94\)00334-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00334-3).
- [188] C. Hugenschmidt, P. Pikart, M. Stadlbauer, K. Schreckenbach, High elemental selectivity to Sn submonolayers embedded in Al using positron annihilation spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 1–4. doi:[10.1103/PhysRevB.77.092105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.092105).

- [189] A. Wagner, W. Anwand, A.G. Attallah, G. Dornberg, M. Elsayed, D. Enke, A.E.M. Hussein, R. Krause-Rehberg, M.O. Liedke, K. Potzger, T.T. Trinh, Positron annihilation lifetime spectroscopy at a superconducting electron accelerator, *J. Phys. Conf. Ser.* 791 (2017) 012004. doi:[10.1088/1742-6596/791/1/012004](https://doi.org/10.1088/1742-6596/791/1/012004).
- [190] J.M.C. Robles, E. Ogando, F. Plazaola, Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 176222. doi:[10.1088/0953-8984/19/17/176222](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/17/176222).
- [191] J. V. Olsen, P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup, PALSfit: A new program for the evaluation of positron lifetime spectra, *Phys. Status Solidi.* 4 (2007) 4004–4006. doi:[10.1002/pssc.200675868](https://doi.org/10.1002/pssc.200675868).
- [192] J. Ehrler, M.O. Liedke, J. Čížek, R. Boucher, M. Butterling, S. Zhou, R. Böttger, E. Hirschmann, T.T. Trinh, A. Wagner, J. Lindner, J. Fassbender, C. Leyens, K. Potzger, R. Bali, The role of open-volume defects in the annihilation of antisites in a B2-ordered alloy, *Acta Mater.* 176 (2019) 167–176. doi:[10.1016/j.actamat.2019.06.037](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.037).
- [193] E. Lundgren, B. Stanka, W. Koprolin, M. Schmid, P. Varga, An atomic-scale study of the Co induced dendrite formation on Pt(111), *Surf. Sci.* 423 (1999) 357–363. doi:[10.1016/S0039-6028\(98\)00931-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00931-5).
- [194] P. Varga, M. Schmid, Chemical discrimination on atomic level by STM, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 287–293. doi:[10.1016/S0169-4332\(98\)00514-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00514-5).
- [195] P. Varga, E. Lundgren, J. Redinger, M. Schmid, Ultrathin Films of Co on Pt(111): an STM View, *Phys. Status Solidi.* 187 (2001) 97–112. doi:[10.1002/1521-396X\(200109\)187:1<97::AID-PSSA97>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200109)187:1<97::AID-PSSA97>3.0.CO;2-A).
- [196] L.R. Merte, L.C. Grabow, G. Peng, J. Knudsen, H. Zeuthen, W. Kudernatsch, S. Porsgaard, E. Lægsgaard, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, Tip-Dependent Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Ultrathin FeO Films on Pt(111), *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 2089–2099. doi:[10.1021/jp109581a](https://doi.org/10.1021/jp109581a).
- [197] B. Voigtländer, V. Cherepanov, S. Korte, A. Leis, D. Cuma, S. Just, F. Lüpke, Invited Review Article: Multi-tip scanning tunneling microscopy: Experimental techniques and data analysis, *Rev. Sci. Instrum.* 89 (2018) 101101. doi:[10.1063/1.5042346](https://doi.org/10.1063/1.5042346).
- [198] S. Canovic, T. Jonsson, M. Halvarsson, Grain contrast imaging in FIB and SEM, *J. Phys. Conf. Ser.* 126 (2008) 012054. doi:[10.1088/1742-6596/126/1/012054](https://doi.org/10.1088/1742-6596/126/1/012054).
- [199] L.A. Giannuzzi, J.R. Michael, Comparison of Channeling Contrast between Ion and Electron Images, *Microsc. Microanal.* 19 (2013) 344–349. doi:[10.1017/S1431927612014286](https://doi.org/10.1017/S1431927612014286).
- [200] G.F. Vander Voort, ed., *Metallography and Microstructures*, ASM International, 2004. doi:[10.31399/asm.hb.v09.9781627081771](https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.9781627081771).
- [201] G. Gładyszewski, High resolution studies of interfacial effects by small and large angle X-ray diffraction, *Thin Solid Films.* 204 (1991) 473–484. doi:[10.1016/0040-6090\(91\)90085-C](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90085-C).
- [202] S. Mendisch, G. Žiemys, V. Ahrens, Á. Papp, M. Becherer, Pt\Co\W as a candidate for low power nanomagnetic logic, *J. Magn. Magn. Mater.* 485 (2019) 345–350. doi:[10.1016/j.jmmm.2019.03.088](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.088).

VIII. Załączone Publikacje

On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation

M M Jakubowski¹, M O Liedke², M Butterling², E Dynowska¹, I Sveklo³, E Milińska¹, Z Kurant³, R Böttger⁴, J von Borany⁴, A Maziewski³, A Wagner² and A Wawro¹

¹ Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

² Institute of Radiation Physics Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Dresden, Germany

³ Faculty of Physics, University in Białystok, Białystok, Poland

⁴ Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Dresden, Germany

E-mail: marcin.jakubowski@ifpan.edu.pl

Received 6 November 2018, revised 16 January 2019

Accepted for publication 30 January 2019

Published 5 March 2019



Abstract

Modifications of magnetic and magneto-optical properties of Pt/Co(d_{Co})/Pt upon Ar^+ irradiation (with energy 1.2, 5 and 30 keV) and fluence, F at the range from $2 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{16}$ $\text{Ar}^+ \text{cm}^{-2}$) were studied. Two 'branches' of increased perpendicular magnetic anisotropy (PMA) and enhanced magneto-optical response are found on 2D (d_{Co} , F) diagrams. The difference in F between 'branches' is driven by ion energy. Structural features correlated with magnetic properties have been analysed thoroughly by x-ray diffraction, Rutherford backscattering spectrometry and positron annihilation spectroscopy. Experimental results are in agreement with TRIDYN numerical calculations of irradiation-induced layers intermixing. Our work discusses particularly structural factors related to crystal lattice defects and strain, created and modified by irradiation, co-responsible for the increase in the PMA.

Keywords: vacancy formation, Rutherford backscattering, RBS, positron spectroscopy, Ion irradiation, magnetic thin films, lattice strains, perpendicular magnetic anisotropy, PMA

 Supplementary material for this article is available [online](#)

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Introduction

Thin magnetic films with their functionality can be enhanced by ion irradiation, what can lead to a modification of perpendicular magnetic anisotropy (PMA) [1–3]. This is very promising for the engineering of preferred properties in a local scale for emerging applications, i.e. for out-of-plane nanomagnet logic (oNML) devices [4], shift registers [5], magnetic patterning [6] or device prototyping [7] and more. Moreover, the studies of ultrathin films with PMA on the explanation of the fundamental physics, i.e. the Dzyaloshinskii–Moriya (DMI) interactions [8, 9], is still present in very recent reports.

Symmetrical covers of Pt, induce in Pt/Co/Pt strong PMA, orienting out-of-plane magnetization up to Co layer critical thickness d_{SRT} . While decreasing cobalt thickness, d_{Co} below d_{SRT} (ca. 1.9 nm), a spin reorientation transition (SRT) [10] from in-plane to out-of-plane magnetization alignment takes place. Initial works on ion irradiation of Pt/Co/Pt reported a decrease in PMA [11, 12] upon treatment. Previous works on homogeneously irradiated Pt/Co/Pt or $[\text{Pt}/\text{Co}]_N$ multilayers employed low (10–30 keV) or high energy (0.15–2 MeV) ions of several ion species including i.e. He^+ [11–15], Ar^+ [13, 16, 17], Ga^+ [2, 3, 13, 18], N^+ [19], Xe^+ [20], Kr^+ [21], O^+ and Ag^+ [22] or Cr^+ [21]. As was shown, with $d_{\text{Co}} < d_{\text{SRT}}$, ion

irradiation leads to diminishing PMA [11, 14, 18], and further to transition into a paramagnetic state. These effects were utilized as a demonstration for fabricated out-of-plane patterned media [23–26]. However, an opposite modification, i.e. reorientation of magnetization from in-plane to perpendicular alignment was also reported for Ga^+ [2]. Under 30 keV Ga^+ ion irradiation, a sequential increase of the PMA with the ion fluence, $\mathbf{F}$ increases, (visible as ‘branches’ of the higher value of remanence magnetisation, on the 2D magnetisation remanence map, $m_R(\mathbf{F}, \mathbf{d}_{\text{Co}})$) has been observed [3, 27]. This was explained by competition between the interface degradation [3, 28], the magnetoelastic effect induced by lattice strain [28, 29], alloy formation with strong PMA [3, 28, 30, 31] and Co nanodiscs [32]. However, full structural aspects of lattice distortion and their impact on the PMA changes upon ion irradiation modifications in ultrathin film structures are extremely difficult to analyse, where a small volume of the sample makes standard techniques non-sensitive or inaccurate.

The goal of this work is to explore the possibility to induce PMA in ultrathin Co by Ar^+ ions bombardment instead of Ga^+ ions [3]. Ar^+ ions irradiation sources are commonly available in technological systems. We selected Ar^+ ions of energy 1.2, 5 and 30 keV enabling studies of precise nano-structure modifications on different depth in relation to magnetic layer position. We establish a correlation between the magnetic and structural changes of Pt/Co/Pt ultra-thin layered structure induced by irradiation with Ar^+ ions. Applied locally probing magneto-optical Kerr effect (MOKE) technique in polar configuration (PMOKE), which enables investigations of magnetic properties as a function of $\mathbf{d}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{F}$. Evolution of the structural modifications under irradiation has been analysed using x-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and also illustrated by numerical simulations with use of binary collision approximation (BCA) code TRIDYN [33]. The unique properties of positron interaction with the thin film surface region have been utilized, in positron annihilation spectroscopy (PAS) [34–37] for the defect spectroscopy of the ion irradiated samples. Lattice defects such as vacancies can be determined, i.e. optical and electronic properties of materials to a large extent. Our work opens the interpretation where defects creation, alloy formation and strain generation can be correlated to observed magneto-optical properties and the PMA.

1. Experimental

1.1. Samples growth and in situ characterisation

The Pt(30 nm)/Co($\mathbf{d}_{\text{Co}}$)/Pt(5 nm) samples were grown by molecular beam epitaxy (MBE). Samples with Co layer, $\mathbf{d}_{\text{Co}} = 0$ –5 nm were investigated by local probing methods (figure 1(a)). Additional samples with a uniform thickness of $\mathbf{d}_{\text{Co}} = 3$ nm were grown for nonlocal probing techniques (figure 1(b)). Crystal structure of the samples was investigated *in situ* (figure 2) by means of reflection high-energy electron diffraction (RHEED), low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunnelling microscopy (STM).

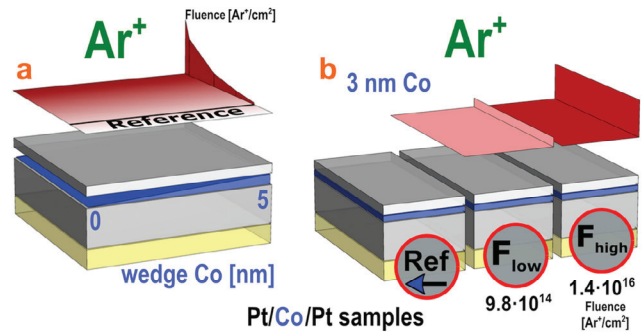


Figure 1. Two types of samples with varied (a) and homogenous (b) Ar^+ irradiation. Brief irradiation scheme and samples description.

1.2. Ion irradiation

Ion modification of the samples has been performed using ion implanter with gaseous Ar source extractor. To achieve ion fluence, $\mathbf{F}$ gradient irradiation, ranging from $2 \cdot 10^{13}$ to $1.9 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-2}$, a linear shutter has been placed directly in above of the sample. Ion energies 1.2, 5 and 30 keV were used. Orthogonal orientation of $\mathbf{d}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{F}$ gradients allow constructing false colour maps of magnetic properties, depending on $\mathbf{d}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{F}$ (figure 1(a)). Additionally, in order to examine structural changes upon ion irradiation and associated with them observed magneto-optical properties, the uniform samples Pt/Co(3 nm)/Pt were irradiated uniformly (figure 1(b)) with ion fluences: $9.8 \cdot 10^{14}$ ($\mathbf{F}_{\text{low}}$) and $1.45 \cdot 10^{16}$ ($\mathbf{F}_{\text{high}}$) ions cm^{-2} and energy 30 keV. A non-irradiated (Ref), as-grown sample, served as a reference.

1.3. Samples characterisation methods

Samples were studied using MOKE setup, in polar configuration (see supplementary materials (SM) S1 (stacks.iop.org/JPhysCM/31/185801/mmedia)). Structural properties of the additional samples (figure 1(b)), before and after ion irradiation, were examined *ex situ* by 1.2 MeV He^+ RBS [38–40] with channelling (c-RBS) methods. Elements concentration, [at%] depth profiles were calculated using SIMNRA [41, 42] software simulations and supported by SimTarget applet [43]. The symmetrical and asymmetrical XRD measurements allow determining the strain states and relaxed lattice parameters of the Pt and $\text{Pt}_{1-x}\text{Co}_x$ layers before and after ion irradiation, respectively. Finally, PAS analysis of ion irradiation induced defects has been performed at the slow-positron system of Rossendorf (SPONSOR) [44, 45], which provides a tungsten foil moderated (monoenergetic), magnetically guided variable energy positron beam. We have utilized Doppler-broadening spectroscopy of the positron-electron annihilation line (PAS-DBS) and coincident (PAS-cDBS) at fixed energy (1.88 keV), that allow us to get more information about sample defect creation by ions [34–37]. In order to quantify defects size thicker MBE-grown Co and Pt reference films, deposited at the same condition as ion irradiated samples, have been measured by means of positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) at the mono-energetic positron spectroscopy

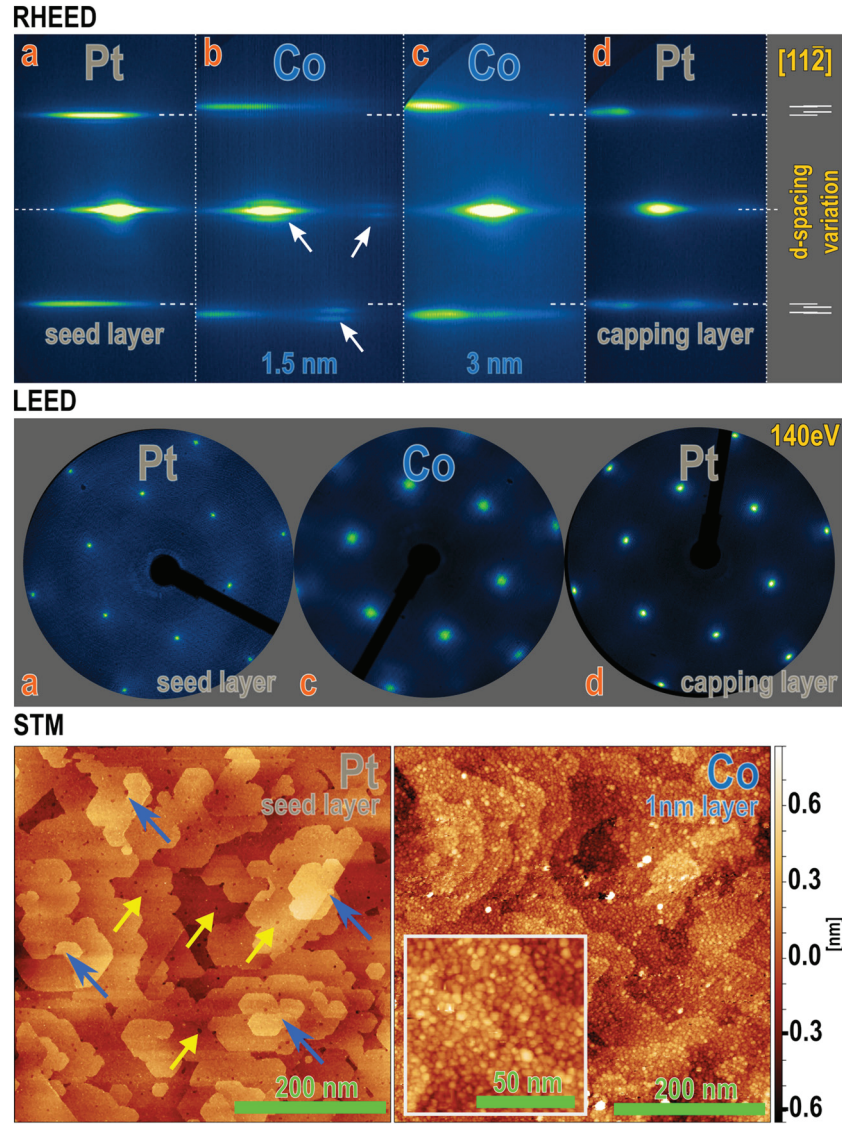


Figure 2. The MBE growth of Pt/Co/Pt films. Epitaxy characterisation using RHEED and LEED of Pt seed layer (a), 1.5 and 3 nm Co layer ((b) and (c) respectively) and Pt capping layer (d). Constant current STM surface images of Pt seed layer and 1 nm of Co layer (bottom). Arrows—see text.

(MePS) beamline, at the radiation source ELBE (Electron Linac for beams with high Brilliance and low Emittance) at HZDR, Germany [46].

2. Results

2.1. *In situ* sample characterisation

In situ diffraction patterns (figure 2), RHEED streaks and LEED sharp spots of virgin Pt/Co/Pt, indicate the very good structural quality of the virgin samples. *In situ* STM topography images (figure 2) of Pt seed surface shows atomic steps with edges align with crystallographic directions with few screw dislocations (blue arrows) and vacancy islands [47] (yellow arrows). The slightly broadened and partly split RHEED streaks (white arrows), originated from the Co layer, indicate small islands formation that has preferred separation [48], at the initial growth stage. This dense nucleation due to

growth at room temperature, that disappears after ~ 2 nm of the film coverage, was visible as diffusive streaks in RHEED pattern, originate from the less coherent surface with small epitaxial grains. Finally, RHEED pattern of Pt cap layer that has presumably wavy and grainy surface shown even more blurred streaks. Moreover, strain evolution during MBE growth process was observed as a d-spacing variation deduced from RHEED streak spacing distances (see SM S2).

2.2. Magneto-optical characterisation

Figure 3 shows a set of (d_{Co} , F) maps of magnetic parameters for samples irradiated by Ar^+ ions with three chosen energies. Magneto-optical parameters illustrated in figure 3 are defined in SM S1, similarly to reported elsewhere [3]. At the bottom of each map, an area corresponding to magneto-optical parameters of the non-irradiated sample has been shown as a reference for the comparison. The SRT thickness

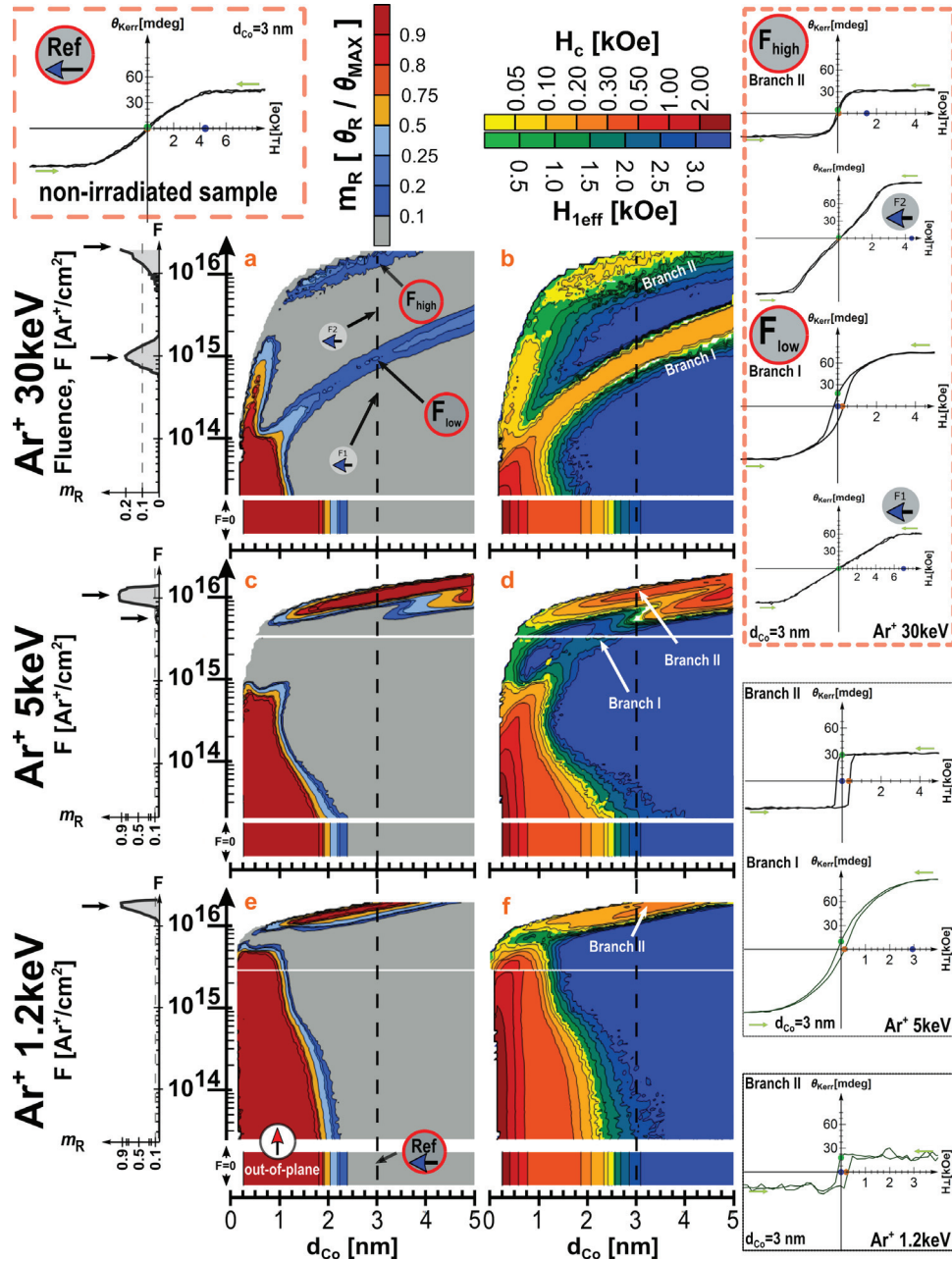


Figure 3. Magnetic properties of Pt/Co_{wedge}/Pt samples, Ar⁺ irradiated with 1.2 (a)–(c), 5 (d)–(f) and 30 keV (g)–(i) ion energies, presented as a set of (d_{Co} , F) diagrams of max remanence magnetisation m_R (a), (c) and (e), effective anisotropy H_{1eff} (green-blue scale) fields together with coercive field H_C (yellow–red scale) (b), (d) and (f). H_{1eff} is defined only for $H_{1eff} < 0$ values. The left panel shows m_R (Co_3 nm, F) trend lines for all ion energies, with an indication of characteristic points ‘Branch I’ and ‘Branch II’—corresponding θ_{Kerr} - H loops are presented (right side). M - H loop easy plane (in-plane) for non-irradiated **Ref** sample. The **Ref**, **F_{low}** and **F_{high}** marks correspond to the magnetic parameters of homogeneously irradiated samples with the same names.

coincides with a position of the transition area between dark red and grey colours at normalized remanence, m_R map (i.e. figure 3(a), $d_{Co} = d_{SRT} \approx 1.9$ nm). Presented maps for Ar⁺ 30 keV modifications reveal two clearly separated ‘branches’ of the enhanced PMA, expressed i.e. in the presence of a perpendicular m_R component to magnetisation vector, similarly to reported 30 keV Ga⁺ irradiation [3] effects. However, corresponding features appear at higher Ar⁺ fluences. In the central part of the maps, a lower fluence ‘Branch I’ extends towards increasing F and thicker d_{Co} . A higher fluence ‘Branch II’ occurs in the upper part of the maps adjacent to a

border between magnetic and non-magnetic part of the sample (out of colour scale). F as low as 10^{13} ion cm^{-2} substantially reduces the d_{SRT} (ca. $d_{Co} \approx 1.1$ nm), where the SRT occurs. With the ion energy decreasing (1.2 and 5 keV), the ‘Branch I’ is shifted towards higher fluences. The lowest fluences (i.e. 10^{13} ions cm^{-2}) with energies of 1.2 and 5 keV do not affect the d_{SRT} markedly, contrary to 30 keV. Presumably, due to limited ion range of modification, lower energy ions gradually shifts the d_{SRT} , with F increasing, towards ca. $d_{Co} \approx 1.1$ nm. Finally, at the lowest ion energy (1.2 keV) only a single ‘branch’ is observed. For all three ion energies used in the experiment,

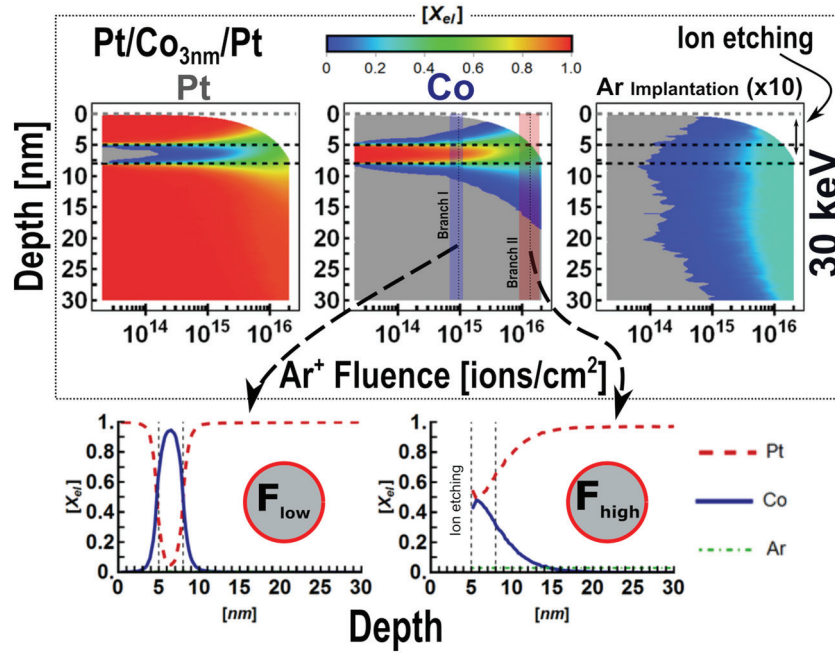


Figure 4. TRIDYN in-depth element concentration profiles corrected by surface ion etching. Colour scales are the same for all of the elements; dashed black lines indicate virgin Pt/Co interfaces. Vertical beams correspond to ‘Branch I’ (blueish) and ‘Branch II’ (reddish) respectively with indicated by the arrows discrete in-depth element concentration profiles for selected ion fluences— F_{low} and F_{high} .

the m_R ($d_{\text{Co}} = 3$ nm, F) profiles are shown on the left side of the illustration with arrows indicating ‘branches’ of enhanced PMA. On the right side, PMOKE $M-H$ ($d_{\text{Co}} = 3$ nm, F) corresponding to the observed ‘branches’. Moreover, top-left corner shows $M-H$ ($d_{\text{Co}} = 3$ nm, non-irradiated) hysteresis for the non-treated sample (**Ref**). In particular, the in-plane magnetized sample ($d_{\text{Co}} = 3$ nm) where F increase induces two ‘branches’ of enhanced PMA, points of interest were arbitrary selected, with maximal values of H_C and m_R with fluences F_{low} , F_{high} (see experimental and figure 1(b)). More analysis, specifically the ‘Branch I’ of 30 keV sample and $\theta_{\text{max}}(d_{\text{Co}}, F)$ map, can be found in SM S1.

2.3. TRIDYN simulations

The main part of our analyses we focused on the 3 nm Co samples, 30 keV Ar^+ and F_{low} and F_{high} irradiated, where the separation of two ‘branches’ is observed (figure 3(a)), to searching for the causes of magnetic changes in the structural modification of layers. So first, we run the TRIDYN simulations (figure 4) in order to estimate changes in concentration, X_{el} ($\text{el} = \text{Pt}, \text{Co}$ and Ar) upon increasing F of Ar^+ , used in the experiment. A clear intermixing at both interfaces even for the lowest applied F of 10^{13} ions cm^{-2} is found at 30 keV Ar^+ . The Co layer degradation starts at F as low as $2 \cdot 10^{14}$ ions cm^{-2} , where Pt atoms are driven into the layer by intermixing process ($X_{\text{Pt}} > 0.01$). The upper bent edges of the maps reflect surface etching. The areas correlated with observed ‘branches’ of PMA (see figure 3) are shown as shaded vertical stripes. The simulation results of 1.2 and 5 keV Ar^+ and details of the TRIDYN numerical simulations can be found in SM S3.

2.4. XRD characterisation

Structural changes were also checked experimentally by XRD (figure 5). As-grown **Ref** sample and samples irradiated with F_{low} and F_{high} were examined (figure 1(b)). The relaxed lattice parameters of all layers before and after irradiation were determined on the base of symmetrical 222 and asymmetrical 113 reflections, which enabled calculation of the composition of $\text{Pt}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys and strain (table 1). Obtained results confirmed the [111] growth direction of the Pt layers. On the base of negative in-plane lattice strain, ε_{xx} of Pt in **Ref** sample, it was concluded that the Pt layer is under compressive strain. The Ar^+ irradiation diminishes the Laue oscillations in both cases F_{low} and F_{high} but this effect is a little stronger for F_{low} . This means that irradiation deteriorates the thickness of coherent Pt atomic layers. Moreover, partial interface mixing based on methods described elsewhere [49, 50] can be used for alloy composition calculations (see SM S4). On the base of Pt 222 peak deconvolution, we conclude that two layers can be distinguished. Capping layer thin alloy-layer L_{SA} and relatively thick Pt layer (L_{Pt}) in F_{low} sample. Similarly, in F_{high} , L_{H1} and L_{H2} can be distinguished.

2.5. RBS characterisation

Further analysis of the composition and structure were done using RBS experiment result, shown in figure 6 for non-irradiated **Ref** (a), irradiated with F_{low} (b) and F_{high} (c) samples. This technique is an element and an in-depth position sensitive and highly accurate [38]. Data corresponding to the sapphire substrate is reduced in presented figures for clarity. RBS, c-RBS and SIMNRA simulated RBS spectra were

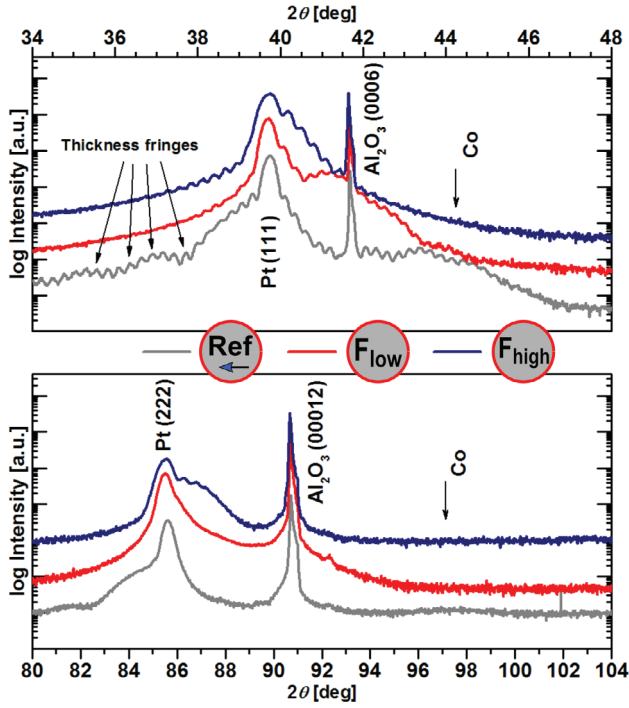


Figure 5. An XRD symmetrical XRD data of as-deposited (**Ref.**) (grey), **F_{low}** and **F_{high}** samples.

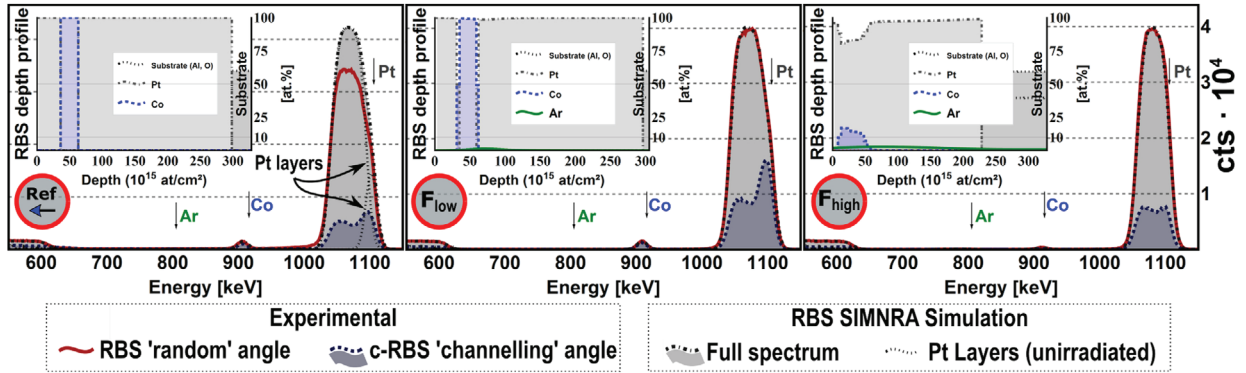
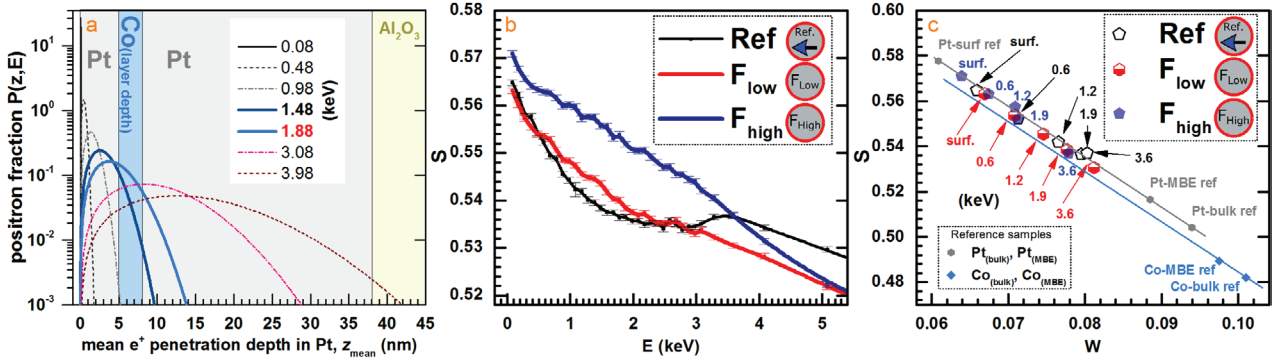
plotted together. For **Ref** sample, the simulated spectrum of Pt layers (seed and capping) is shown separately (dotted line in figure 6(a), see SM S5). In-depth composition profiles (at. %), corresponding to the best fit SIMNRA spectra simulations are shown as figure insets. The characteristic energies, as at the sample surface, for Pt, Co and Ar are marked by the arrows (atoms deeper in the sample result in a signal with lower energy). Since this technique is more sensitive to large Z elements, Pt peak is the strongest. The signal from Co is much weaker as the Co has lower Z and layer is only a small volume of the whole sample. The RBS Pt peak for **Ref** sample is slightly asymmetrical due to the overlapping of both Pt layers signals and Co layer between them. The right-hand slope of the c-RBS Pt peak, related to the vicinity of the sample surface, becomes stronger in the sample irradiated with **F_{low}** indicating a disturbed crystal lattice at the surface region of the sample. When **F_{high}** is applied, the RBS Pt peak became more symmetrical and c-RBS weak again. However, the c-RBS Pt signal from all samples is much weaker than RBS for all samples, indicating good crystal structure, with two c-RBS peaks visible, related to surface and de-channelling struggling. Generally, the c-RBS signal becomes slightly stronger for **F_{low}** and **F_{high}** than for **Ref** sample. However, **F_{low}** causes an increase in a greater extent, especially higher energy peak ('surface peak'). In addition, in **F_{low}** sample shows only slight intermixing, visible at the interfaces (inset figure 6(b)). Evident layer mixing is found in **F_{high}** (inset figure 6(c)). For **F_{low}** and **F_{high}** samples, Ar trace implantation was observed (see SM S5), however only for **F_{high}** was possible to determine (using SimTarget) retained dose at $6.3 \cdot 10^{15}$ at cm^{-2} .

2.6. PAS characterisation

Crystal imperfection defects were analysed by the PAS-DBS and PAS-cDBS methods. Interpretation of depth sensitivity for PAS investigated Pt/Co/Pt samples (**Ref**, **F_{low}**, **F_{high}**) can be explained on the basis of the so-called Makhovian implantation profile (figure 7(a) and SM S6). DBS S(E) plot (figure 7(b)) gathers results of as-grown **Ref** and irradiated, **F_{low}** and **F_{high}** samples. Data were fitted using the VEPFIT [51] code. The detailed formalism is explained in SM S6 and elsewhere [52, 53]. The DBS plot shape for the as-grown film (**Ref**) resembles two layers and substrate system, so Co is not easily distinguishable. Although, figure 7(a) shows the energy regime for the Co layer. Definitely, the top Pt layer ($E < 1$ keV) and Al_2O_3 substrate ($E > 3.4$ keV) are well visible as decreasing slopes. After **F_{low}** ion fluence, S increases in the lower energy range ($0.5 < E < 2.5$ keV) and the local maximum at $E = 3.4$ keV vanishes, which suggests a slight defect concentration increase in the top Pt/Co part of the sample and decomposition of edge dislocations at the interface into different entities, respectively. The sensitivity of positrons to defects was shown for example in single crystal $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ systems [53] which could be analogues here. **F_{high}** ion fluence, on the other hand, causes complete intermixing, since the layer structure is mostly invisible, instead, the S -parameter decreases semi-monotonically with different slopes across the metallic film and the substrate. In figure 7(c) several characteristic positron implantation energies corresponding to a trilayer thickness region for each sample are plotted as S - W representation. The S - W plot allows visualizing relative changes in open volume defect types. As long as the data points lay on a single line along with reference samples ($\text{Pt}_{(\text{bulk})}$, $\text{Pt}_{(\text{MBE})}$, $\text{Co}_{(\text{bulk})}$ and $\text{Co}_{(\text{MBE})}$)—exhibit low defect concentrations and known defect configuration what was presented in SM S6), a single defect type is expected. In figure 8(a) the cDBS ratio plots normalized to the Pt reference ($\text{Pt}_{(\text{bulk})}$) spectrum electron momentum distributions (longitudinal component, p_L) are presented for the as-grown (**Ref**) and ion irradiated films (**F_{low}**, **F_{high}**) as well as low-defect reference cases of MBE grown and annealed Pt, Co thick layers and Co bulk sample ($\text{Pt}_{(\text{MBE})}$, $\text{Co}_{(\text{MBE})}$, $\text{Co}_{(\text{bulk})}$, respectively). The cDBS spectra have been taken at $E = 1.88$ keV (see figures 7(a) and (b)) where large sensitivity to the thin Co layer is expected. From the low momentum range ($p_L < 5 \cdot 10^{-3} m_0c$) defect concentration can be assessed and it is clearly increasing with the ion fluence (figure 8(a) inset). The high momentum range for $p_L > 10 \cdot 10^{-3} m_0c$ refers to the electronic fingerprint of elements surrounding the defect site. It is clear that initial larger Pt occupation of the defect site decreases as a function of ion fluence and becomes a combination of both Co (see a minimum at about $p_L \sim 11 \cdot 10^{-3} m_0c$) and Pt electronic structure ($p_L \sim 15\text{--}20 \cdot 10^{-3} m_0c$). We have confirmed this to a large extent by theoretical calculations of the positron lifetimes, which were performed within the so-called standard scheme employing the atomic superimposition (ATSUP) method [54, 55]. Atomic relaxations in the vicinity

Table 1. Results of the XRD measurements: relaxed lattice parameters, the composition of alloys and strain states of the layers.

Sample		Lattice spacing	Lattice spacing	Relaxed lattice parameter	Composition		Strain	
					Pt _{1-x} Co _x	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	
Ref as grown		d_{222} (Å)	d_{113} (Å)	a_{rel} (Å)	x			err $\pm 5 \times 10^{-2}\%$
F_{low} $9.8 \cdot 10^{14}$ Ar ⁺ cm ⁻²	L_{SA} (top)	1.1290(2)	1.1780(2)	3.900(4)	0.10(2)	▲ -0.14%	▼ 0.28%	
	L_{Pt} (bottom)	1.1346(2)	1.1830(2)	3.913(4)	0	▼ -0.20%	▼ 0.44%	
F_{high} $1.45 \cdot 10^{16}$ Ar ⁺ cm ⁻²	L_{H1} (top)	1.1200(2)	1.1710(2)	3.891(4)	0.13(2)	▼ 0.14%	▼ -0.28%	
	L_{H2} (bottom)	1.1340(2)	1.1818(2)	3.905(4)	0.07(2)	▼ -0.31%	▼ 0.60%	

**Figure 6.** RBS and c-RBS spectra of irradiated Pt/Co₃ nm/Pt samples. Depth profiles of elements concentration [at %] corresponding to random RBS experimental data are illustrated as insets. Arrows marked by element symbols point the energies of scattered 1,2 MeV He⁺ ions from the first atomic layer.**Figure 7.** PAS-DBS results for **Ref.**, **F_{low}** and **F_{high}** samples.

of a defect have been not considered in our calculations. Several different cases have been simulated (see figure 8(b)): defect-free Co (A3); Pt (A1); Pt₃Co (L1₂); PtCo L1₀ with four Co atoms per unit cell; PtCo L1₀ Pt-rich, with only one Co per unit cell; and cases with vacancies Co-monovacancy (Co A3 v_{Co}); Pt-monovacancy (Pt A1 v_{Pt}); and finally PtCo L1₀ Pt-rich, with a three-vacancy complex of neighboring Co–Pt–Pt atoms (PtCo L1₀ Pt-rich $v_{Co-Pt-Pt}$). The right part and the inset of figure 8(b) depicts unit cells of close-packed Pt and Co alloy structures with defect-free (right) and consisting mentioned three-vacancy complex (inset) structures that were utilized for the ATSUP simulation. Atom elements and defects type are defined in the legend of illustration. In general, the most standard scheme of ATSUP cannot precisely describe positron annihilation with low momentum valence electrons, $p_L < 10 \cdot 10^{-3} m_0c$, however, it can fully predict trends once vacancy states are introduced into a system. The high electron

momentum region, $p_L > 10 \cdot 10^{-3} m_0c$, which is of the main interest here, can be reliably calculated and with good agreement between experimental data (figure 8(a)) and simulations (figure 8(b)) is found. Especially, the monovacancy states in both Co and Pt MBE grown samples nicely overlap with the experimental data even in the low electron momentum range. This clearly demonstrates the existence of vacancies and possibly dislocations in the MBE grown reference samples, which usually have very similar positron lifetime, thus are difficult to separate.

3. Discussion

Previously suggested, different origins for the appearance of the enhanced PMA in the two ‘branches’ [27] are also confirmed by our results concerning Ar⁺ irradiation. In our

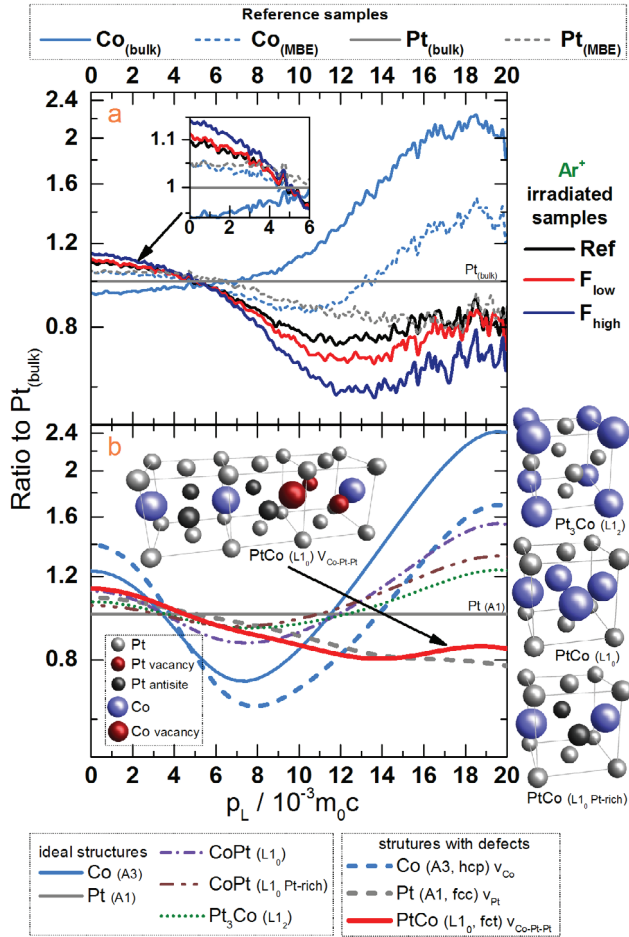


Figure 8. PAS-cDBS ratio plots normalized to the defects free $Pt_{(bulk)}$ reference sample (a) and unit cells of close-packed structures utilized for the ATSUP simulation of the cDBS ratio plots (b).

experiment, we have focused on F_{low} and F_{high} samples that correspond to both of the ‘branches’. Observed structural differences encompass various defect concentrations, lattice stress states and alloying of the Co ferromagnetic layer. In the case of F_{low} , enhanced PMA is mainly due to ion-induced in-plane tensile strain and limited interface mixing. Under F_{high} irradiation, PMA is triggered by intense mixing, ferromagnetic layer thickness change and noticeable changes in the sample surface. A detailed discussion of structural modifications induced by F_{low} and F_{high} of 30 keV ions and possible processes occurring due to irradiation is presented below.

3.1. F_{low} —‘Branch I’

In F_{low} , alloy formation is low, in the vicinity of Co interfaces, as it was shown experimentally by RBS and XRD, and qualitatively confirmed by the change in concentration at the interfaces by TRIDYN, simulations. More precisely, a close look upon the RBS Pt and Co signal clearly suggest only partial ion mixing of Co layer in F_{low} sample. However, despite alloying occurring at the interface, a layered structure of the sample is still maintained. It is indicated by the still well distinguished RBS Co peak (inset of figure 9 and SM S5), what is visible on concentration profile obtained from the spectrum

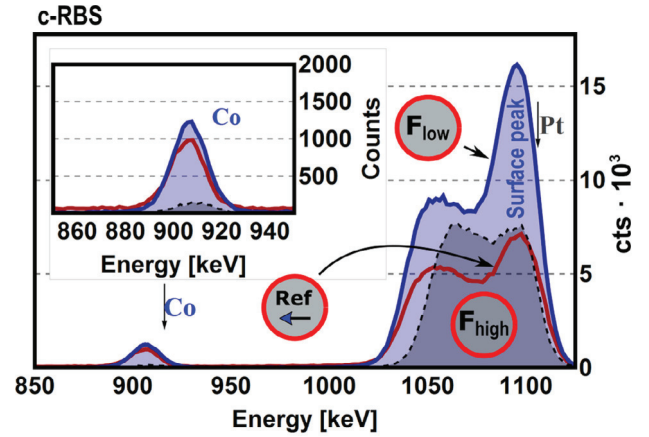


Figure 9. c-RBS spectra comparative analysis of all measured Pt/Co_{3 nm}/Pt samples.

best-fit parameters (inset of figure 6 F_{low}) for the RBS experimental data. XRD calculation (table 1) shows surface alloy-layer has an average composition of $Pt_{0.9}Co_{0.1}$ (L_{SA}). The *ab initio* calculation of magnetocrystalline anisotropy energy for intermixed Pt/Co interface (without surface or interface relaxation) suggest that interface anisotropy (K_S) should be smaller than of perfect interface [56]. Notwithstanding this, beyond a limited alloying, the lattice in-plane tensile strain induced by irradiation with low fluence can influence the PMA by the magnetoelastic anisotropy [29]. Moreover, a small addition of Pt into hcp Co can affect the lattice constants, favouring slightly the a -axis expansion, what affect the magneto-crystalline anisotropy [57]. Finally, we can imagine, strain in Pt/Co/Pt may be caused by the natural properties of heterostructure itself (crystalline interface misfit). **Ref** sample already exhibits in-plane compressed Pt structure what was deduced from RHEED as d-spacing evolution during growth (SM S2) and XRD derived negative ϵ_{xx} strain component (table 1). Thus it can be concluded that Co layer is under tensile strain influenced by Pt crystal lattice, especially for small thicknesses. Such strain can be modified by ion irradiation. The top part of the sample (L_{SA} in F_{low}) undergoes tensile distortion in the in-plane direction. In F_{low} sample, the crystalline order of the component layers and chemical sharpness of the interfaces slightly decrease, what very probably influence interfacial strains network. This is most visible in c-RBS by the significantly elevated intensity of the Pt surface peak (see figure 9). This can be assigned to scattering from the defects or interstitials distributed in the near-surface region. Most probably substantial contribution may come from Pt and Co interstitial atoms relocated due to irradiation-triggered disordering. Additionally, diminishing of the Laue oscillations in XRD F_{low} data indicates the decrease of the thickness of coherent atomic planes, induced by inhomogeneous strains. Such strain modification, that is correlated to observed PMA changes, can be attributed to defects (vacancies) creation upon ion irradiation by dense electronic excitations [22] or independent binary collisions of atoms. Defects distribution predicted by TRIDYN calculations, and indirectly detected by elevated surface RBS peak and XRD Laue oscillations evolution well

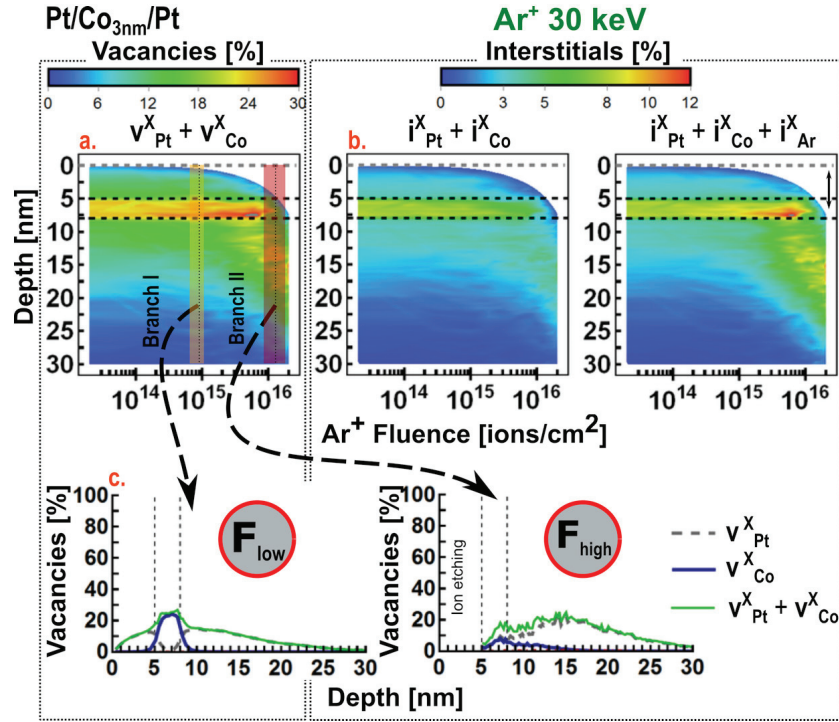


Figure 10. Vacancy generation (a) v_{cl}^x (F , depth) diagrams and interstitial atoms generation (b) i_{cl}^x (F , depth) diagrams.

correlates well with the PAS measurements. An estimated density creation of defects refined from TRIDYN (figure 10) shows the distribution of vacancies (v) and interstitials (i) in investigated Pt/Co/Pt structures. Depth, at which vacancies and interstitials are created, depends on ion energy (see SM S3 for 1.2 and 5 keV irradiation). TRIDYN simulations and indirectly visible as the c-RBS surface peak for F_{low} show that range up to $F < 10^{15}$ ions cm⁻² vacancies and interstitials are generated mostly in the Co layer. This explains relatively small differences between PAS spectra (figure 7(b)) for **Ref** and F_{low} samples observed in the positron energy range up to 3 keV. The S-parameter rise slightly at about 1.5 keV, with respect to **Ref** sample, which indicates not only larger defect concentration (also see low momentum part, $p_L < 5 \cdot 10^{-3}$ m₀c, in figure 8(a)) but likely a new phase, e.g. Pt_{x-1}Co_x phase, which is even more pronounced in F_{high} sample. Moreover, according to TRIDYN, mean penetration depth of Ar⁺ ions is ca. 13 nm, so most of Ar⁺ energy is released in capping Pt, Co, and the most top part of the Pt seed layer. Thus, for F_{low} sample disappearing of the $S(E)$ maximum at $E = 3.4$ keV (figure 7(b)), visible in **Ref** sample, suggests indeed its origin from a Co layer, what can be ascribed to dislocation network at Pt/Co interface [47] extending from the seed Pt interface to the magnetic layer.

3.2. F_{high} —‘Branch II’

F_{high} fluence causes substantial mixing that forms quasi-uniform alloy as confirmed indirectly by the RBS Pt symmetric signal, indicating uniform layer with imperceptible signal lowering, due to the Co layer. XRD peak deconvolution allows distinguishing L_{H1} , intermixed top layer (see table 1),

with an estimated 13% Co content in it. Moreover, L_{H1} layer exhibit in-plane tensile strain while underneath the L_{H2} layer is compressed. Three factors contribute to the appearance of PMA in F_{high} : increase of in-plane strain component ($\epsilon_{xx} > 0$), a decrease of demagnetization term $-2\pi M_s^2$ due to Co–Pt intermixing and an appearance of disc-like Co inclusions [32] in fully modified samples. Moreover, the c-RBS diminishing signal (figure 9) suggests that the sample undergoes crystalline structure recovery process, as a reappearance of XRD Laue oscillations (figure 5) in F_{high} is present. Reasons for this can be sought in the fact that at the higher range of F , a substantial amount of defect is generated (figures 7(b) and 8(a) inset, also SM S6) what correlates with larger $S(E)$ in the PAS F_{high} spectra reaching higher energies ($E > 3$ keV). The crystal lattice becomes defect saturated and also Co layer integration has been extirpated due to the intermixing. As the result Co layer no longer acts as a stabilizing layer, thus F caused changes to force the solid state epitaxy recovery process. Also, reduced RBS Pt peak width, topography measurements and TRIDYN predictions (SM S3) imply a significant etching of the sample surface (ca. 5 nm). Thus, precise calculation of alloy composition is not trivial, what manifests itself in discrepancy among TRIDYN, XRD and RBS alloy composition results, for F_{high} sample. It seems that TRIDYN inaccurately simulate surface Co dilution extent (max ~0.5 of Co—TRIDYN, 0.13 of Co in L_{H1} content—XRD, max ~0.2 of Co—RBS, see figures 4–6, F_{high}) due to discarding the long-time processes, such as diffusion or chemical forces and the real surface irregularities. Nevertheless, the impact of the Co content in the alloy on the PMA cannot be unambiguously indicated but modified surface roughness can. Finally, PAS-DBS result for F_{high} sample shows, even with intermixed layers, sample retained the most

surface region with larger S , which may indicate still existing Pt capping what reduces the possibility of Co oxidation and persisting influence on PMA—also deduced from SIMNRA/SimTarget RBS reckoning (see inset figure 6(c) and SM S5).

3.3. The process of modifying the sample structure with ions and its effect on PMA

The efficiency and depth localisation of ion modifications strongly depend on the energy of ions, which can be seen both from on the magneto-optic effect (figure 3) and TRIDYN simulations (see SM S3). Starting from the lowest $F < 10^{14}$ Ar⁺ cm⁻², a 30 keV irradiation generates defects (figure 10), which modify strain distribution. This results in shifting the SRT to lower Co primary thickness (figures 3(b)–(f)). Interface intermixing is negligible at this F . For 1.2 and 5 keV Ar⁺, the shifting of the SRT undergoes gradually (F -dependence) because the modification of the lower interface of Co/Pt is limited and the region of severe ion mixing lays above the upper interface Pt/Co. Moreover, depending on the initial film strain (sample growth conditions) and the mass of the projectile ions, strain resulted from the irradiation can either be tensile or compressive. With F applied, possible transitions towards tensile or compressive strain can occur. Such effect derives from anisotropic interstitial diffusion in a uniform biaxial stress field [58]. Since the penetration depth of Ar⁺ ions strongly depends on its initial energy, the occurrence of the ‘branch I’ is shifted to higher F for lower ions energies (figures 3(b)–(f)). It is obvious that for extremely low ion energies, the ‘branch I’ cannot occur because penetration depth is too small and irradiation is reduced to the etching of the upper layer. Also, the tensile strain induction is less pronounced at higher F due to the already intermixed layers. It can be assumed that the ‘branch I’ appearance require properly selected (depth of Co layer) ion energy for high in-plane tensile strain generation. One can see, the Co layer lateral inhomogeneities (figure 2, Co STM). However, the influence on the PMA of such grainy continuous texture at the interface should only lead to some blurring of magnetic properties. What we discuss in the supplementary material in the (see SM S2). Subsequently, for $F > F_{\text{low}}$ (30 keV), the strain becomes isotropic [29], which coincides with the disappearance of enhanced PMA. Finally, at high F surface etching and topography modification coincides with occurrence ‘branch II’ of the enhanced PMA, where fully intermixed topmost layers strain become tensile in-plane with respect to relaxed lattice parameter and high volume concentration of vacancies is present. A thorough PAS analysis of these defects indicates that generally, ion irradiation increases defect concentration as F increases. The increase of S yields to the increase of defect concentration of that particular defect (figure 7(b)). Moreover, PAS S – W plot (figure 7(c)) shows a very good linear alignment of the experimental points, i.e. that suggests that regardless F the induced defects are of the same type and only defect concentration varies and relative ratio between Co and Pt elements around defect sites. It is clear that investigated trilayers have a strong relation to the electronic structure of Pt, thus Pt vacancies are dominant in our systems and defect sites

surrounding consist to a large extent of Pt atoms as well. No clear correlation with the low-defect Co reference sample is found nor with the Co MBE-grown reference. That suggests no pure Co vacancy states within the Co layer but rather interstitial atoms and defected interfaces where defect surrounding consists of both elements (Pt and Co) and their relative ratio that varies depending on F . That, on the other hand, implies interface intermixing already for F_{low} , which strongly extends for F_{high} . PAS cDBS (figure 8(a)) shows that the detected electron momentum distribution for single element materials, i.e., Co and Pt nor their vacancy states cannot directly explain our experimental data for the as-grown and irradiated samples. From first-principles calculations of the vacancy formation energy (E_f) in Pt and Co, we know that energy is higher for Co(fcc) 2.1 eV than in Pt 1.2 eV [59–61]. In alloys the energy is reduced by Pt influence to ca. 1.38 eV for L1₀-ordered CoPt [62, 63]. The other phases should take E_f values between the extremes of Co and Pt values [64]. However, the PAS cDBS ratio plots and ATSUP simulations together show that a defect configuration even in the as-grown sample likely is more complicated than simple monovacancies or edge dislocation at the interface. Rather small vacancy complexes situated at both Co and Pt atomic positions could exist in Pt/Co/Pt trilayers, especially after ion irradiation. It is indirectly confirmed based on PALS measurements on thicker Co and Pt reference samples (see SM S6), where a clear signature of vacancy complexes has been found for the former, whereas the Pt-reference sample exhibit mostly mono- or bi- vacancy states. We could go one step further with our interpretation and imagine a situation where such vacancy complexes of large enough concentration would induce discontinuity within the Co layer or close to the interfaces similar to the Co-nanodiscs formation proposed recently [32]. As presented in figure 7(c), data represents calculated S and W values of measurements conducted with a relatively low statistic (about $1.5\text{--}2 \cdot 10^6$ cts/energy) and points are very close to each other, a clear conclusion on the defect types, existing in our systems, cannot be unambiguously drawn. Instead, the cDBS data shown in figure 8, (statistic of $7\text{--}10 \cdot 10^7$ cts/energy) brings more details about the atomic environment of defects. ATSUP simulations of the cDBS dependences for vacancy complexes figure 8(b). Calculated dependences are very similar to the monovacancy curves in the high momentum range. In our opinion, the electronic structure of Pt/Co/Pt trilayers consists of electron orbitals contributions from both Co (minimum at $p_L \sim 8 \cdot 10^{-3}$ m₀c) and Pt for $p_L > 15 \cdot 10^{-3}$ m₀c, which is only possible at the interfaces or for intermixtures. As RBS and XRD clearly prove that the as-grown layer structure is conserved, we can safely assume that the positron annihilation takes place to a larger extent at the interfaces, thus it should be sensitive to the local ordering and possibly could be related to the magnetic ordering as well. To evidence this the CoPt L1₀ model system has been simulated where Co to Pt ratio is 50%. Ordered CoPt L1₀ represents a class of materials with high PMA [63, 65]. As a result, a broader minimum at $p_L \sim 10 \cdot 10^{-3}$ m₀c has been obtained (figure 8(b)), which fits much better to the experimental data, however, the high momentum part consists mostly of Co orbitals. Simulated Pt(A1-fcc) and Co(A3-hcp)

models with vacancy states v_{Co} and v_{Pt} do not improve the high momentum part but on contrary, the atomic surrounding of a defect is more shifted to Co. The most logical conclusion is that the electronic structure at the annihilation site is dominated by Pt, which is only possible in Pt-rich alloys like $\text{Pt}_x\text{Co}_{1-x}$, where $x > 0.7$. In order to prove that, a model Pt_3Co (A1-fcc) and PtCo (L1₀-fct) structures have been simulated. For the latter, a Co sublattice was substituted by Pt antisite atoms. Different vacancy configurations have been calculated and compared with experimental data. The best agreement with experimental results has been obtained for a PtCo L1₀ structure containing only one Co atom and a small vacancy cluster combining a Co vacancy with two neighbouring Pt vacancies in the Co-sublattice (red marked data in figure 8(b), see inset). In that case, the high-momentum contribution shows a broader minimum at $p_L \sim 14 \cdot 10^{-3} m_0c$, which fits the experimental data. As the result, the positron annihilation cDBS data for Pt/Co/Pt trilayers can be explained by the presence of small vacancy clusters in a Pt-rich environment of a CoPt L1₀ structure. However, such vacancy complexes cannot be attributed to the occurrence of the enriched PMA because of figure 8(a) clearly shows that only level of these complexes increases, as **F** increases, showing no change in character in **F**_{low} or **F**_{high} sample. Nevertheless, it shows indirectly that L1₀ like complex is generated in ion irradiated Pt/Co/Pt trilayer.

4. Conclusions

The correlation of alloy formation, strain generation and defects creation related properties linked to enhanced PMA have been studied in Pt/Co/Pt samples irradiated by 30 keV Ar^+ . Two ‘branches’ of increased PMA are found on 2D (**d**_{Co}, **F**) diagrams for 30 keV Ar^+ irradiation. The enhanced magneto-optical response was found. Good agreement with previously reported [3] results of 30 keV Ga^+ irradiated of Pt/Co/Pt and previous interpretations [28, 29, 32] have been shown. While decreasing ions energy (1.2 keV and 5 keV) **F** difference between ‘branches’ decreases. For 1.2 keV Ar^+ , large **F** range of low magnetic properties modifications and single ‘branch’ PMA was observed. Moreover, the paper discusses defect influence to the PMA, which to our knowledge has not been studied so far. By varying the positron energy of monoenergetic positron beam, we obtain analytically additional information on the chemical surrounding of open volume defects that were created during the irradiation process. PAS cDBS, assisted with ATSUP simulations, shows that structure with properties of tetragonal CoPt , with vacancy complex Co–Pt–Pt and two Pt antisites, is generated by the irradiation. Therefore, we claim that ion-induced defects played an important role in tuning the structural, atomic diffusion, and finally magnetic properties of Pt/Co/Pt heterostructure, particularly in tailoring the PMA. Choosing ion energy and **F** one can at low ion energy remove nonmagnetic overlayer (important for many *in situ* studies with magnetic surface sensitive techniques) at higher ion energy drive magnetic and magneto-optical properties opening novel routes for patterning of magnetic nanostructures.

Acknowledgements

This work was supported by the Foundation for Polish Science (FNP) and co-financed by the EU European Regional Development Fund, (TEAM SYMPHONY OPIE 07-13, and REINTEGRATION 2017 OPIE 14-20). The MePS facility has partly been funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF) with the grant PosiAnalyse (05K2013). The support of the ELBE team at HZDR is greatly acknowledged. The authors would also like to thank Mr Dyczewski Jan, IoP PAS in Warsaw for supplementary RBS measurements.

ORCID iDs

M M Jakubowski  <https://orcid.org/0000-0002-7963-3454>

References

- [1] Fassbender J, Ravelosona D and Samson Y 2004 Tailoring magnetism by light-ion irradiation *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** R179–96
- [2] Jaworowicz J *et al* 2009 Spin reorientation transitions in Pt/Co/Pt films under low dose Ga^+ ion irradiation *Appl. Phys. Lett.* **95** 022502
- [3] Maziewski A *et al* 2012 Tailoring of magnetism in Pt/Co/Pt ultrathin films by ion irradiation *Phys. Rev. B* **85** 054427
- [4] Breitzkreutz S, Eichwald I, Kiermaier J, Hiblot G, Csaba G, Porod W, Schmitt-Landsiedel D and Becherer M 2014 Controlled domain wall pinning in nanowires with perpendicular magnetic anisotropy by localized fringing fields *J. Appl. Phys.* **115** 1–4
- [5] Franken J H, Swagten H J M and Koopmans B 2012 Shift registers based on magnetic domain wall ratchets with perpendicular anisotropy *Nat. Nanotechnol.* **7** 499–503
- [6] Fassbender J and McCord J 2008 Magnetic patterning by means of ion irradiation and implantation *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 579–96
- [7] Bruchhaus L, Mazarov P, Bischoff L, Gierak J, Wieck A D and Hövel H 2017 Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: a review *Appl. Phys. Rev.* **4** 011302
- [8] Corredor E C, Kuhrau S, Kloedt-Twesten F, Frömter R and Oepen H P 2017 SEMPA investigation of the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in the single, ideally grown Co/Pt(1 1 1) interface *Phys. Rev. B* **96** 060410
- [9] Wells A W J, Shepley P M, Marrows C H and Moore T A 2017 Effect of interfacial intermixing on the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in Pt/Co/Pt *Phys. Rev. B* **95** 054428
- [10] Miao B, Millev Y, Sun L, You B, Zhang W and Ding H 2013 Thickness-driven spin reorientation transition in ultrathin films *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **56** 70–84
- [11] Chappert C 1998 Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation *Science* **280** 1919–22
- [12] Devolder T 2000 Light ion irradiation of Co/Pt systems: structural origin of the decrease in magnetic anisotropy *Phys. Rev. B* **62** 5794–802
- [13] Rettner C T, Anders S, Baglin J E E, Thomson T, Terris B D and He M 2002 Characterization of the magnetic modification of Co/Pt multilayer films by He^+ , Ar^+ , and Ga^+ ion irradiation *Appl. Phys. Lett.* **80** 279
- [14] Devolder T, Ferré J, Chappert C, Bernas H, Jamet J-P and Mathet V 2001 Magnetic properties of He^+ -irradiated Pt/Co/Pt ultrathin films *Phys. Rev. B* **64** 064415

- [15] Mazalski P, Kurant Z, Maziewski A, Liedke M O O, Fassbender J, Baczewski L T T and Wawro A 2013 Ion irradiation induced enhancement of out-of-plane magnetic anisotropy in ultrathin Co films *J. Appl. Phys.* **113** 17C109
- [16] Bonder M J, Telling N D, Grundy P J, Faunce C A, Shen T and Vishnyakov V M 2003 Ion irradiation of Co/Pt multilayer films *J. Appl. Phys.* **93** 7226–8
- [17] Chang G S, Moewes A, Kim S H, Lee J, Jeong K, Whang C N, Kim D H and Shin S-C 2006 Uniaxial in-plane magnetic anisotropy of a CoPt thin film induced by ion irradiation *Appl. Phys. Lett.* **88** 092504
- [18] Vieu C et al 2002 Modifications of magnetic properties of Pt/Co/Pt thin layers by focused gallium ion beam irradiation *J. Appl. Phys.* **91** 3103–10
- [19] Blon T, Baules P, Ben Assayag G, Kolinský V, Ousset J-C and Snoeck E 2007 Structural and magnetic properties of N⁺-irradiated Co/Pt multilayers with perpendicular bimodal behaviour *J. Magn. Mater.* **315** 5–11
- [20] Zhang K, Gupta R, Lieb K P, Luo Y, Müller G A, Schaaf P and Uhrmacher M 2003 Xenon-ion-induced phase transition in thin Co films *Europhys. Lett.* **64** 668–74
- [21] Suharyadi E, Kato T and Iwata S 2014 Controlling the magnetic properties of Cr-implanted Co/Pt multilayer films using ion irradiation for planar patterned media *IEEE Trans. Magn.* **50** 1–4
- [22] Sehdev N, Medwal R, Malik R, Chandra Agarwal D, Asokan K, Kanjilal D and Annapoorni S 2014 Defects mediated diffusion in Pt/Co/Pt multilayers induced by dense electronic excitations *Curr. Appl. Phys.* **14** 455–61
- [23] Hyndman R, Warin P, Gierak J, Ferré J, Chapman J N, Jamet J P, Mathet V and Chappert C 2001 Modification of Co/Pt multilayers by gallium irradiation—part 1: the effect on structural and magnetic properties *J. Appl. Phys.* **90** 3843
- [24] Warin P, Hyndman R, Glerak J, Chapman J N, Ferré J, Jamet J P, Mathet V and Chappert C 2001 Modification of Co/Pt multilayers by gallium irradiation—part 2: the effect of patterning using a highly focused ion beam *J. Appl. Phys.* **90** 3850–5
- [25] Marín J I, Nogués J, Liu K, Vicent J L and Schuller I K 2003 Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties *J. Magn. Mater.* **256** 449–501
- [26] Kusinski G J, Krishnan K M, Denbeaux G and Thomas G 2003 Magnetic reversal of ion beam patterned Co/Pt multilayers *Scr. Mater.* **48** 949–54
- [27] Amemiya K, Sakamaki M, Mazalski P, Sveklo I, Kurant Z, Maziewski A, Liedke M O, Fassbender J, Wawro A and Baczewski L T 2013 Ga⁺ ion irradiation-induced changes in magnetic anisotropy of a Pt/Co/Pt thin film studied by x-ray magnetic circular dichroism *EPJ Web Conf.* **40** 08002
- [28] Avchaciov K A, Ren W, Djurabekova F, Nordlund K, Sveklo I and Maziewski A 2015 Modification of Pt/Co/Pt film properties by ion irradiation *Phys. Rev. B* **92** 104109
- [29] Sakamaki M, Amemiya K, Liedke M O, Fassbender J, Mazalski P, Sveklo I and Maziewski A 2012 Perpendicular magnetic anisotropy in a Pt/Co/Pt ultrathin film arising from a lattice distortion induced by ion irradiation *Phys. Rev. B* **86** 024418
- [30] Jakubisova-Liskova E, Visnovsky S, Wawro A, Baczewski L T, Mazalski P, Maziewski A, Liedke M O, McCord J and Fassbender J 2014 Effect of Ga⁺ irradiation in molecular-beam epitaxy grown Pt/Co/Pt thin films studied by magneto-optic spectroscopy *J. Appl. Phys.* **115** 17C106
- [31] Lišková E, Veis M, Višňovský Š, Ferré J, Mougin A, Mazalski P, Maziewski A, Liedke M O and Fassbender J 2012 Effect of Ga⁺ irradiation on the magneto-optic spectra of Pt/Co/Pt sandwiches *Thin Solid Films* **520** 7169–72
- [32] Sakamaki M, Amemiya K, Sveklo I, Mazalski P, Liedke M O, Fassbender J, Kurant Z, Wawro A and Maziewski A 2016 Formation of Co nanodisc with enhanced perpendicular magnetic anisotropy driven by Ga⁺ ion irradiation on Pt/Co/Pt films *Phys. Rev. B* **94** 174422
- [33] Möller W, Eckstein W, Biersack J P, Möller W, Eckstein W and Biersack J P 1988 Tridyn-binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids *Comput. Phys. Commun.* **51** 355–68
- [34] Hugenschmidt C 2016 Positrons in surface physics *Surf. Sci. Rep.* **71** 547–94
- [35] Krause-Rehberg R and Leipner H S 1999 *Positron Annihilation in Semiconductors* vol 127 (Berlin: Springer)
- [36] Hautojärvi P, Dupasquier A, Manninen M J, Mijnders P E, Nieminen R M, Vehanen A and West R N 1979 *Positrons in Solids* vol 12, ed P Hautojärvi (Berlin: Springer)
- [37] Li M et al 2017 The effect of HfO₂ on the magnetic anisotropy, electrical structure and microstructure of CoFeB/MgO films *J. Alloys Compd.* **725** 425–32
- [38] Colaux J L, Jeynes C, Heasman K C and Gwilliam R M 2015 Certified ion implantation fluence by high accuracy RBS *Analyst* **140** 3251–61
- [39] Colaux J L and Jeynes C 2014 High accuracy traceable Rutherford backscattering spectrometry of ion implanted samples *Anal. Methods* **6** 120–9
- [40] Siva V, Sahu S S, Datta D P, Pradhan P C, Nayak M, Solanki V, Topwal D, Senapati K and Sahoo P K 2016 Ion irradiation induced phase transition of Co in Co/Au multilayers *J. Alloys Compd.* **680** 722–8
- [41] Mayer M 1999 SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA *AIP Conf. Proc.* **475** 541–4
- [42] Mayer M 2014 Improved physics in SIMNRA 7 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **332** 176–80
- [43] Colaux J L, Terwagne G, Demelenne L and Derycke I 2009 SimTarget applet <http://webapps.fundp.ac.be/physique/simtarget/>
- [44] Anwand W, Kissener H-R and Brauer G 1995 A magnetically guided slow positron beam for defect studies *Acta Phys. Pol. A* **88** 7–11
- [45] Anwand W, Brauer G, Butterling M, Kissener H R and Wagner A 2012 Design and construction of a slow positron beam for solid and surface investigations *Defect Diffus. Forum* **331** 25–40
- [46] Wagner A et al 2017 Positron annihilation lifetime spectroscopy at a superconducting electron accelerator *J. Phys.: Conf. Ser.* **791** 012004
- [47] Varga P, Lundgren E, Redinger J and Schmid M 2001 Ultrathin films of Co on Pt(1 1 1): an STM view *Phys. Status Solidi* **187** 97–112
- [48] Ichimiya A and Cohen P I 2004 *Reflection High-Energy Electron Diffraction* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [49] Dynowska E et al 2015 Structural investigation of ultrathin Pt/Co/Pt trilayer films under EUV irradiation *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **364** 33–9
- [50] Jacyna I et al 2018 Study of ultrathin Pt/Co/Pt trilayers modified by nanosecond XUV pulses from laser-driven plasma source *J. Alloys Compd.* **763** 899–908
- [51] van Veen A, Schut H, Clement M, de Nijs J M M, Kruseman A and Ijpma M R 1995 VEPFIT applied to depth profiling problems *Appl. Surf. Sci.* **85** 216–24
- [52] Liedke M O et al 2015 Open volume defects and magnetic phase transition in Fe₆₀Al₄₀ transition metal aluminide *J. Appl. Phys.* **117** 163908
- [53] Kosub T et al 2017 Purely antiferromagnetic magnetoelectric random access memory *Nat. Commun.* **8** 13985
- [54] Puska M J and Nieminen R M 1983 Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** 333

- [55] Seitsonen A P, Puska M J and Nieminen R M 1995 Real-space electronic-structure calculations: combination of the finite-difference and conjugate-gradient methods *Phys. Rev. B* **51** 14057–61
- [56] MacLaren J M and Victora R H 1994 Theoretical predictions of interface anisotropy in the presence of interdiffusion *J. Appl. Phys.* **76** 6069–74
- [57] Kikuchi N, Kitakami O, Okamoto S, Shimada Y, Sakuma A, Otani Y and Fukamichi K 1999 Influence of 5d transition elements on the magnetocrystalline anisotropy of hcp-Co *J. Phys.: Condens. Matter* **11** L485–90
- [58] Chan W-L, Zhao K, Vo N, Ashkenazy Y, Cahill D G and Averback R S 2008 Stress evolution in platinum thin films during low-energy ion irradiation *Phys. Rev. B* **77** 205405
- [59] Mattsson T R and Mattsson A E 2002 Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo *Phys. Rev. B* **66** 214110
- [60] Korzhavyi P A, Abrikosov I A, Johansson B, Ruban A V and Skriver H L 1999 First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals *Phys. Rev. B* **59** 11693–703
- [61] Ullmaier H 1991 *Atomic Defects in Metals* vol 25 (Berlin: Springer)
- [62] Ersen O, Goyhenex C and Pierron-Bohnes V 2008 Diffusion piloted ordering in codeposited CoPt epitaxial layers: experiment and quenched molecular dynamics simulations *Phys. Rev. B* **78** 035429
- [63] Andreazza P, Pierron-Bohnes V, Tournus F, Andreazza-Vignolle C and Dupuis V 2015 Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys: from thin films to supported clusters *Surf. Sci. Rep.* **70** 188–258
- [64] Kim S M 1984 Vacancy formation energies in disordered alloys *Phys. Rev. B* **30** 4829–32
- [65] Barmak K, Kim J, Lewis L H, Coffey K R, Toney M F, Kellock A J and Thiele J-U 2005 On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial L10 CoPt (001) and FePt (001) thin films *J. Appl. Phys.* **98** 033904

Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga⁺ ion irradiation

A. Wawro,^{1,a)} Z. Kurant,² M. Tekielak,² M. Jakubowski,¹ A. Pietruczik,¹ R. Böttger,³ and A. Maziewski²

¹*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland*

²*Faculty of Physics, University of Białystok, ul. Ciołkowskiego 1L, 15-425 Białystok, Poland*

³*Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Bautzner Landstrasse 400, 01328 Dresden, Germany*

(Received 13 April 2017; accepted 8 June 2017; published online 20 June 2017)

Molecular beam epitaxy-grown layered structures Co/Mo/Co exhibit an antiparallel coupling of Co films magnetization in the Mo spacer thickness range between 0.5 nm and 1.0 nm and parallel beyond this range. Magnetic properties are substantially modified by beam irradiation of 35 keV Ga⁺ ions. With the increase in ion fluence, antiparallel coupling switches to the parallel one. Further increase in fluence results in gradual suppression of ferromagnetic behavior of the system. Experimental results are correlated with numerical simulations of layered structure evolution driven by irradiation. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4987142>]

Contemporary development of novel electronic devices requires application of functional artificial materials with precisely desired properties. The crystalline structure and magnetic anisotropy of a single layer can be tuned by its thickness and the type of buffer and the cap layer.^{1–4} Modulated film with switchable coupling of constituent slab magnetization is another system type that focuses a substantial attention. Such operations can be triggered off by magnetic field in the multilayers coupled through the intrinsic Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction or in engineered spin valve structures containing a free magnetic layer and a pinned layer, e.g., by an antiferromagnetic buffer. Intentional changes of such properties enhance functionality of these complex systems. Modifications can be introduced by the growth conditions^{5,6} or by a post-growth treatment of the completed structures.^{7,8} In the last decade, it has been shown that the ion beam irradiation technique is a powerful tool for tailoring the magnetic properties of the layered structures.^{9–15}

The Co-Mo system is predicted to be a promising candidate for high-density magnetic recording media and potential applications in magnetic sensors because of high magnetic anisotropy energy, magnetization saturation (M_S), and low coercivity (H_C).¹⁶ Most of the published reports have been devoted to phase evolution that correlates with the magnetic properties. Amorphization processes in the Co-Mo systems were activated by thermal annealing and post-growth ion irradiation¹⁷ or by ion beam assisted deposition.¹⁸ In the layered films, the Co structure and the associated magnetic properties depended on the thickness relation between the component layers, d_{Co} and d_{Mo} . Crossover from bcc ferromagnetic to amorphous superparamagnetic films was observed for 2 monolayers of Co.¹⁹ The hcp or bcc Co structure was found for smaller or larger d_{Mo} than d_{Co} , respectively.²⁰ The existence of fcc-Co phase was reported for $d_{Co} = 2$ nm, which evolved toward hcp when $d_{Co} > 4$ nm.²¹

The interlayer in-plane oriented magnetic coupling was discovered at the middle of eighties^{22,23} and later with perpendicular alignment.^{24–26} Relatively small amount of papers has reported coupling effects in the Co/Mo multilayers. Parkin found that oscillatory exchange coupling was a general phenomenon among the transition metal spacers.²⁷ The coupling strength was associated with the electronic structure of these slabs. However, the effect of coupling was deduced merely from oscillatory behavior of saturation field. More clearly evidenced coupling was observed in dc-sputtered structures in the presence of magnetic field applied during the film deposition.²⁸ Varying strength of magnetic moment at the Co atoms was related to the coupling occurring at the interface with Mo.¹³ The influence of the electronic structure and crystallographic orientation of the various types of transition metal spacers on the Co layers coupling was analyzed theoretically.²⁹

This work reports modification of the in-plane aligned magnetization with two-fold anisotropy and particularly of magnetic interlayer antiparallel (AP) coupling between the Co layers across the Mo spacer, activated by Ga⁺ ion irradiation. Evolution of magnetic properties is explained with help of TRIDYN³⁰ simulations of structural changes forced by irradiation. This type of ion is applied mostly in a focused ion beam (FIB) technique, commonly used for magnetic patterning in nanometer scale. Presented research is an initial step toward fabrication of, e.g., double-layer magnonic crystals, displaying periodical modulation of magnetization and the interlayer coupling strength in a scale of several dozen nanometers.

The investigated epitaxial sample was grown in a molecular beam epitaxy (MBE) system on 10×10 mm² sapphire (11–20) substrate. All component layers were deposited from the electron guns at a rate lower than 0.05 nm/s. A core of the sample consisted of two Co(0001) layers 3 nm thick (d_{Co}) separated with a wedged Mo(110) spacer with thickness (d_{Mo}) ranging between 0 and 3 nm (Fig. 1). The spacer shape was formed using a linear shutter moving during

^{a)}Email: wawro@ifpan.edu.pl

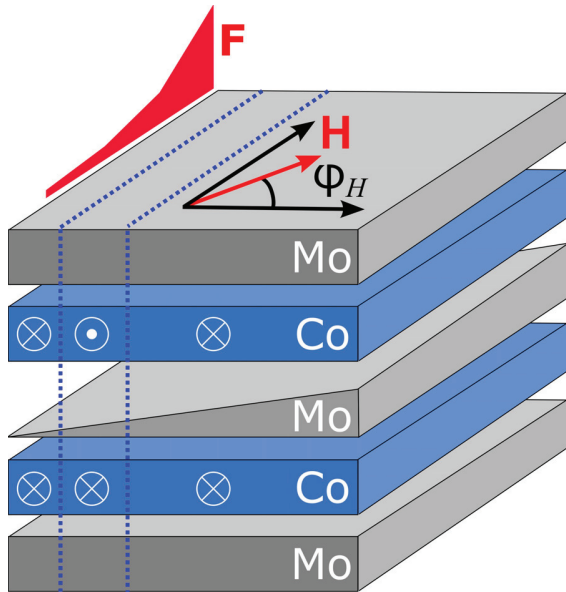


FIG. 1. Scheme of the sample structure, magnetization alignment in the as-deposited state, and irradiation profile. The dashed lines separate areas with parallel and antiparallel coupling. The angle ϕ_H determines orientation of the applied magnetic field while angular dependence of hysteresis loops was measured.

deposition process. The trilayer was covered from both sides with Mo(110) layers 1 nm thick. This stack was deposited on V(110) 2.5 nm thick buffer and capped with V(110) 3 nm thick overlayer (not shown in Fig. 1 for clarity). The sample structure was monitored during growth process by reflection high energy electron diffraction (RHEED). The sample was irradiated with 35 keV Ga^+ ion beam with a fluence (F) ranging between 2.50×10^{12} ions/cm² and 1.08×10^{15} ions/cm². The energy of ions was inferred from TRIDYN simulations to deposit a maximum density energy in the vicinity of the Mo spacer. The fluence gradient (with increasing value to irradiate the sample in optimal conditions, Fig. 1), oriented orthogonally to the Mo spacer thickness gradient, was formed by a linear shutter moving during irradiation. This manner of irradiation of the wedged sample enabled to create a matrix sample with properties depending on (d_{Mo} , F). A non-irradiated stripe (1.5 mm wide) along d_{Mo} gradient served as a reference. The magnetic properties were studied locally by magnetometry (laser wavelength: 640 nm, measurement resolution: 0.3 mm) exploiting longitudinal magneto-optical Kerr effect (LMOKE). Their azimuthal dependences were measured as a function of ϕ_H angle between the sample edge parallel to d_{Mo} gradient and the direction of applied magnetic field.

From the LMOKE studies, performed before irradiation as d_{Mo} function, the in-plane magnetization alignment of the as-deposited sample was determined and schematically shown in Fig. 1. Antiparallel (AP) coupling of the Co layer magnetization occurs for d_{Mo} between 0.5 nm and 1 nm. Beyond this range, the magnetization is aligned in parallel (P). The shape of magnetic hysteresis loops strongly depends on the applied field direction ϕ_H . The curves are characterized by the maximum Kerr rotation angle (θ_{MAX}), achieved for saturated sample, and Kerr rotation at remanence (θ_{REM}). The angular dependences of $\theta_{\text{MAX}}(\phi_H)$ and $\theta_{\text{REM}}(\phi_H)$ for

three characteristic sample zones are shown in Fig. 2. “Eight-like” shape of θ_{REM} for P alignment clearly evidences two-fold in-plane anisotropy. It is a consequence of anisotropic strains induced by a structural and lattice parameter misfits at the bcc-Mo(110)/hcp-Co(0001) interface. In this case, θ_{REM} reaches the value of θ_{MAX} along the easy axis (EA). The hard axis (HA) is oriented in perpendicular direction. Figure 2 also depicts magnetic hysteresis loops along EA and HA. In the P-coupled zone rectangular shape of the loops 1R and 3R, measured along EA, is typical of 180° magnetization switching in both Co layers. The loop shape for AP coupling (2R) is entirely different. It is particularly well-distinguished for the loop measured along EA. A clear plateau in the middle part corresponds to magnetization vectors oriented in opposite directions. The lack of Kerr rotation compensation at the remnant state is connected with different Co layers contributions to the magneto-optical signal. Four magnetization switching processes are well distinguished in a full hysteresis cycle. The field as high as 0.8 kOe is required to align magnetization in parallel along EA. The loops measured along HA are connected with magnetization rotation dominated process. The loop 2R (for HA) with higher saturation field reflects an additional impact of inter-layer coupling making magnetization stiffer along EA. As high as 1.4 kOe in-plane magnetic anisotropy field is estimated from this curve. The dependencies presented in Fig. 2 show unambiguously that both P and AP-coupled magnetization are aligned along EA oriented in the same direction over the whole sample area.

Figure 3 depicts a map of $\theta_{\text{REM}}(d_{\text{Mo}}, F)$ determined from LMOKE hysteresis loops measured along EA after irradiation. The numbered circles indicate the measurement

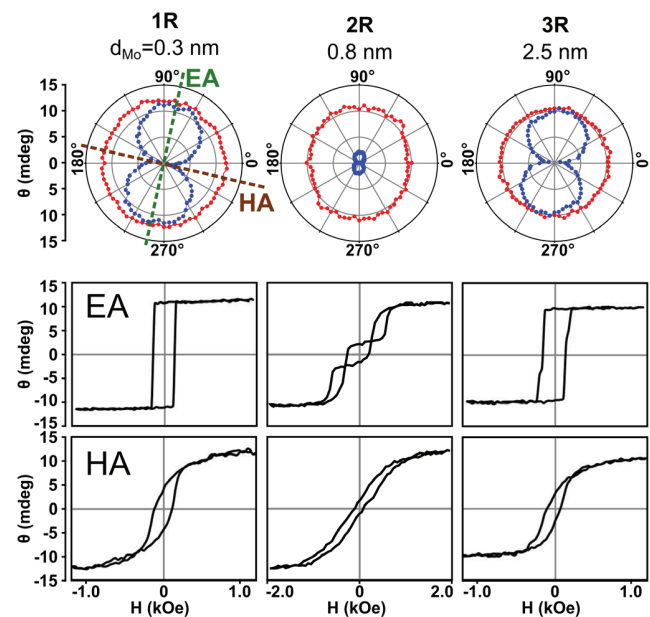


FIG. 2. Upper row: Angular dependence of the θ_{MAX} (red) and θ_{REM} (blue) determined from LMOKE hysteresis loops measured for selected Mo thicknesses d_{Mo} from three different sample zones in as-deposited (reference) state. The spots are marked on the map in Fig. 3. Easy (EA) and hard (HA) axes are indicated. Corresponding hysteresis loops measured along EA (middle row) and HA (bottom row). Note that the 2R loops are plotted in the wider magnetic field range due to higher saturation field along HA.

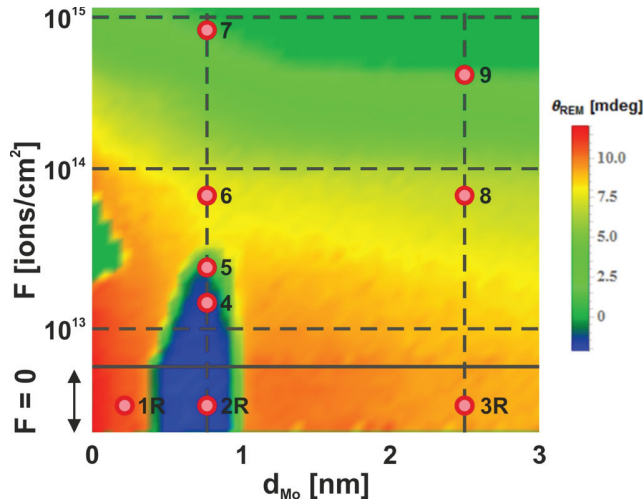


FIG. 3. Map of $\theta_{\text{REM}}(d_{\text{Mo}}, F)$ measured along EA. Horizontal solid line separates the reference (non-irradiated) and irradiated parts of the sample. The horizontal dashed lines indicate decades of the applied fluence. The circles denote the measurement spots of magnetic properties discussed in the text at two selected Mo spacer thicknesses of 0.8 nm and 2.5 nm marked with the vertical dashed lines. The green area located close to the left edge is an artefact caused by a clamp mounting the sample during deposition process.

points of the loops and angular dependences of θ_{REM} and θ_{MAX} shown in Fig. 2 (points 1R, 2R, and 3R in the reference, non-irradiated region, located at the bottom of the map) and Figs. 4 and 5 (points 4–9 in the irradiated region). The blue area ($\theta_{\text{REM}} < 0$) in the lower F range corresponds to AP coupling of the Co layer magnetization. In the non-irradiated reference its borders are parallel. With increasing F, the AP-coupled zone becomes narrower with left border shifting towards higher d_{Mo} . Such dependence evidences that the thinner Mo spacer is more fluence sensitive with respect to the coupling type change. The increase in the fluence substantially decreases the strength of AP coupling from the value of 0.8 kOe for the as-deposited sample (loops 2R along EA, 4 and 5). A fluence of $F = 2.75 \times 10^{13}$ ions/cm² is required to change AP-coupled magnetization to P alignment for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm. It is visible as an abrupt increase in θ_{REM} value and change of the loop shape (compare 5 and 6). In the whole d_{Mo} range in the P-aligned state, a gradual decrease in θ_{REM} with a further increase in F is well-distinguished as the color change on the map (Fig. 3). It is associated with the decrease in θ_{MAX} plot diameter in Figs. 4 and 5. Decreasing

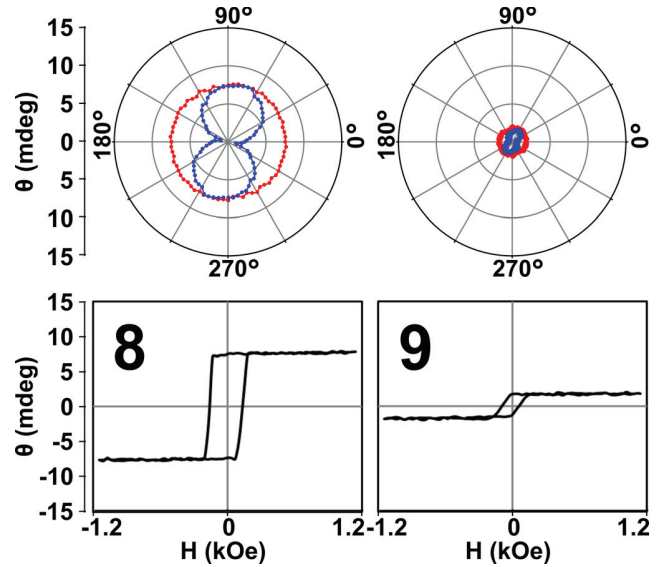


FIG. 5. Evolution of the θ_{MAX} (red) and θ_{REM} (blue) (upper row) and hysteresis loops with the fluence measured along EA (bottom row). The numbers correspond to the spots marked on the map in Fig. 3 for $d_{\text{Mo}} = 2.5$ nm.

saturation in the sequences of loops 6 and 7 for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm and 3R, 8 and 9 for $d_{\text{Mo}} = 2.5$ nm illustrate clearly the gradual ferromagnetism quenching of the Co layers. It is worth to emphasize that the two-fold anisotropy and the orientation of EA are maintained. This is visible as the same orientation of θ_{REM} angular dependence. In the high F range, another area (dark green) on the map corresponding to $\theta_{\text{REM}} = 0$ is visible. In this region, magnetooptic signal (θ_{MAX} and the hysteretic character of M-H curves) disappears as the entire quenching of the ferromagnetic properties takes place. Its border extends along the constant value of F in the higher d_{Mo} range. With the decrease in d_{Mo} this line shifts towards higher F. For $d_{\text{Mo}} < 0.7$ nm, the fluence necessary to suppress θ_{REM} is higher than that applied in the reported experiment.

Simulations of the in-depth chemical profile evolution with the fluence, performed with use of the TRIDYN package, enable to explain the observed magnetic changes. Two maps of the Co distribution for the sample with d_{Mo} equal to 0.8 nm and 2.5 nm (marked with vertical dashed lines on the map in Fig. 3) are shown in Fig. 6. The grey areas between the Co component layers correspond to the Mo spacers. With the increase in F, chemically sharp interfaces become blurred

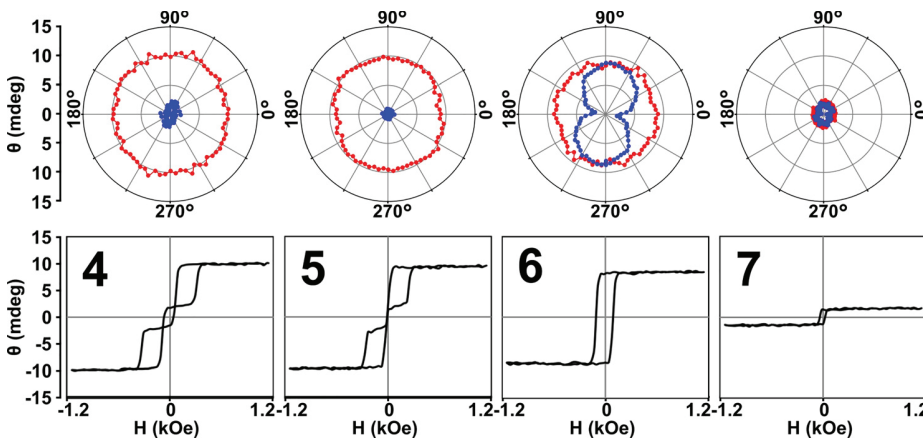


FIG. 4. Evolution of the θ_{MAX} (red) and θ_{REM} (blue) (upper row) and hysteresis loops with the fluence measured along EA (bottom row). The numbers correspond to the spots marked on the map in Fig. 3 for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm.

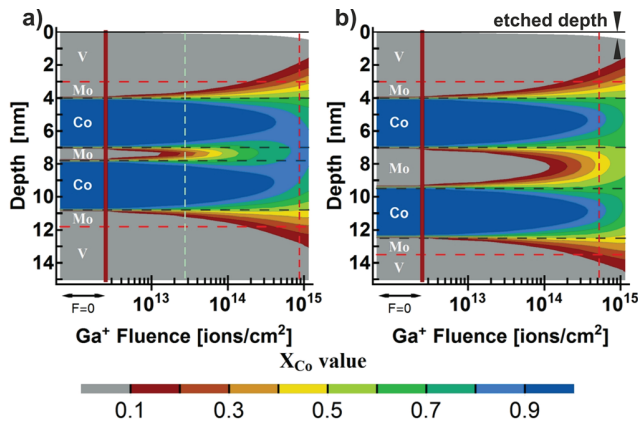


FIG. 6. Evolution of the in-depth chemical profile with the fluence of 35 keV Ga ions for d_{Mo} equal to (a) 0.8 nm and (b) 2.5 nm. Profiles in non-irradiated samples ($F=0$) are separated with the thick vertical red line. The vertical dashed lines indicate the fluences responsible for: switching of the coupling type (bright green in the left panel) and quenching the ferromagnetic properties (red in both panels). The etched depth is schematically marked in (b) with arrows. Due to graphical reasons, only a part of V buffer is shown in (b).

as gradual alloying in the volume of component layers develops. The bent upper edges of the maps reflect an etching depth of the sample surface by irradiating ions.

The left vertical dashed line on the map for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm [Fig. 6(a)] is drawn for the fluence of 2.75×10^{13} ions/cm² that induces AP-P switching of the coupling (spot 5 in Fig. 3). This switching occurs when a maximum Co concentration in the central part of the Mo spacer reaches ca. 20%. However, it is not possible to judge unequivocally which particular factor is responsible for the observed coupling switching. Most likely this is an interplay of the interface roughness increase, formation of ferromagnetic bridges (pin holes) or loose Co spins in the volume of Mo spacer.

The red vertical dashed lines on the both maps (Fig. 6) mark the fluences suppressing the ferromagnetic behavior ($F = 8.75 \times 10^{14}$ ions/cm² for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm and $F = 5.25 \times 10^{14}$ ions/cm² for $d_{\text{Mo}} = 2.5$ nm). In both cases, the mean concentration (box-like profile approximation) of Co falls below 80%. The results obtained from TRIDYN simulations are in a good agreement with the results of mean-field model.³¹ Calculations show that the Co atomic moment is destroyed by only as little as two Mo neighbors. The surface etching effect can be excluded as a mechanism responsible for ferromagnetism suppression. Within the applied F range, only nonmagnetic capping is sputtered [see Fig. 6(b)]. The border shape separating ferromagnetic and nonmagnetic sample areas in Fig. 3 evidences that the Mo spacer is a main source of Mo atoms that suppress magnetization in the Co layers. In the lowest d_{Mo} range, the amount of spacer material is too small to quench ferromagnetism due to alloying. As $d_{\text{Mo}} > 1.5$ nm, the spacer Mo atoms are in excess, and the critical fluence responsible for quenching takes a constant value.

In summary, the AP coupling of in-plane aligned magnetization was observed in Co(3 nm)/Mo(d_{Mo})/Co(3 nm) structures for $0.5 \text{ nm} < d_{\text{Mo}} < 1.0$ nm. Irradiation with the 35 keV Ga⁺ ion beam enables to tune the AP coupling strength and to switch it to P coupling in the controlled way.

EA orientation is still preserved in the irradiated sample with P coupling. Moreover, the higher fluence gradually suppresses ferromagnetic behavior of the sandwich. Reported results are very promising for fabricating nanostructures, using FIB technique, with spatially oscillating in submicrometer scale interlayer coupling between AP and P states or magnetization strength. Such nanostructures may serve as a new type of material, e.g., magnonic crystal. The relatively low magnetic field necessary to overcome the AP coupling makes easy switching the fabricated nanostructures between the patterned and uniform magnetic states.

This work was supported by the National Science Centre in Poland under the Project No. 2014/13/B/ST5/01834. Parts of this research were carried out at IBC at the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V., a member of the Helmholtz Association.

- ¹J. Prokop, D. A. Valdaitsev, A. Kukunin, M. Pratzner, G. Schonhense, and H. J. Elmers, *Phys. Rev. B* **70**, 184423 (2004).
- ²M. Kisielewski, A. Maziewski, M. Tekielak, A. Wawro, and L. T. Baczewski, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087203 (2002).
- ³A. Maziewski, J. Fassbender, J. Kisielewski, M. Kisielewski, Z. Kurant, P. Mazalski, F. Stobiecki, A. Stupakiewicz, I. Sveklo, M. Tekielak, A. Wawro, and V. Zablotskii, *Phys. Status Solidi A* **211**, 1005 (2014).
- ⁴A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, P. Nawrocki, E. Milińska, A. Pietruczik, M. Wójcik, P. Mazalski, J. Kanak, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, and A. Maziewski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 215004 (2017).
- ⁵K. Schlage, L. Bocklage, D. Erb, J. Comfort, H. C. Wille, and R. Rohlsberger, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 7423 (2016).
- ⁶J. B. Lee, G. G. An, S. M. Yang, H. S. Park, W. S. Chung, and J. P. Hong, *Sci. Rep.* **6**, 21324 (2016).
- ⁷A. Maziewski, P. Mazalski, Z. Kurant, M. O. Liedke, J. McCord, J. Fassbender, J. Ferre, A. Mougou, A. Wawro, L. T. Baczewski, A. Rogalev, F. Wilhelm, and T. Gemming, *Phys. Rev. B* **85**, 054427 (2012).
- ⁸M. Stark, F. Schlickeiser, D. Nissen, B. Hebler, P. Graus, D. Hinzke, E. Scheer, P. Leiderer, M. Fonin, M. Albrecht, U. Nowak, and J. Boneberg, *Nanotechnology* **26**, 205302 (2015).
- ⁹S. O. Demokritov, C. Bayer, S. Poppe, M. Rickart, J. Fassbender, B. Hillebrands, D. I. Kholin, N. M. Kreines, and O. M. Liedke, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 097201 (2003).
- ¹⁰V. E. Demidov, D. I. Kholin, S. O. Demokritov, B. Hillebrands, F. Wegelin, and J. Marien, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2853 (2004).
- ¹¹S. Blomeier, B. Hillebrands, V. E. Demidov, S. O. Demokritov, B. Reuscher, A. Brodyanski, and M. Kopnarski, *J. Appl. Phys.* **98**, 093503 (2005).
- ¹²J. McCord, T. Strache, I. Monch, R. Mattheis, and J. Fassbender, *Phys. Rev. B* **83**, 224407 (2011).
- ¹³P. K. Greene, J. Osten, K. Lenz, J. Fassbender, C. Jenkins, E. Arenholz, T. Endo, N. Iwata, and K. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 072401 (2014).
- ¹⁴R. Bali, S. Wintz, F. Meutzner, R. Hübner, R. Boucher, A. A. Unal, S. Valencia, A. Neudert, K. Potzger, J. Bauch, F. Kronast, S. Facsko, J. Lindner, and J. Fassbender, *Nano Lett.* **14**, 435 (2014).
- ¹⁵J. Fassbender and J. McCord, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 579 (2008).
- ¹⁶K. Oikawa, G. W. Qin, M. Sato, O. Kitakami, Y. Shimada, J. Sato, K. Fukamichi, and K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 966 (2003).
- ¹⁷C. Lin, G. W. Yang, and B. X. Liu, *Appl. Phys. A* **70**, 469 (2000).
- ¹⁸B. Zhao, G. H. Yang, F. Zeng, and F. Pan, *Acta Mater.* **51**, 5093 (2003).
- ¹⁹G. H. Yang, Y. Gu, Y. Gao, and F. Pan, *Thin Solid Films* **457**, 354 (2004).
- ²⁰G. H. Yang and F. Pan, *J. Magn. Magn. Mater.* **250**, 249 (2002).
- ²¹Y. Wang, F. Z. Cui, W. Z. Li, and Y. D. Fan, *J. Magn. Magn. Mater.* **102**, 121 (1991).
- ²²C. F. Majkrzak, J. W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. B. McWhan, Y. Yafet, J. V. Waszczak, and C. Vettier, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2700 (1986).
- ²³P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).

- ²⁴V. Grolier, D. Renard, B. Bartenlian, P. Beauvillain, C. Chappert, C. Dupas, J. Ferre, M. Galtier, E. Kolb, M. Mulloy, J. P. Renard, and P. Veillet, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3023 (1993).
- ²⁵O. Hellwig, T. L. Kirk, J. B. Kortright, A. Berger, and E. E. Fullerton, *Nat. Mater.* **2**, 112 (2003).
- ²⁶M. Matczak, R. Schafer, M. Urbaniak, B. Szymanski, P. Kuswik, A. Jarosz, M. Schmidt, J. Aleksiejew, S. Jurga, and F. Stobiecki, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 012404 (2015).
- ²⁷S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3598 (1991).
- ²⁸E. E. Shalyguina, E. V. Perepelova, L. Kozlovskii, and E. Tamanis, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e363 (2006).
- ²⁹D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* **50**, 273 (1994).
- ³⁰W. Moller, W. Eckstein, and J. P. Biersack, *Comput. Phys. Commun.* **51**, 355 (1988).
- ³¹Z. S. Shan, P. He, C. Moore, J. Woollam, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **73**, 6057 (1993).

Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation

Andrzej Wawro,^{1,*} Zbigniew Kurant,² Marcin Jakubowski,¹ Maria Tekielak,²
Aleksiej Pietruczik,¹ Roman Böttger,³ and Andrzej Maziewski²

¹*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland*

²*Faculty of Physics, University of Białystok, ulica Ciołkowskiego 1L, 15-425 Białystok, Poland*

³*Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Bautzner Landstrasse 400, 01328 Dresden, Germany*

 (Received 12 May 2017; revised manuscript received 13 October 2017; published 26 January 2018)

Modifications of the magnetic properties of Co/Mo/Co films activated by irradiation with 30-keV Ar and 17-keV Ne ion beams are investigated and compared with the influence of 35-keV Ga ions. This system is magnetized in the sample plane and exhibits a twofold anisotropy. The interlayer coupling of magnetization in as-deposited structures is parallel except for the Mo spacer thickness range between 0.5 and 1.0 nm, where the magnetization of the Co layers is antiparallel oriented. The coupling changes and gradually reduced strength of the ferromagnetic properties are compared for all ion types and discussed as a function of the Mo spacer thickness and the ion fluence. The structural evolution of the studied films with increasing fluence determined from TRIDYN simulations is discussed in relation to the observed magnetic changes. We also propose various types of magnonic crystals that can be fabricated by exploiting the results presented in this work.

DOI: [10.1103/PhysRevApplied.9.014029](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.014029)

I. INTRODUCTION

The functionality of layered magnetic structures with coupling oriented in the film plane [1,2] or in the perpendicular direction [3] that essentially influences magnetoresistance [4,5] is confined by the inherent nature of Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida or dipolar interactions. The configuration of spins is constrained to collinear or perpendicular alignments in magnetic layers. Numerous investigations have been carried out to modify the magnetic properties of such structures to enhance their functionality. The strength of perpendicular magnetic anisotropy (PMA) was tuned by a type of overlayer [6] or by inserting an extra ultrathin layer near the interfaces [7]. Other efforts to modify anisotropy have been undertaken with the use of ion and laser irradiation. Irreversible magnetization switching from perpendicular to in-plane alignment [8] and in the opposite direction [9] was induced by ion irradiation. An ion beam has modified also antiferromagnetic coupling [10–12], magnetic dumping [13], and tuned PMA [14]. While in most layered structures, ion irradiation suppresses ferromagnetic properties, in the FeAl system, ferromagnetism is induced through the creation of chemical disorder [15]. Magnetic patterning by ion irradiation is widely reviewed in Ref. [16]. Similar effects leading to PMA enhancement were obtained through irradiation with laser

pulses [17–19]. The coupled structures with tuned perpendicular magnetizations [20] and new magnetic ordering [21] were investigated as well. The properties of coupled structures were enhanced by a combination of components exhibiting in-plane and out-of-plane magnetizations [22,23]. Tunable tilted magnetic anisotropy was obtained through modifying their exchange spring behavior by inserting appropriate spacers [24]. Doping of the interfaces with paramagnetic impurities (so-called “loose spins”) was another approach in tailoring the coupled systems [25–28]. The observed orthogonal alignment of magnetization in the component layers was explained theoretically [29] by biquadratic contribution to the coupling strength. Recently, it was suggested that the properties of individual layers can be freely adjusted during the deposition process of individual layers by oblique incidence deposition [30]. This approach may enhance considerably the functionality of magnetoresistive devices for spintronic applications.

Relatively few papers were devoted to the Co-Mo system, although potentially it seems to be attractive for various applications. It exhibits some useful properties in catalysis [31,32]. This system is also expected to be a good material for high-density magnetic recording media and potential applications in magnetic sensors due to enhanced magnetic anisotropy energy, magnetization saturation, and low coercivity [33]. Most investigations have focused on phase evolution correlating with magnetic properties. Amorphization of Co-Mo systems was studied under

*Corresponding author.
wawro@ifpan.edu.pl

thermal annealing and ion irradiation [34] or as an effect of the ion-beam-assisted deposition process [35]. Evolution from bcc ferromagnetic to amorphous superparamagnetic films was observed for two-monolayer-thick Co films [36]. Domination of the hcp or bcc Co arrangement depended on the relations between the thickness of the component layers d_{Mo} and d_{Co} [37]. The concept of a dead layer was connected with antiferromagnetic coupling at the interface, lowering the Curie temperature or structure deformation [38]. On the other hand, the fcc Co phase was identified in Co films 2 nm thick [39]. It changed to hcp alignment with a d_{Co} increase. A decrease of magnetization saturation in the thinnest component layers was attributed to nonmagnetic ϵ -phase Co_7Mo_6 that developed at the interface. Numerous sequential phase crossovers from amorphous in an as-deposited 58/42 structure to paramagnetic and further to hcp ferromagnetic, fcc ferromagnetic and the intermetallic compound Co_7Mo_6 were inferred with an annealing temperature increase [40]. Several theoretical works have predicted the existence of possible Co-Mo phases. Magnetically induced phase separation with Curie temperature was deduced from thermodynamic simulations [33]. Gibbs free-energy calculations showed stability of bcc, hcp, and amorphous phases [35]. *Ab initio* methods applied for the total energy confirmed the equilibrium σ phase [41] and nonequilibrium structures—hcp located near Co_3Mo and A15 near CoMo_3 [42].

Coupling effects in the Co/Mo multilayers were reported merely in a few works. Parkin showed that oscillatory exchange coupling of the Co layers deduced from the oscillatory behavior of the saturation field was a general phenomenon among the transition-metal spacers [43]. The strength of the coupling increased both with d -shell occupation and along each column in the table of elements. A well-distinguished coupling with induced in-plane anisotropy was reported in sputtered structures [44]. The theoretical analysis of electronic structure and crystallographic orientation influence on the Co-layer coupling were carried out for the various types of transition-metal spacers, including Mo [45].

In this work, the influence of 17-keV Ne and 30-keV Ar ion irradiation on magnetic properties in Co/Mo/Co-layered structures is partially compared with 35-keV Ga ions' influence and discussed as a function of the Mo spacer thickness d_{Mo} and the ion fluence F . As-deposited samples are magnetized in the plane and exhibit twofold anisotropy. Moreover, in the d_{Mo} range between 0.5 and 1.0 nm, the interlayer coupling of magnetization is antiparallel. We discuss the change of the coupling character and the gradual suppression of the ferromagnetic properties due to progressive intermixing with increasing ion fluence. The observed magnetic modifications are explained by structural evolution inferred from TRIDYN simulations [46]. These investigations are an initial step toward fabrication of magnetically patterned materials in the nanometer scale

with the use of a focused-ion-beam (FIB) technique. Such periodical structures proposed at the end of this work can find potential applications in optospintronics as, e.g., magnonic crystals.

II. EXPERIMENT

The investigated epitaxial-layered structures are deposited in a molecular-beam-epitaxy system (Prevac) onto sapphire substrates $10 \times 10 \text{ mm}^2$ cut along an (11-20) plane, optimal for epitaxial growth. All component materials are evaporated from the electron guns with rates at the level of 0.05 nm/s measured by quartz balance and a Hidden XBS system. Vanadium buffer deposited at room temperature and annealed at 500 °C for 3 h exhibits compatible crystalline structure to the substrate and secures a high quality of the grown sample. Moreover, the energy of the L edge differs from the remaining components, which is crucial for x-ray circular dichroism measurements not reported in this work. The remaining part of the samples is deposited at room temperature. The wedge profile of the spacer is obtained with a linear shutter moving during the deposition process. The crystalline structure is monitored *in situ* by reflection high-energy electron diffraction. Ion irradiation is performed using the 40-kV ion implanter (Danfysik A/S, model 1050). Prior to the irradiation process, its parameters are selected based on the simulations performed using the TRIDYN package anticipating structural modifications. Three ion types are chosen for irradiation. Ar and Ne are heavier noble gas ions and more effective in modifications than frequently reported He. They are also inert to the sample lattice. Moreover, Ga and Ne are available in commercial FIB tools. To achieve a fluence gradient on the sample, an additional linear Si shutter is placed directly in front of the sample. The shutter is moved in steps of 100 μm . After each shutter movement, the exposed sample is irradiated to a defined fluence. A typical ion-beam spot has a nearly circular shape and a diameter of 5–15 mm depending on the ion energy, ion flux, and focus settings. The implanted ion fluence is measured using four-corner Faraday cups directly behind the sample plane, which are connected to a calibrated charge integrator. The ion-beam current is varied in a range between 6 and 26 nA/cm² to achieve an appropriate irradiation fluence. The sample temperature is not measured during ion irradiation. However, it is known from the earlier experiments that the sample temperature for similar ion-beam parameters (30 keV, 200 nA/cm²) and sample size stays below 40 °C. The applied fluence range is limited by the beam stability from the low end and by expected substantial mixing from the high end. The appropriate setting of the shutter speed and the Mo deposition rate (Mo wedge growth) as well as the applied ion fluence (irradiation) allows us to obtain the samples with the desired gradient parameters. Other details of the irradiation are provided in a further part of this work. The gradients of the Mo spacer thickness and the irradiation fluence are

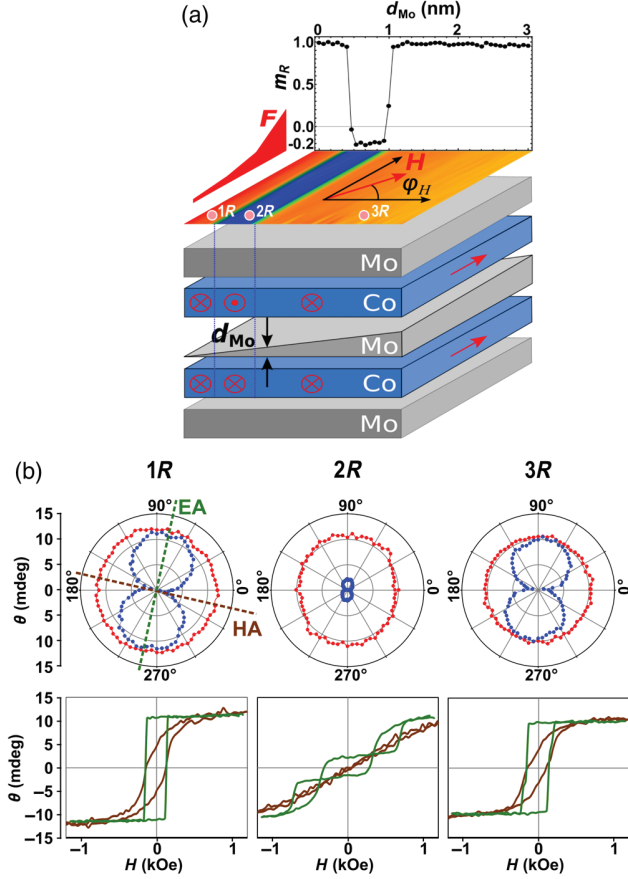


FIG. 1. (a) Schematic representation of the sample configuration, irradiation fluence profile (red wedge), and the orientation of the applied field while the angular dependences of $\theta_{\max}$ and θ_{rem} are measured. Color map above the sample structure illustrates magnetization alignment in the nonirradiated sample. Top: Normalized remanent magnetization (m_R) as a function of the Mo spacer thickness d_{Mo} . (b) Top row: Angular dependence of $\theta_{\max}$ (red) and θ_{rem} (blue) with marked easy (EA) and hard (HA) in-plane anisotropy axes. Bottom row: LMOKE hysteresis loops measured in the field applied along the EA (green) and HA (brown) in three characteristic zone spots (1R, 2R, 3R) of the pristine sample.

mutually orthogonal. In this way, matrixlike samples with spatially changing properties as a function of (d_{Mo} , F) are obtained. The magnetic properties are investigated locally in a magnetometer exploiting the magneto-optical Kerr effect (MOKE). Because of the low total structure thickness, the signal is achieved from the whole sample depth, however, with slightly different weights. It is averaged over the area covered with the laser spot, 0.3 mm in diameter, larger than the shutter step in the ion-irradiation process. Because of the in-plane magnetization alignment, the measurements are carried out in a longitudinal configuration (LMOKE). In this setup, the magnetic field can be applied in any direction in the sample plane. The magneto-optical measurements are performed at room temperature.

III. RESULTS

A schematic sample configuration is shown in Fig. 1(a). Two Co(0001) 3-nm-thick layers separated with a Mo(110) spacer shaped as a wedge $0 < d_{\text{Mo}} < 3$ nm constitute a core of the investigated samples. This trilayer is wrapped from the top and bottom with two Mo(110) layers 1 nm thick. Moreover, this structure is deposited on a 2.5-nm V(110) buffer and capped with a 3-nm V(110) overlayer (these layers are not shown for simplicity). Various aspects of the Co-layer growth on the Mo surface are reported in Refs. [47–49]. The crystalline structure, induced strains, and interface quality in the samples fabricated under the identical conditions as investigated here are discussed in detail in Ref. [50]. Magnetization of the as-deposited samples is oriented in the plane with clearly distinguished twofold anisotropy determining the easy (EA) and hard (HA) anisotropy axes. The magnetic anisotropy is a consequence of anisotropic strains induced at the interfaces due to structural and lattice parameter mismatches between the Mo(110) and Co(0001) planes. Moreover, this system exhibits interlayer coupling depending on the Mo spacer thickness. In the range $0.5 \text{ nm} < d_{\text{Mo}} < 1.0 \text{ nm}$, the coupling is antiparallel (AP); i.e., the magnetization of the Co layers is oriented mutually in opposite directions along the EA. Beyond this range, both for the thinner and thicker Mo spacer, the magnetization is aligned parallel (P), again, along the EA. The AP alignment of the magnetization is illustrated by the stripe in deep blue on the map (representative of the nonirradiated sample) and is visible as a well in the normalized remanent magnetization dependence on the Mo spacer thickness in Fig. 1(a). The angular dependence of Kerr rotation at maximum applied field of

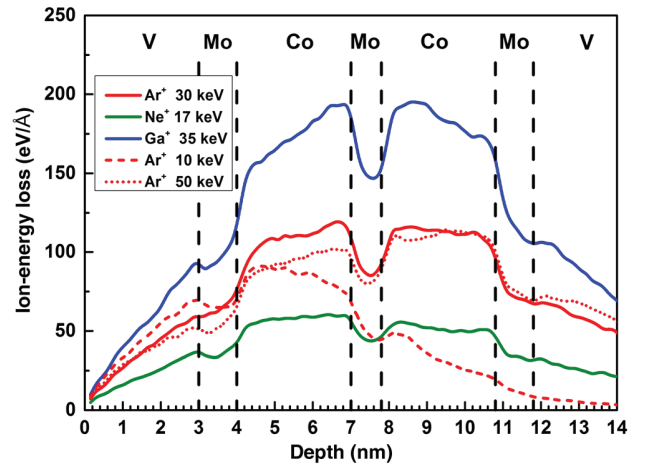


FIG. 2. Ion-energy-loss profiles along the sample depth. Solid lines correspond to the ions and energies applied in the experiment. The dashed and dot lines, as comparison, show the profiles for Ar ions with energies of 10 and 50 keV, respectively. The dashed vertical lines indicate the interfaces in the as-deposited sample.

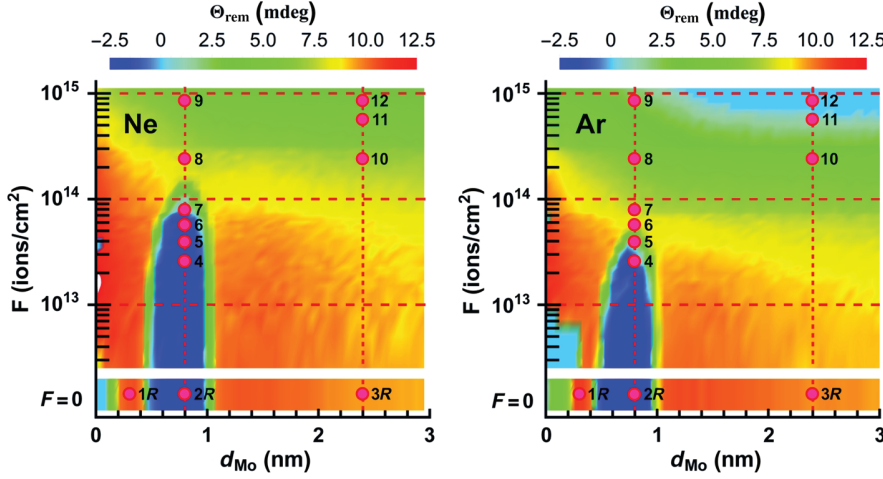


FIG. 3. Maps of $\theta_{\text{rem}}(d_{\text{Mo}}, F)$ measured along the EA after irradiation with 17-keV Ne and 30-keV Ar ions. The bottom separated part of the map represents the reference ($F = 0$) sample. The vertical dashed lines correspond to two characteristic Mo spacer thicknesses $d_{\text{Mo}} = 0.8$ and 2.4 nm discussed in the text. The measurement spots of the magnetic properties shown in Figs. 1, 4, and 5 are marked with the numbered circles. The bright blue areas in the left part of the maps are the shadows (no deposited material; magnetic signal equal to zero) from the sample mounting clamps in the deposition process.

1.2 kOe (θ_{max}), and Kerr rotation at remanence (θ_{rem}) as well as the hysteresis loops measured in the field along the easy and hard anisotropy axes exhibit details of the sample magnetization [Fig. 1(b)]. The orientation of θ_{rem} angular dependence determines the EA ($\theta_{\text{rem}} = \theta_{\text{max}}$). The hard axis is orthogonal to the EA. The rectangular hysteresis loops 1R and 3R both for the smaller and bigger Mo spacer thicknesses are typical of the magnetization aligned parallel along the EA. The magnetization of both Co layers switches simultaneously by 180° . The orientation of the EA is the same for both P -coupled zones. For AP coupling, a well-distinguished plateau is visible in the loop 2R measured along the EA. The range of the plateau determines the coupling strength reaching 0.8 kOe. The shift of lines in the vertical direction is caused by different contributions from both Co layers to the LMOKE signal. Tilted $M(H)$ dependence measured in the field applied

along the HA is typical of magnetization rotation from the EA toward the HA [loops 1R–3R marked in brown in Fig. 1(b)]. The closed loop, linear in shape and evidently higher saturation field (2R) is a consequence of additional AP coupling, which makes the magnetization stiffer along the EA.

A scheme of ion irradiation is presented in Fig. 1(a). A nonirradiated stripe of the sample approximately 1.5 mm wide extending along the d_{Mo} gradient serves as a reference as-deposited sample. The selected kinetic energy of ions (17-keV Ne, 30-keV Ar, and 35-keV Ga) is chosen to deposit a maximum energy to the sample in the vicinity of the Mo spacer. At these energies, the nuclear stopping dominates; however, the electronic stopping is not negligible. According to such an assumption, structural changes induced by irradiation are expected to appear mainly at the interfaces between the Mo spacer and adjacent Co layers.

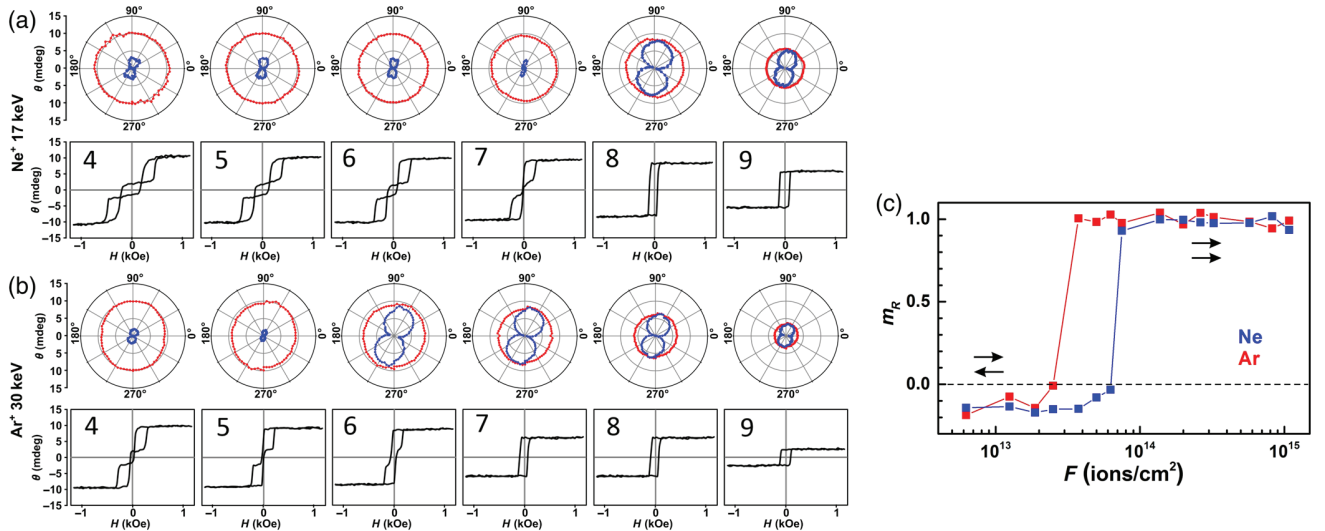


FIG. 4. Evolution with F of the θ_{max} (red) and θ_{rem} (blue) angular dependence and the hysteresis loops measured along the EA for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm for Ne (a) and Ar (b) ions (positions of the measurement spots are indicated on the maps in Fig. 3). (c) m_R dependence on F for both ion types. Magnetization alignment of the Co layers is marked with arrows.

Figure 2 depicts the energy-loss distribution for different ion types. All profiles are symmetrical around the Mo spacer. The change of ion energy results in strong asymmetry as shown for Ar ions. The applied fluence ranging between 2.50×10^{12} ions/cm² and 1.08×10^{15} ions/cm² is the same for all ions. Three fluence gradients are applied to irradiate the sample area in an optimum way. In a further part of this work, we compare the irradiation effects of Ar and Ne ions with Ga ions [51].

Figure 3 shows two maps of $\theta_{\text{rem}}(d_{\text{Mo}}, F)$ measured along the EA for Ne and Ar ions. These maps cover the whole sample surface. A similar map for Ga ions is discussed elsewhere [51]. A dark blue area extending in the nonirradiated part of the samples and the lower- F range corresponds to the AP magnetization alignment. In the reference part, its borders are sharp and parallel. As the fluence increases, this area becomes slightly narrower, particularly for Ar ions, with the left border shifting toward bigger d_{Mo} . A fluence responsible for transition from AP to P alignment evidently depends on the ion type. For Ne, it is substantially higher than for Ar, as the energies of Ne and Ar ions differ by a factor of 2, and is equal to 7.75×10^{13} ions/cm² and 3.75×10^{13} ions/cm², respectively. The second bright blue area in the high-fluence zone, visible merely in the map for Ar ions, reflects θ_{rem} suppression. In the bigger- d_{Mo} range, its border runs along a constant fluence value ($F = 6.25 \times 10^{14}$ ions/cm²). With a d_{Mo} decrease, the border turns to the higher F . A gradual θ_{rem} decrease with F in the remaining part of the samples exhibiting parallel alignment of magnetization is a common feature of both maps.

More detailed insight into the magnetic properties' modifications can be gained from the hysteresis loops and θ_{rem} and θ_{max} dependences presented in Figs. 4 and 5.

The strength of AP coupling ($d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm) gradually decreases from the maximum value in the as-deposited sample state to zero for the fluence forcing crossover to the P coupling [Fig. 4(a), loops 4–7 for Ne ions and Fig. 4(b), loops 4 and 5 for Ar ions]. The rate decrease is lower for the Ne ions as the critical fluence responsible for the crossover is higher. This difference is well distinguished in the m_R (normalized magnetization remanence) dependence on F [Fig. 4(c)]. The abrupt crossover of m_R from low value (AP coupling) to high value (P coupling) occurs for clearly higher fluence of Ne ions in comparison with Ar ions. In the range of P coupling, the hysteresis loops (loops 8 and 9 for Ne ions and 7–9 for Ar ions) take a rectangular shape with the saturation of the Kerr rotation decreasing with the F increase. The sequence of the θ_{rem} angular dependences shows that the direction of the EA is not affected by irradiation. This means that the magnetization at remanence of either antiparallel- or parallel-coupled Co layers is oriented along the same direction. A decrease of the θ_{max} plot diameter with F illustrates a reduced saturation of magnetization.

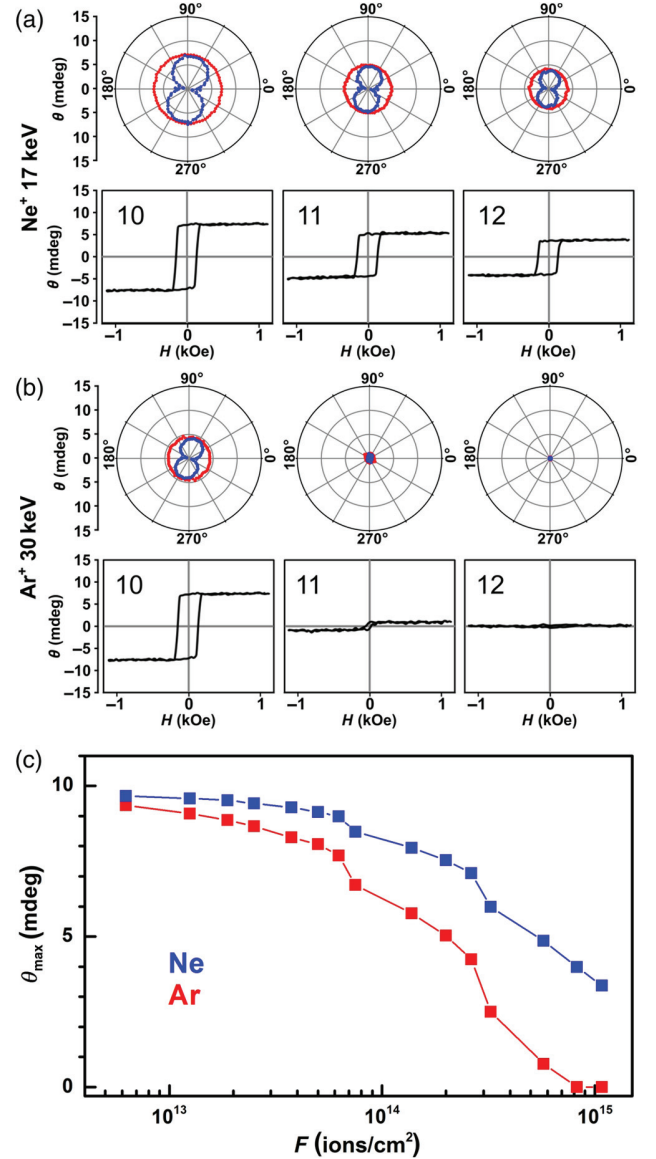


FIG. 5. Evolution with F of the θ_{max} (red) and θ_{rem} (blue) angular dependence and the hysteresis loops measured along the EA for $d_{\text{Mo}} = 2.4$ nm for Ne (a) and Ar (b) ions (positions of the measurement spots are indicated on the maps in Fig. 3). (c) θ_{max} dependence on F for both ion types.

A similar tendency is observed in the range of bigger ($d_{\text{Mo}} = 2.4$ nm) Mo spacer thickness, where the coupling in the as-deposited sample is parallel [Figs. 5(a) and 5(b)]. In the whole F range, the loops are rectangular with a gradually decreasing saturation of the Kerr rotation from the maximum value for the as-deposited sample to zero (for the sample irradiated with Ar) at the border with the blue area at the high- F range (see the θ_{rem} map for Ar ions in Fig. 3). Also in this case, the EA orientation is conserved, regardless of the applied fluence. For the highest Ar beam fluence, a lack of LMOKE signal [spot 12 for Ar in Fig. 5(b)] evidences a full quenching of magnetic

properties. The different efficiencies of both ion types are shown in Fig. 5(c). For the same fluence, $\theta_{\max}$ is more strongly suppressed for Ar ions reaching zero value when the magnetization is entirely quenched.

Some common features for both analyzed d_{Mo} thicknesses are observed in the irradiated samples with P alignment of magnetization. At lower fluences, coercivity (H_C) takes a constant value. With further F increase, H_C and the area of the hysteresis loops decrease. The loops retain, however, their rectangular shape up to the highest applied fluences. The observed changes indicate evident suppression of the ferromagnetic properties with the F increase.

It should be emphasized that the θ_{rem} suppressions in both areas marked in blue on the map for Ar ions are of different origin. In the lower- d_{Mo} and $-F$ range, the low value of θ_{rem} arises from antiparallel alignment of nonzero magnetizations, whereas in the high- F range, the magnetization of the sample is entirely suppressed at room temperature.

IV. DISCUSSION

The observed magnetic modifications can be clearly explained by the structural evolution of the layered samples with increasing ion fluence calculated using the TRIDYN package. Although the simulations provide only approximate insight into the sample structure, their results correlate well with the observed alterations of the magnetic properties. Figure 6 depicts four maps of in-depth chemical profiles changing with the fluence for both ion types and two Mo spacer thicknesses equal to 0.8 and 2.4 nm corresponding to AP- and P -magnetization alignment, respectively, in the as-deposited state. The color scale illustrates the concentration distribution of Co atoms. The gray area between the Co layers and outside corresponds to the Mo spacer and the covers, respectively. The buffer and the cap layer made of vanadium are also marked with gray. Mixing at the interface of magnetic layers occurs mostly between the Co and Mo atoms. Similar maps are calculated for the V buffer and cap layers (not shown in this work, as V plays a minor role in magnetic property modification). Because the contribution from the V atoms to the coupling-type change is negligible, and to the quenching of magnetization insignificant, it is limited in the further discussion. Similar maps showing the structural modifications for Ga ions are reported elsewhere [51]. The mixing degree at the interfaces substantially increases with the fluence. The bent upper edge of the maps reflects the surface etching depth by the ion beam. It is lower than 1 nm in all cases in the applied fluence range.

From the maps of the depth chemical composition (Fig. 6), the concentration profiles for the selected applied fluences can be easily extracted. The profiles for two particular fluences—forcing AP- P coupling crossover and

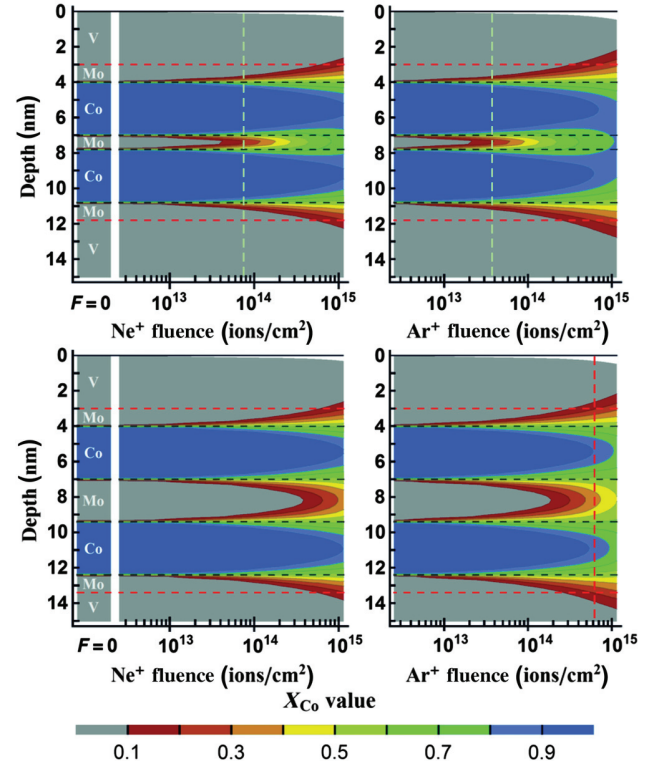


FIG. 6. In-depth chemical profile evolution with F of the irradiated samples for both types of ions (Ne, left column; Ar, right column) and two Mo spacer thicknesses ($d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm upper row and $d_{\text{Mo}} = 2.4$ nm bottom row). The separated parts of the maps on the left represent the layered structure of the pristine sample ($F = 0$). The bent upper edges of the maps reflect the surface etching by the ion beam. Horizontal dashed lines indicate the positions of the interfaces in the pristine sample. The vertical bright green dashed lines correspond to F forcing coupling crossover from AP to P , whereas the vertical red dashed line points the fluence suppressing ferromagnetism.

quenching the ferromagnetic properties—are discussed below.

The upper row of Fig. 7 shows the composition profiles of all sample components for the fluences of Ne, Ar, and Ga ions, at which the magnetization alignment is changed from AP to P . At this stage of mixing, the concentration of the Co atoms is lowered only in the vicinity of the interfaces. A part of these atoms is located in the Mo spacer. The coupling crossover occurs when in the middle of the Mo spacer Co atoms reach a level of 20% (indicated by the X_{Co} arrow). For both types of irradiating ions, conformity of these values is highly satisfying, taking into account an approximate character of simulations. The influence of V atoms from the outer covers on the coupling change is negligible. Their concentration drastically drops in the adjacent outer Mo layers and V atoms do not reach the interface between the Co layer and Mo spacer. Also, the concentration of the irradiating atoms along the whole sample depth is negligible.

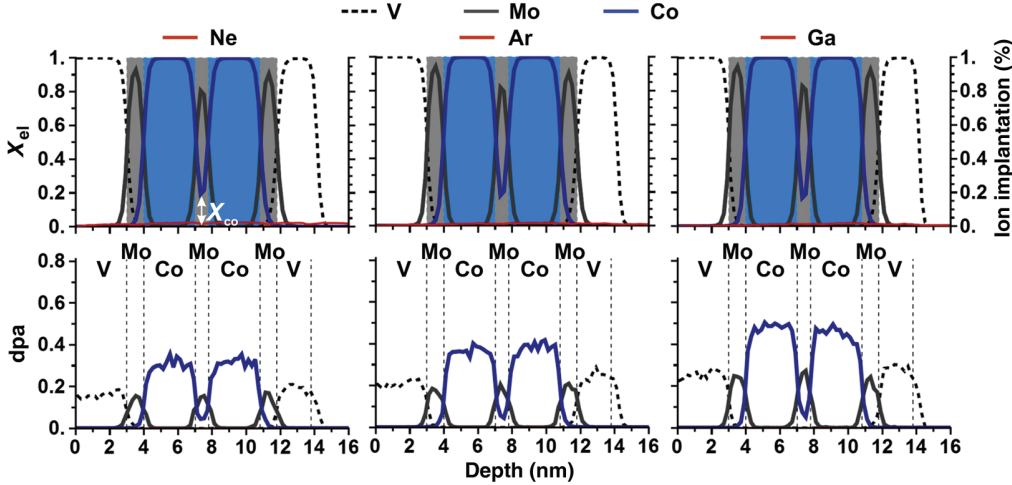


FIG. 7. Upper row: In-depth composition profiles of all constituents (left axis) and implanted ions (right axis) in the samples with $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm at the ion fluences forcing AP-*P* crossover. The white arrow indicates the Co concentration in the center of the Mo spacer discussed in Fig. 9. Bottom row: dpa profiles.

The displacement per atom (dpa) for the fluence forcing the interlayer coupling change is depicted in the bottom row of Fig. 7. The plots show how many atoms are removed from their sites to make vacancies. Particularly, in the Co layers, nearly every second atom seems to be involved in this process. Its intensity rises from Ne to Ga ions as their energy increases. On the other hand, the twofold in-plane anisotropy and the orientation of the EA are retained even at the highest applied fluences (Fig. 4). This may indicate that the structure of the Co layers and the strains induced by the interfaces are not modified substantially. It is likely that displaced atoms refill the vacancies again, and the actual structure destruction is less severe than expected merely from the dpa calculations.

On this basis, it is not possible to judge which particular mechanism is responsible for the emerging ferromagnetic coupling. The two most possible impacts should be considered: the interface roughness increase that induces magnetostatic interactions and the formation of ferromagnetic bridges (so-called “pinholes”) that connect both Co layers and align their magnetization in parallel by transferred exchange interaction. The alloy effect of Co “loose spins” in the Mo spacer should be taken into account also. However, this model is proposed to explain an orthogonal coupling between the magnetic layers [29].

The in-depth composition profiles of the sample components and irradiating ions for the fluence-quenching ferromagnetic properties in the sample with $d_{\text{Mo}} = 2.4$ nm irradiated with Ar and Ga ions are shown in the upper row of Fig. 8. The irradiation causes mixing of Co and Mo atoms in the whole volume of the core trilayer. The maximum concentration of Co atoms is suppressed in the middle part of the layer below 90%. This concentration substantially decreases in the vicinity of the interfaces. In a boxlike approximation, the mean concentration of Co atoms in the area of the pristine layer reaches a level of approximately 80%. Also, V atoms are spread wider in the sample volume at these fluences, reaching the outer part of

the Co layer. However, the total concentration of Mo is substantially higher there than V, and Co-Mo alloying is probably mostly responsible for the observed ferromagnetism quenching. The implantation of irradiating ions takes the higher level here; nevertheless, it stays much below 1%. A maximal fluence of Ne ions applied in this experiment is still insufficient to suppress the ferromagnetism in Co/Mo/Co structures with $d_{\text{Mo}} = 2.4$ nm.

The bottom row of Fig. 8 shows the dpa at the fluences of Ar and Ga ions that are responsible for ferromagnetic quenching. The lower value is related to much a lower concentration of the respective atoms due to progressed smearing of the layered structure. The arguments explaining the less severe real structural destruction (Fig. 5) than that expected from dpa calculations are the same as used above for the sample with $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm.

The surface etching process should be excluded as a mechanism responsible for ferromagnetism quenching.

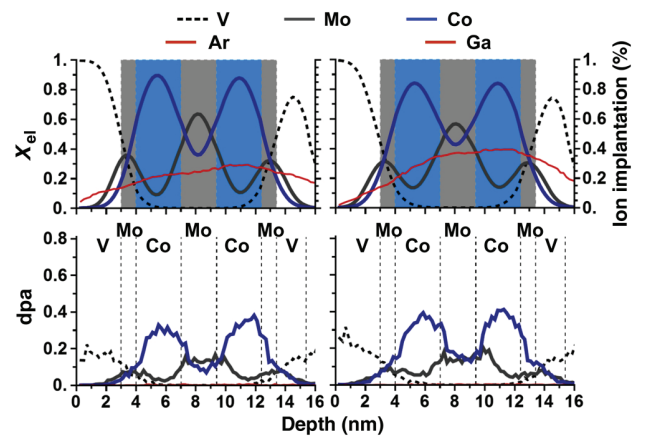


FIG. 8. Upper row: In-depth composition profiles of all constituents (left axis) and implanted ions (right axis) in the samples with $d_{\text{Mo}} = 2.4$ nm at the ion fluences suppressing ferromagnetism. Bottom row: dpa profiles.

The resputtering depth is less than 1 nm; thus, the Co atoms are not removed from the sample even at the highest applied fluence. Therefore, a mixing of the Co layers mainly with Mo atoms from the spacer is a reasonable explanation. It is in good agreement with the irradiation experiment assumption that the maximum of energy transferred from the ion beam to the sample should be deposited in the Mo spacer. Such a justification is supported by the following observations. In the zone of P alignment, the magnetization saturation decreases with the fluence. As the fluence increases, the degree of mixing also increases, which results in a gradual decrease of the magnetic moment per Co atom. At a certain critical value of F , the mixing extent is high enough to suppress the ferromagnetism at room temperature. Also, the border shape between the magnetic and nonmagnetic areas (Fig. 3, Ar ions) correlates well with this explanation. In the range of the thinnest spacer, the number of Mo atoms solved in Co is too low to suppress the magnetic behavior of the sample. As d_{Mo} increases, the alloying degree increases as well and becomes fluence dependent. In this d_{Mo} range, the border is oblique on the map. Above $d_{\text{Mo}} = 1.5$ nm, the crossover does not depend on the fluence, and it is observed for the constant value of approximately $F = 6.25 \times 10^{14}$ ions/cm². Mo atoms are supplied from the source (i.e., from the thicker Mo spacer) in excess of the required number for ferromagnetism suppression in the Co layers.

Our findings deduced from the concentration profiles shown in Fig. 8 are in good agreement with experimental results and theoretical considerations reported by Shan *et al.* [52]. The full suppression of magnetization at room temperature is found for Co concentration of approximately 70% in Co-Mo alloy. Moreover, the mean field model calculations show that the magnetic moment of the alloy is destroyed by only two Mo neighbors surrounding the Co atom. In both bcc structure and close packed, such a surrounding corresponds to a Co concentration equal to 87%. Also, the calculated phase Co-Mo diagram shows that an intermetallic compound is formed with approximately 75% Co content [41]. The observed ferromagnetism quenching may be associated with Curie temperature (T_C) of the samples that reaches the room value.

However, the $T_C(F)$ dependence investigations are out of the scope of this work.

The efficiency of 35-keV Ga ions and 30-keV Ar ions in magnetic property modification is evidently higher than that of 17-keV Ne ions. Although the quantitative differences are clear, the qualitative influence is similar. In other words, a higher fluence of Ne ions is required to obtain the same effects as for Ar or Ga ions. This similarity is illustrated in Fig. 9. Figure 9(a) shows the map of $\theta_{\text{rem}}(d_{\text{Mo}}, F)$ after irradiation with 35-keV Ga ions. All characteristic components are qualitatively similar as in the map for Ar ions (Fig. 3). Moreover, the dependence of normalized remanent magnetization measured along the EA for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm as a function of the Co concentration in the middle of the Mo spacer (indicated by the arrow in Fig. 7) is analogous. The Co concentration is determined from the chemical profile maps (Fig. 6) for various ion fluences. The abrupt increase of m_R corresponds to the transition from AP to P alignment of the magnetization [Fig. 9(b)]. The three lines plotted for the Ar and Ne ions as well as for Ga ions are very similar, making this dependence universal. Regardless of the type of ions and their energies, the same structural changes result in similar modifications of magnetic properties in the coupled Co/Mo/Co-layered structures.

V. SUMMARY: APPLICATION PERSPECTIVES

In this work, we present possibilities of magnetic property modifications of the Co/Mo/Co-layered structures by irradiation with 17-keV Ne, 30-keV Ar, and 35-keV Ga ions. The observed changes are compared and discussed as a function of the Mo spacer thickness and the ion fluence. The qualitative modifications observed with the beam fluence increase including: a decrease of the magnetic AP-coupling strength, a change of the coupling character from AP to P , conservation of the in-plane anisotropy easy-axis direction, and gradual suppression of the ferromagnetic behavior seem to be similar for all studied ion types. Quantitatively, the Ne ions are less effective—a higher fluence is necessary to obtain the same

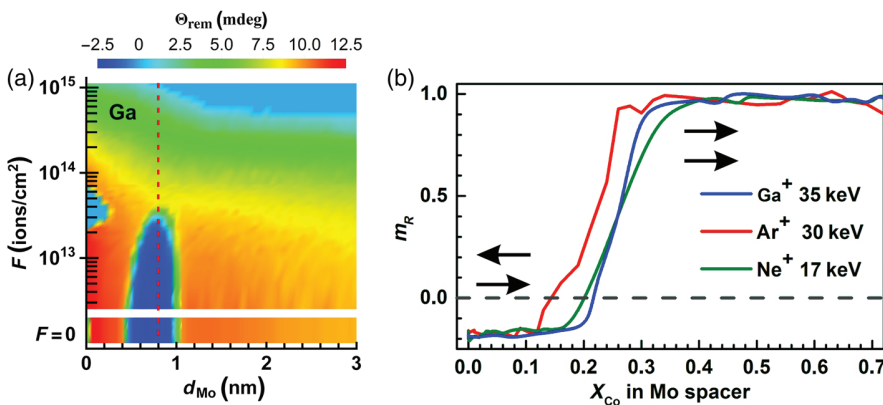


FIG. 9. (a) The map of $\theta_{\text{rem}}(d_{\text{Mo}}, F)$ measured along the EA after irradiation with 35-keV Ga ions. The vertical dashed line indicates the section along increasing F (related to X_{Co} in the Mo spacer) for $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm. (b) Cumulated for all ion types, the remanent normalized magnetization dependence on the Co concentration (in the center of the Mo spacer $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm marked by the arrow in Fig. 7) increasing with the ion fluence. The black arrows illustrate the magnetization alignment of the Co layers.

results as for the Ar or Ga ions. Magnetic modifications are explained satisfactorily by structural evolution estimated from the TRIDYN simulations.

The presented results are promising for the fabrication of periodic magnetic structures with desired modulated properties in the nanometer scale. This goal can be achieved by application of a focused ion beam or a combination of electron lithography and uniform irradiation with the parameters discussed in this work. It is expected that such structures will possess properties situating them in a group of magnonic crystals—a type of metamaterial that allows one to engineer band structure of spin waves. Such structures containing an ultrathin Co layer are currently the focus of great attention [53]. Very recently, the dynamics of magnetoelastic excitations in a one-dimensional magnonic phononic crystal consisting of alternating magnetic layers has been studied numerically [54]. Three examples of double-layer magnonic crystals are shown in Fig. 10. The irradiation of the Co/Mo/Co structures with AP coupling in an as-deposited state causes a local modification of the coupling resulting in oscillations between the AP and P alignment of magnetization [Fig. 10(a)]. In relatively low applied magnetic field $H > H_S$, magnetization can be switched to parallel, uniform orientation in both component Co layers [Fig. 10(b)]. In this way, a switchable magnonic crystal between patterned and magnetically uniform states can be obtained. In the P -coupled structures ($d_{\text{Mo}} > 1$ nm), irradiation can reduce locally magnetization saturation resulting in the spatial modulation of this parameter [Fig. 10(c)]. The application of high fluence may even quench ferromagnetism in the irradiated areas giving rise to modulations between magnetic and nonmagnetic states [Fig. 10(d)]. Higher fluence (than studied in this work) may

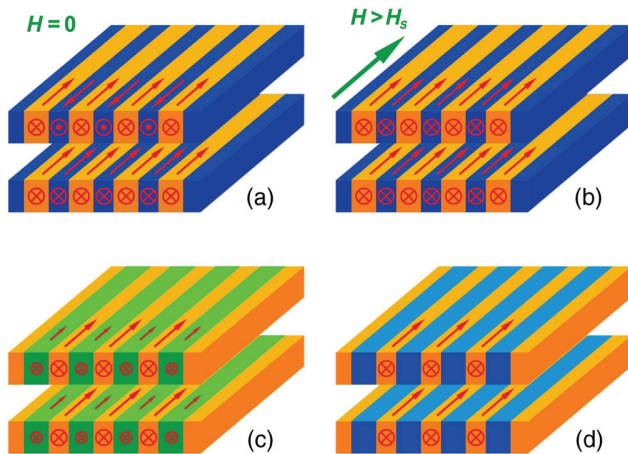


FIG. 10. An idea of various types of double-layer magnonic crystals in different magnetic states: (a), (b), (c), (d) that can be fabricated by local periodical irradiation with the ions and irradiation parameters discussed in this work (detailed description in the text). Magnetic states of the patterned structures are coded in the color scale of the maps from Fig. 3.

quench also the magnetization in the Co layers separated by the thin (e.g., $d_{\text{Mo}} = 0.8$ nm) Mo spacer. In this case, alternation between switchable AP-coupled and nonmagnetic states should be obtained. The patterned structures with nonmagnetic components are expected to be coupled by dipolar interactions. A desired type of modification can be easily achieved by the proper selection of the ion type and beam fluence. In-plane twofold anisotropy with preserved EA orientation after irradiation is another advantage of the Co/Mo/Co system. The direction of patterned stripes [Figs. 10(a), 10(c), and 10(d)] should be chosen along the EA. Such an orientation will additionally stabilize the magnetic patterned structure of magnonic crystals.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the National Science Centre in Poland under the Project No. 2014/13/B/ST5/01834. Parts of this research are carried out at Ion Beam Centre at the Helmholtz-Zentrum Dresden—Rossendorf e. V., a member of the Helmholtz Association.

- [1] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [2] C. Carbone and S. F. Alvarado, Antiparallel coupling between Fe layers separated by a Cr interlayer: Dependence of the magnetization on the film thickness, *Phys. Rev. B* **36**, 2433 (1987).
- [3] V. Grolier, D. Renard, B. Bartenlian, P. Beauvillain, C. Chappert, C. Dupas, J. Ferre, M. Galtier, E. Kolb, M. Mulloy, J. P. Renard, and P. Veillet, Unambiguous Evidence of Oscillatory Magnetic Coupling between Co Layers in Ultrahigh Vacuum Grown Co/Au(111)/Co Trilayers, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3023 (1993).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [5] R. E. Camley and J. Barnas, Theory of Giant Magnetoresistance Effects in Magnetic Layered Structures with Antiferromagnetic Coupling, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 664 (1989).
- [6] M. Kisielewski, A. Maziewski, M. Tekielak, A. Wawro, and L. T. Baczewski, New Possibilities for Tuning Ultrathin Cobalt Film Magnetic Properties by a Noble Metal Overlayer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087203 (2002).
- [7] S. Bandiera, R. C. Sousa, B. Rodmacq, and B. Dieny, Enhancement of perpendicular magnetic anisotropy through reduction of Co-Pt interdiffusion in (Co/Pt) multilayers, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 142410 (2012).
- [8] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferre, V. Kottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, and H. Launois, Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation, *Science* **280**, 1919 (1998).
- [9] A. Maziewski, P. Mazalski, Z. Kurant, M. O. Liedke, J. McCord, J. Fassbender, J. Ferre, A. Mougin, A. Wawro,

- L. T. Baczewski, A. Rogalev, F. Wilhelm, and T. Gemming, Tailoring of magnetism in Pt/Co/Pt ultrathin films by ion irradiation, *Phys. Rev. B* **85**, 054427 (2012).
- [10] S. O. Demokritov, C. Bayer, S. Poppe, M. Rickart, J. Fassbender, B. Hillebrands, D. I. Kholin, N. M. Kreines, and O. M. Liedke, Control of Interlayer Exchange Coupling in Fe/Cr/Fe Trilayers by Ion Beam Irradiation, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 097201 (2003).
- [11] V. E. Demidov, D. I. Kholin, S. O. Demokritov, B. Hillebrands, F. Wegelin, and J. Marien, Magnetic patterning of exchange-coupled multilayers, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2853 (2004).
- [12] S. Blomeier, B. Hillebrands, V. E. Demidov, S. O. Demokritov, B. Reuscher, A. Brodyanski, and M. Kopnarski, Magnetic patterning of Fe/CrFe(001) trilayers by Ga ion irradiation, *J. Appl. Phys.* **98**, 093503 (2005).
- [13] J. McCord, T. Strache, I. Monch, R. Mattheis, and J. Fassbender, Spatial manipulation of magnetic damping in ferromagnetic-antiferromagnetic films by ion irradiation, *Phys. Rev. B* **83**, 224407 (2011).
- [14] P. K. Greene, J. Osten, K. Lenz, J. Fassbender, C. Jenkins, E. Arenholz, T. Endo, N. Iwata, and K. Liu, Tuning perpendicular anisotropy gradient in Co/Pd multilayers by ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 072401 (2014).
- [15] R. Bali, S. Wintz, F. Meutzner, R. Hübner, R. Boucher, A. A. Ünal, S. Valencia, A. Neudert, K. Potzger, J. Bauch, F. Kronast, S. Facsko, J. Lindner, and J. Fassbender, Printing nearly-discrete magnetic patterns using chemical disorder induced ferromagnetism, *Nano Lett.* **14**, 435 (2014).
- [16] J. Fassbender and J. McCord, Magnetic patterning by means of ion irradiation and implantation, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 579 (2008).
- [17] A. Aktag, S. Michalski, L. Yue, R. D. Kirby, and S. H. Liou, Formation of an anisotropy lattice in Co/Pt multilayers by direct laser interference patterning, *J. Appl. Phys.* **99**, 093901 (2006).
- [18] J. Kisielewski, W. Dobrogowski, Z. Kurant, A. Stupakiewicz, M. Tekielak, A. Kirilyuk, A. Kimel, Th. Rasing, L. T. Baczewski, A. Wawro, K. Balin, J. Szade, and A. Maziewski, Irreversible modification of magnetic properties of Pt/Co/Pt ultrathin films by femtosecond laser pulses, *J. Appl. Phys.* **115**, 053906 (2014).
- [19] I. Sveklo, Z. Kurant, A. Bartnik, D. Klinger, R. Sobierajski, A. Wawro, J. Kisielewski, M. Tekielak, and A. Maziewski, Modification of magnetic properties of Pt/Co/Pt trilayers driven by nanosecond pulses of extreme ultraviolet irradiation, *J. Phys. D* **50**, 025001 (2017).
- [20] J. B. Lee, G. D. An, S. M. Yang, H. S. Park, W. S. Chung, and J. P. Hong, Thermally robust perpendicular Co/Pd-based synthetic antiferromagnetic coupling enabled by a W capping or buffer layer, *Sci. Rep.* **6**, 21324 (2016).
- [21] O. Hellwig, T. L. Kirk, J. B. Kortright, A. Berger, and E. E. Fullerton, A new phase diagram for layered antiferromagnetic films, *Nat. Mater.* **2**, 112 (2003).
- [22] L. Fallarino, V. Sluka, B. Kardasz, M. Pinarbasi, A. Berger, and A. D. Kent, Interlayer exchange coupling between layers with perpendicular and easy-plane magnetic anisotropies, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 082401 (2016).
- [23] F. Stobiecki, M. Urbaniak, B. Szymanski, J. Dubowik, P. Kuswik, M. Schmidt, T. Weis, D. Engel, D. Lengemann, A. Ehresmann, I. Sveklo, and A. Maziewski, Magnetic field induced transition from weak to strong ferromagnetic coupling in NiFe/Au/Co/Au multilayers, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012511 (2008).
- [24] J. H. Hsu, C. L. Tsai, C. M. Lee, and P. Saravanan, Modifying exchange-spring behavior of CoPt/NiFe bilayer by inserting a Pt or Ru spacer, *J. Appl. Phys.* **117**, 17A715 (2015).
- [25] M. Schafer, S. Demokritov, S. Muller-Pfeiffer, R. Schafer, M. Schneider, P. Grunberg, and W. Zinn, Investigation of 90° coupling in Fe/Ag/Fe structures: “Loose spins” and fluctuation mechanism, *J. Appl. Phys.* **77**, 6432 (1995).
- [26] R. R. Gareev, M. Buchmeier, M. Kiessling, G. Woltersdorf, and C. H. Back, Anomalous antiferromagnetic coupling in Fe/Si/Fe structures with Co “dusting”, *AIP Adv.* **1**, 042155 (2011).
- [27] T. Saerbeck, N. Loh, D. Lott, B. P. Toperverg, A. M. Mulders, A. Fraile Rodriguez, J. W. Freeland, M. Ali, B. J. Hickey, A. P. J. Stampfl, F. Klose, and R. L. Stamps, Spatial Fluctuations of Loose Spin Coupling in CuMn/Co Multilayer, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 127201 (2011).
- [28] H. Yanagihara, H. Kamita, S. Honda, J. Inoue, E. Kita, H. Itoh, and K. Mibu, Antiferromagnetic coupling and impurity effects at junctions between Fe₃O₄ and Fe(001) layers, *Phys. Rev. B* **91**, 174423 (2015).
- [29] J. C. Slonczewski, Fluctuation Mechanism for Biquadratic Exchange Coupling in Magnetic Multilayers, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3172 (1991).
- [30] K. Schlage, L. Bocklage, D. Erb, J. Comfort, H. C. Wille, and R. Rohlsberger, Spin-structured multilayers: A new class of materials for precision spintronics, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 7423 (2016).
- [31] W. K. Kuhn, J. W. He, and D. W. Goodman, IRAS study of CO adsorption on mixed Co and S overlayers on Mo(110), *J. Phys. Chem.* **98**, 264 (1994).
- [32] C. Morant, T. Campo, F. Marquez, C. Domingo, J. M. Sanz, and E. Elizalde, Mo-Co catalyst nanoparticles: Comparative study between TiN and Si surfaces for single-walled carbon nanotube growth, *Thin Solid Films* **520**, 5232 (2012).
- [33] K. Oikawa, G. W. Qin, M. Sato, O. Kitakami, Y. Shimada, J. Sato, K. Fukamichi, and K. Ishida, Magnetically induced phase separation and magnetic properties of Co-Mo hexagonal-close-packed structure thin films, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 966 (2003).
- [34] C. Lin, G. W. Yang, and B. X. Liu, Different alloying behaviors of Co-Mo multilayered films upon ion irradiation and thermal annealing, *Appl. Phys. A* **70**, 469 (2000).
- [35] B. Zhao, G. H. Yang, F. Zeng, and F. Pan, Irradiation induced alloying and formation of amorphous films in Co-Mo system during ion beam assisted deposition, *Acta Mater.* **51**, 5093 (2003).
- [36] G. H. Yang, Y. Gu, Y. Gao, and F. Pan, Evolution of structure and magnetic properties from ferromagnetism to superparamagnetism in Co/Mo multilayers, *Thin Solid Films* **457**, 354 (2004).
- [37] G. H. Yang and F. Pan, Structural and magnetic properties of Co/Mo multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* **250**, 249 (2002).
- [38] N. Sato, Co-Mo thin films with an artificially layered structure, *J. Appl. Phys.* **63**, 3476 (1988).

- [39] Y. Wang, F.Z. Cui, W.Z. Li, and Y.D. Fan, Co/Mo multilayers deposited by ion-beam sputtering, *J. Magn. Magn. Mater.* **102**, 121 (1991).
- [40] C. Lin, Y. G. Chen, and B. X. Liu, Influence of annealing on the magnetic properties of alternate deposited Co/Mo thin film, *Thin Solid Films* **338**, 314 (1999).
- [41] J. Houserova, J. Vrestal, and M. Sob, Phase diagram calculations in the Co-Mo and Fe-Mo systems using first-principles results for the sigma phase, *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **29**, 133 (2005).
- [42] H. B. Guo, L. T. Kong, J. B. Liu, and B. X. Liu, *Ab initio* calculation to predict the possible nonequilibrium A_3B and AB_3 states in the Co-Mo system, *Solid State Commun.* **125**, 435 (2003).
- [43] S. S. P. Parkin, Systematic Variation of the Strength and Oscillation Period of Indirect Magnetic Exchange Coupling through the $3d$, $4d$, and $5d$ Transition Metals, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3598 (1991).
- [44] E. E. Shalyguina, E. V. Perepelova, L. Kozlovskii, and E. Tamanis, Magneto-optical investigation of Co/Mo/Co thin-film systems, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e363 (2006).
- [45] D. D. Koelling, Magnetic multilayers with (Nb, Mo, Cr) spacer materials, *Phys. Rev. B* **50**, 273 (1994).
- [46] W. Moller, W. Eckstein, and J. P. Biersack, TRIDYN-binary collision simulation of atomic-collisions and dynamic composition changes in solids, *Comput. Phys. Commun.* **51**, 355 (1988).
- [47] M. Tikhov and E. Bauer, Growth, structure and energetics of ultrathin ferromagnetic single crystal films on Mo(110), *Surf. Sci.* **232**, 73 (1990).
- [48] J. Prokop, D. A. Valdaitsev, A. Kukunin, M. Pratzner, G. Schönhense, and H. J. Elmers, Strain-induced magnetic anisotropies in Co films on Mo(110), *Phys. Rev. B* **70**, 184423 (2004).
- [49] A. Mikkelsen, L. Ouattara, and E. Lundgren, Co on Mo(1 1 0) studied by scanning tunneling microscopy, *Surf. Sci.* **557**, 109 (2004).
- [50] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, P. Nawrocki, E. Milińska, A. Pietruczik, M. Wójcik, P. Mazalski, J. Kanak, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, and A. Maziewski, Engineering the magnetic anisotropy of an ultrathin Co layer sandwiched between films of Mo or Au, *J. Phys. D* **50**, 215004 (2017).
- [51] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Böttger, and A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga^+ ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 252405 (2017).
- [52] Z. S. Shan, P. He, C. Moore, J. Woollam, and D. J. Sellmyer, Behavior of disordered Co-Pd, Co-Ag, and Co-Mo alloys in multilayer interfaces, *J. Appl. Phys.* **73**, 6057 (1993).
- [53] Q. Wang, A. V. Chumak, L. Jin, H. Zhang, B. Hillebrands, and Z. Zhong, Voltage-controlled nanoscale reconfigurable magnonic crystal, *Phys. Rev. B* **95**, 134433 (2017).
- [54] P. Graczyk, J. Kłos, and M. Krawczyk, Broadband magnetoelastic coupling in magnonic-phononic crystals for high-frequency nanoscale spin-wave generation, *Phys. Rev. B* **95**, 104425 (2017).

IX. Oświadczenia

mgr inż. Marcin Jakubowski

Warszawa, 2020-06-22

IF PAN

al. Lotników 32/46,

02-668 Warszawa

marcin.jakubowski@ifpan.edu.pl

Oświadczenie współautora

Odnosnie publikacji

[1] M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation, J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801. doi:10.1088/1361-648X/ab0351.

[2] A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029. doi:10.1103/PhysRevApplied.9.014029.

[3] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga⁺ ion irradiation, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405. doi:10.1063/1.4987142.

Mój wkład w realizację publikacji [1] polegał na:

- Optymalizacji procesu MBE i preparatyce struktur Pt/Co/Pt
- Wykonaniu i interpretacji pomiarów dyfrakcji elektronowej oraz obrazowania STM
- Zaplanowaniu i nadzorze (jako strona pomysłodawcy) naświetlań jonami Ar⁺ próbek z klinową warstwą Co (przygotowanie propozycji 2014-021-01, IBC HZDR, report <https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=42980>)
- Symulacjach numerycznych TRIDYN i ich interpretacji
- Zaplanowaniu (Propozycja 2014-038-01) i dodatkowych naświetlań jonami, próbek jednorodnych (jednorodna warstwa i fluencja) przeznaczonych do badań strukturalnych
- Analizie wyników z pomiarów RBS (Propozycja 2014-048-01, oraz dodatkowe pomiary w IFPAN) w programie SIMNRA
- Wykonanie analizy pomiarów MOKE (skrypt Mathematica do analizy dużej ilości danych)
- Pomocy i weryfikacji analizy pomiarów XRD
- Dyskusji wyników analizy PAS i przygotowaniu dodatkowych próbek kalibracyjnych;
- Przygotowaniu finalnej wersji ilustracji do publikacji, napisaniu manuskryptu i koordynacji poprawek, dyskusja merytoryczna ze współautorami

Mój wkład w realizację publikacji [2][3] polegał na:

- Nadzorze i zaplanowaniu naświetlań jonami Ga⁺, Ar⁺ Ne⁺ (jako strona pomysłodawcy)
- Symulacjach numerycznych TRIDYN i TRIM, i ich interpretacji
- Przygotowaniu elementów do części z ilustracji, wykorzystanych w publikacji, pomoc w przygotowaniu manuskryptu, dyskusja merytoryczna z głównym autorem i współautorami

Podpis

Marcin Jakubowski

prof. dr hab. Andrzej Wawro

Warszawa, 2020-06-22

Instytut Fizyki PAN
al. Lotników 32/46,
02-668 Warszawa

Oświadczenie współautora

Dotyczy publikacji:

[1] M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation, J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801. doi:10.1088/1361-648X/ab0351.

[2] A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029. doi:10.1103/PhysRevApplied.9.014029.

[3] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga + ion irradiation, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405. doi:10.1063/1.4987142.

Mój wkład w realizację publikacji [1] polegał na:

- Nadzorce merytorycznym, jako promotor pracy doktorskiej
- Pomocy w przygotowaniu manuskryptu, dyskusji merytorycznej z głównym autorem i współautorami

Mój wkład w realizację publikacji [2-3] polegał na:

- Zaproponowaniu tematyki badań, nadzorce merytorycznym, jako lider projektu badawczego,
- Nadzorce, (jako strona pomysłodawcy) naświetlań jonami Ga^+ , Ar^+ Ne^+ ,
- Przygotowaniu manuskryptu, dyskusji merytorycznej nad nim ze współautorami.



Prof. dr hab. Andrzej Maziewski

Białystok, 2020-06-30

Uniwersytet w Białymstoku
ul. Konstantego Ciołkowskiego 1L,
15-245 Białystok
magnet@uwb.edu.pl

Oświadczenie współautora

Odnosnie publikacji:

[1] M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation, J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801. doi:10.1088/1361-648X/ab0351.

[2] A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029. doi:10.1103/PhysRevApplied.9.014029.

[3] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga + ion irradiation, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405. doi:10.1063/1.4987142.

Mój wkład w realizację publikacji [1] polegał na:

- Zaproponowaniu tematyki badań, nadzorze merytorycznym, jako lider projektu badawczego,
- Dyskusji wyników oraz manuskryptu

Mój wkład w realizację publikacji [2-3] polegał na:

- Zaproponowaniu pomiarów MOKE
- Dyskusji wyników oraz manuskryptów

Podpis



Dr. Roman Böttger

Dresden, 2020-06-22

HZDR Innovation GmbH
Bautzner Landstraße 400
01328 Dresden
r.boettger@hzdr.de

Co-author declaration

Concerning the papers:

[1] M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation, J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801.
doi:10.1088/1361-648X/ab0351.

[2] A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029.
doi:10.1103/PhysRevApplied.9.014029.

[3] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga + ion irradiation, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405.
doi:10.1063/1.4987142.

I declare that my contribution to the paper [1-3] was to supervise ion bombardment/implantation experiments and contribute to the manuscript in terms of ion implantation.

Podpis
Signature



dr Zbigniew Kurant

Białystok, 2020-06-22

Uniwersytet w Białymstoku
ul. Konstantego Ciołkowskiego 1L,
15-245 Białystok
kurantz@uwb.edu.pl

Oświadczenie współautora

Odnosnie publikacji

[1] M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation, J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801. doi:10.1088/1361-648X/ab0351.

[2] A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029. doi:10.1103/PhysRevApplied.9.014029.

[3] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga + ion irradiation, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405. doi:10.1063/1.4987142.

Mój wkład w realizację publikacji [1] polegał na:

- Wykonaniu pomiarów MOKE,
- dyskusji merytorycznej z głównym autorem i współautorami

Mój wkład w realizację publikacji [2-3] polegał na:

- Wykonaniu i interpretacji pomiarów MOKE
- Przygotowaniu elementów do części z ilustracji, wykorzystanych w publikacji, pomoc w przygotowaniu manuskryptu, dyskusji merytorycznej z głównym autorem i współautorami

Podpis

Signature



Dr. Maciej Oskar Liedke

Dresden, 2020-06-22

Postdoc, beamline scientist
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
Bautzner Landstraße 400
01328 Dresden
m.liedke@hzdr.de

Co-author declaration

Concerning the manuscript:

[1] M.M. Jakubowski, M.O. Liedke, M. Butterling, E. Dynowska, I. Sveklo, E. Milińska, Z. Kurant, R. Böttger, J. von Borany, A. Maziewski, A. Wagner, A. Wawro, On defects' role in enhanced perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co/Pt, induced by ion irradiation, J. Phys. Condens. Matter. 31 (2019) 185801.
doi:10.1088/1361-648X/ab0351.

I declare that my contribution to the paper [1] was to execute and analyse positron annihilation spectroscopy experiments (PAS), preparation of the initial draft of the manuscript regarding PAS analysis (including figures layouts) and refer essentially to the manuscript

Podpis

Signature



Dr A. Pietruczik

Warszawa, 2020-06-22

IF PAN

al. Lotników 32/46,

02-668 Warszawa

petruc@ifpan.edu.pl

Oświadczenie współautora

Odnosnie publikacji

[2] A. Wawro, Z. Kurant, M. Jakubowski, M. Tekielak, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Magnetic Properties of Coupled Co/Mo/Co Structures Tailored by Ion Irradiation, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 014029. doi:10.1103/PhysRevApplied.9.014029.

[3] A. Wawro, Z. Kurant, M. Tekielak, M. Jakubowski, A. Pietruczik, R. Böttger, A. Maziewski, Modifications of the magnetization ordering in Co/Mo/Co layers by Ga⁺ ion irradiation, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 252405. doi:10.1063/1.4987142.

Mój wkład w realizację publikacji [2][3] polegał na:

- Preparatyce metodą MBE próbek o strukturze Mo/Co/Mo/Co/Mo

Podpis

A. Pietruczik

Warszawa 2020