

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu
Wydział Fizyki

Rozprawa doktorska

Badanie sprzężeń magnetosprężystych w multiferroikach heterostrukturalnych

Piotr Graczyk

Promotor:
prof. dr hab. Bogusław Mróz

Promotor pomocniczy:
dr Aleksandra Trzaskowska

Poznań 2016

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania profesorowi Bogusławowi Mrozowi za umożliwienie mi przeprowadzenia badań w bardzo aktualnej i szybko rozwijającej się dziedzinie fizyki oraz poznania nowoczesnych technik eksperymentalnych również podczas wyjazdów zagranicznych. Dziękuję dr Aleksandrze Trzaskowskiej i prof. Sławomirowi Mielcarkowi za opiekę i cenne praktyczne wskazówki.

Szczególne podziękowania kieruję do dr Emersona Coy'a, przede wszystkim za nieocenioną pomoc w opracowaniu koncepcji i realizacji próby wytworzenia cienkich warstw GMO.

Dziękuję również prof. Feliksowi Stobieckiemu za umożliwienie napylenia cienkich warstw permaloju oraz możliwość zrealizowania pierwszych prób naniesienia cienkich warstw GMO metodą ablacji laserowej w Zakładzie Cienkich Warstw IFM PAN.

Spis treści

Streszczenie/Abstract **3**

1 Wstęp **7**
1.1 Strukturalne przejścia fazowe - ferroiki 10
1.2 Domeny ferroiczne 13
1.3 Anizotropia magnetyczna 18
1.4 Fale spinowe 20
1.5 Multiferroiki 22
1.5.1 Multiferroiki jednofazowe 22
1.5.2 Multiferroiki heterostrukturalne 25
1.6 Cienkie warstwy ferroiczne i efekty rozmiarowe 27
1.7 Sprzężenie magnetoelektryczne 30
1.7.1 Sprzężenie magnetoelektryczne poprzez ładunki 31
1.7.2 Sprzężenie magnetoelektryczne poprzez deformację 31

2 Materiały **35**
2.1 Faza ferromagnetyczna 36
2.2 Faza ferroelastyczna 36
2.3 Podłoża dla cienkich warstw GMO 41

3 Symulacje mikromagnetyczne **45**

4 Techniki eksperymentalne **49**
4.1 Magnetometria SQUID 49
4.2 Mikroskopia Kerr'a 51
4.3 Spektrometria Brillouin'a 52

5 Wyniki **55**
5.1 Heterostruktury NiFe/LCS i NiFe/KDP 56
5.2 Heterostruktura NiFe/GMO 71
5.3 Cienkie warstwy GMO 76

6 Podsumowanie **83**

Bibliografia **85**

Streszczenie

Materiał, który wykazuje istnienie dwóch lub więcej stanów ferroicznych (ferromagnetyk, ferroelektryk, ferroelastyk lub inne) nazywany jest multiferroikiem. Multiferroik może być materiałem jednofazowym lub heterostrukturą. Najciekawszym zjawiskiem w multiferroikach jest sprzężenie pomiędzy stanami ferroicznymi, a w szczególności sprzężenie magnetoelektryczne, ze względu na potencjalne zastosowania np. w pamięciach komputerowych. Używając multiferroików możnaby zapisać informację w polu magnetycznym przy użyciu pola elektrycznego. Dotychczas opracowano kilka interesujących metod realizacji tego pomysłu, np. poprzez sprzężenie wymiany ($BiFeO_3$), spolaryzowany prąd płynący przez magnetyczny zawór tunelowy, ferroelektryczny zawór tunelowy lub poprzez sprzężenie magnetosprężyste.

Sprzężenie magnetoelektryczne w multiferroikach heterostrukturalnych może mieć charakter ładunkowy lub deformacyjny. Ten pierwszy jest obserwowany w układzie ultracienka warstwa magnetyczna/ferroelektryk i jest słabym, powierzchniowym efektem. Drugi efekt wpływa głębiej na namagnesowanie warstwy, do kilkudziesięciu nanometrów. W prostym sprzężeniu przez deformację (zwanym także sprzężeniem magnetosprężystym) warstwa piezomagnetyczna deformuje warstwę piezoelektryczną poprzez powierzchnię. Efekt piezomagnetyczny występuje jednak rzadko. W praktyce, zamiast niego, wykorzystywany jest efekt magnetostrykcji, obecny we wszystkich materiałach ferromagnetycznych. W obecności stałego, pola magnetycznego możliwe jest uzyskanie silnej i liniowej odpowiedzi elektrycznej piezomagnetyka na drugie, mierzone pole magnetyczne (efekt pseudopiezomagnetyczny).

Efekt przeciwny, czyli odwrotne sprzężenie magnetoelektryczne jest również intensywnie badane. Multiferroiki heterostrukturalne z odwrotnym sprzężeniem magnetoelektrycznym są obiecującymi kandydatami na nowoczesne urządzenia w spintronice. Możliwość zmiany namagnesowania polem elektrycznym pozwoliłaby na opracowanie nieulotnej pamięci RAM (MERAM) o mniejszym zużyciu energii przy zachowaniu podobnej prędkości działania. Inną możliwością wykorzystania takich struktur jest równolegle rozwijana gałąź spintroniki - technologia oparta o kryształy magnoniczne.

Praca ta ma trzy cele. Po pierwsze, sprawdzono tu szczegółowo wpływ deformacji spontanicznej litego kryształu ferroelastycznego na namagnesowanie cienkiej warstwy magnetycznej. W tym celu wykorzystano magnetometrię SQUID oraz mikroskopię Kerr'a. Sprzężenie to zostało opisane ilościowo na podstawie symulacji mikromagnetycznych. Wykorzystane materiały to warstwa $Ni_{85}Fe_{15}$ (NiFe) o różnej grubości, napylona na powierzchnie (001) kryształów $LiCsSO_4$ oraz KH_2PO_4. Po drugie, przy pomocy spektroskopii Brillouina sprawdzono, jak ten efekt wpływa na własności dynamiczne namagnesowania warstwy, czyli na fale spinowe. W tym celu wykorzystano efekt sprzężenia magnetosprężystego pomiędzy warstwą NiFe a kryształem $Gd_2(MoO_4)_3$, który jest pełnym

ferroelektrykiem i ferroelastykiem w temperaturze pokojowej. Ostatnim zadaniem była próba dalszej miniaturyzacji tego rodzaju materiałów, czyli otrzymanie wysokiej jakości warstw ferroelektrycznych $Gd_2(MoO_4)_3$ za pomocą ablacji laserowej.

Temperaturowe zależności wzdłużnego namagnesowania w strukturach $NiFe/LiCsSO_4$ and $NiFe/KH_2PO_4$ otrzymane zostały magnetometrem SQUID, w polu magnetycznym o indukcji 8 mT przyłożonym wzdłuż osi a oraz b podłoży. Wykazano, że namagnesowanie ulega wyraźnej i ciągłej zmianie z powodu deformacji ferroelastyka. W interpretacji wyników wzięto pod uwagę szczególne właściwości struktur domenowych poszczególnych podłoży. Pozwoliło to na zarówno jakościowe, jak i ilościowe wyjaśnienie zaobserwowanych zmian na podstawie symulacji mikromagnetycznych.

Domeny magnetyczne, zobrazowane w warstwach NiFe przy pomocy mikroskopii Kerr'a, kopiują strukturę domenową ferroelastycznych podłoży. Na podstawie eksperymentalnych danych i przy pomocy modelu Stoner'a-Wohlfarth'a oszacowano współczynnik magnetostrykcji warstwy oraz opisano temperaturową ewolucję osi łatwego namagnesowania w warstwie. W ten sposób pokazano, że deformacja wpływa na konfigurację momentów magnetycznych w warstwie poprzez efekt magnetosprężysty.

Następnie pokazano, jak sprzężenie magnetosprężyste zmienia częstotliwość powierzchniowej fali spinowej w heterostrukturze NiFe/$Gd_2(MoO_4)_3$ gdy ta przełączana jest z jednego stanu orientacyjnego do drugiego. Dane eksperymentalne zostały porównane z teoretycznymi przewidywaniami na podstawie symulacji mikromagnetycznych i zależności dyspersyjnej dla fal spinowych, otrzymując satysfakcjonującą zgodność. Zmiana tej częstotliwości jest konsekwencją zmiany anizotropii magnetycznej warstwy przez jej deformację, a w rezultacie, zmiany kierunku namagnesowania.

Heterostruktury tego typu mogłyby być w przyszłości wykorzystane w spintronice do zapisu informacji lub modyfikacji fal spinowych. W tym celu należałoby jednak wytworzyć fazę ferroelektryczną w postaci warstwy, co było ostatnim krokiem w tej pracy.

Cienkie warstwy molibdenianu gadolinu $Gd_2(MoO_4)_3$ zostały naniesione metodą ablacji laserowej na podłoża Si(001), $SrTiO_3$(111), $SrTiO_3$(001) oraz ZrO_2(001). Faza krystalograficzna, topografia oraz skład warstwy zostały określone przez, odpowiednio, dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii sił atomowych oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Otrzymano wysokiej jakości, epitaksjalne warstwy na podłożach $SrTiO_3$(001) oraz ZrO_2(001). Warstwy te to tetragonalne α'-$Gd_2(MoO_4)_3$ o strukturze zdefektowanego szelitu. Niestety, faza ta nie jest ferroelektryczna. Ostatecznie pokazano, że struktura krystaliczna podłoży całkowicie determinuje wzrost tej fazy, a ferroelektryczna faza molibdenianu gadolinu ma zbyt skomplikowaną strukturę, aby otrzymać ją na jakimkolwiek znanym podłożu.

Abstract

A medium that possess two or more ferroic states (ferromagnetic, ferroelectric, ferroelastic or others) is called a multiferroic. Multiferroic material can be a single crystal or a heterostructure. Main attention of scientists is focused on coupling between this ferroic states, especially magnetoelectric coupling, because of its potential application in modern computer memories, where magnetic recording is realized via electric field. By now there exist a few interesting ideas to realize such items, i.e. via exchange coupling with $BiFeO_3$, spin-polarized current flowing through magnetic tunnel junctions, ferroelectric tunnel junctions, or via strain-driven spin reorientations.

Magnetoelectric coupling in multiferroic heterostructures can be either charge-mediated or strain-driven. The former is realized in e.g. heterostructures containing ultrathin magnetic film on ferroelectric substrate and is mainly a surface effect, whereas the latter affects more volume of a layer, with a critical thickness ranging to hundreds of nanometers. In strain-driven coupling (also called as magnetoelastic coupling) a piezomagnetic layer strains a piezoelectric layer by an interface. However, because the true piezomagnetic effect is observed only in some antiferromagnetic materials, to induce this strain-driven coupling, a more universal magnetostrictive effect is used. In the presence of a small magnetic bias field, it is possible to achieve sufficiently strong and almost linear strain response to a magnetic field (pseudo-piezomagnetic effect).

The converse effect, i.e. converse magnetoelectric coupling (CME) is also of technological interest. Multiferroic heterostructures with CME are a promising candidates for a novel spintronic devices. A control of ferromagnetic state with electric field through exchange bias, charge or strain opens a possibility of designing non-volatile magnetoelectric random access memories (MERAM) with low power consumption and as fast as the currently used RAMs. Another possible application of such structure are spin wave modulators, a device that could be useful in a novel branch of technology - magnonics.

This work contains of three aims. First, the influence of spontaneous strain of bulk ferroelastic crystal onto magnetization of ferromagnetic thin film is showed experimentally by SQUID magnetometry and Kerr microscopy. This influence is quantitatively described by means of magnetoelastic coupling and compared with micromagnetic simulations and different theoretical calculations. I examined $Ni_{85}Fe_{15}$ (NiFe) film of different thickness sputtered onto ferroelastic $LiCsSO_4$ and KH_2PO_4 crystals. Secondly, it is checked if and how this coupling affects dynamic magnetic properties of the film, i.e. the frequency of surface spin waves. This is verified in the NiFe layer coupled to $Gd_2(MoO_4)_3$, which is full ferroelectric and ferroelastic at room temperature. Finally, an attempt to obtain high-

quality ferroelectric and ferroelastic $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) thin film of promising properties for spintronics is made by pulsed laser deposition technique.

Temperature measurements of $NiFe/LiCsSO_4$ and $NiFe/KH_2PO_4$ longitudinal magnetic moment were performed using SQUID magnetometer, with 8 mT in-plane external magnetic field applied in two perpendicular directions along the a and b substrate prototypic phase crystal axes. I showed a significant change in a thin NiFe film magnetization as a consequence of magnetoelastic coupling with a ferroelastic substrate. Peculiar strain features and pattern of $LiCsSO_4$ and KH_2PO_4 ferroelastic domains were taken into account for interpretation of this effect. The results that are quantitatively consistent with the experimental data were obtained assuming the micromagnetic model.

The magnetic domains in the NiFe were found by Kerr microscopy to strictly mimic the ferroelastic pattern of the $LiCsSO_4$ domains. This effect was quantitatively described in terms of a Stoner-Wohlfarth model, which permits an estimation of the magnetostriction constant and the evolution of the magnetic easy axis in the NiFe film as a function of temperature. I have successfully linked experimental data with rigorous theoretical description of magnetoelastic coupling. Apparently, strain affects magnetic moment configuration in this heterostructure permanently and magnetic information could be resistant to external field, since it is determined by the direction of the easy axis. I showed that $Gd_2(MoO_4)_3$ substrate changed the frequency of magnetostatic surface spin wave in NiFe thin film when switched from one ferroelastic state to another. We compared the experimental values of this change with theoretical predictions using micromagnetic calculations and dispersion relations for spin waves. This effect is a consequence of elastic modification of magnetic anisotropy and thus, change of the direction of magnetization.

Such ferroelastic - ferromagnetic structure can be applied in the future, for example, to electrically tune the frequency of a spin wave, what may be useful in rapidly developing magnonic technology. For this purpose it is necessary to obtain high quality thin films of gadolinium molybdate, which was the second goal of this work.

GMO thin films were deposited onto Si(001), $SrTiO_3$(001) and ZrO_2(001) substrates by pulsed laser deposition technique. Layer crystal structure, morphology and composition were examined by X-ray diffraction, atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. High-quality, epitaxial GMO films were obtained on $SrTiO_3$(001) and ZrO_2(001) substrates. Unfortunately, the phase of films is tetragonal defect scheelite type α'-$Gd_2(MoO_4)_3$ which is neither ferroelectric nor ferroelastic. It is shown, that oxygen net of substrates entirely determines the phase of the film and ferroelectric GMO has too complicated oxygen structure to fit any available substrate.

Rozdział 1

Wstęp

Ferromagnetyki to ciała, które posiadają niezerowe namagnesowanie mimo braku zewnętrznego pola magnetycznego. Znane są powszechnie pod postacią magnesów stałych, które wytwarzają wokół siebie pole magnetyczne i przyciągają lub odpychają się wzajemnie. Ferromagnetyzm jest zjawiskiem kluczowym we współczesnej elektrotechnice. Znajduje zastosowanie m.in. w transformatorach, silnikach elektrycznych, miernikach elektrycznych itd.

Ważną cechą ferromagnetyków jest możliwość ich przemagnesowania - zmiany kierunku pola magnetycznego, które wytwarza ferromagnetyk za pomocą innego, zewnętrznego pola magnetycznego. Właściwość ta znalazła zastosowanie w magnetycznym zapisie informacji na taśmie magnetycznej czy też na dysku twardym. Ferromagnetyczny dysk twardy podzielony jest na obszary o różnym kierunku namagnesowania. Kierunek tego pola magnetycznego koduje informację zapisaną na dysku.

Postępujący w szybkim tempie rozwój technologii pozwolił na zapis magnetyczny o coraz większej gęstości (miniaturyzacja) i z coraz większą prędkością, aż napotkał na fundamentalne problemy natury fizycznej. Istnieje bowiem minimalny obszar na dysku twardym, który można przemagnesować niezależnie od pozostałych obszarów. Dalsze zmniejszanie tego obszaru powoduje, że poszczególne obszary coraz mocniej wpływają na siebie i zapis informacji jest niemożliwy. Aby zmniejszyć to oddziaływanie, można odseparować od siebie te obszary, co jednak prowadzi do zaniku ferromagnetyczności - poniżej pewnych wymiarów materiał przestaje być ferromagnetyczny i nie wytwarza już wokół siebie pola magnetycznego. Co więcej, wytworzenie zewnętrznego pola magnetycznego na coraz mniejszych obszarach w celu ich przemagnesowania jest również dużym wyzwaniem.

Aby wytworzyć zewnętrzne pole magnetyczne odpowiednie do zapisu informacji, potrzebna jest cewka, w której płynie prąd. Wytworzenie takiej cewki o wymiarach nanometrów jest bardzo skomplikowane. W przeciwieństwie do pola magnetycznego, wytworzenie pola elektrycznego jest dużo prostsze - wystarczy cienka warstwa metalu podłączona do źródła prądu. Wymaga to również zużycia mniej energii i jest szybsze. Z tego powodu,

we współczesnych komputerach nie używa się zapisu magnetycznego do przechowywania pamięci podręcznej RAM (informacji, które są szybko dostępne dla użytkownika komputera w czasie użytkowania). Pamięć RAM jest pamięcią elektryczną - dane zapisywane są pod postacią naładowanych i rozładowanych kondensatorów. Jest ona bardzo szybka, lecz ma bardzo dużą wadę - jest ulotna. Ponieważ kondensator rozładowuje się bardzo szybko, konieczne jest nieustanne i bardzo częste odświeżanie tej pamięci, a awaria zasilania powoduje utratę informacji. Do trwałego zapisu danych używane są więc wolniejsze, magnetyczne dyski twarde[1].

Oprócz ferromagnetyków, które posiadają niezerowy moment magnetyczny mimo braku zewnętrznego pola magnetycznego, istnieją ferroelektryki, posiadające niezerowy moment elektryczny mimo braku zewnętrznego pola elektrycznego. Analogicznie do magnesów, ferroelektryki wytwarzają wokół siebie pole elektryczne, którego kierunek może zostać trwale zmieniony innym, zewnętrznym polem elektrycznym (przepolaryzowanie). Istnieje więc możliwość, aby zapisać informację za pomocą pola elektrycznego w ferroelektryku. Istotnie, ferroelektryczne pamięci RAM istnieją, jednak nie są powszechnie używane, czego głównym powodem jest fakt, że nieulotną, ferroelektryczną komórkę pamięci jest dużo trudniej (czyli drożej) wytworzyć, niż zwykły kondensator.

Powróćmy więc do ferromagnetyków. Być może dałoby się przemagnesować go za pomocą pola elektrycznego? Połączylibyśmy wtedy zalety gęstego zapisu magnetycznego z zaletami taniego i łatwego do wytworzenia pola elektrycznego. Niestety, działanie polem elektrycznym na czysty ferromagnetyk nie powoduje zmiany jego właściwości magnetycznych. Odwrotnie, działanie polem magnetycznym na ferroelektryk nie powoduje zmiany jego właściwości elektrycznych. Można więc powiedzieć, że tak zwane sprzężenie magnetoelektryczne w tym wypadku nie występuje. Ale być może, gdyby ciało było równocześnie ferromagnetykiem i ferroelektrykiem, to sprzężenie mogłoby się jednak pojawić?

Ciała stałe, które są jednocześnie ferroelektrykami i ferromagnetykami[2] nazywane są multiferroikami. Dotychczas zsyntetyzowano setki materiałów multiferroicznych. Niestety, szybko okazało się, że w przypadku multiferroików (jednofazowych) sprzężenie magnetoelektryczne jest co prawda obecne, jest jednak, prócz kilku wyjątków, bardzo słabe. Większość multiferroików zachowuje się w podobny sposób, jakbyśmy do pudełka wrzucili kawałek żelaza i kawałek tytanianu baru - ferromagnetyzm i ferroelektryczność są nadal niezależne. Możemy to multiferroiczne pudełko przemagnesować polem magnetycznym i przepolaryzować polem elektrycznym. Nie uda się go jednak przemagnesować polem elektrycznym, ani przepolaryzować polem magnetycznym.

Multiferroiki odkryto w latach sześćdziesiątych XX wieku, lecz zostały na długo zapomniane, aż do końca lat dziewięćdziesiątych, gdy w związku z silnym rozwojem nowych

[1] Istnieją także inne rozwiązania, jak pamięci flash, jednak ich pojemność jest wciąż dużo niższa od tradycyjnych dysków twardych.

[2] lub dowoloną inną kombinacją ferro-ików.

technik wytwarzania materiałów w skali mikro- i nanometrowej, zauważono nowe możliwości. Co prawda, jak już powiedzieliśmy, ferroelektryk nie może wpłynąć swoim polem elektrycznym na pole magnetyczne ferromagnetyka, gdy jeden leży obok drugiego, jednak sytuacja ta zmienia się, gdy oba te materiały odpowiednio ze sobą złączymy powierzchniami. Takie połączone przez powierzchnie dwa ferroiki nazywane są multiferroikami heterostrukturalnymi.

Wystarczy wziąć pod uwagę fakt, że zmiana namagnesowania ferromagnetyka prowadzi do zmiany jego kształtu - ferromagnetyk deformuje się. Działa to też w odwrotną stronę - odpowiednia deformacja ferromagnetyka powoduje zmianę jego namagnesowania. Dość podobnie sprawa ma się z ferroelektrykami. Zmiana polaryzacji ferroelektryka prowadzi do zmiany jego kształtu, a zmiana kształtu do zmiany polaryzacji.

Idąc tą drogą, co stanie się, gdy złaczymy ferroelektryk z ferromagnetykiem i umieścimy je w zewnętrznym polu elektrycznym? Pole elektryczne zmieni polaryzację ferroelektryka, przez co zmieni on swój kształt. Ponieważ kawałek ferromagnetyka jest do niego ściśle przyklejony, również on zmieni kształt. Zmiana kształtu ferromagnetyka spowoduje zmianę namagnesowania. W rezultacie otrzymaliśmy zmianę namagnesowania ferromagnetyka za pomocą pola elektrycznego, czyli to, o co nam chodziło. Efekt ten nazywany jest sprzężeniem magnetoelektrycznym przez deformację.

Pozostaje jeszcze jeden problem do rozwiązania. Wyłączając pole elektryczne, kształt naszego układu najczęściej powróci do poprzedniego stanu. Prawdopodobnie również namagnesowanie wróci do poprzedniej wartości. Aby temu zapobiec, można wykorzystać ferroelastyczność, którą wykazuje wiele materiałów ferroelektrycznych. Analogicznie do magnesów, ferroelastyki są zdeformowane, mimo braku zewnętrznych naprężeń i ta deformacja może być trwale zmieniona zewnętrznym naprężeniem (przedeformowanie). Wiele ferroelektryków jest równocześnie ferroelastykami. W niektórych takich materiałach, zmieniając ich polaryzację zewnętrznym polem elektrycznym, możemy je równocześnie trwale przedeformować. Po wyłączeniu pola elektrycznego ciało to nie powróci więc do poprzedniego kształtu, a tym samym namagnesowanie w złączonym z nim ferromagnetyku trwale się zmieni.

Właśnie ta trwała zmiana namagnesowania ferromagnetyka na skutek deformacji ferroelastyka została szczegółowo zbadana w tej pracy. Ferromagnetyk jest w tym przypadku w postaci cienkiej warstwy naniesionej na powierzchnię litego ferroelastyka. Ponieważ jednak do kontrolowania tej deformacji nie było używane pole elektryczne, lecz zewnętrzne naprężenia oraz temperatura, zamiast sprzężenia magnetoelektrycznego, będziemy używać częściej pojęcia „sprzężenie magnetosprężyste".

Kolejnym krokiem jest oczywiście zmniejszenie także ferroelektryka do postaci cienkiej warstwy, co umożliwi zastosowanie pól elektrycznych o rozsądnej wielkości i praktyczne zastosowanie takiego układu. Próba taka została również tutaj podjęta.

W dalszej części tego rozdziału omówiono wszystkie podstawowe pojęcia i zjawiska związane z multiferroikami heterostrukturalnymi. Szczególnie istotne są tutaj makroskopowe pola występujące w ferroikach, determinujące ich podstawowe właściwości.

1.1 Strukturalne przejścia fazowe - ferroiki

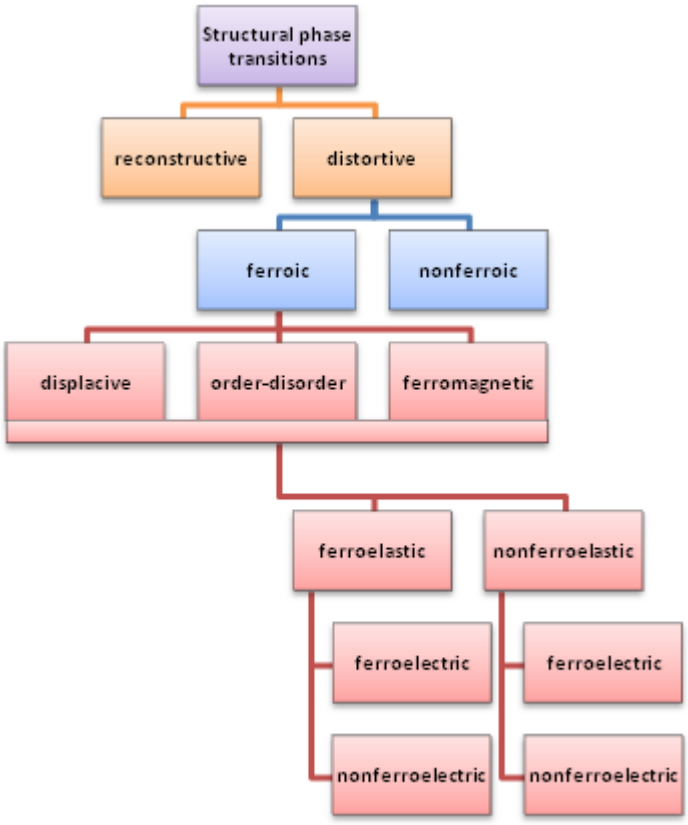
Strukturalne przejścia fazowe [1] stanowią bardzo ważną klasę przejść fazowych w obrębie ciała stałego. Zmiany struktury krystalicznej pomiędzy fazami mogą wymagać całkowitego przebudowania sieci krystalicznej (ang. *reconstructive phase transitions*) lub mogą polegać jedynie na pewnym zniekształceniu wyjściowej, prototypowej struktury (ang. *distortive phase transitions*). W tym drugim przypadku, pomiędzy fazami zachodzi relacja grupa – podgrupa. Elementy symetrii fazy niskotemperaturowej stanowią podgrupę F elementów symetrii fazy wysokotemperaturowej grupy G. Przejścia fazowe tego typu nazywane są ferroicznymi przejściami fazowymi.

Ferroiczne przejścia fazowe dzielą się na przejścia typu porządek-nieporządek (*order-disorder*) oraz na przejścia deformacyjne (*displacive*). Jeśli symetria translacyjna kryształu pozostaje niezmienna, przejście fazowe nazywane jest ferrodystorsyjnym (*ferrodistortive*). W przeciwnym wypadku, gdy wielkość komórki elementarnej kryształu ulega zmianie, przejście fazowe jest antyferrodystorsyjne (*antiferrodistortive*). Jeśli przejście fazowe zmienia wyłącznie symetrię translacyjną kryształu, przejście to jest nieferroiczne.

Przejście fazowe jest przejściem ferroelektrycznym, gdy faza niskotemperaturowa posiada polaryzację spontaniczną, którą można przeorientować zewnętrznym polem elektrycznym. Bardziej ścisła definicja opiera się na wektorze współczynnika piroelektrycznego $p_i = \partial P_i/\partial T$. Jeśli faza niskotemperaturowa posiada dodatkowe składowe p_i w odniesieniu do fazy wysokotemperaturowej, faza ta jest ferroelektryczna. Podobnie, mamy do czynienia z ferroelastycznym przejściem fazowym, jeśli współczynnik rozszerzalności cieplnej α_{ij} zyskuje dodatkowe składowe przy tym przejściu. Możliwe jest to tylko, gdy faza niskotemperaturowa należy do innego układu krystalograficznego. Powoduje to powstanie spontanicznej deformacji u_{ij}, którą można przeorientować zewnętrznym naprężeniem.

Aby dodać do tej klasyfikacji materiały ferromagnetyczne, należy uwzględnić w opisie grup przestrzennych symetrię czasu. Kryształy ferromagnetyczne nie są niezmiennicze ze względu na inwersję czasu [2]. Rys. 1.1 przedstawia schematycznie klasyfikację strukturalnych przejść fazowych.

Ferroik może znajdować się w wielu stanach orientacyjnych. Jeśli pojedynczy kryształ podzielony jest na wiele takich stanów, mówimy, że jest on podzielony na domeny. Ilość możliwych, różnych stanów kryształu ferroicznego zdeterminowana jest stosunkiem ilości elementów symetrii fazy G do elementów symetrii fazy F, $q = G/F$. Aby otrzymać postaci tensorów deformacji spontanicznej, wektorów polaryzacji lub namagnesowania dla tych

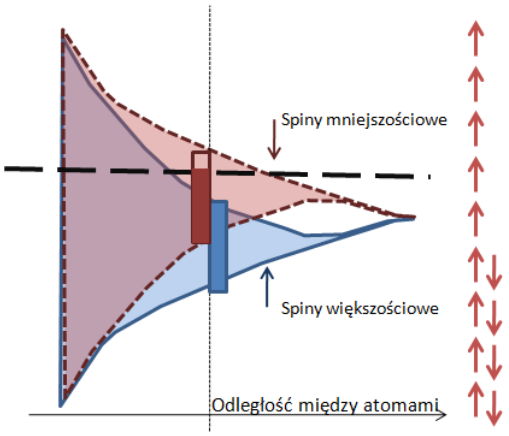


Rys. 1.1: Klasyfikacja strukturalnych przejść fazowych. Na podstawie [1].

stanów, należy poddać je operacjom symetrii G, nieobecnych w fazie F ($G\backslash F$). Jeśli wszystkie stany orientacyjne ferroika różnią się ze względu na daną wielkość (polaryzację, magnetyzację, deformację), ferroik nazywamy pełnym, a jeśli pewne stany są takie same ze względu na tę wielkość, ferroik nazywamy częściowym.

Jeśli polaryzacja, deformacja, magnetyzacja spontaniczna może pełnić rolę parametru porządku (parametru, który w pełni opisuje zmianę symetrii przy przejściu fazowym), ferroik nazywany jest właściwym. Jeśli jednak ilość możliwych mikroskopowych stanów fazy F jest większa, niż wynikałoby to z deformacji, magnetyzacji lub polaryzacji spontanicznej, ferroik nazywany jest niewłaściwym. Związane jest to z tym, że np. powstanie polaryzacji spontanicznej może być tylko efektem ubocznym większych zmian strukturalnych w krysztale (np. ferroelektryki geometryczne lub ferroelektryki z uporządkowaniem ładunku, patrz rozdz. 1.5), lub oprócz symetrii punktowej, zmianie ulega także symetria translacyjna.

Ref. [2] zawiera listę wszystkich 773 możliwych ferroicznych przejść fazowych. Spośród nich 88 prowadzi do faz które są pełnymi ferroelektrykami, 94 jest pełnymi ferroelastykami, 126 jest pełnymi ferromagnetykami, 109 jest równocześnie pełnymi ferroelektrykami i ferroelastykami a 43 jest pełnymi ferromagnetykami, ferroelastykami oraz ferroelektrykami.



Rys. 1.2: (lewa strona) Poglądowy rysunek pokazujący zależność szerokości pasma walencyjnego od odległości między atomami. Pasmo walencyjne w ferromagnetyku można podzielić na podpasma ze spinami większościowymi (niebieskie) i mniejszościowymi (czerwone). (prawa strona) Ze względu na silne oddziaływanie wymiany, spiny preferują obsadzenie kolejnego poziomu energetycznego (o większej energii kinetycznej) niż obsadzenie tego samego pozomu z odwróconym spinem.

Powyżej stwierdzono, że ilość stanów orientacyjnych jest zdeterminowana poprzez elementy symetrii kryształu utracone podczas przejścia fazowego. Ze względu na to, że domeny ferroelastyczne muszą pozostać w fizycznym kontakcie, rzeczywista ilość stanów orientacyjnych jest często większa, niż wynikałoby z symetrii przejścia fazowego. Domeny ferroelastyczne muszą być obrócone o kąt ϕ (*clapping angle*) aby utrzymać fizyczny kontakt wzdłuż ścian domenowych zdefiniowanych wzdłuż ściśle określonego kierunku, co prowadzi do powstania tzw. domen suborientacyjnych. Różnica między domenami suborientacyjnymi polega wyłącznie na obrocie o niewielki kąt rzędu minut. Często w praktyce zjawisko to może być zaniedbane (tzw. *parent clamping approximation*). Jest to nieistotne także w tej pracy, dlatego będziemy uważać odpowiednie domeny suborientacyjne za jednakowe.

W ujęciu mikroskopowym, źródłem ferroelektryczności (właściwej) w ciałach stałych jest pole krystaliczne, będące rezultatem oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy orbitalami atomowymi. Atomy, posiadające w fazie wysokotemperaturowej dużą energię termiczną, mogą oscylować swobodnie w obrębie układu wielokrotnych studni potencjału, natomiast w fazie niskotemperaturowej, nie mając wystarczającej energii na przeskoki pomiędzy tymi studniami, zmuszone są do oscylacji wokół położeń mniej symetrycznych [3]. Inne źródła ferroelektryczności omówione są w rozdziale 1.5.

A jakie jest źródło ferromagnetyzmu? Dyskretne poziomy energetyczne swobodnych atomów w krysztale ulegają rozczepieniu na poziomy wiążące i antywiążące i tworzą kwaziciągłe pasma. Na danym poziomie energetycznym, zgodnie z zasadą Pauliego, mogą znajdować się najwyżej dwa elektrony o przeciwnych spinach (stan singletowy). W feromagnetyku jednak faworyzowane jest obsadzenie kolejnego poziomu energetycznego w paśmie (w paśmie walencyjnym d lub f, stan trypletowy), co zmniejsza energię oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy elektronami (oddziaływanie wymiany [4]) kosztem wzrostu energii kinetycznej elektronu (Rys. 1.2). W wyniku tego powstaje nadwyżka elektronów o spinach równoległych (spiny większościowe) i pojawia się wypadkowy moment magnetyczny [5]. Powyższy opis bezpośredniego oddziaływania wymiany pomiędzy elektronami jest uproszczony. W rzeczywistości, elektrony powłok odpowiedzialnych za ferromagnetyzm oddziałują między sobą pośrednio, np. w metalach, poprzez polaryzowanie elektronów z pasma przewodnictwa (oddziaływanie RKKY).

1.2 Domeny ferroiczne

W poprzednim rozdziale stwierdziliśmy, że kryształ ferroiczny może znajdować się w kilku, przełączalnych zewnętrznym polem, stanach orientacyjnych. Najczęściej ferroiczna próbka podzielona jest na domeny – obszary o różnych stanach orientacyjnych.

Omówimy teraz przypadek swobodnego ferroelektryka [6,7]. Ferroelektryk o polaryzacji spontanicznej P_S posiada na swojej powierzchni ładunek o gęstości σ_{zw} zwany ładunkiem związanym, który wytwarza pole elektryczne:

$$-\vec{E}\epsilon_0 = \vec{P}_S = \sigma_{zw} \tag{1.2.1}$$

Wypadkowe pole elektryczne, na zewnątrz i wewnątrz ferroelektryka jest dane wzorem:

$$\vec{E}_D = \frac{1}{\epsilon_0}(\vec{D} - \vec{P}_S) \tag{1.2.2}$$

gdzie $\vec{D}$ to wektor indukcji elektrycznej. Wypadkowe pole $\vec{E}_D$ wewnątrz ferroelektryka nazywane jest polem depolaryzacji.

Źródłem indukcji elektrycznej $\vec{D}$ są ładunki swobodne $\sigma_{sw} = \nabla \cdot \vec{D}$, natomiast źródłem polaryzacji są ładunki związane $\sigma_{zw} = \nabla \cdot \vec{P}$ [8]. Ponieważ w tym zagadnieniu brak zewnętrznych pól elektrycznych (ładunków swobodnych, $\sigma_{sw} = 0$), to indukcja elektryczna D także jest równa zero. Prowadzi to do wniosku, że pole elektryczne wewnątrz ferroelektryka jest równe polu depolaryzacji wyrażonym równaniem (1.2.1), natomiast na zewnątrz pole elektryczne jest równe zero. Pole depolaryzacji to pole działające na dipol elektryczny w ferroelektryku, wytwarzane przez pozostałe dipole. Pole to działa przeciwnie do momentu dipolowego, osłabiając go. Pole depolaryzacji w ferroelektrykach potrafi być bardzo silne i może doprowadzać nawet do zaniku polaryzacji spontanicznej, szczególnie w przypadku cienkich warstw, gdy wymiar równoległy do osi polaryzacji jest ograniczony (Rys. 1.3a). Natomiast gdy wymiary ferroelektryka w płaszczyźnie prostopadłej do polaryzacji są skończone, indukcja dielektryczna D jest niezerowa, gdyż

$$\nabla \times \vec{D} = \nabla \times \vec{P} \neq 0 \tag{1.2.3}$$

Im próbka jest bardziej wydłużona w kierunku osi polaryzacji, tym indukcja elektryczna D jest większa i przyczynia się do zmniejszenia pola depolaryzacji (1.2.2) w ferroelektryku (Rys. 1.3b). Indukcja elektryczna jest więc w tym sensie tylko polem pomocniczym, opisującym niejednorodność pola elektrycznego wytwarzanego przez ładunki związane w ferroelektryku o skończonych wymiarach.

Gdy pole depolaryzacji E_D w ferroelektryku jest bardzo duże, ferroelektryk może je zminimalizować dzieląc się na domeny (Rys. 1.3c) lub orientując się równolegle do powierzchni granicznej, o ile to możliwe. Podzielenie ferroelektryka na domeny pozwala na zminimalizowanie energii elektrostatycznej kosztem powstania energii związanej z utworzeniem ścian domenowych. Innym, w praktyce stosowanym sposobem zminimalizowania pola depolaryzacji jest zwarcie powierzchni ferroelektryka elektrodami. Problem ten jest bardzo istotny dla cienkich warstw ferroelektrycznych i będzie dalej omówiony w rozdziale 1.6.

Dość podobny, choć z subtelnymi różnicami, jest powód powstawania domen magnetycznych. Ferromagnetyk o magnetyzacji spontanicznej M_S wytwarza prąd magnesujący o gęstości j_M:

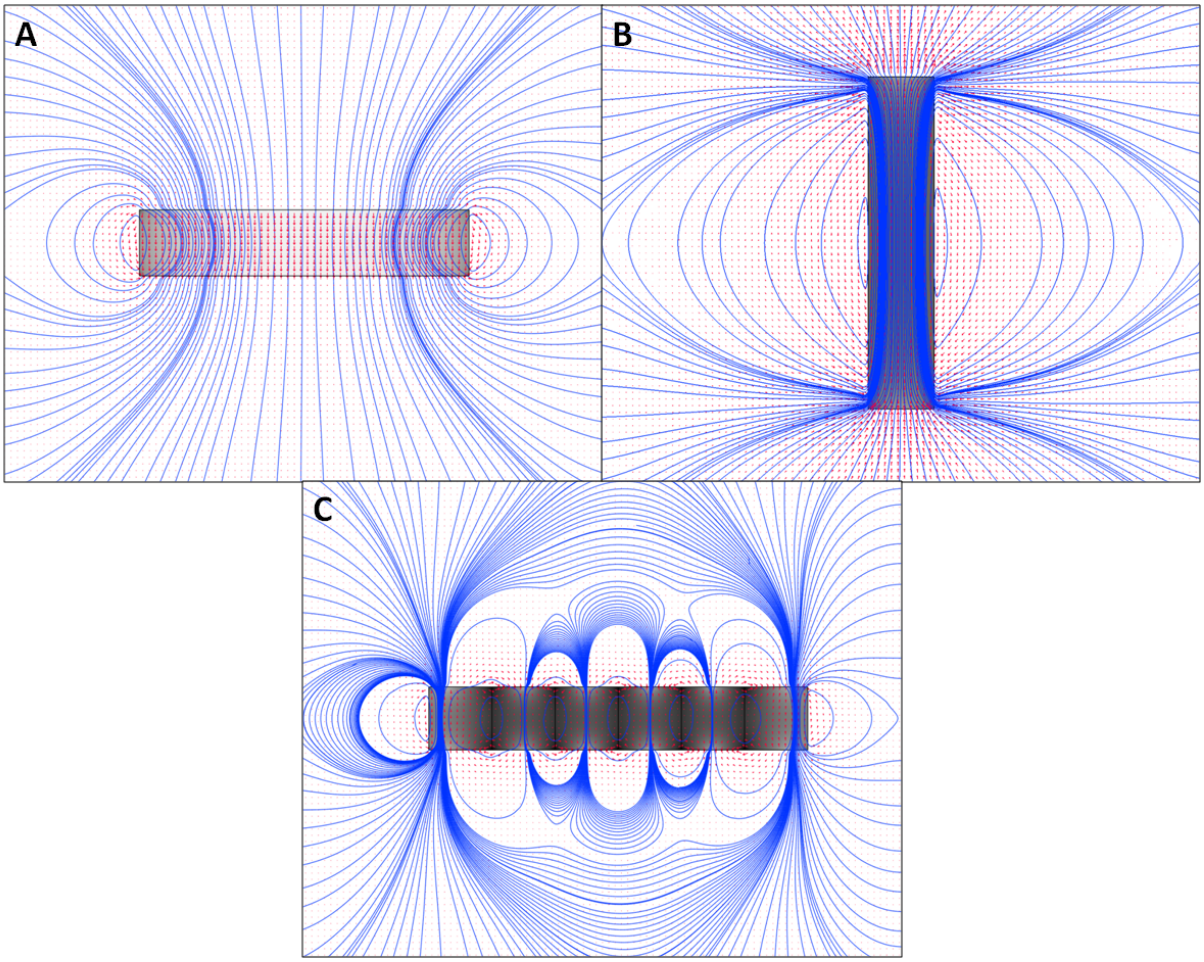
$$\vec{j}_M = \nabla \times \vec{M}_S \tag{1.2.4}$$

Wypadkowa indukcja magnetyczna $\vec{B}$ jest dana wzorem:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \tag{1.2.5}$$

gdzie $\vec{H}$ to wektor natężenia pola magnetycznego.

Źródłem pola $\vec{H}$ są prądy rzeczywiste $\vec{j} = \nabla \times \vec{H}$, czyli zewnętrzne pole magnetyczne



Rys. 1.3: Pola elektryczne wewnątrz i na zewnątrz ferroelektryka, (a) cienka płytka, (b) długi pręt, (c) cienka płytka podzielona na domeny. Czerwone strzałki to natężenie pola elektrycznego (pola depolaryzacji) $\vec{E}_D$, wypełnienie w skali szarości oznacza wielkość polaryzacji spontanicznej $\vec{P}_S$, niebieskie linie oznaczają kierunek i intensywność indukcji elektrycznej $\vec{D}$. Wysymulowano w programie COMSOL Multiphysics.

H_0 spowodowane przepływem ładunków swobodnych. Gdy w przestrzeni brak prądów rzeczywistych, z równania (1.2.5) wydawałoby się, że na zewnątrz ferromagnetyka wszystkie trzy wektory $\vec{H}$, $\vec{B}$ i $\vec{M}$ równe są zeru, natomiast wewnątrz ferromagnetyka $\vec{B} = \mu_0\vec{M}$. Jednak nawet w przypadku braku prądów swobodnych, natężenie $\vec{H}$ może być niezerowe, gdy tylko

$$\nabla \cdot \vec{M} = -\nabla \cdot \vec{H}_D \neq 0 \tag{1.2.6}$$

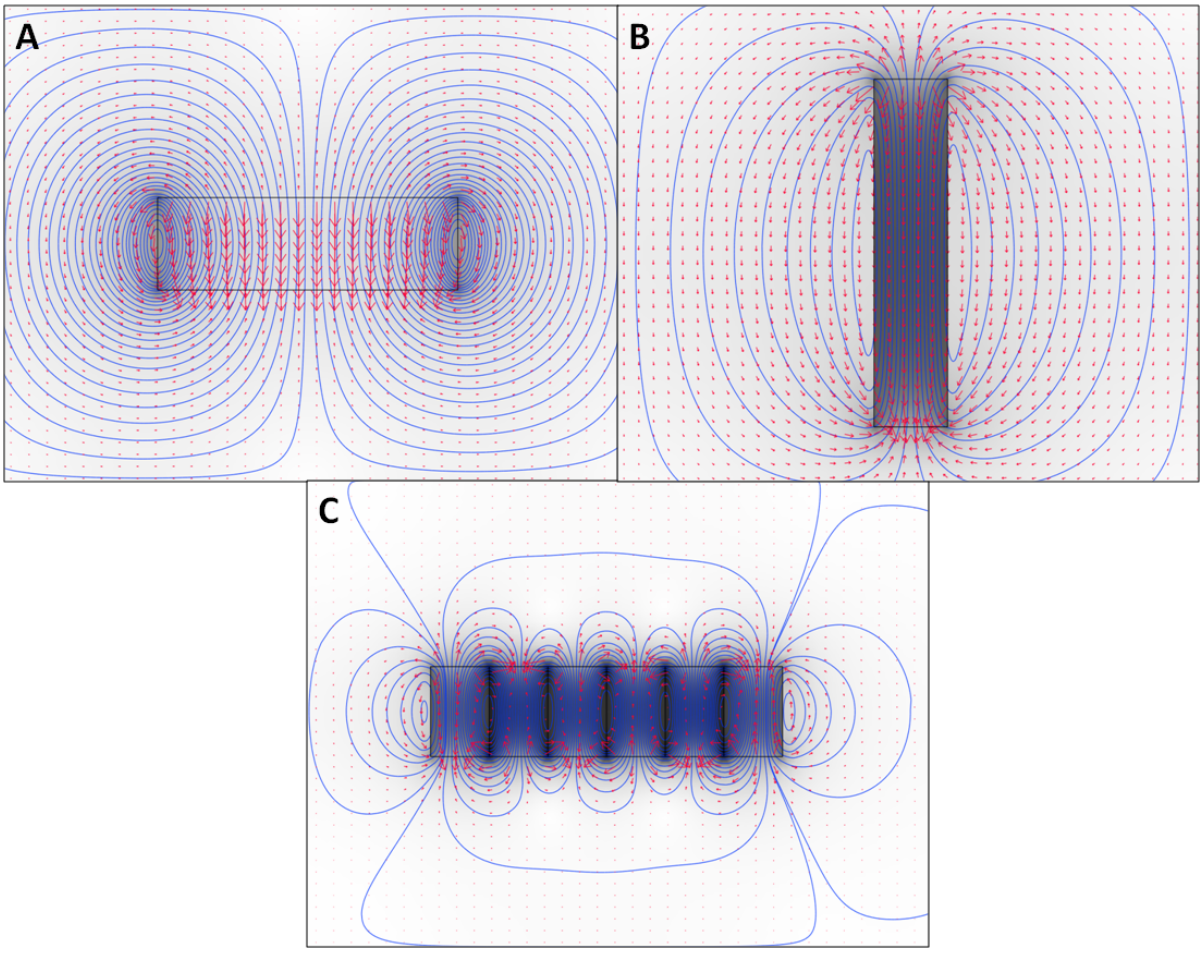
co jest prawdziwe we wszystkich rzeczywistych ferromagnetykach o skończonych wymiarach. Pole $\vec{H}_D = \vec{H}|_{\vec{H}_0=0}$ wewnątrz ferromagnetyka to tzw. pole demagnetyzacji, związane z energią magnetostatyczną.

Pole demagnetyzacji jest fikcyjnym polem, które opisuje różnicę między faktyczną wartością indukcji magnetycznej w ferromagnetyku od tej wynikającej z wartości namagnesowania. Dipolowy moment magnetyczny w ferromagnetyku wytwarzany jest przez niesparowane elektrony krążące po kołowych orbitach i w wyniku tego, wytwarzana przez ten dipol indukcja pola magnetycznego wynosi $\vec{B} = \mu_0\vec{M}$. Prąd magnesujący pojedynczego dipola magnetycznego wewnątrz ferromagnetyka jest zgodny z makroskopową indukcją magnetyczną wytwarzaną przez pozostałe momenty magnetyczne: $\mu_0\vec{j}_{zw} = \nabla \times \vec{B}$. Jeśli jednak ośrodek jest skończony, indukcja ta jest mniejsza: $\mu_0\vec{j}_{zw} > \nabla \times \vec{B}$. Efektywnie, na energię dipola magnetycznego wpływa różnica pomiędzy indukcją magnetyczną wytwarzaną przez samego siebie $\vec{B}_w = \mu_0\vec{M}$ oraz indukcją magnetyczną wytwarzaną przez resztę dipoli magnetycznych $\vec{B}$:

$$\mu_0\vec{H} = \vec{B} - \vec{B}_w = \vec{B} - \mu_0\vec{M} \tag{1.2.7}$$

Energia magnetostatyczna będzie więc tym mniejsza, im mniejsza będzie wartość pola $\vec{H}$. Gdy wymiary ośrodka są mocno ograniczone w kierunku osi namagnesowania, kołowe orbity elektronów można przyrównać do bardzo krótkiego solenoidu. Przeciwnie zwrócone, zewnętrzne (a w przypadku ferromagnetyka - także wewnętrzne) pole magnetyczne $\vec{H}$ jest wtedy bardzo silne (Rys. 1.4a), osłabiając indukcję magnetyczną $\vec{B}$. Gdy jednak próbka jest wydłużona w kierunku osi namagnesowania, będzie to przypadek długiego solenoidu, którego indukcja magnetyczna $\vec{B}$ wewnątrz ferromagnetyka jest duża, natomiast pole magnetyczne jest małe (Rys. 1.4b). To wewnętrzne pole, przeciwne do kierunku namagnesowania, jest polem demagnetyzacji.

Jak widać, pole demagnetyzacji jest magnetycznym odpowiednikiem pola depolaryzacji w dielektrykach. Wartość pola $\vec{H}$ silnie zależy od kształtu próbki i może być zminimalizowane w ferromagnetyku przez wytworzenie domen magnetycznych (Rys. 1.4c) i/lub odpowiednie zorientowanie momentów magnetycznych względem powierzchni granicznych. Na przykład namagnesowanie w cienkich warstwach magnetycznych ustawia się w płaszczyźnie warstwy, aby zminimalizować pole demagnetyzacji.



Rys. 1.4: Pola magnetyczne wewnątrz i na zewnątrz ferromagnetyka, (a) cienka płytka, (b) długi pręt, (c) cienka płytka podzielona na domeny. Czerwone strzałki to natężenie pola magnetycznego (pola depolaryzacji) $\vec{H}_D$, wypełnienie w skali szarości oraz niebieskie linie oznaczają indukcję magnetyczną $\vec{B}$. Wysymulowano w programie COMSOL Multiphysics.

Jak stwierdzono powyżej, powstanie domen elektrycznych i magnetycznych związane jest z minimalizacją energii elektrostatycznej i magnetostatycznej próbki. Powstawanie domen czysto ferroelastycznych jest tymczasem związane z koniecznością zachowania mechanicznej ciągłości ośrodka na granicy międzyfazowej podczas przejścia fazowego. W przypadku niektórych przejść fazowych, warunek ten jest spełniony, gdy faza ferroiczna jest w stanie jednodomenowym, jednak w większości przypadków przejść pierwszego rodzaju, taka transformacja mogłaby doprowadzić do zbyt dużych naprężeń i pęknięć w krysztale. Powstanie domen ferroelastycznych pozwala na zmniejszenie naprężeń na granicy międzyfazowej, a warunek mechanicznej ciągłości zostaje spełniony dla uśrednionego tensora deformacji spontanicznej.

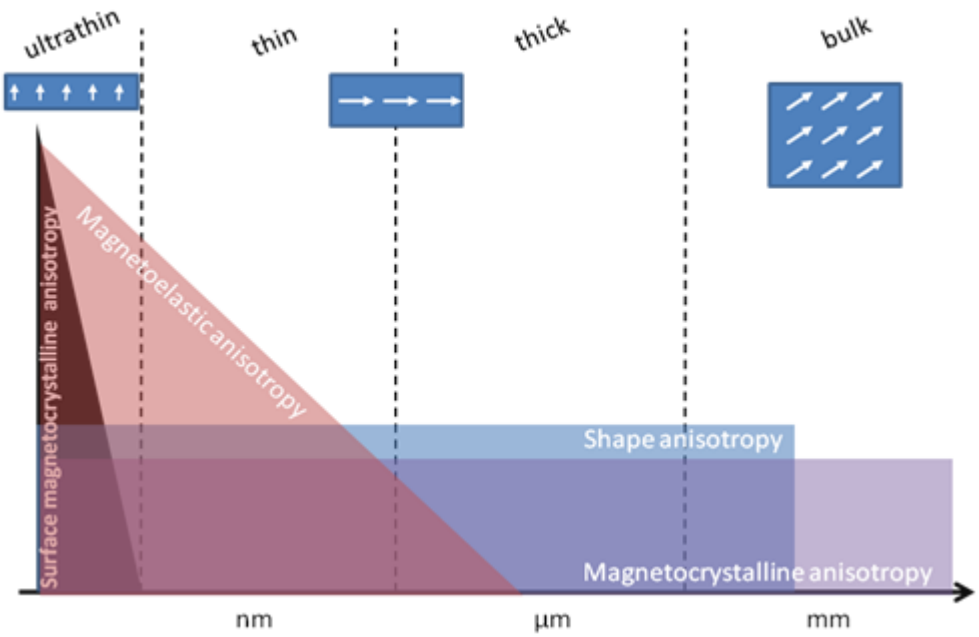
1.3 Anizotropia magnetyczna

Niesparowane spiny ferromagnetyka ustawiają się w tym samym kierunku dzięki oddziaływaniu wymiany. Konkretny kierunek momentu magnetycznego jest zdeterminowany przez wypadkowe, wewnętrzne pole magnetyczne, które jest superpozycją zewnętrznego pola magnetycznego oraz anizotropii magnetycznej, która ma kilka przyczyn [9, 10]:

1. Anizotropia magnetokrystaliczna – spiny atomów ferromagnetyka czują sieć krystaliczną poprzez oddziaływanie pomiędzy momentem spinowym a momentem orbitalnym elektronu (oddziaływanie spin-orbita). Z tego powodu, pewne kierunki względem sieci krystalicznej stają się wyróżnione – spinom łatwiej ustawić się w tych kierunkach. Np. dla niklu, anizotropia magnetokrystaliczna faworyzuje kierunki $\{100\}$, natomiast w żelazie kierunki łatwego namagnesowania to $\{111\}$.

2. Anizotropia kształtu – anizotropia związana z dążeniem momentów magnetycznych do ustawienia się w taki sposób, aby zminimalizować pole demagnetyzacji i energię magnetostatyczną. Anizotropia ta dotyczy ciał magnetycznych o dowolnych bezwzględnych wymiarach, istotny jest kształt ciała. Wyznaczenie energii magnetostatycznej próbki oraz optymalnej konfiguracji momentów magnetycznych dla ciała o arbitralnym kształcie jest trudne, gdyż oddziaływanie magnetostatyczne jest nielokalne (patrz: symulacje, rozdz. 3). Anizotropia kształtu jest szczególnie silna w cienkich warstwach i dominuje nad anizotropią magnetokrystaliczną powodując, że namagnesowanie ustawia się w płaszczyźnie warstwy.

3. Anizotropia magnetosprężysta – anizotropia powstająca w wyniku zewnętrznych lub wewnętrznych naprężeń. Podobnie jak anizotropia magnetokrystaliczna, źródłem tej anizotropii jest oddziaływanie spin-orbita. Anizotropia ta jest związana z magnetostrykcją i jest kluczowym zjawiskiem w multiferroikach heterostrukturalnych (patrz – sprzężenie magnetoelektryczne przez deformację, str. 31).



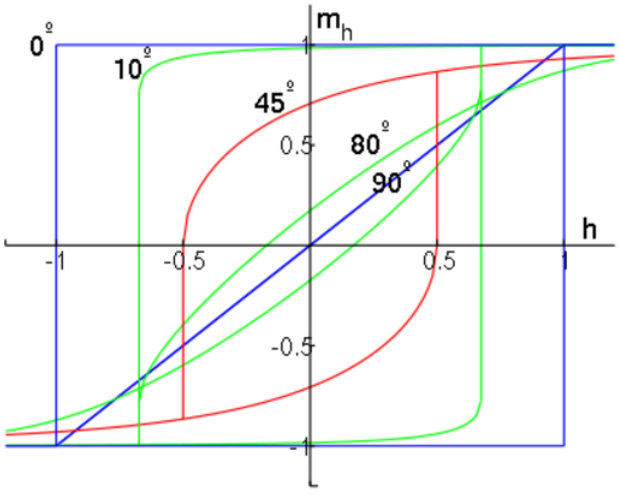
Rys. 1.5: Anizotropia magnetyczna w ferromagnetyku.

4. Anizotropia powierzchniowa –związana z zaburzeniem symetrii kryształu na jego powierzchni. Anizotropia ta jest istotna w ultracienkich warstwach magnetycznych ($\ll 10nm$) i powoduje ustawienie momentów magnetycznych prostopadle po powierzchni.

5. Zewnętrzne pole magnetyczne – indukuje w ferromagnetyku dodatkową, jednoosiową (w przypadku jednorodnego pola) anizotropię.

Ostateczna konfiguracja momentów magnetycznych jest rezultatem działania wszystkich powyższych anizotropii, przy czym nie zawsze wszystkie one są istotne. Istotność poszczególnych anizotropii jest poglądowo przedstawiona na Rys. 1.5 dla cienkiej warstwy w funkcji jej grubości.

Prosty przypadek namagnesowania jednodomenowej cząstki z pojedynczą jednoosiową anizotropią K oraz zewnętrznym polem magnetycznym H opisuje model Stonera-Wohlfartha [12]. Energia magnetyczna takiej cząstki



Rys. 1.6: Pętla histerezy z modelu Stoner'a-Wohlfartha dla różnych kierunków anizotropii θ [11]. $m_h = \cos\phi$, $h = \mu_0 M_s H/2K$

wynosi:

$$E = K\sin^2(\phi - \theta) - \mu_0 H M_s \cos\phi \tag{1.3.1}$$

gdzie kąt θ definiuje kierunek osi łatwego namagnesowania ϕ_{MEA}, $\phi_{MEA} = \theta$ względem kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. Kierunek namagnesowania ϕ odpowiadający równowadze dla danego pola magnetycznego można otrzymać, znajdując minimum energii (1.3.1). Rys. 1.6 pokazuje namagnesowanie cząstki wzdłuż pola magnetycznego w funkcji wartości tego pola. Ten prosty przypadek pokazuje, jak anizotropia magnetyczna prowadzi do powstania tzw. pętli histerezy. Co warto podkreślić, zmiany namagnesowania są powyżej pewnego krytycznego pola nieciągłe i nieodwracalne, czyli zmniejszenie wartości pola magnetycznego nie powoduje powrotu do poprzedniej wartości namagnesowania, lecz zmiany namagnesowania podążają po innej drodze. Ponadto, gdy $\theta \in (-\pi/4; \pi/4)$, to krytyczne pole jest równe polu koercji, natomiast gdy $\theta \in (\pi/4; 3\pi/4)$, pole krytyczne jest większe od pola koercji.

1.4 Fale spinowe

Niesparowane spiny w ferromagnetyku tworzą wypadkowy moment magnetyczny. W stanie podstawowym, moment magnetyczny jest sumą momentów spinowych poszczególnych elektronów. Taka sytuacja odpowiada ferromagnetykowi w temperaturze zera bezwzględnego. W temperaturze powyżej zera bezwzględnego, na skutek energii termicznej, sieć spinów przechodzi w stan wzbudzony – część spinów zmienia zwrot.

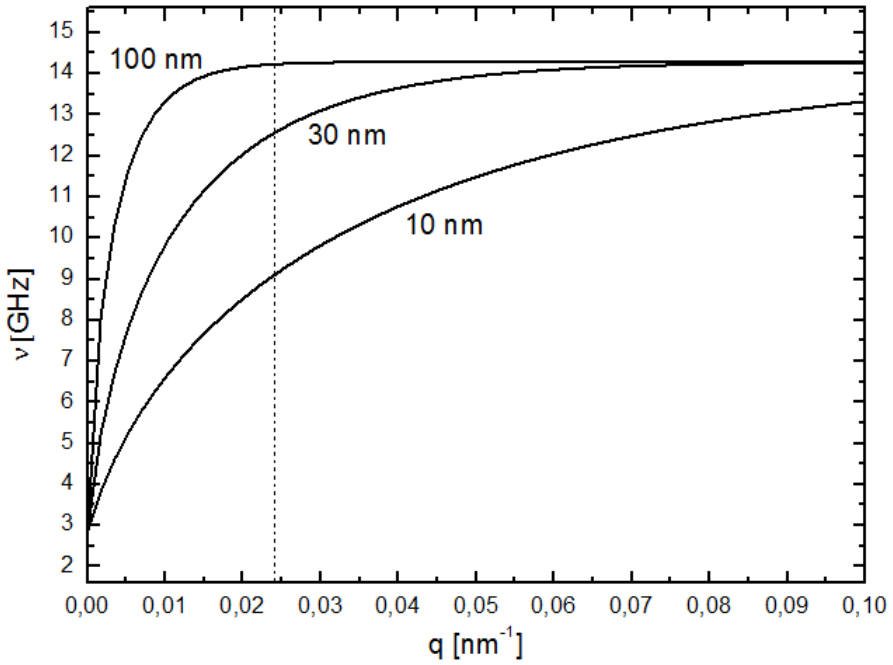
Rozważmy jednowymiarową sieć N spinów $S = 1/2$ w odległości a. W stanie podstawowym, energia tych spinów wynosi $-NS^2J$, gdzie J to całka wymiany. Pojedyncze wzbudzenie tej sieci spinów polega na odwróceniu jednego z nich, tak, że całkowity spin tego układu zmniejsza się o $1/2 - (-1/2) = 1$. Wzbudzenie to nazywane jest magnonem. Magnon ma całkowity spin, a więc jest bozonem. Taki pojedynczy, odwrócony spin nie jest jednak stanem własnym hamiltonianu opisującego układ spinów [13]. Stan własny hamiltonianu odpowiada odwróconemu spinowi, który jest zdelokalizowany na całej sieci spinów, tworząc falę spinową o wektorze falowym q. Energia takiej fali spinowej wynosi:

$$E(q) = -2NS^2J + 4JS(1 - \cos qa) \tag{1.4.1}$$

Energia magnonu – elementarnego wzbudzenia sieci spinów, wynosi dla danego wektora falowego q: $\hbar\omega = 4JS(1 - \cos qa)$. Całkowita energia fali spinowej wynosi:

$$E_q = (n_q + 1/2)\hbar\omega \tag{1.4.2}$$

gdzie n_q to liczba magnonów (odwróconych spinów) w układzie. Liczba magnonów de-



Rys. 1.7: Zależności dyspersyjne modu Damon'a-Eschbacha dla trzech różnych grubości permaloju NiFe, $\nu = \omega/2\pi$. Kreskowana linia oznacza górną limit wartości wektora falowego q dla fali spinowej która jest obserwowalna metodą spektroskopii Brillouina (rozdz. 4.3)

terminuje amplitudę fali spinowej i zależy od temperatury ferromagnetyka. Dla niskich temperatur podlega prawu Blocha:

$$n_q \propto T^{3/2} \tag{1.4.3}$$

Wzbudzenia magnonowe są powodem zmniejszania się wartości momentu magnetycznego (namagnesowania) w pojedynczej domenie wraz ze wzrostem temperatury.

Oprócz fal spinowych rozchodzących się w objętości ferromagnetyka, istnieją powierzchniowe fale spinowe, które rozchodzą się na powierzchni i zanikają wraz z głębokością. Zależność dyspersyjna dla takich fal w izotropowym ferromagnetyku opisywana jest zależnością [14, 15]:

$$q^2 - (q_z^i)^2(1+\kappa)^2 - \nu^2 q^2 \sin^2\Phi + 2q_z^i q(1+\kappa)cot(q_z^i d) = 0 \tag{1.4.4}$$

gdzie $q_z^i = \pm\sqrt{(-(1+\kappa\sin^2\Phi)/(1+\kappa)}q$, $\kappa = \Omega/(\Omega-\Omega_0^2)$, $\nu = \Omega_0/(\Omega-\Omega_0^2)$, d to grubość warstwy a Ω to zredukowane częstotliwości: $\Omega_0 = \omega/4\pi M_s\gamma$, $\Omega = H/4\pi M_s$. Kąt Φ to kąt pomiędzy wektorem falowym q a kierunkiem namagnesowania M_s.

Efektywne pole magnetyczne to $H = H_0\cos(\psi-\xi)$, gdzie $\psi-\xi$ to kąt pomiędzy kierunkiem namagnesowania a kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego H_0. W przypadku,

gdy $\psi - \xi$ oraz $\Phi = 90°$, zależność dyspersyjna (1.4.4) redukuje się do postaci:

$$\nu = \frac{\gamma\mu_0}{2\pi}\sqrt{(H(H+M_s) + \frac{1}{4}M_s^2(1-e^{-2qd}))} \tag{1.4.5}$$

Jest to tzw. mod Damon'a-Eschbacha. Zależność dyspersyjna dla powierzchniowej fali Damon'a-Eschbacha przedstawiona jest na Rys. 1.7.

1.5 Multiferroiki

Multiferroiki [16–21], czyli materiały, które poniżej pewnej temperatury są równocześnie w co najmniej dwóch stanach ferroicznych (np. ferromagnetycznym i ferroelektrycznym), choć przewidziane i odkryte już w latach sześćdziesiątych XX wieku, stały się ważnym elementem w fizyce stosowanej dopiero na początku XXI wieku. Dzięki znacznemu rozwojowi nanotechnologii –metod syntezy nowych materiałów i badania ich, naukowcy zaczęli ponownie rozważać multiferroiki jako materiały, które mogą być potencjalnie użyteczne w nowoczesnych rozwiązaniach technicznych.

1.5.1 Multiferroiki jednofazowe

Na poziomie fenomenologicznym, w krysztale w odpowiedzi na pola elektryczne E, pole magnetyczne H i naprężenia σ pojawiają się odpowienio polaryzacja, namagnesowanie oraz deformacja:

$$\begin{aligned} P &= P_S + u_0\chi_E E + \alpha H + d\sigma \\ \mu_0 M &= \mu_0 M_S + \mu_0\chi_M H + \alpha E + q\sigma \\ u &= u_S + s\sigma + dE + qH \end{aligned} \tag{1.5.1}$$

gdzie pierwsze wyrazy to odpowiednio polaryzacja spontaniczna P_S, namagnesowanie spontaniczne M_S oraz deformacja spontaniczna u_S, drugie wyrazy to polaryzacja, namagnesowanie oraz deformacja indukowane odpowiednimi polami. Kolejne wyrazy to momenty indukowane zjawiskami magnetoelektrycznym, piezomagnetycznym oraz piezoelektrycznym. Energię swobodną kryształu otrzymujemy, całkując te wielkości po odpowiednich polach:

$$F \propto -P_S E - \mu_0 M_S H - u_S\sigma - \frac{1}{2}u_0\chi_E E^2 - \frac{1}{2}\mu_0\chi_M H^2 - \frac{1}{2}s\sigma^2 - \alpha EH - dE\sigma - qH\sigma \tag{1.5.2}$$

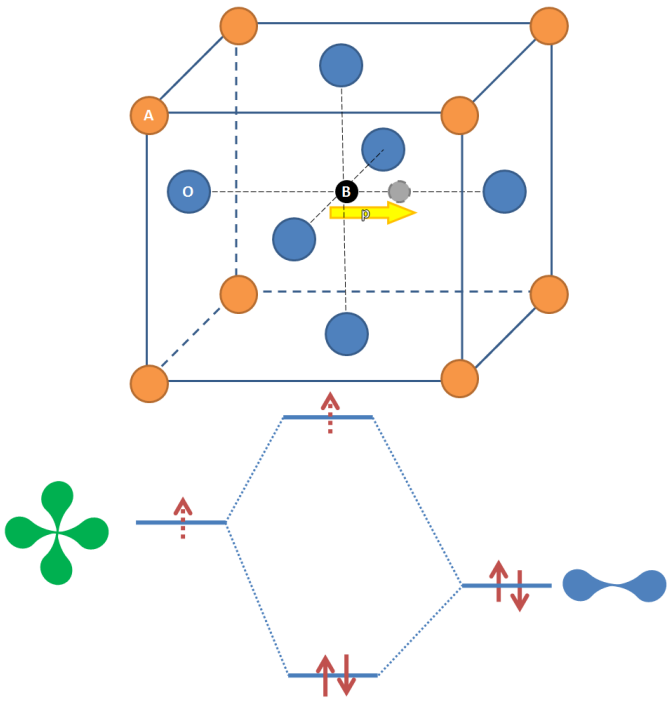
Pierwszy wyraz opisuje energię elektrostatyczną oddziaływania polaryzacji spontanicznej z polem elektrycznym, drugi opisuje energię magnetostatyczną oddziaływania namagnesowania spontanicznego z polem magnetycznym, a trzeci energię sprężystą oddziaływania

deformacji spontanicznej z naprężeniem. Kolejne trzy to energia elektrostatyczna oddziaływania indukowanych momentów elektrycznych z polem elektrycznym, energia magnetostatyczna oddziaływania indukowanych momentów magnetycznych z polem magnetycznym oraz energia sprężysta. Ostatnie trzy wyrazy to energia magnetoelektryczna, piezoelektryczna oraz piezomagnetyczna. Współczynnik magnetoelektryczny materiału to:

$$\alpha = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial E} = \frac{\partial P}{\partial H} \tag{1.5.3}$$

Największe zainteresowanie, ze względu na potencjalne zastosowania, skupione jest na multiferroikach ferromagnetyczno-ferroelektrycznych. Najliczniejszymi i najlepiej poznanymi ferroelektrykami są kryształy o strukturze perowskitu o formule ABO_3, gdzie atom B jest metalem przejściowym. Perowskity są bardzo powszechnymi i użytecznymi ferroikami w nanotechnologii, ze względu na dużą różnorodność i stosunkowo prostą strukturę krystalograficzną. Wśród tych materiałów znajduje się również bardzo dużo ferromagnetyków. Niestety, mimo tak dużej różnorodności, jedynie $BiFeO_3$ oraz $BiMnO_3$ z tej rodziny są równocześnie ferroikami elektrycznymi i magnetycznymi [22].

Ferroelektryczne perowskity ulegają deformacyjnemu przejściu fazowemu, w którym środkowy atom z grupy metali przejściowych ulega przesunięciu z centralnego położenia (Rys. 1.8, góra). To położenie w fazie niskotemperaturowej jest faworyzowane dzięki możliwości utworzenia silnego wiązania z sąsiednim atomem tlenu (kosztem osłabienia wiązań z pozostałymi). Wiązanie to tworzy się pomiędzy powłoką d metalu przejściowego oraz powłoką p tlenu. Aby powstanie takiego wiązania było korzystne energetycznie, powłoka d musi być pusta – wtedy obsadzony zostanie jedynie poziom wiążący przez elektrony tlenu (Rys.1.8, dół). Gdy powłoka d nie jest pusta, elektron z tej powłoki musi obsadzić antywiążący poziom o wyższej energii (kreskowane strzałki na Rys. 1.8),



Rys. 1.8: (góra) Komórka elementarna kryształu o strukturze perowskitu i przesunięcie atomu B powodujące powstanie elektrycznego momentu dipolowego; (dół) pusta powłoka d atomu B zapewnia obniżenie energii podczas tworzenia wiązania z powłoką p tlenu. (na podstawie Ref. [17])

co powoduje, że utworzenie takiego wiązania nie jest tak korzystne energetycznie. Z drugiej strony, aby kryształ był ferromagnetyczny, powłoka d powinna być częściowo zapełniona. Z tego powodu, ferroelektryczność i ferromagnetyczność w perowskitach wzajemnie się wykluczają. Dwoma wyjątkami od tej reguły jest manganian bizmutu $BiMnO_3$ oraz żelazian bizmutu $BiFeO_3$. W tych kryształach powłoki d są częściowo zapełnione, jednak mimo to ferroelektryczność jest obecna. Źródłem tej ferroelektryczności jest tutaj jednak nie mangan lub żelazo, lecz jon bizmutu Bi^{3+}, który posiada dwa elektrony walencyjne, nie biorące udziału w wiązaniu krystalicznym. Ta tzw. „samotna para" (ang. *lone pair*) powoduje, że jony bizmutu są silnie polaryzowalne, a położenie tej wolnej pary w komórce elementarnej determinuje polaryzację spontaniczną.

Zaproponowano i odkryto już wiele mechanizmów powstawania multiferroiczności. Jednak w większości z syntetyzowanych multiferroików sprzężenie α pomiędzy własnościami magnetycznymi i elektrycznymi jest niewielkie, ze względu na to, że za powstanie elektrycznego i magnetycznego momentu dipolowego odpowiedzialne są odmienne elementy komórki krystalicznej. Mimo to, znane są już również takie mechanizmy, które zapewniają znaczne sprzężenia magnetoelektryczne. Przegląd tych mechanizmów zaprezentowany jest poniżej.

Jednym z przykładów multiferroików są manganiany o formule $RMnO_3$ i symetrii heksagonalnej, w których polaryzacja spontaniczna jest efektem ubocznym deformacji komórki elementarnej (patrz – ferroelektryki niewłaściwe, str. 12). Oktaedry MnO_6 ulegają tu przekręceniu, tworząc strukturę o gęstszym upakowaniu. Ze względu na to, że również w tym przypadku mechanizm powstawania ferroelektryczności i ferromagnetyczności jest zupełnie inny, sprzężenie magnetoelektryczne nie jest znaczne.

Istnieje inna grupa ferroelektryków niewłaściwych, tzw. ferroelektryki z uporządkowaniem ładunku [23]. W materiałach tych dipol elektryczny tworzy ładunek zlokalizowany na atomie oraz ładunek zlokalizowany w wiązaniu pomiędzy atomami (ang. *site- and bond-centered ordering*). Poprzez domieszkowanie $CaMnO_3$ pierwiastkiem ziem rzadkich, można otrzymać kryształ, w którym jony manganu są w różnych stopniach utlenienia Mn^{3+} i Mn^{4+}, tworząc uporządkowanie ładunkowe. Natomiast dla odpowiedniego stopnia domieszkowania zachodzi dodatkowy efekt. Długości wiązań pomiędzy atomami manganu ulegają zróżnicowaniu, tworząc krótkie i długie wiązania (tzw. przejście Peierls'a), przy czym gęstość ładunku krótkich wiązań jest większa od gęstości ładunku długich wiązań. Dodatkowy ładunek zlokalizowany na atomach manganu oraz na wiązaniach pomiędzy atomami manganu tworzą wypadkowy moment elektryczny.

Przykładem multiferroika z ferroelektrycznością z uporządkowaniem ładunku jest magnetyt. Fe_3O_4 poniżej przejścia fazowego metal-izolator w $T = 120K$ (Verwey transition) jest ferrimagnetykiem i ferroelektrykiem z przemiennie występującym żelazem na drugim i trzecim stopniu utlenienia. Kombinacja ładunków zlokalizowanych na jonach Fe oraz

na krótkich wiązaniach prowadzi do wypadkowej polaryzacji spontanicznej. Najnowszym i najbardziej obiecującym, lecz również niewystarczająco jeszcze zbadanym typem multiferroików są kryształy, w których ferroelektryczność wynika bezpośrednio z uporządkowania momentów magnetycznych, tak zwane magnetyczne ferroelektryki. Sytuacja ta jest w multiferroikach najbardziej pożądana, gdyż fakt, że ferroelektryczność wynika z uporządkowania magnetycznego oznacza, że sprzężenie magnetoelektryczne w tych materiałach jest bardzo duże. Przykładem takich struktur są $TbMnO_3$, $GdMnO_3$ o strukturze perowskitu czy manganiany ziem rzadkich RMn_2O_5. Wszystkie te materiały charakteryzują się spiralnym uporządkowaniem spinów.

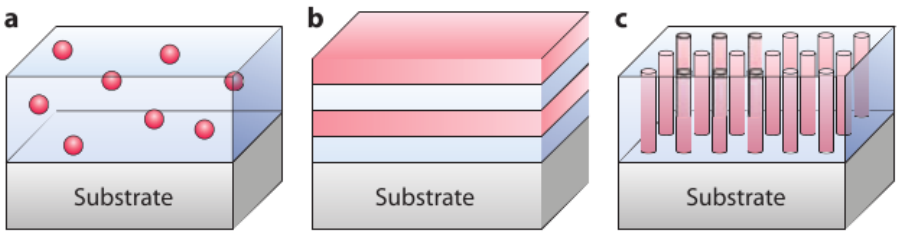
1.5.2 Multiferroiki heterostrukturalne

Poszukiwania nowych kryształów multiferroicznych i optymalizacja sprzężeń magnetoelektrycznych nadal trwają [24–27], a rezultaty są coraz bardziej obiecujące. Istnieje jednak górny limit tego sprzężenia, który nie może być przekroczony:

$$\alpha^2 < \mu_0 \epsilon_0 \chi_M \chi_E \tag{1.5.4}$$

Typowe wartości sprzężenia magnetoelektrycznego w multiferroikach jednofazowych są rzędu 10^{-11}-10^{-9} s/m [28].

Równolegle do tej dziedziny, intensywnie rozwija się inna droga prowadząca w tym samym kierunku – multiferroiki heterostrukturalne. Rozwój technik próżniowych wytwarzania cienkich warstw otworzył możliwość otrzymania sprzężenia magnetoelektrycznego pomiędzy dwoma materiałami ferroicznymi poprzez efekty międzywierzchniowe. W tym przypadku ograniczenie (1.5.4) nie występuje. Fazy odpowiedzialne za ferromagnetyzm i ferroelektryczność mogą być więc zasadniczo niezależnie dobrane i zoptymalizowane, a następnie sprzężone poprzez powierzchnię graniczną za pomocą efektów deformacyjnych lub elektrycznych. W ten sposób można otrzymać heterostruktury wykazujące sprzężenie magnetoelektryczne rzędu 10^{-6} s/m [29]. Należy mieć jednak na uwadze, że w kontekście praktycznych zastosowań, niezależność ta jest poważnie ograniczona ze względu na konieczność mechanicznego dopasowania faz, aby zapewnić dużą wydajność urządzenia.



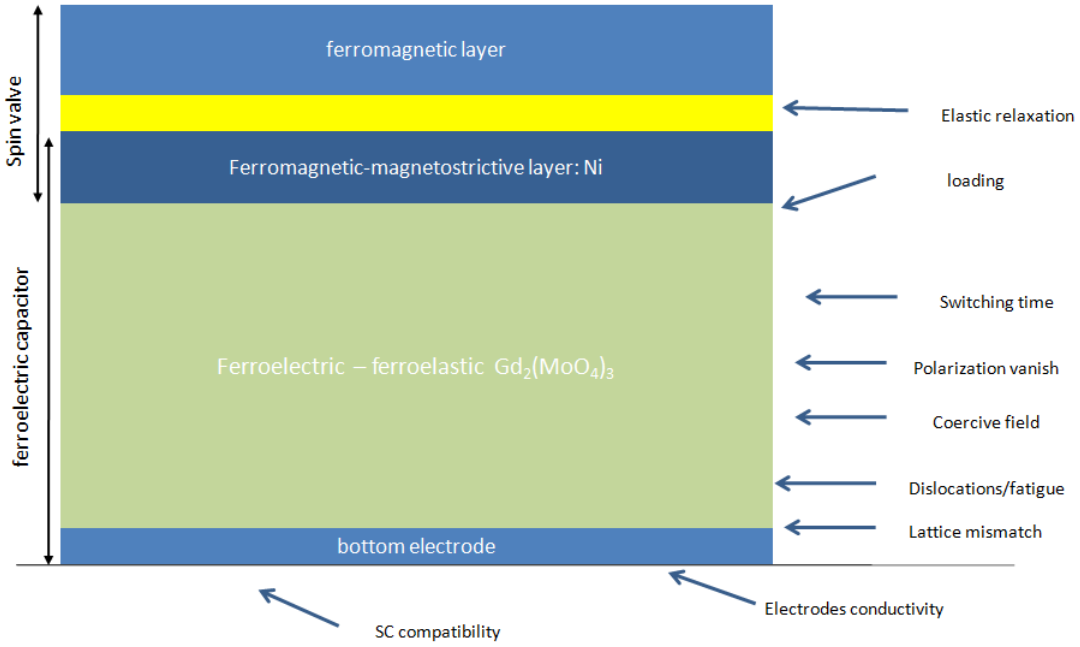
Rys. 1.9: Trzy rodzaje heterostruktur: (a) typ 0-3, (b) typ 2-2, (c) typ 1-3. Rysunek z [30].

Multiferroiki heterostrukturalne mogą być realizowane w wielu formach – inkluzji jednej fazy w drugiej, prętów jednej fazy „zatopionych" w warstwie drugiej fazy (Rys. 1.9) [30]. Sporadycznie używana jest notacja definiująca typ heterostruktury poprzez wymiarowość poszczególnych faz, np. heterostruktura 1-3 to heterostruktura złożona z fazy w formie prętów (oznaczonych jako 1) umieszczonych w fazie nieograniczonej w żadnym z wymiarów (3, trójwymiarowa). Jednak praktyczną realizacją są jedynie multiferroiki heterostrukturalne 2-2, czyli w postaci wielowarstw, gdyż wykorzystanie multiferroików oznacza wytworzenie z nich kondensatorów. Ponieważ faza ferromagnetyczna niemal zawsze jest przewodząca, wielowarstwa zapewnia odpowiednią izolację pomiędzy elektrodami i wytworzenie odpowiedniego napięcia potrzebnego na przepolaryzowanie fazy ferroelektrycznej.

W rozdziale 1.7 opisane zostały fizyczne mechanizmy prowadzące do sprzężenia magnetoelektrycznego w multiferroikach heterostrukturalnych. Wcześniej jednak, omówione zostaną krótko problemy pojawiające się na drodze do miniaturyzacji urządzeń opartych na cienkich warstwach ferroicznych, do których zaliczają się multiferroiki heterostrukturalne.

1.6 Cienkie warstwy ferroiczne i efekty rozmiarowe

Rysunek 1.10 przedstawia wielowarstwę mogącą stanowić komórkę magnetoelektrycznej pamięci RAM (MERAM). Składa się ona z ferroelektrycznego kondensatora oraz zaworu spinowego (np. magnetycznego złącza tunelowego). Opis działania tej komórki przedstawiony zostanie w następnym podrozdziale, natomiast tu omówione zostaną pewne problemy, które muszą być przezwyciężone, aby otrzymać komórkę pamięci RAM o wysokiej wydajności. Problemy te wynikają z postępującej miniaturyzacji elementów pamięci, mającej na celu zwiększyć gęstość zapisu i zminimalizować energię zapisu informacji. Miniaturyzacja ta oznacza ograniczenie przestrzenne materiału ferromagnetycznego lub ferroelektrycznego we wszystkich trzech wymiarach, co prowadzi do poważnych i zwykle niekorzystnych zmian jego właściwości.



Rys. 1.10: Komórka pamięci MERAM i wyzwania na drodze do jej wytworzenia.

Najważniejsza z tych zmian wiąże się z polem depolaryzacji, które powoduje zanikanie ferroelektryczności [31]. Jak omówiono w rozdz. 1.2, ferroelektryk, aby zmniejszyć to pole, tworzy domeny. Jeśli jednak próbka jest bardzo mała, energia potrzebna na utworzenie ściany domenowej staje się porównywalna z energią elektrostatyczną całej próbki i stan wielodomenowy przestaje być korzystny. Przy dalszym zmniejszaniu rozmiarów, energia potrzebna na przepolaryzowanie całej próbki staje się porównywalna z energią termiczną i cząstka przechodzi w stan superparaelektryczny. Te same uwagi dotyczą ferromagnetyków i ferroelastyków [32]. W przypadku ferromagnetyków, jest to jedna z głównych przeszkód w miniaturyzacji pamięci magnetycznych.

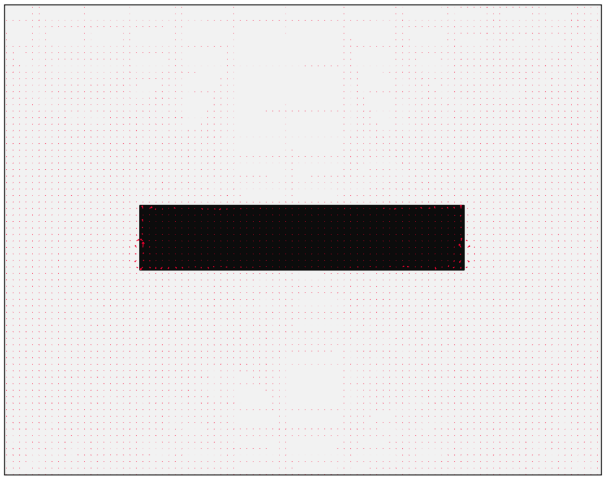
Jak omówiono w rozdziale 1.2, w swobodnym ferroelektryku obecne jest pole depolaryzacji, którego wartość zależy od kształtu próbki i jest szczególnie silne w przypadku cienkich warstw, jeśli polaryzacja będzie zorientowana prostopadle do płaszczyzny warstwy (co jest najbardziej pożądane ze względu na możliwość przełączania polaryzacji zewnętrznym polem elektrycznym). Z tego powodu naukowcy przewidywali, że w cienkich warstwach ferroelektryczność będzie całkowicie stłumiona.

Zjawisko to opisywane jest teorią Landau'a-Devonshire'a, zapisując całkowitą energię swobodną jako rozwinięcie w szereg potęgowy (dla przejścia drugiego rodzaju) [33]:

$$F = \int \left[\frac{1}{2} A(T - T_c) P^2 + \frac{1}{4} B P^4 + \frac{1}{2} D (\nabla P)^2 \right] dV + \frac{1}{2} \int D \delta^{-1} P^2 dS \qquad (1.6.1)$$

z członem uwzględniającym niejednorodność polaryzacji i członem proporcjonalnym do powierzchni kryształu. Parametr δ opisuje odległość od powierzchni, na której polaryzacja spada do zera. Równanie to wraz z odpowiednimi warunkami brzegowymi rozwiązuje się numerycznie.

Ze względu na duży wkład wolnej (pozbawionej swobodnych ładunków) powierzchni w cząsteczkach i warstwach o skali nanometrowej, następuje w nich zanikanie polaryzacji spontanicznej oraz obniżanie się temperatury przejścia fazowego wraz ze zmniejszaniem rozmiarów. W Ref [33] przedstawiono zależność temperatury przejścia fazowego od wymiarów trójwymiarowej cząstki tytanianu baru. Z tej zależności wynika, że w temperaturze pokojowej cząsteczka $BaTiO_3$ traci własności ferroelektryczne przy rozmiarach mniejszych od ok. 100 nm. Obliczenia wykazują, że krytyczne wartości wymiarów dla cienkich warstw ferroelektrycznych są tego samego rzędu [32].



Rys. 1.11: Rozkład polaryzacji i pola elektrycznego w warstwie ferroelektryka w przypadku obwodu zamkniętego. Porównaj z rys. 1.3.

W przypadku zwarcia ze sobą dwóch elektrod kondensatora zawierającego ferroelektryk, na elektrodach wyidukowane zostają ładunki ekranujące. W tym przypadku pole depolaryzacji będzie równe zero, a rozkład polaryzacji będzie jednorodny w całym ferroelektryku [34] (Rys. 1.11). Oznacza to, że w przypadku ferroelektryka ze zwartymi elektrodami, efekt zanikania własności ferroelektrycznych nie powinien występować.

Opisano wiele danych eksperymentalnych potwierdzających zachowanie własności ferroelektrycznych warstw dużo cieńszych od przewidywanych w teorii Landau'a, nawet dla

pojedynczej warstwy krystalicznej [35]. Również współczesne obliczenia *ab initio*, uwzględniające efekt pola depolaryzacji, przewidują krytyczne wymiary dużo niższe niż teoria Landau'a [36, 37].

Z drugiej strony, wydajność ekranowania ładunków związanych przez elektrony swobodne zależy od jakości i grubości elektrod. Dla bardzo cienkich warstw, ekranowanie to przestaje być efektywne i pojawia się pole depolaryzacji. W skutek tego, najczęściej obserwuje się zanik ferroelektryczności dla warstw o grubości poniżej kilku-kilkunastu warstw komórek elementarnych. Podawane wartości różnią się jednak nawet w obrębie tego samego materiału, gdyż efekty te silnie zależą od warunków, w jakich wytwarzano warstwy i od ich jakości. Nawet bardzo cienkie warstwy wytworzone w sposób staranny mogą zachowywać własności zbliżone do litego ferroelektryka [32].

Inżynieria naprężeniowa (ang. *strain engineering*), czyli możliwość regulowania właściwości cienkich warstw poprzez indukowanie naprężeń jest obecnie bardzo ważną dziedziną na pograniczu fizyki stosowanej i inżynierii. Naprężenia te zależą od metody i warunków wzrostu, a przede wszystkim mogą wynikać z niedopasowania sieciowego. W przypadku warstw epitaksjalnych, warstwa jest w pełni naprężona lub częściowo/całkowicie odprężona. W przypadku warstw polikrystalicznych, występować może naprężenie resztkowe wynikające z niecałkowitej plastycznej relaksacji. Naprężenia mogą być także modyfikowane poprzez wygrzewanie w różnych warunkach [38]. Zewnętrzne naprężenia mogą być przyłożone np. za pośrednictwem kryształu piezoelektrycznego.

Naprężenia zwykle bardzo istotnie wpływają na większość właściwości cienkich warstw. Za ich pomocą można zwiększać lub zmniejszać polaryzację spontaniczną, pole koercji [39–41] czy też kinetykę przełączania polaryzacji [42] w ferroelektrykach. Naprężenia mogą zmieniać przewodnictwo, tak jak w przypadku VO_2, który posiada przejście fazowe metal-izolator [43]; poprzez indukowanie defektów mogą powodować powstanie nowych właściwości, jak ferromagnetyczność w warstwach [44] Cr_2O_3. Materiały charakteryzujące się efektami magneto- czy też elektrokalorycznymi, modyfikowanymi naprężeniami, są obiecującymi kandydatami do zastosowań w urządzeniach wymagających efektywnego chłodzenia [45, 46]. Pola elektryczne indukowane naprężeniem w multiferroicznych nanocząstkach zmieniają własności transportowe błon komórkowych [47]. W materiałach magnetostrykcyjnych, resztkowe lub zewnętrzne naprężenia powodują zmiany anizotropii magnetycznej warstwy, a co za tym idzie, zmieniają jej kierunek namagnesowania. Co bardziej istotne, naprężenia mogą przesuwać punkt przechodzenia cząstek ferromagnetycznych w stan superparamagnetyczny do mniejszych rozmiarów, co daje nadzieję na dalszą miniatuyzację konwencjonalnych pamięci magnetycznych [48]. Podsumowując, jest bardzo prawdopodobne, że na każdą wielkość fizyczną, która jest rezultatem strukturalnego przejścia fazowego w materiale, wpływ będą miały efekty rozmiarowe i naprężenia. Warstwy o wysokiej jakości charakteryzują się wzrostem epitaksjalnym, czyli uporządkowanym

wzrostem w jednym kierunku krystalograficznym. Możliwe jest to tylko w przypadku homostruktur lub heterostruktur o dobrym dopasowaniu sieciowym, gdzie względna różnica pomiędzy stałymi sieciowymi:

$$u = \frac{a_p - a_w}{a_w} \tag{1.6.2}$$

jest mniejsza od 10%. Warstwa epitaksjalna poniżej pewnej granicznej grubości [49], jest w pełni naprężona przez podłoże, dopasowując się do niego. Warstwa epitaksjalna, oprócz optymalnych wewnętrznych właściwości, zapewnia dobry kontakt elektryczny z elektrodami, co pozwala na stosowanie mniejszych napięć elektrycznych. Powyżej tej granicznej grubości powstają dyslokacje i warstwa ulega częściowej relaksacji plastycznej. Z drugiej strony, pełne naprężenie warstwy może spowodować, w szczególności w przypadku ferroelastyków, stłumienie własności ferroicznych lub poważne zwiększenie pola koercji. Ten problem jednak też może zostać przezwyciężony dzięki sprężystej relaksacji warstwy, jeśli jej wymiary w płaszczyźnie są odpowiednio małe [50].

Kwestia czasu przełączania komórki pamięci MERAM nie została dotychczas wyczerpująco zbadana [42, 51–54]. Teoretyczne przewidywania opisują wzrost czasu przełączania ze zmniejszaniem się wymiaru kryształu ferroelektrycznego [55], jednak niekoniecznie musi to dotyczyć warstwy w skali nanometrowej.

Dodatkowym problemem dla inżyniera, choć może nie tak istotnym z punktu widzenia fizyki, jest kompatybilność takiej komórki pamięci z istniejącą technologią krzemową. W tej pracy zbadany został kryształ ferroelektryczny, który potencjalnie mógłby być naniesiony w postaci cienkiej warstwy na kryształ krzemu.

1.7 Sprzężenie magnetoelektryczne w multiferroikach heterostrukturalnych

Sprzężenie magnetoelektryczne pomiędzy fazą ferromagnetyczną i ferroelektryczną może mieć dwie przyczyny: elektryczną (ang. *charge-mediated magnetoelectric coupling*) lub deformacyjną (ang. *strain-driven magnetoelectric coupling*). Opis tych dwóch rodzajów sprzężeń jest podany poniżej.

Szczególnym przypadkiem sprzężenia magnetoelektrycznego, będącym poza tą klasyfikacją, jest warstwa magnetyczna na krysztale $BiFeO_3$ [56]. Jak zostało opisane w rozdz. 1.5, żelazian bizmutu jest multiferroikiem jednofazowym ze znacznym sprzężeniem pomiędzy stanem ferroelektrycznym i antyferromagnetycznym. Dzięki oddziaływaniu wymiany pomiędzy spinami $BiFeO_3$ i spinami warstwy magnetycznej, możliwe jest kontrolowanie namagnesowania tej warstwy, zmianą stanu ferroelektrycznego polem magnetycznym pośrednio poprzez stan antyferromagnetyczny.

W Ref. [57] zaproponowano inną możliwość otrzymania sprzężenia magnetoelektrycz-

nego poprzez zmianę w długości wiązań, a przez to struktury elektronowej na granicy międzyfazowej. Efekt ten nie został jednak dotychczas zaprezentowany eksperymentalnie.

1.7.1 Sprzężenie magnetoelektryczne poprzez ładunki

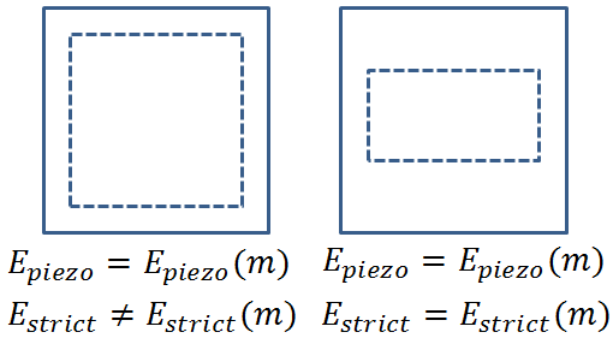
Jak stwierdzono w poprzednim podrozdziale, na powierzchni elektrod zwierających powierzchnie ferroelektryka, ładunki związane indukują tzw. ładunki ekranujące, dzięki czemu pole depolaryzacji znika. W przypadku ferromagnetycznej elektrody, na skutek oddziaływania wymiany, gęstość indukowanych ładunków o spinach mniejszościowych i większościowych jest różna [58]. Prowadzi to do zmian w namagnesowaniu i zmian anizotropii magnetokrystalicznej [59–63].

Zmiany te zachodzą w elektrodzie w pobliżu granicy z ferroelektrykiem. Jeśli elektroda jest gruba, te lokalne zmiany nie mają znaczącego wpływu na namagnesowanie całości elektrody, a w szczególności, nie mogą doprowadzić do jej przemagnesowania. Dlatego efekt sprzężenia magnetoelektrycznego przez ładunki jest obserwowany w przypadku ultra-cienkich warstw, o grubości do kilku nanometrów.

1.7.2 Sprzężenie magnetoelektryczne poprzez deformację

Ferroelektryki, oprócz indukowania ładunków ekranujących w warstwie magnetycznej na skutek posiadania polaryzacji spontanicznej, mogą deformować warstwę magnetyczną ze względu na swoje właściwości piezoelektryczne. W przypadku ferroelastyków, deformacje te mogą być trwałe. Deformacja warstwy ferromagnetycznej prowadzi do zmiany jej właściwości magnetycznych np. poprzez zjawisko piezomagnetyzmu, którego energia dana jest wzorem:

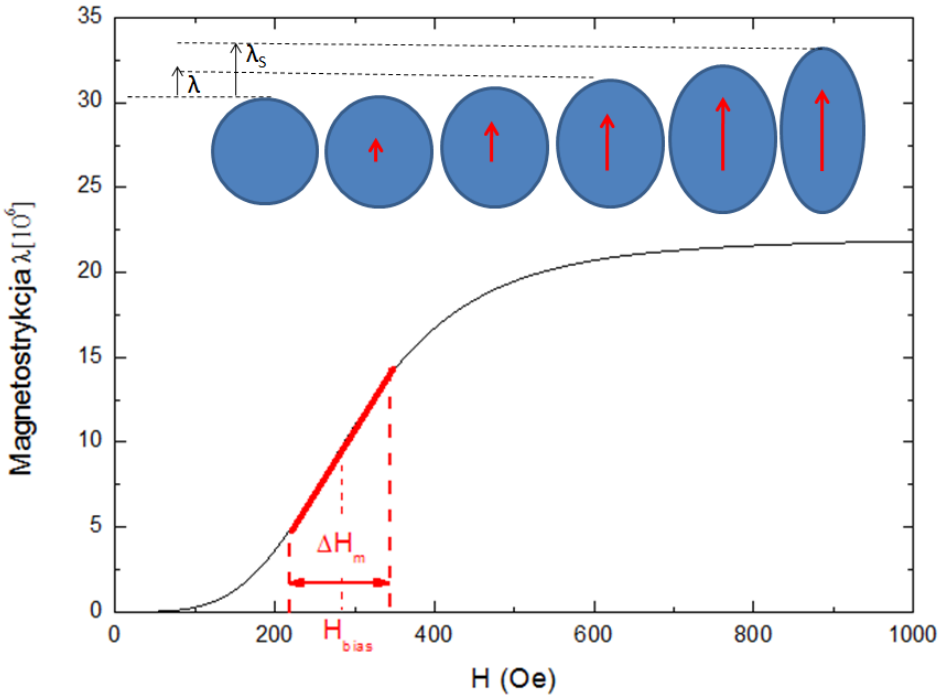
$$E_{piezo} = d_{ijk} u_{ij} M_k \tag{1.7.1}$$



Rys. 1.12: (lewa strona) Przy izotropowym naprężeniu, energia magnetostrykcji jest niezależna od kierunku namagnesowania m, w przeciwieństwie do energii piezomagnetycznej; (prawa strona) anizotropowe naprężenie powoduje, że energia magnetostrykcji jest zależna od kierunku namagnesowania m.

Piezomagnetyzm obserwowany jest jednak w niewielkiej grupie antyferromagnetyków. Każdy ferromagnetyk wykazuje tymczasem efekt magnetostrykcji, opisywany energią:

$$E_{strict} = \Lambda_{ijkl} u_{ij} M_k M_l \tag{1.7.2}$$



Rys. 1.13: Zależność współczynnika magnetostrykcji od pola magnetycznego dla NiFeO (na podstawie Ref. [64])

W obecności pola magnetycznego ferromagnetyk ulega deformacji, jednak, w odróżnieniu od piezomagnetyków, izotropowe naprężenie (np. ciśnienie hydrostatyczne) nie wywołuje w ferromagnetyku zmiany namagnesowania (Rys. 1.12). Magnetostrykcja jest więc magnetycznym odpowiednikiem elektrostrykcji.

Magnetostrykcja jest efektem nieliniowym związanym ze zmianą anizotropii magnetokrystalicznej na skutek pola magnetycznego. Wielodomenowa próbka ferromagnetyczna pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego ulega deformacji w sposób nieliniowy, jak na (Rys. 1.13). Powyżej pewnego pola magnetycznego (tutaj ok. 1000 Oe) krzywa deformacji ulega nasyceniu, co odpowiada otrzymaniu próbki jednodomenowej. W niewielkim zakresie wartości pola zmiany te można jednak uważać za liniowe (czerwona prosta na Rys. 1.13). Ten liniowy zakres zmian deformacji na skutek pola magnetycznego nazywany jest efektem pseudo-piezomagnetycznym. Rozważmy warstwę ferromagnetyczną osadzoną na warstwie piezoelektrycznej. Przykładając stałe, znane pole magnetyczne H_{bias} (bias field) o wartości ok. 300 Oe, przesuwamy próbkę w zakres liniowej odpowiedzi na zewnętrzne pole magnetyczne. Próbka będzie teraz liniowo odkształcać się na skutek oddziaływania z drugim, niewielkim polem H_m, o ile pole to będzie zawierać się w przedziale $\pm 60 Oe$. Deformacje te mogą być następnie odczytane elektrycznie poprzez warstwę piezoelektryczną. Otrzymujemy w ten sposób proste sprzężenie magnetoelektryczne przez deformację. Sprzężenie to zostało już wielokrotnie pokazane [64–66] i zoptymalizowane w

kierunku potencjalnych zastosowań w detektorach niskich pól magnetycznych [67, 68].

Zmiany namagnesowania w ferromagnetyku można uzyskać naprężeniami anizotropowymi. Zjawisko to nosi nazwę odwrotnej magnetostrykcji. Gęstość energii magnetostrykcji w przypadku ciała polikrystalicznego (izotropowa magnetostrykcja [9]) wynosi:

$$e = 3/2\lambda_S \sigma sin^2\theta \tag{1.7.3}$$

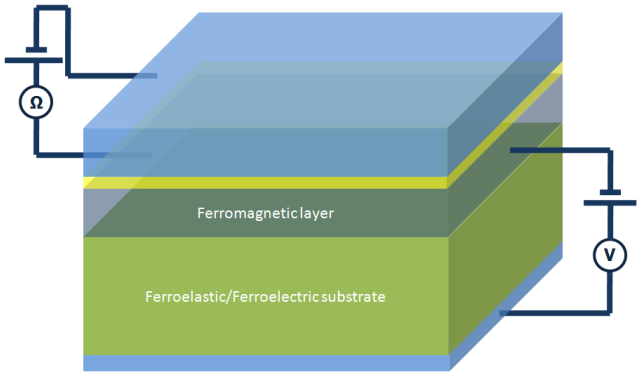
gdzie λ_S to wartość deformacji w nasyceniu, a θ to kąt pomiędzy kierunkiem naprężenia σ a kierunkiem efektywnego pola H (czyli namagnesowania M_s). Momenty magnetyczne ferromagnetyka ustawiają się zgodnie z efektywnym polem magnetycznym, wywołując deformację:

$$u = \frac{3}{2}\lambda_s sin^2\theta \tag{1.7.4}$$

Z drugiej strony, jednoosiowe naprężenie σ działające na ferromagnetyk również zwiększa wartość energii magnetostrykcji. Aby osiągnąć stan równowagi (minimum energii), momenty magnetyczne zmieniają kierunek. W przypadku ujemnych wartości λ_s, energia magnetostrykcji osiąga minimum, gdy namagnesowanie jest prostopadłe do kierunku naprężenia ($\theta = \pi/2$). W przypadku dodatnich wartości λ_s, minimum energii odpowiada $\theta = 0$.

W wielowarstwie ferromagnetyk-piezoelektryk dzięki odwrotnemu zjawisku piezoelektrycznemu oraz odwrotnej magnetostrykcji otrzymujemy odwrotny efekt magnetoelektryczny przez deformację [69–83]. Pole elektryczne powoduje deformację piezoelektryka, a ta wymusza równoczesną deformację warstwy ferromagnetycznej. Deformacja warstwy ferromagnetycznej powoduje zmianę namagnesowania. Zjawisko odwrotnej magnetostrykcji jest często nazywane bardziej ogólnie jako efekt magnetosprężysty.

Sprzężenie magnetoelektryczne przez deformację jest zasadniczo obserwowalne dla cienkich warstw (10 - 100nm, tj. grubszych niż sprzężenie przez ładunki), choć silnie zależy także od ich jakości i geometrii. Deformacja cienkiej warstwy ferromagnetycznej jest w idealnym przypadku równa co do wartości deformacji piezoelektrycznego podłoża i jednorodna na całej grubości, o ile jej wymiary w płaszczyźnie są dużo większe od grubości. Jeśli jednak wymiary w płaszczyźnie są porównywalne (wyspy), naprężenia znacząco zmniejszają



Rys. 1.14: Komórka pamięci MERAM oparta na sprzężeniu magnetoelektrycznym przez deformację pomiędzy warstwą ferroelektryczno-ferroelastyczną a warstwą ferromagnetyczną.

się wraz z odległością od granicy z piezoelektrykiem. Ponadto, jeśli deformacja przekroczy krytyczną wartość [49], naprężenia w warstwie zostaną zmniejszone przez utworzenie dyslokacji i efekt magnetoelektryczny będzie osłabiony. Z drugiej strony, należy także wspomnieć, że w praktycznych realizacjach, wielowarstwa musi być naniesiona na lite podłoże, np. krzem. Lite podłoże ma, z punktu widzenia cienkiej warstwy, nieskończoną sztywność i cienka warstwa jest całkowicie przez nie zaciśnięta.

Najczęściej przywoływanym zastosowaniem multiferroików heterostrukturalnych są magnetoelektryczne pamięci RAM. Przykładowa komórka pamięci oparta na sprzężeniu magnetoelektrycznym jest pokazana na Rys. 1.14. Dolna część to kondensator wypełniony piezoelektrykiem z ferromagnetyczną górną elektrodą, w której następuje zapis informacji. Napięcie elektryczne powoduje deformację piezoelektryka oraz ferromagnetycznej elektrody. Anizotropia magnetyczna elektrody, a tym samym kierunek namagnesowania ulega zmianie na skutek efektu magnetosprężystego (tj. odwrotnej magnetostrykcji). Dotychczas zaproponowano i zaprezentowano już zarówno dwustanowe [77] jak i wielostanowe [78] komórki pamięci MERAM. Odczyt informacji realizowany jest poprzez górny obwód elektryczny przy wykorzystaniu zjawiska gigantycznego [84], tunelowego [85], lub anizotropowego [77, 86] magnetooporu.

Przy wykorzystaniu zjawiska piezoelektrycznego [69, 71, 73, 75, 83] zapis informacji jest zwykle ulotny, czyli po wyłączeniu napięcia elektrycznego w dolnym obwodzie, kierunek namagnesowania powraca do tego samego stanu. Możliwe jest także uzyskanie zapisu nieulotnego, jeśli deformacja piezoelektryka spowoduje zmianę kierunku namagnesowania na tyle dużą, że momenty magnetyczne przeorientują się do innego stanu z minimum energii [69–75]. Jednak również w tym przypadku, anizotropia magnetyczna warstwy przed i po zapisie informacji pozostaje niezmieniona. Powoduje to, że pamięć taka nie jest odporna na zewnętrzne pola magnetyczne. Aby zapewnić taką odporność, wykorzystać można zamiast ulotnej deformacji piezoelektryka, spontaniczną deformację ferroelastyka, który wykazuje równocześnie właściwości ferroelektryczne [76–83, 87, 88]. Przy założeniu, że materiał ten będzie pełnym ferroelastykiem, można trwale i odwracalnie deformować warstwę ferromagnetyczną, a tym samym trwale i odwracalnie zmieniać jej anizotropię magnetyczną [89–91].

Rozdział 2

Materiały

W tym rozdziale zestawione zostały najważniejsze właściwości materiałów wykorzystanych w niniejszej pracy. Fazą magnetyczną w zbadanych multiferroikach heterostrukturalnych jest permaloj, natomiast fazą ferroelastyczną siarczan litowo-cezowy, fosforan dihydropotasowy oraz molibdenian gadolinu. Jako podłoży dla cienkich warstw molibdenianu gadolinu wykorzystano krzem, tytanian strontu oraz tlenek cyrkonu.

2.1 Faza ferromagnetyczna

Permaloj, stop niklu i żelaza, jest miękkim ferromagnetykiem o polu koercji rzędu od kilku do kilkunastu oerstedów [92]. Ściśle rzecz biorąc, permalojem nazywany jest stop o zawartości ok. 80% niklu, jednak również inne stopy o zbliżonym składzie nazywane są permalojem. Stop o tej stechiometrii ma bardzo małą wartość magnetostrykcji [93]. To oraz małe pole koercji powoduje, że permaloj jest dobrym materiałem w rdzeniach transformatora, zapewniając dużą podatność magnetyczną i niewielkie straty energii elektrycznej na cieplną. Tabela 1 zawiera najważniejsze informacje dotyczące cienkiej warstwy stopu $Ni_{85}Fe_{15}$ badanego w tej pracy.

Ujemna wartość magnetostrykcji oznacza, że energia magnetostrykcji osiąga minimum, gdy momenty magnetyczne ustawione są w kierunku, w którym naprężenie ściskające jest największe (lub w kierunku, w którym naprężenie rozciągające jest najmniejsze.

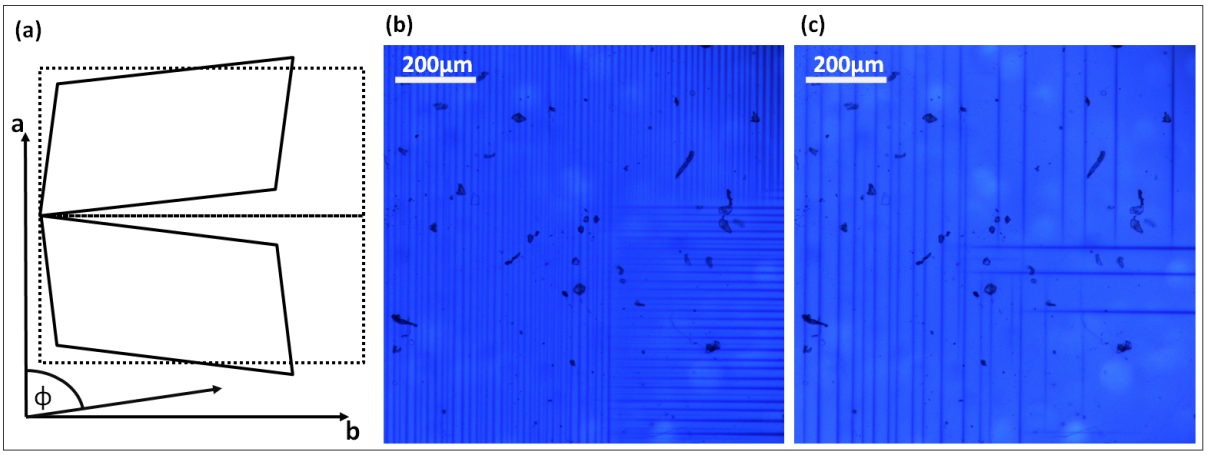
Tabela 1: Właściwości warstwy $NiFe$ (permaloj) [94–96].

Skład	85% Ni, 15% Fe
Namagnesowanie M_s $[kA/m]$	760
Magnetostrykcja λ_s	$-6 \cdot 10^{-6}$
Współczynnik gyromagnetyczny γ [GHz/T]	176
Stała wymiany A [pJ/m]	13
Stała sprężysta c_{11} [GPa]	240
Stała sprężysta c_{12} [GPa]	140

2.2 Faza ferroelastyczna

Siarczan litowo-cezowy, $LiCsSO_4$ (LCS) [97], jest kryształem ferroelastycznym, który ulega przejściu fazowemu $mmmF2/m$ w temperaturze 203K. W fazie nieferroicznej, w temperaturze pokojowej, parametry rombowej komórki elementarnej LCS wynoszą a=5.44Å, b=9.45Å, c=8.78Å. Faza ferroelastyczna LCS ma dwa stany orientacyjne (rozważając odpowiednie stany suborientacyjne jako identyczne, patrz rozdz. 1.1), różniące się znakiem deformacji ścinającej u_{12}, która jest deformacją spontaniczną i parametrem porządku. Te dwa stany orientacyjne przedstawione są na Rys. 2.1a.

Rys. 2.1b przedstawia domeny ferroelastyczne siarczanu litowo-cezowego w temperaturze bliskiej przejścia fazowego a Rys. 2.1c w temperaturze dużo niższej od temperatury przejścia fazowego. Obrazy otrzymane zostały przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego. LCS w pobliżu przejścia fazowego tworzy gęstą strukturę domenową, co pozwala na minimalizację naprężeń na granicy międzyfazowej (patrz rozdz. 1.2). W niższych temperaturach domeny te łączą się tworząc dużo większe domeny o wielkości od kilkunastu do



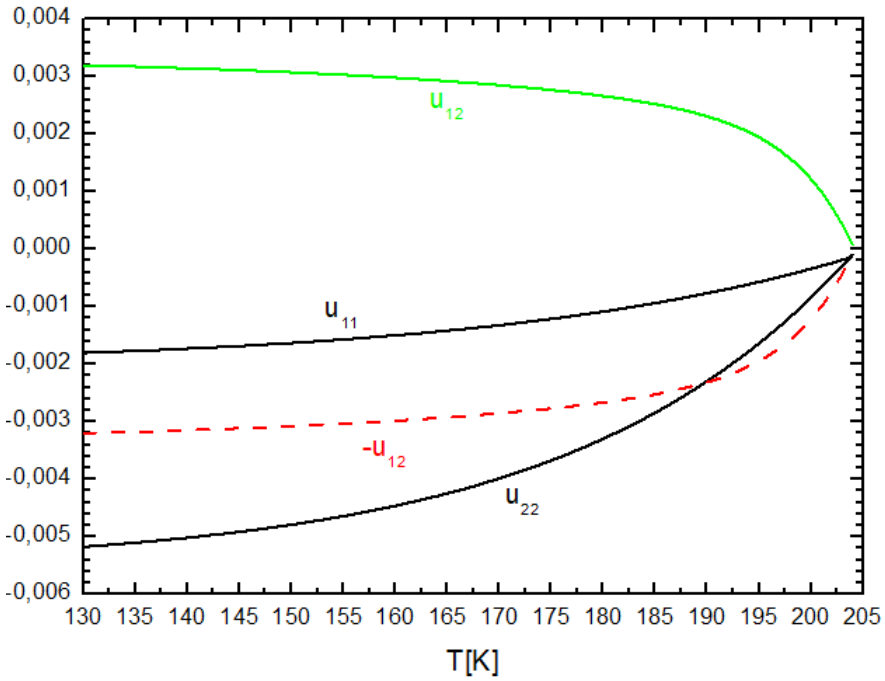
Rys. 2.1: (a) kształt komórki elementarnej LCS widzianej wzdłuż kierunku c w fazie wysokotemperaturowej (linie kreskowane) oraz jej deformacja na dwa stany deformacyjne w fazie ferroicznej (linie ciągłe); struktura domenowa LCS widziana wzdłuż kierunku c pod mikroskopem polaryzacyjnym: (b) w temperaturze bliskiej przejścia fazowego, (c) w temperaturze dalekiej od przejścia fazowego.

kilkuset mikrometrów, co pozwala zmniejszyć energię związaną z naprężeniami w ścianach domenowych, przy czym jeden stan orientacyjny w próbce wyraźnie dominuje.

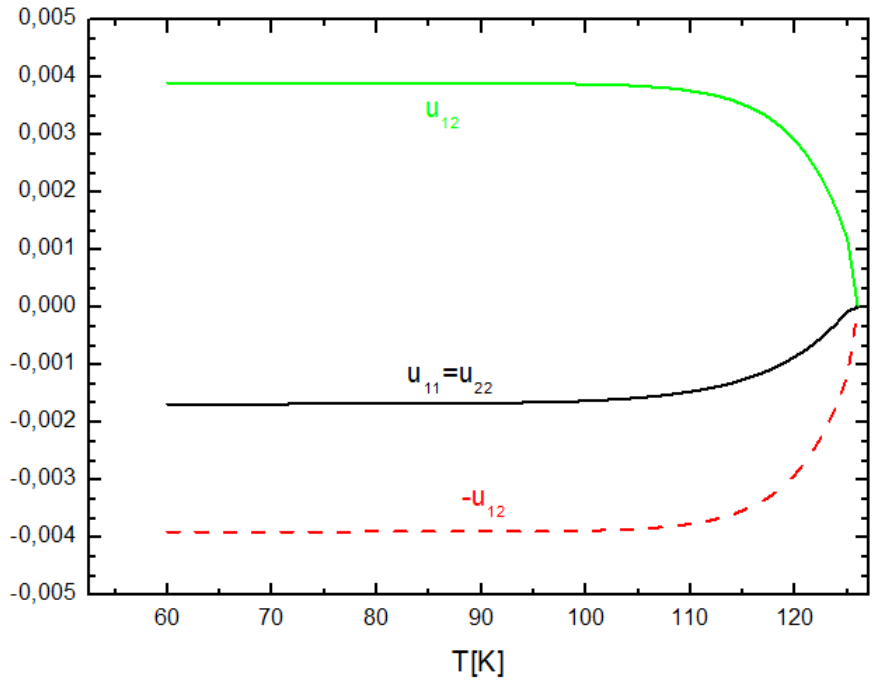
Choć dwa stany orientacyjne LCS różnią się jedynie znakiem deformacji spontanicznej u_{12}, kryształ ulega także nieprzełączalnym deformacjom wzdłuż osi a oraz osi b, przy czym deformacja u_{22} jest większa od deformacji u_{11}. Dokładne zależności deformacji kryształu od temperatury w poszczególnych stanach orientacyjnych są przedstawione na Rys. 2.2 na podstawie danych z Ref. [98].

Fosforan dihydropotasowy, KH_2PO_4 (KDP) [99], jest pełnym ferroelastykiem i pełnym ferroelektrykiem, z przejściem ferroicznym pierwszego rodzaju z tetragonalnej fazy $42m$ do rombowej fazy $mm2$ w temperaturze $T_c = 123K$. Komórka elementarna w temperaturze pokojowej ma wymiary a=b=7.45Å, c=6.97Å. Faza ferroiczna KDP ma dwa stany orientacyjne, różniące się znakiem deformacji spontanicznej u_{12} oraz zwrotem polaryzacji spontanicznej wzdłuż osi polarnej c. Zarówno deformacja spontaniczna, jak i polaryzacja spontaniczna mogą być rozpatrywane tutaj jako parametry porządku. Te dwa stany orientacyjne przedstawione są na Rys. 2.4a. Dokładne zależności deformacji kryształu KDP od temperatury w poszczególnych stanach orientacyjnych są przedstawione na Rys. 2.3 na podstawie danych z Ref. [100].

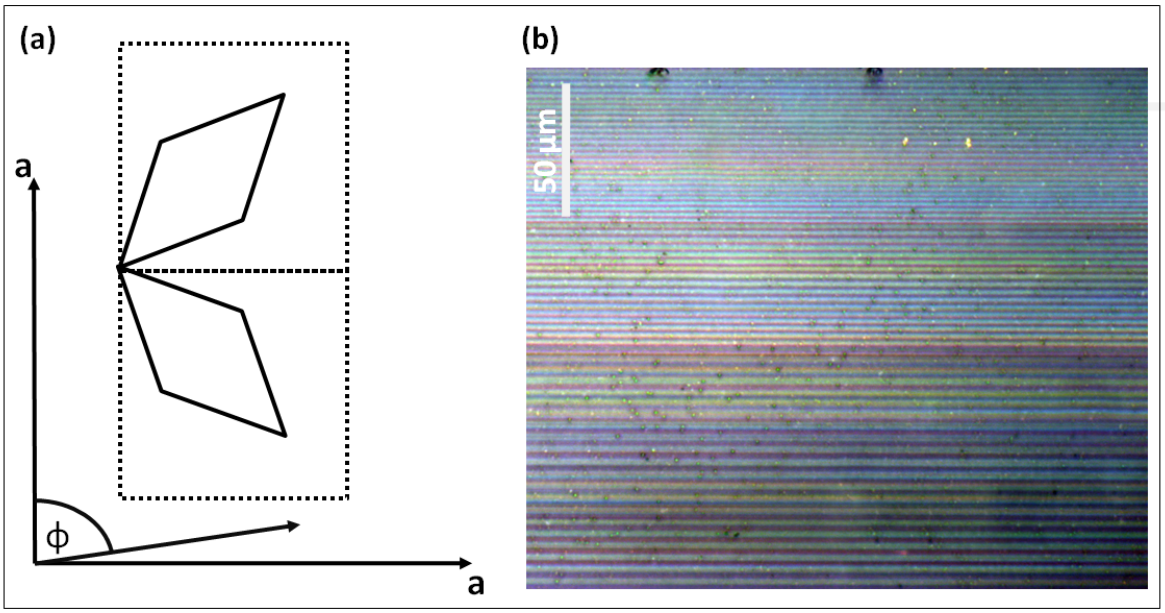
Rys. 2.4b przedstawia domeny ferroelastyczne KH_2PO_4 w temperaturze poniżej temperatury przejścia fazowego. KDP tworzy gęstą strukturę domenową (domeny o szerokości ok. $1\mu m$), co pozwala na minimalizację pola depolaryzacji oraz naprężeń na granicy międzyfazowej (patrz rozdz. 1.2). W przeciwieństwie do LCS, KDP zachowuje tę gęstą strukturę również w temperaturach dużo niższych od T_c.



Rys. 2.2: Deformacje kryształu LCS poniżej ferroicznego przejścia fazowego w $T_c = 203K$. Dwa stany orientacyjne LCS mają przeciwne wartości deformacji spontanicznej u_{12}. Na podstawie [98].

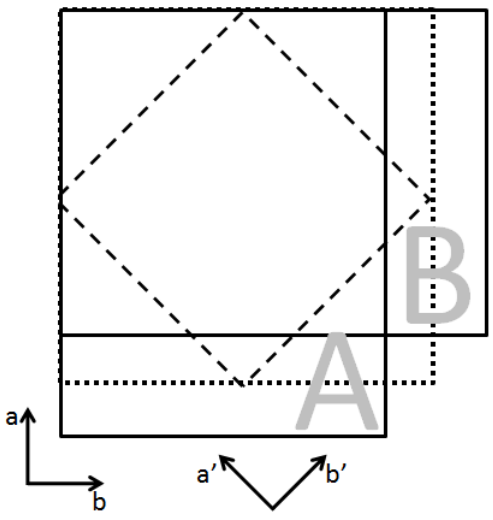


Rys. 2.3: Deformacje kryształu KDP poniżej ferroicznego przejścia fazowego w $T_c = 123K$. Dwa stany orientacyjne KDP mają przeciwne wartości deformacji spontanicznej u_{12}. Na podstawie [100].

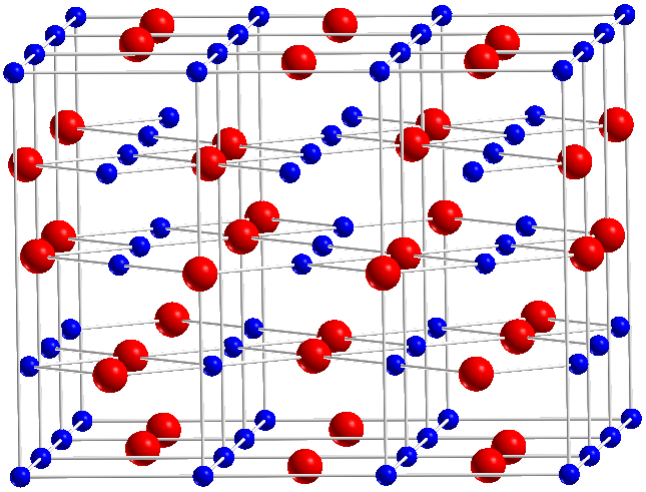


Rys. 2.4: (a) kształt komórki elementarnej KDP widzianej wzdłuż kierunku c w fazie wysokotemperaturowej (linie kreskowane) oraz jej deformacja na dwa stany deformacyjne w fazie ferroicznej (linie ciągłe); (b) struktura domenowa KDP widziana wzdłuż kierunku c pod mikroskopem polaryzacyjnym.

Trzecim wykorzystanym w tej pracy materiałem, najciekawszym pod względem fizycznym i aplikacyjnym jest molibdenian gadolinu o formule $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) [101–104]. Molibdenian gadolinu jest pełnym ferroelastykiem i pełnym ferroelektrykiem w temperaturze pokojowej. Komórka elementarna w temperaturze pokojowej ma wymiary a=10.39Å, b=10.42Å, c=10.70Å. W przeciwieństwie do LCS i KDP, które wytwarzane są z roztworu wodnego i tym samym rozpuszczają się w wodzie, kryształy GMO wytwarzane są metodą Czochralskiego i wykazują dużą odporność na czynniki zewnętrzne. $Gd_2(MoO_4)_3$ ulega przejściu fazowemu $\bar{4}2mFmm2$ w $T_c = 432K$. W przeciwieństwie do KDP, przejście fazowe GMO jest antyferrodystorsyjne – komórka elementarna podwaja objętość w fazie rombowej. Co więcej, GMO jest ferroikiem niewłaściwym - ani deformacja, ani polaryzacja spontaniczna nie są tutaj parametrem porządku, gdyż nie opisują one w pełni mikroskopowych własności fazy ferroicznej.

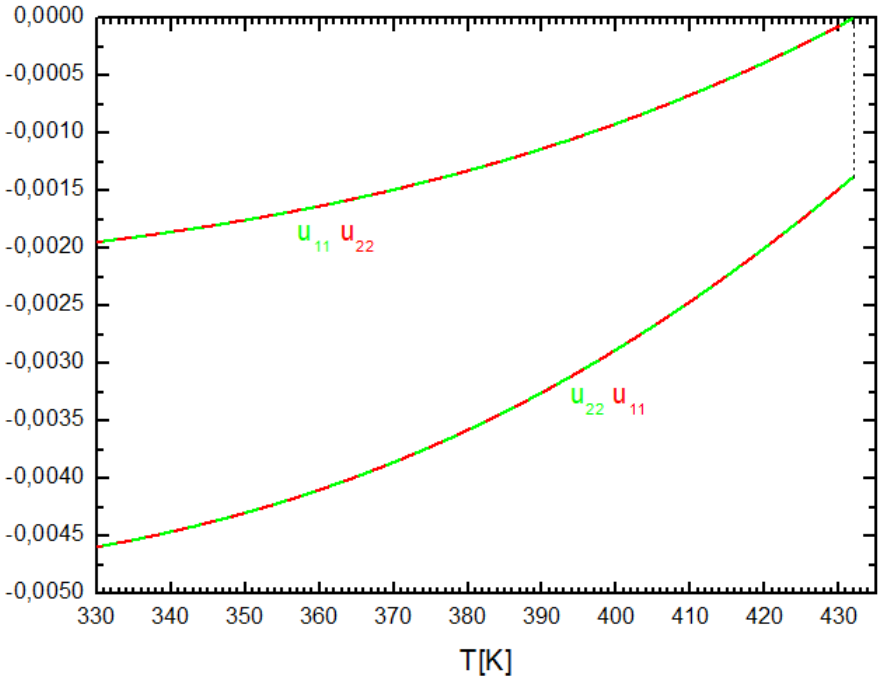


Rys. 2.5: Kształt komórki elementarnej GMO widzianej wzdłuż kierunku c w fazie wysokotemperaturowej (linie kropkowane), kształt komórki prototypowej GMO (linie kreskowane) oraz jej deformacja do dwóch stanów orientacyjnych A i B w fazie ferroicznej (linie ciągłe).



Rys. 2.6: Faza α'-GMO o strukturze zdefektowanego szelitu. Czerwone - gadolin, niebieskie - molibden. Atomy tlenu zostały pominięte.

Oprócz stanów orientacyjnych, różniących się znakiem polaryzacji i deformacji, GMO posiada również stany translacyjne, nie rozróżnialne makroskopowo [105]. Stany orientacyjne GMO przedstawione są na rys. 2.5. Rysunek ten przedstawia również dwa układy odniesienia: jeden związany z osiami krystalograficznymi GMO w fazie wysokotemperaturowej oraz drugi, związany z osiami krystalograficznymi GMO w fazie niskotemperaturowej. Zależności deformacji kryształu GMO od temperatury w pobliżu przejścia fazowego są przedstawione na Rys. 2.7 na podstawie danych z Ref. [106].



Rys. 2.7: Deformacje kryształu GMO poniżej ferroicznego przejścia fazowego w $T_c = 432K$. Różnica pomiędzy dwoma stanami orientacyjnymi GMO polega na zamianie osi a i b a tym samym deformacji u_{11} oraz u_{22} w odniesieniu do kierunków krystalograficznych fazy ferroicznej (por. rys. 2.5). Na podstawie [106].

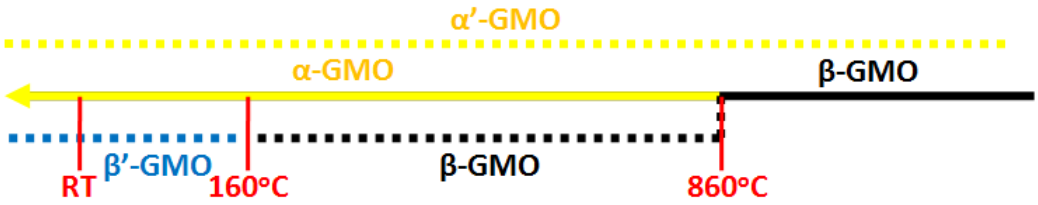
Ściśle rzecz biorąc, ferroiczna faza GMO, oznaczana skrótem β'-GMO, jest w stanie metastabilnym w temperaturze pokojowej. Wyjściowa faza to tetragonalne β-GMO, które

Tabela 2: Właściwości β'-GMO [103, 104]

.

Temperatura Curie [K]	432
Gęstość $[kg/m^3]$	4600
Polaryzacja spontaniczna P_s $[nC/cm^2]$	185
Deformacja spontaniczna†	± 0.0015
Pole koercji E_c [kV/cm]	2.5
Naprężenie koercji σ_c $[kPa]$	150
Przenikalność elektryczna ϵ	10

†Jest to deformacja względem niezdeformowanej komórki prototypowej (por. rys. 2.5)



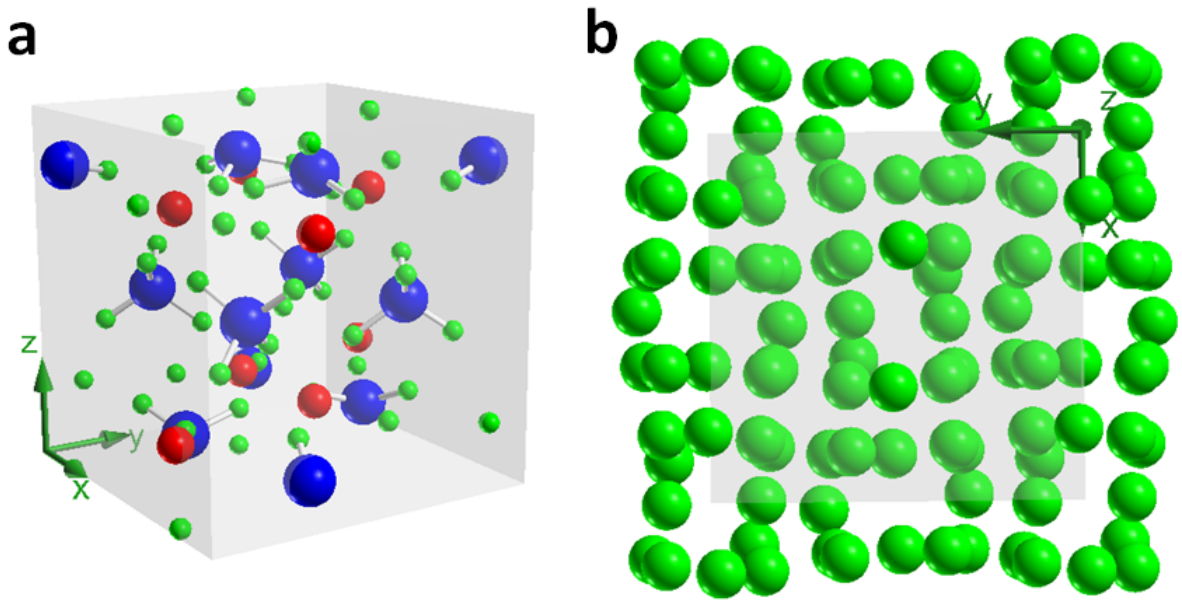
Rys. 2.8: Fazy molibdenianu gadolinu.

w temperaturze ok. 1130K ulega rekonstrukcyjnemu przejściu fazowemu do jednoskośnej fazy α-GMO, stabilnej w temperaturze pokojowej. Faza tetragonalna β-GMO może jednak także zostać przechłodzona do temperatury pokojowej, ulegając po drodze ferroicznemu przejściu fazowemu do fazy rombowej β'-GMO (Rys. 2.8) [107].

Faza jednoskośna α-GMO jest związana z tetragonalną fazą α'-GMO, tj. α-GMO jest zdeformowaną strukturą α'-GMO. Tetragonalne α'-GMO [107–109] ma strukturę analogiczną do zdefektowanej struktury szelitu (symetria $I4_1/a$). Fazę tę można otrzymać jedynie chemicznie z fazy alfa poprzez reakcję strącania. Kompletną strukturę α'-GMO opisuje dziewięć komórek elemenatrnych struktury szelitu z defektami w miejscach gadolinu (Rys. 2.6). Oprócz wyżej wymienionych faz, istnieje również amorficzna faza γ-GMO [110] otrzymywana przy wysokim ciśnieniu. Rysunek 2.9 przedstawia komórkę elementarną fazy ferroelektrycznej β'-GMO.

2.3 Podłoża dla cienkich warstw GMO

Jednym z celów tej pracy jest próba wytworzenia cienkich warstw $\beta' - GMO$. W tym celu, należało wybrać spośród dostępnych podłoży te, które potencjalnie umożliwią epitaksjalny wzrost cienkich warstw tego materiału, czyli te, które posiadają podobną stałą sieci krystalicznej ($\approx$ 10.4Å). Niestety, duża stała sieciowa molibdenianu gadolinu nie pasuje bezpośrednio do żadnego z komercyjnie stosowanych podłoży. Dopasowanie

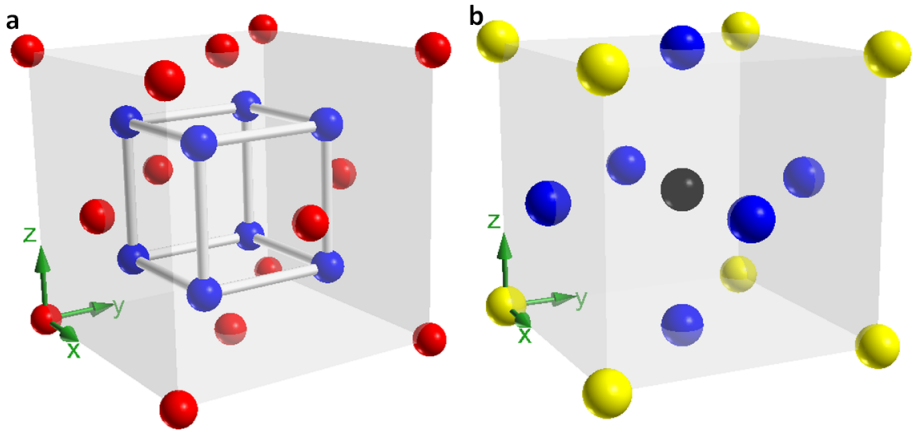


Rys. 2.9: (a) Komórka elementarna β'-GMO. Czerwone - gadolin, niebieskie - molibden, zielone - tlen; (b) widok na sieć tlenów w β'-GMO widzianą wzdłuż kierunku c. Obrazek dobrze oddaje charakter deformacji kryształu GMO w fazie ferroicznej.

podłoża jest jednak możliwe, przyjmując domenowy wzrost epitaksjalny [111], w którym w jednej komórce elementarnej GMO mieści się wiele komórek elementarnych podłoża. W ten sposób, dobrymi kandydatami są: $Si(001)$ (a=5.41Å), $Y : ZrO2(001)$ (a=5.14Å) oraz $SrTiO_3(001)$ ($\sqrt{2}a$=5.5A). Rys. 2.10 przedstawia komórki elementarne tlenku cyrkonu oraz tytanianu strontu.

Próba wytworzenia cienkich warstw GMO została podjęta dotychczas tylko raz, metodą nanoszenia chemicznego z roztworu [112]. Otrzymano w ten sposób polikrystaliczne warstwy GMO w fazie ferroelektrycznej z domieszkami innych faz. Jako podłoża użyto jednak platynowej elektrody, której stała sieciowa nie pasuje do GMO. Oprócz tego, tylko dwukrotnie wytwarzano cienkie warstwy innych molibdenianów [113, 114].

Zasadniczo, dobrym podłożem byłyby inne molibdeniany z tej grupy, natomiast taki wzrost nie miałby praktycznego zastosowania. Oprócz względnej kompatybilności ze współczesną technologią krzemową, konieczne jest doprowadzenie do cienkiej warstwy elektrod. Podłoża powinny być zatem przewodzące lub umożliwić kontakt z przewodzącą elektrodą. Krzem, podobnie jak tytanian strontu, może być domieszkowany w celu osiągnięcia przewodnictwa. Z drugiej strony, naturalnie obecna warstwa tlenku krzemu na powierzchni krzemu może uniemożliwić oczekiwany wzrost. Ten problem może być jednak rozwiązany, stosując tlenek cyrkonu, który dobrze wzrasta na krzemie z warstwą tlenku krzemu [115], jako warstwę buforową.



Rys. 2.10: Komórka elementarna (a) tlenku cyrkonu, (b) tytanianu strontu. Czerwone - cyrkon, niebieskie - tlen, zółte - stront, czarne - tytan.

Rozdział 3

Symulacje mikromagnetyczne

Model Stonera-Wohlfartha (rozdz. 1.3) pozwala wyznaczyć kierunek namagnesowania jednodomenowej cząsteczki magnetycznej z uwzględnieniem jednoosiowej anizotropii oraz zewnętrznego pola magnetycznego. W przypadku wielodomenowego kryształu ferromagnetycznego o określonym kształcie, wyznaczenie równowagowej konfiguracji momentów magnetycznych jest znacznie trudniejsze i wymaga obliczeń numerycznych [116, 117] na podstawie teorii domen magnetycznych [10].

W dalszej części będziemy się posługiwać zredukowanym namagnesowaniem: $\vec{m} = \vec{M}/M_s$ oraz zredukowanym polem magnetycznym $\vec{h} = \vec{H}/M_s$.

Najbardziej złożonym zagadnieniem jest określenie energii magnetostatycznej związanej z polem demagnetyzacji i będącej źródłem anizotropii kształtu. Istnieje kilka metod wyznaczenia tej energii. Jedną z nich jest podejście analogiczne do zagadnienia z elektrostatyki. Należy określić fikcyjne ładunki magnetyczne, będące źródłem pola demagnetyzacji, dzielone często na ładunki powierzchniowe $\sigma = \vec{m} \cdot \vec{n}$ pojawiające się na powierzchniach zewnętrznych ferromagnetyka oraz ładunki objętościowe [10] $\zeta = -\nabla \cdot \vec{m}$ związane z niejednorodnością namagnesowania wewnątrz ferromagnetyka. Na podstawie rozkładu przestrzennego tych ładunków można obliczyć potencjał magnetyczny w danym punkcie przestrzeni $\vec{r}$:

$$\Phi(\vec{r}) = \int \frac{\zeta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + \int \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dS' \tag{3.0.1}$$

z którego można wyznaczyć pole demagnetyzacji:

$$\vec{H}_D(\vec{r}) = -\nabla\Phi(\vec{r}) \tag{3.0.2}$$

oraz energię magnetostatyczną:

$$e_{MS} = -\frac{1}{2}\mu_0 \vec{H}_D \cdot \vec{M}_s \tag{3.0.3}$$

Kolejnymi częściami energii ferromagnetyka [29, 84] jest anizotropia magnetokrystaliczna, opisana, w przypadku kryształu o symetrii kubicznej, wyrażeniem

$$e_A = K_1(m_1^2 m_2^2 + m_1^2 m_3^2 + m_2^2 m_3^2) + K_2 m_1^2 m_2^2 m_3^2 \tag{3.0.4}$$

energia sprężysta

$$e_E = \frac{1}{2} c_{ijkl} u_{ij} u_{kl} \tag{3.0.5}$$

energia magnetosprężysta (magnetostrykcji)

$$e_{ME} = Bu_{11}\left(m_1^2 - \frac{1}{3}\right) + Bu_{22}\left(m_2^2 - \frac{1}{3}\right) + Bu_{12} m_1 m_2 \tag{3.0.6}$$

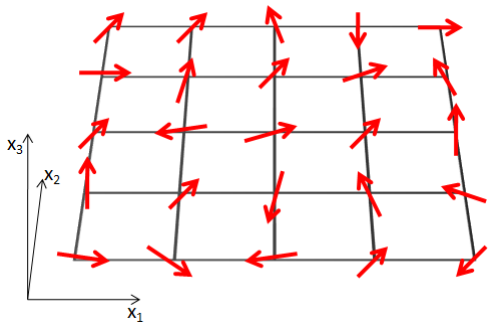
energia wymiany – energia związana z powstawaniem ścian domenowych:

$$e_{ex} = A(\nabla \vec{m})^2 \tag{3.0.7}$$

oraz energia Zeemana, związana z oddziaływaniem momentów magnetycznych z zewnętrznym polem magnetycznym:

$$e_z = -\vec{M}_s \cdot \vec{H}_0 \tag{3.0.8}$$

Rozważamy tutaj cienką warstwę magnetyczną, czyli ośrodek w którym jeden wymiar jest mocno ograniczony w porównaniu do dwóch pozostałych. Aby numerycznie otrzymać konfigurację momentów magnetycznych w cienkiej warstwie, została ona podzielona na elementy (rys. 3.1). W każdym węźle zdefiniowany został moment magnetyczny. Znalezienie równowagowej konfiguracji wszystkich momentów polega na numerycznym, iteracyjnym zminimalizowaniu całkowitej energii ferromagnetyka, która jest sumą wyżej wymienionych. Korzysta się przy tym z efektywnego pola działającego na moment magnetyczny w położeniu $\vec{r}$:



Rys. 3.1: Podział warstwy na elementy (patrz założenie 1 poniżej) i momenty magnetyczne zdefiniowane w węzłach.

$$\vec{h}_{eff} = \frac{\partial(e_A + e_E + e_{ex} + e_{ME})}{\partial \vec{m}} + \vec{h}_0 + \vec{h}_d \tag{3.0.9}$$

Na podstawie tego pola, określa się nową konfigurację momentów magnetycznych według wzoru [116]:

$$\vec{m}_{new}(\vec{r}) = \vec{m}(\vec{r}) - \alpha \vec{m}(\vec{r}) \times (\vec{m}(\vec{r}) \times \vec{h}_{eff}(\vec{r})) \tag{3.0.10}$$

α jest tu zmiennym parametrem, który zmniejsza wartość, jeśli nowa konfiguracja momentów magnetycznych nie spowodowała zmniejszenia energii całkowitej. Jeśli nowa konfiguracja wiąże się ze zmniejszeniem energii, stanowi ona punkt wyjścia do dalszej minimalizacji energii. Obliczenia pola efektywnego, konfiguracji momentów magnetycznych oraz energii trwają, dopóki spełniony jest warunek

$$\chi = |\vec{m}(\vec{r}) \times \vec{h}_{eff}| > 10^{-4} \tag{3.0.11}$$

Przedstawione w tej pracy symulacje oparte są na następujących założeniach:

1. Namagnesowanie jest jednorodne w kierunku prostopadłym do warstwy. W związku z tym, symulowany układ jest dwuwymiarowy i składa się z 100x100 elementów, a rozmiar każdego elementu to $0.1\mu m$.

2. Anizotropia kształtu wzdłuż osi prostopadłej do płaszczyzny warstwy jest opisana równaniem $h_d^z(\vec{r}) = -m_z(\vec{r})$

3. Brzegi próbki w płaszczyźnie zostały zaniedbane, a pod uwagę wzięte zostały tylko magnetyczne ładunki objętościowe (związane z granicami domen magnetycznych)

4. Ponieważ rozważana warstwa magnetyczna permaloju jest amorficzna, energia anizotropii magnetokrystalicznej została pominięta.

5. Kryształ ferroelastyczny został podzielony na domeny w ten sposób, że połowę symulowanego obszaru zajmuje jedna domena, a drugą połowę, druga.

6. Wartości namagnesowania warstwy są przeskalowane tak, aby zgadzały się z otrzymanymi wartościami eksperymentalnymi powyżej przejścia fazowego, lecz względne zmiany namagnesowania zostały zachowane.

7. W przypadku symulacji temperaturowych zmian namagnesowania od temperatury, „zwykłe" zmiany namagnesowania z temperaturą (patrz rozdz. 1.4) zostały uwzględnione i wzięte z pomiarów zależności namagnesowania od temperatury przy wysokim polu magnetycznym (100mT), przy którym efekt sprzężenia magnetosprężystego jest stłumiony.

Oprócz tego, należy zaznaczyć, że dopóki namagnesowanie warstwy pozostaje w płaszczyźnie, energia sprężysta (3.0.5) nie wpływa na całkowitą energię magnetyczną [29]. Poza tym, energia wymiany związana ze ścianami domenowymi jest zaniedbywalna w rozważanej skali.

Deformacje w wyrażeniu (3.0.6) na energię magnetosprężystą są określone w funkcji temperatury na podstawie rys. 2.2, rys. 2.3 i rys. 2.7 dla, odpowiednio, LCS i KDP i GMO.

Program wyznaczający konfigurację momentów magnetycznych został napisany w języku C++ i jest zorientowany obiektowo. Na jego podstawie określono ewolucję namagnesowania warstwy wraz ze zmianą temperatury w okolicach przejść fazowych badanych kryształów ferroelastycznych, odpowiednio do warunków eksperymentu opisanego w następnym rozdziale.

Rozdział 4

Techniki eksperymentalne

Cienkie warstwy permaloju zostały naniesione na wypolerowane powierzchnie kryształów metodą napylania magnetronowego w Zakładzie Cienkich Warstw Instytutu Fizyki Molekularnej PAN.

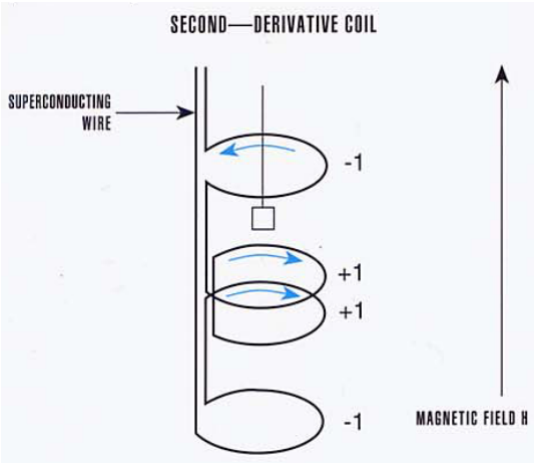
Badania multiferroików heterostrukturalnych w tej pracy skoncentrowane są na trzech celach. Po pierwsze, sprawdzenie i opisanie sprzężenia magnetosprężystego pomiędzy ferroelastykiem a cienką warstwą magnetyczną NiFe. W tym celu wykorzystano magnetometr SQUID (Centrum NanoBioMedyczne Uniwesytetu im. Adama Mickiewicza) oraz mikroskopię Kerra (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden). Po drugie sprawdzenie, jak deformacja spontaniczna ferroelastyka wpływa, poprzez to sprzężenie, na częstotliwość fali spinowej w NiFe. Częstotliwości fal spinowych w tej heterostrukturze badano przy pomocy spektrometru Brillouina w Zakładzie Fizyki Kryształów na Wydziale Fizyki Uniwesytetu im. Adama Mickiewicza. Po trzecie, dokonano próby wytworzenia cienkich warstw $Gd_2(MoO_4)_3$ metodą ablacji laserowej. Pierwsze próby zostały przeprowadzone w Zakładzie Cienkich Warstw Instytutu Fizyki Molekularnej PAN. Właściwe próbki otrzymano i zbadano na Wydziale Fizyki Stosowanej i Optyki Uniwersytetu w Barcelonie. Warstwy te zostały scharakteryzowane takimi metodami, jak dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia skaningowa i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów. Poniżej opisane zostały kluczowe techniki wykorzystane w tej pracy.

4.1 Magnetometria SQUID

Magnetometr SQUID [118, 119] pozwala na pomiar momentu magnetycznego próbki. SQUID należy do grupy magnetometrów wektorowych – mierzona jest składowa momentu magnetycznego równoległa do zewnętrznego pola magnetycznego (*longitudinal magnetic moment*, dalej określany jako wzdłużny moment magnetyczny, wzdłużne namagnesowanie).

Magnetometr składa się z trzech zasadniczych komponentów: nadprzewodzącego ma-

gnesu, wytwarzającego pole magnetyczne, cewki detekcyjnej oraz urządzenia SQUID (ang. *superconducting quantum interference device*) umieszczonego w osłonie izolującej od zewnętrznych pól magnetycznych.



Rys. 4.1: Nadprzewodząca cewka detekcyjna spełnia rolę gradientometru drugiego rzędu [119].

Indukcja magnetyczna próbki, przemieszczającej się wewnątrz nadprzewodzącej cewki detekcyjnej, indukuje w niej prąd zgodnie z prawem Faradaya. Cewka detekcyjna (Rys. 4.1) jest skonstruowana w taki sposób, że magnetometr działa jak gradientometr drugiego rzędu – wypadkowa siła elektromotoryczna cewki $\mathcal{E}$ równa jest zmianom drugiej pochodnej (przestrzennej) strumienia indukcji magnetycznej Φ_B w funkcji czasu:

$$\mathcal{E} = -\frac{d}{dt}\frac{\partial^2 \Phi_B}{\partial x^2} \tag{4.1.1}$$

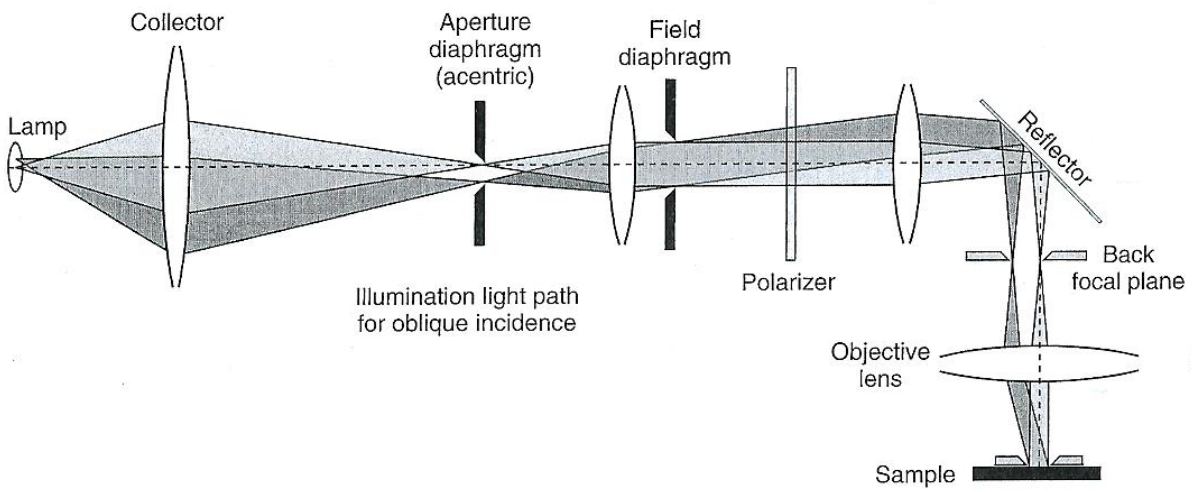
gdzie x to współrzędna wzdłuż osi cewki. Te zmiany strumienia indukcji magnetycznej są przekazywane poprzez nadprzewodzący obwód do urządzenia SQUID.

Magnetometr pozwala na pomiar bardzo małych pól magnetycznych, od 10^{-14} T, dzięki wykorzystaniu efektu Josephsona [120] – tunelowaniu par Coopera pomiędzy dwoma nadprzewodnikami oddzielonymi warstwą nienadprzewodzącą (złącze Josephsona). Urządzenie SQUID to dwa złącza Josephsona w nadprzewodzącej pętli, która znajduje się w strumieniu pola magnetycznego Φ indukowanym przez zmienny prąd z cewki detekcyjnej. Pole to indukuje w nadprzewodzącej pętli prąd elektryczny. Strumień pola magnetycznego obejmowany przez SQUID jest skwantowany – musi być wielokrotnością wartości $\Phi_0 = \hbar/2e$. Stąd, kierunek indukowanego w pętli prądu zależy od wartości strumienia pola magnetycznego w ten sposób, aby całkowity strumień był wielokrotnością Φ_0. Jeśli $\Phi < (n + 1/2)\Phi_0$, indukowany w pętli prąd płynie w takim kierunku, aby przeciwdziałać strumieniowi Φ i doprowadzić do całkowitego strumienia równego $n\Phi_0$. Jednak, jeśli $\Phi > (n + 1/2)\Phi_0$, indukowany prąd płynie w taki sposób, aby wytwarzane przez niego pole wzmocniło strumień magnetyczny do wartości $(n+1)\Phi_0$. Takie działanie pętli SQUID prowadzi do zmian w wartości napięcia pomiędzy wyjściem a wejściem pętli w zależności od kierunku przepływu prądu w pętli, a tym samym, w wartości strumienia magnetycznego. Ostatecznie, wzrastający lub malejący strumień pola magnetycznego prowadzi do periodycznych zmian napięcia. Ilość tych periodycznych zmian jest proporcjonalna do bezwzględnej wartości momentu magnetycznego badanej próbki.

4.2 Mikroskopia Kerr'a

Mikroskopia Kerr'a [121] pozwala na obrazowanie domen magnetycznych w zewnętrznym polu magnetycznym przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego. Technika ta bazuje na magnetooptycznym efekcie Kerr'a, polegającym na zmianie polaryzacji światła odbitego od magnetycznej powierzchni na skutek oddziaływania wektora elektrycznego z elektronami. Jest to zjawisko powierzchniowe, pozwalające na obrazowanie domen magnetycznych do głębokości ok. 10nm.

Efekt Kerr'a można wyjaśnić jakościowo rozpatrując liniowo spolaryzowane światło jako superpozycję dwóch kołowo spolaryzowanych wiązek o przeciwnych kierunkach obrotu wektora elektrycznego. Siła elektryczna działająca na elektrony w ferromagnetyku powoduje ich kołowy ruch. Kołowe ruchy elektronów wywołane przez jedną wiązkę mają przeciwny kierunek do kierunku ruchu elektronów wywołanego przez drugą wiązkę, indukując pola magnetyczne o przeciwnych zwrotach (prawo Ampere'a). Pola te oddziałują z momentem magnetycznym ferromagnetyka. Ponieważ (przy odpowiedniej geometrii) dla każdej wiązki to oddziaływanie jest różne, jedna z nich jest spowalniana bardziej od drugiej, powodując przesunięcie fazowe pomiędzy nimi. Powtórne nałożenie na siebie tych wiązek doprowadza do powstania liniowo spolaryzowanego światła o zmienionym kierunku polaryzacji.



Rys. 4.2: Najważniejsze elementy mikroskopu Kerr'a oraz geometria wiązki padającej używanej w eksperymencie. Acentryczne ustawienie przesłony (*aperture diaphragm*) powoduje, że kąt padania światła na próbkę jest różny od prostego, co pozwala na obserwację składowej namagnesowania w płaszczyźnie warstwy [121].

Dla uzyskania kontrastu pomiędzy domenami w warstwach z momentami magnetycznymi ułożonymi w płaszczyźnie, spolaryzowane światło musi padać pod kątem różnym od prostego, co zapewnione jest w mikroskopie poprzez acentryczne ustawienie przesłony

(Rys. 4.2). Kontrast pomiędzy domenami występuje wtedy, gdy domeny różnią się składową namagnesowania równoległą do płaszczyzny padania światła. Kontrast ten jest zależny od amplitudy fali padającej, amplitudy fali odbitej Kerr'a (o skręconej polaryzacji) oraz od wartości kąta analizatora, nie zależy natomiast od wartości kątowej skręcenia kierunku polaryzacji przez efekt Kerr'a. Ponieważ użycie obiektywów o dużym powiększeniu wiąże się z ograniczeniem intensywności światła, za pomocą tej techniki z odpowiednim kontrastem obserwować można domeny o wielkości od ok. $10\mu m$.

Jeśli przesłonę ustawi się w ten sposób, że płaszczyzna padania światła jest równoległa do zewnętrznego pola magnetycznego, mikroskop jest czuły na różnice we wzdłużnym namagnesowaniu warstwy. Jeśli płaszczyzna padania światła jest prostopadła do zewnętrznego pola magnetycznego, mikroskop jest czuły na różnice w poprzecznym namagnesowaniu warstwy. Odpowiednia seria eksperymentów ze wzdłużną i poprzeczną czułością pozwala na wyznaczenie (jakościowe) kierunku namagnesowania w danej domenie magnetycznej. Natomiast poprzez analizę jasności obrazu (który odpowiada kontrastowi efektu Kerr'a) w funkcji pola magnetycznego, możliwe jest badanie pętli histerezy powierzchni próbki w danym obszarze.

Jak widać, do obserwacji domen magnetycznych poprzez efekt Kerr'a wystarczy optyczny mikroskop polaryzacyjny z odpowiednią przesłoną. Ponieważ jednak efekt Kerr'a jest słaby, zwykle konieczna jest odpowiednia cyfrowa obróbka zdjęcia w celu zobrazowania domen magnetycznych. Od obrazu w danym polu magnetycznym odejmowany jest obraz uzyskany w stanie nasycenia lub w stanie rozmagnesowania w zmiennym polu magnetycznym (topografia powierzchni). Poza tym obraz może być wielokrotnie akumulowany.

4.3 Spektrometria Brillouin'a

Spektroskopia Brillouina to technika pozwalająca na pomiar częstotliwości sprężystych fal akustycznych oraz fal spinowych w ciałach stałych, a w rezultacie, pozwalająca badać właściwości sprężyste i magnetyczne tych ciał [122–126]. Metoda ta oparta jest na zjawisku rozpraszania Brillouina – niesprężystym rozpraszaniu światła na skutek oddziaływania z falami akustycznymi, które powodują lokalne zmiany przenikalności elektrycznej w materiale. Z tego samego powodu, pozwala ona również na badanie fal spinowych.

W ujęciu kwantowym, foton o energii $h\omega$, oddziałując z fononem (drganiem sieci) lub magnonem (falą spinową) o częstotliwości Ω oraz foton o energii $h(\omega - \Omega)$ (rozpraszanie stockesowskie):

$$h\omega \rightarrow h\Omega + h(\omega - \Omega) \tag{4.3.1}$$

lub $h(\omega + \Omega)$ (rozpraszanie antystockesowskie):

$$h\omega + h\Omega \rightarrow h(\omega + \Omega) \tag{4.3.2}$$

Rozproszone w wyniku tego efektu światło ma więc zmienioną częstotliwość, która jest ściśle związana z częstotliwością fali akustycznej/spinowej w materiale.

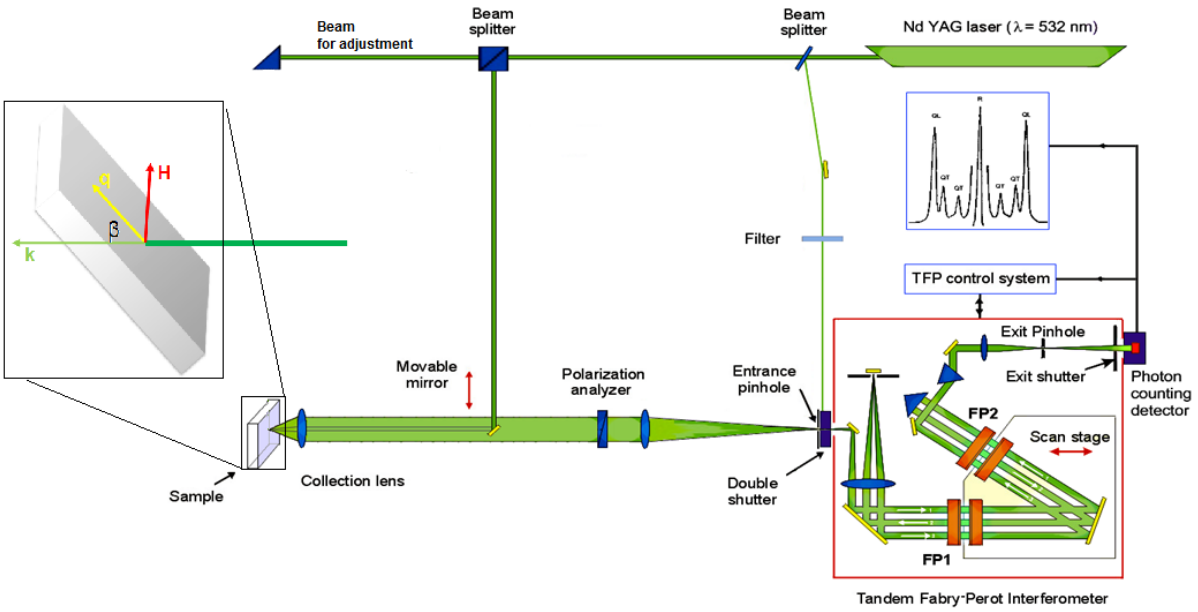
Do pomiarów rozpraszania Brillouina wykorzystuje monochromatyczne światło laserowe o długości w zakresie widzialnym ($\lambda = 532nm$). Zakres długości fal możliwych do badania tą metodą wynosi maksymalnie $0 < q < 2k$, gdzie $q = 2k \sin\beta$ to wektor falowy fal akustycznej a $k = 2\pi/\lambda \ll \pi/a$. Metoda ta pozwala więc, ze względu na długość światła, podobnie jak spektroskopia ramanowska, na badanie fal długich w porównaniu do odległości międzyatomowych a, blisko środka strefy Brillouina.

Zmiana częstotliwości światła na skutek rozpraszania Brillouina jest rzędu GHz, czyli jest niewielka w porównaniu do jej bezwzględnej wartości. Także intensywność tego światła jest kilka rzędów wielkości mniejsza od światła rozproszonego sprężyście. Do rozróżnienia tych dwóch sygnałów i zmierzenia zmiany częstotliwości z dokładnością do 0.1GHz używa się interferometru Fabry-Perota. Interferometr ten, czyli dwa idealnie równoległe lustra ustawione w odległości L, w wyniku interferencji wielokrotnie odbitych w nim wiązek, wzmacnia jedynie światło o długościach spełniających warunek

$$\lambda = 2L/m \tag{4.3.3}$$

gdzie m jest liczbą naturalną. Wielokrotne przepuszczanie światła przez ten układ pozwala na uzyskanie wysokiego kontrastu. Spektrometr Brillouina podczas pracy skanuje zakres długości fali (przeliczanej na częstotliwość) poprzez zmianę odległości pomiędzy lustrami w przedziale określonym przez wolny zakres spektralny (FSR, *free spectral range*). FSR to przedział pomiędzy kolejnymi wzmacnianymi długościami fal z warunku (4.3.3). Zastosowanie dwóch interferometrów, działających w tandemie, pozwala na zwiększenie rozdzielczości spektrometru.

Częstotliwości fal spinowych w warstwie NiFe zostały zmierzone za pomocą spektrometru Brillouina typu tandem [126] (JRS Scientific Instruments) o rozdzielczości 10^{10}. Schemat układu eksperymentalnego przedstawia Rys. 4.3. Źródłem monochromatycznego światła o długości 532nm był laser Nd:YAG o mocy 200mW (Excelsior Spectra Physics). Moc skupionej wiązki została ograniczona do 9mW, aby zapobiec uszkodzeniu warstwy NiFe. Pomiary zostały przeprowadzone w geometrii 180° (*backscattering geometry*). Zewnętrzne pole magnetyczne o wartości 100 Oe przyłożone było w płaszczyźnie warstwy, prostopadle do wektora falowego q powierzchniowej fali spinowej. Wektor q jest równoległy do jednej z osi krystalicznych fazy paraelektrycznej podłoża GMO. FSR wynosił 20GHz.



Rys. 4.3: Układ eksperymentalny do pomiaru częstotliwości fal spinowych. Wiązka światła laserowego pada na próbkę pod kątem β. Zewnętrzne pole magnetyczne H jest prostopadłe do wektora falowego. Światło rozproszone przez próbkę pod kątem 180 stopni do wiązki padającej jest analizowane w spektometrze Brillouina (czerwona ramka).

Rozdział 5

Wyniki

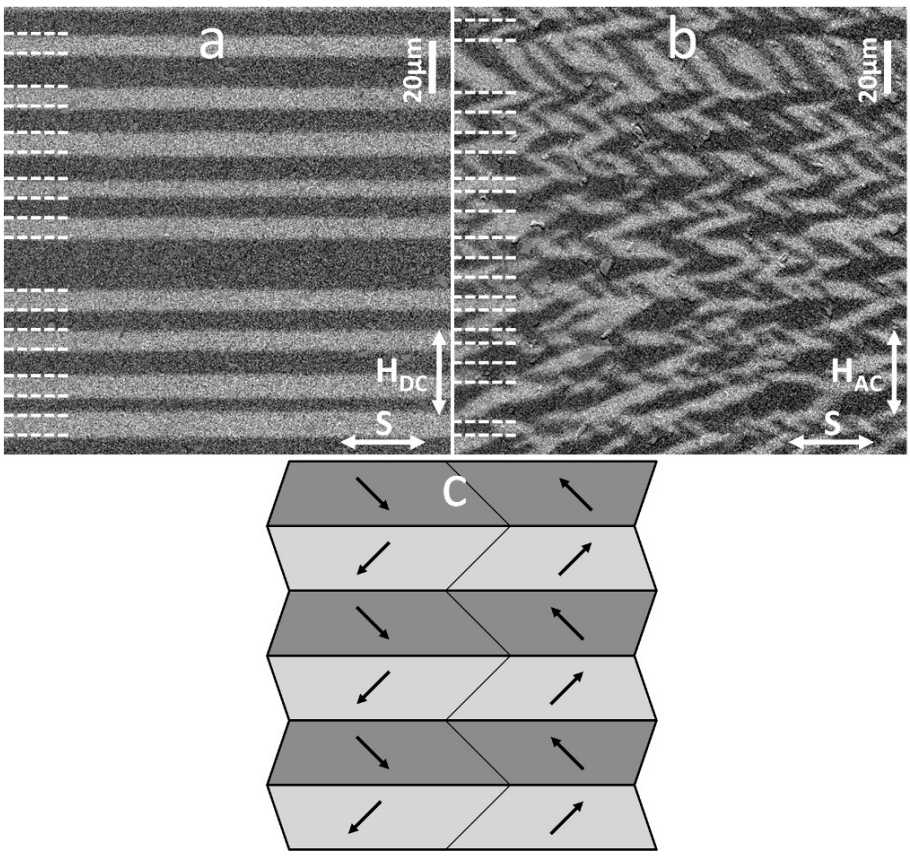
Skład warstw NiFe został sprawdzony za pomocą analizy EDS (*energy dispersive spectroscopy*) w skaningowym mikroskopie elektronowym. W warstwach 85% stanowi nikiel i 15% stanowi żelazo.

Dyfrakcja rentgenowska próbek nie zawiera żadnych wyraźnych refleksów związanych z warstwą NiFe. Warstwy te są więc amorficzne.

Kierunki a i b podłoży LCS w próbkach zostały rozróżnione za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, znajdując refleks od płaszczyzny (220) kryształu.

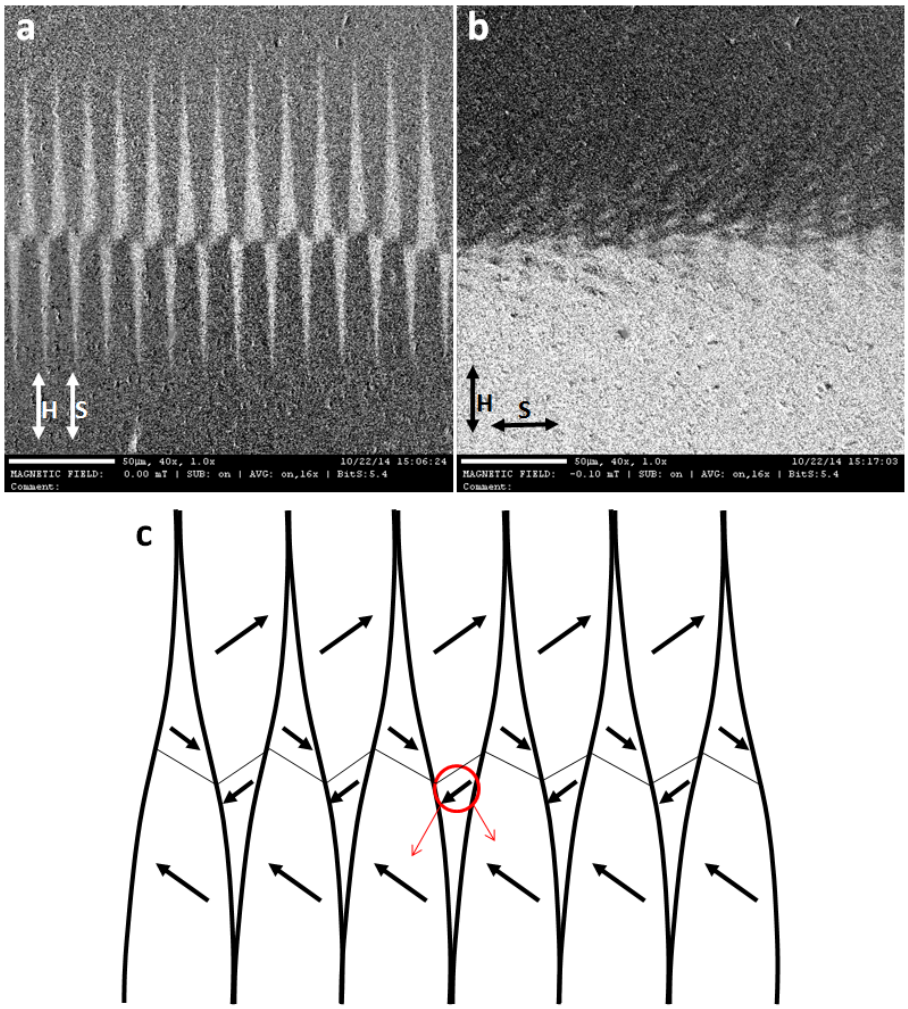
5.1 Heterostruktury NiFe/LCS i NiFe/KDP

Jak wynika ze zdjęć otrzymanych mikroskopem polaryzacyjnym (Rys. 5.1), domeny magnetyczne warstwy NiFe bezpośrednio kopiują strukturę domen ferroelastycznych podłoża $LiCsSO_4$. Obszary o różnej anizotropii magnetosprężystej są łatwo rozróżnialne w stanie namagnesowania resztkowego przy poprzecznej czułości mikroskopu (Rys. 5.1a). Natomiast w stanie rozmagnesowania (Rys. 5.1b), domeny magnetyczne tworzą bardziej skomplikowaną strukturę ze ścianami 180° wewnątrz pojedynczej domeny ferroelastycznej. Na podstawie serii zdjęć mikroskopowych domen magnetycznych ze wzdłużną oraz poprzeczną czułością mikroskopu i demagnetyzacji warstwy wzdłuż osi a oraz osi b podłoża LCS można wydedukować jakościowy obraz konfiguracji momentów magnetycznych w poszczególnych domenach (Fig. 5.1c).



Rys. 5.1: (a) Domeny magnetyczne w warstwie NiFe w stanie namagnesowania resztkowego (zanikające pole magnetyczne wzdłuż osi a); (b) domeny magnetyczne w warstwie NiFe w stanie rozmagnesowania (zanikające oscylujące pole magnetyczne wzdłuż osi a); linie kreskowane w (a) i (b) oznaczają granice domen ferroelastycznych podłoża, S to kierunek czułości mikroskopu; (c) schematyczne przedstawienie konfiguracji momentów magnetycznych w warstwie nad różnymi domenami elastycznymi (ciemne i jasne obszary) [90].

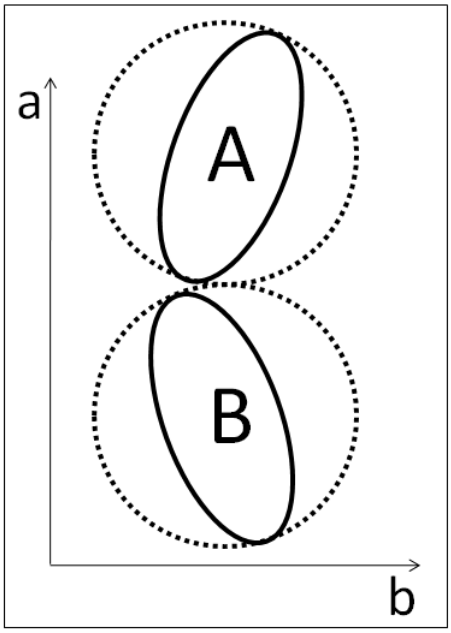
Inną ciekawą konfigurację momentów magnetycznych można zaobserwować na granicy domen ferroelastycznych LCS w kształcie zygzaka (która powstała w miejscu styku obsza-



Rys. 5.2: Zdjęcia domen magnetycznych warstwy NiFe w stanie namagnesowania resztkowego: (a) czułość wzdłużna, (b) czułość poprzeczna; (c) schemat przedstawiający jakościowo konfigurację momentów magnetycznych.

rów domen bliźniaczych wzdłuż kierunków [100] i obszarów domen bliźniaczych wzdłuż kierunków [010]). Na rys. 5.2 przedstawiono zdjęcia z mikroskopu polaryzacyjnego, z którego można wydedukować względną różnicę anizotropii indukowaną naprężeniem w warstwie oraz konfigurację momentów magnetycznych w pobliżu granicy domenowej (Rys. 5.2c). Momenty magnetyczne ustawiają się w warstwie zgodnie z indukowaną anizotropią. Moment magnetyczny w „ostrzu" zygzaka zmienia jednak zwrot (zaznaczony na czerwono), tworząc granicę domenową z pozostałą częścią warstwy w swojej domenie elastycznej. Sąsiednie, większe części warstwy od drugiej domeny, wymuszają na mniejszej części ostrza ten zwrot, w celu zminimalizowania energii magnetostatycznej. Dzięki takiemu ułożeniu momentu magnetycznego, magnetyczny ładunek objętościowy ζ, a tym samym pole demagnetyzacji mają mniejszą wartość.

Przedstawione tu dotychczas obrazowanie domen magnetycznych za pomocą mikroskopii Kerr'a pozwala jedynie na jakościowy opis konfiguracji momentów magnetycznych i wydedukowanie kierunku indukowanej anizotropii magnetycznej w obszarze warstwy nad jedną domeną ferroelastyczną względem obszaru nad drugą domeną ferroelastyczną. Za pomocą tej techniki można także otrzymać ilościowy opis zagadnienia, badając pętle histerezy. Jednak poza anizotropią magnetosprężystą, jak pokazano, na ułożenie momentów magnetycznych duży wpływ ma energia magnetostatyczna, szczególnie, jeśli struktura domenowa jest gęsta i mamy do czynienia z domenami mocno wydłużonymi w jednym kierunku, jak na Rys. 5.1. Aby zminimalizować wpływ pola demagnetyzacji na badane zjawisko sprzężenia magnetosprężystego pomiędzy warstwą a podłożem, wybrano obszar znajdujący się w szerokiej (powyżej $200\mu m$), pojedynczej domenie LCS (wraz z obniżaniem temperatury domeny kryształu LCS zwiększają swoje wymiary, patrz Rys. 2.1c). Kierunek ścian domenowych w warstwie nad pojedynczą domeną LCS, otrzymany w stanie rozmagnesowania, zmienia się wraz z temperaturą (rys. 5.4), co oznacza zmiany anizotropii warstwy. Powyżej temperatury przejścia fazowego (rys. 5.4a), granice te układają się pod kątem $\phi = -45°$ (anizotropia indukowana spontanicznie przy wzroście warstwy [127]), tuż poniżej temperatury krytycznej (rys. 5.4b) pod kątem $\phi = 45°$, natomiast w temperaturze dużo niższej od T_c (rys. 5.4c) ściany domenowe tworzą kąt z osią a równy około $\phi = 70°$. Namagnesowanie preferuje więc kierunek wzdłuż osi b, w którym naprężenie ściskające jest większe niż w kierunku osi a (patrz Rys. 5.3). Współczynnik magnetostrykcji λ warstwy NiFe ma więc ujemną wartość, jak oczekiwano z analizy jego składu. Pokazane tu zmiany anizotropii zostały zbadane dokładniej poniżej, poprzez analizę pętli histerezy w tej pojedynczej domenie oraz obliczenia bazujące na modelu Stoner'a-Wohlfarth'a.

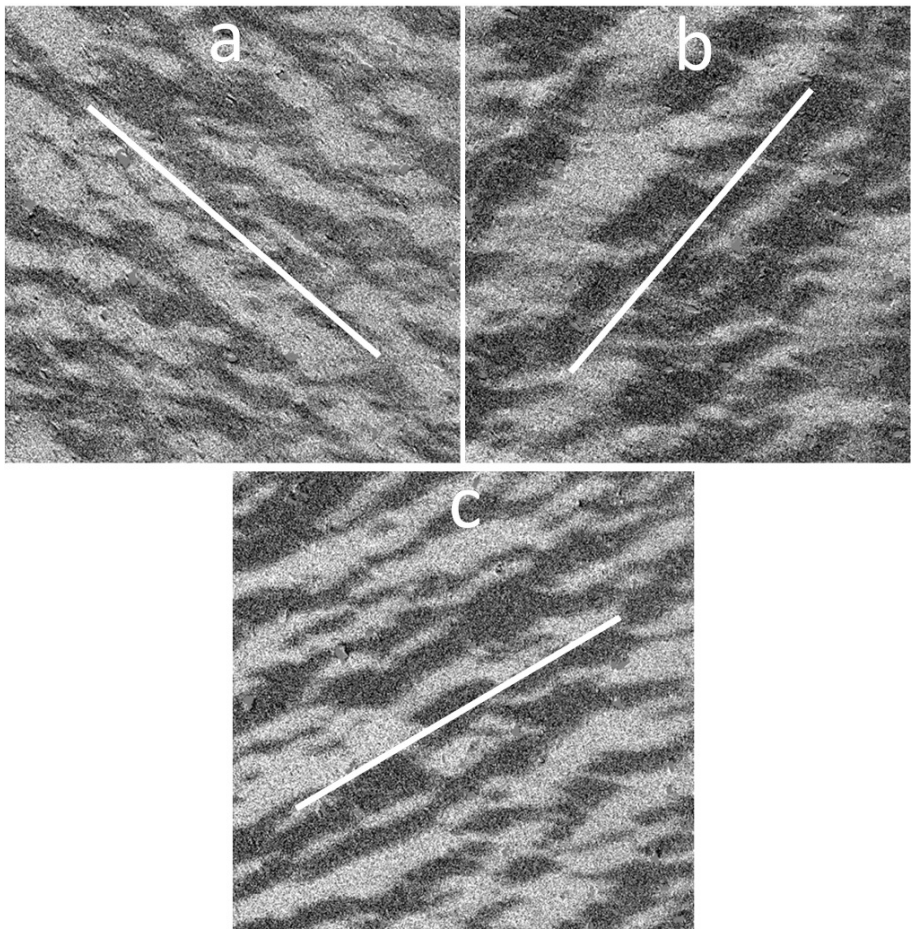


Rys. 5.3: Anizotropia magnetosprężysta (ciągłe elipsy) indukowana w warstwie NiFe na podłożu LCS w dwóch domenach ferroelastycznych A i B w odniesieniu do niezdeformowanego stanu powyżej 203K (kropkowane okręgi). Porównaj z Rys. 2.1a

Energia anizotropii magnetosprężystej w warstwie o izotropowej magnetostrykcji jest opisana równaniem [29]

$$e_{ME} = Bu_{11}\left(m_1^2 - \frac{1}{3}\right) + Bu_{22}\left(m_2^2 - \frac{1}{3}\right) + Bu_{12}m_1m_2 \tag{5.1.1}$$

gdzie $B = -3c_{44}\lambda_s > 0$ to współczynnik magnetosprężysty ze współczynnikiem magneto-



Rys. 5.4: Domeny magnetyczne nad pojedynczą domeną LCS w stanie rozmagnesowania w temperaturach (a) 205K, (b) 196K i (c) 158K; Linie wskazują preferowany kierunek ścian domenowych [90].

strykcji λ_s i współczynnikiem sprężystości c_{44}, $m_1 = sin\phi$, $m_2 = cos\phi$ to współczynniki kierunkowe momentu magnetycznego a u_{11}, u_{12}, u_{22} to elementy tensora deformacji. To równanie, ograniczone do wyrazów, które zależą od kierunku momentu magnetycznego, można zapisać w postaci

$$e_{ME} = -\frac{1}{2}G\cos(2\phi + \theta) \tag{5.1.2}$$

gdzie

$$G = B\sqrt{(u_{11} - u_{22})^2 + u_{12}^2}, \quad \theta = \arctan2(u_{11} - u_{22}, u_{12}) \tag{5.1.3}$$

Kąt θ określa oś łatwego namagnesowania indukowaną przez naprężenia: $\phi_{MEA} = -\theta/2$ i jej kierunek w zależności od temperatury może zostać wyliczony na podstawie zmian deformacji podłoża LCS wraz z temperaturą (patrz Rys. 2.2).

Zakładając, z rys. 5.4a, że oś łatwego namagnesowania od anizotropii indukowanej przy wzroście warstwy ma kierunek $-45°$, energia swobodna warstwy powyżej Tc można zapisać w postaci

$$e = I\sin^2\left(\phi + \frac{\pi}{4}\right) - \mu_0 M_s H\cos\phi \tag{5.1.4}$$

I w tym równaniu jest parametrem opisującym indukowaną anizotropię, M_s to namagnesowanie nasycenia NiFe a H to zewnętrzne pole magnetyczne. Natomiast energia swobodna warstwy w stanie ferroelastycznym LCS wyraża się wzorem

$$e = -\frac{1}{2}G\cos(2\phi + \theta) + I\sin^2\left(\phi + \frac{\pi}{4}\right) - \mu_0 M_s H\cos\phi \tag{5.1.5}$$

który może zostać przekształcony, stosując kombinację liniową, do postaci

$$e = L\sin(2\phi + \gamma) - \mu_0 M_s H\cos\phi \tag{5.1.6}$$

gdzie

$$L = \sqrt{\frac{1}{4}G^2 + \frac{1}{4}I^2 + \frac{1}{2}GI\sin\theta}, \quad \gamma = \arctan\left(\frac{-G\cos\theta}{I + G\sin\theta}\right) \tag{5.1.7}$$

Zakładając, że parametry I oraz L są znane, współczynnik magnetosprężysty może zostać wyznaczony z

$$G = -I\sin\theta \pm \sqrt{4L^2 - I^2\cos^2\theta} \tag{5.1.8}$$

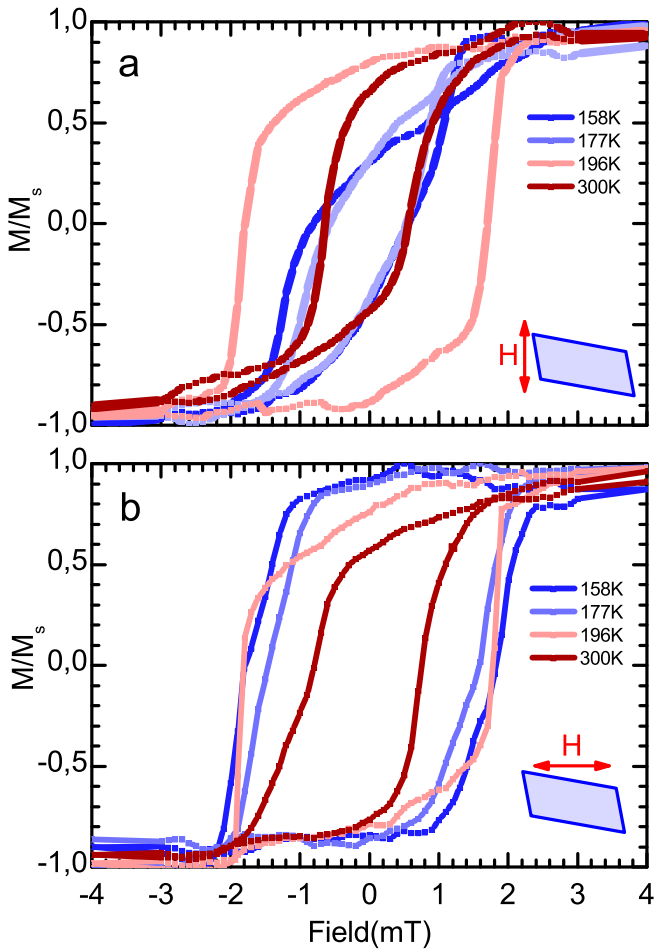
a oś łatwego namagnesowania warstwy jest określona przez kąt γ jako

$$\phi_{EA} = \frac{3\pi}{4} - \frac{\gamma}{2} \tag{5.1.9}$$

Na Rys. 5.5 przedstawiono kilka pętli histerezy, wzdłuż a (Fig. 5.5a) oraz b (Fig. 5.5b), otrzymanych w różnych temperaturach poniżej i powyżej przejścia fazowego podłoża LCS. Pole koercji jest podobne w obu kierunkach powyżej $T_c = 203K$. Poniżej T_c, w temperatu-

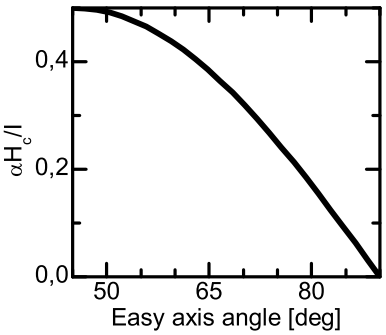
rze $196K$, pętle w obu kierunkach znacznie poszerzają się. W niższych temperaturach, pole koercji pozostaje wysokie wzdłuż osi b, natomiast wzdłuż osi a wyraźnie się zmniejsza.

Wartość parametru I z równania (5.1.4) oraz L z równania (5.1.6) zostały oszacowane z wartości namagnesowania resztkowego m_r oraz pola koercji H_c pętli histerezy w temperaturach, odpowiednio, $T_1 = 300K$ and $T_2 = 156K$. Ponieważ m_r dla T_1 jest równe około $m_1 \approx m_2 \approx 0.7$ zarówno wzdłuż osi a i wzdłuż osi b, oś łatwego namagnesowania ma kierunek $\phi_{EA} \approx 135° \equiv -45°$. Namagnesowanie jest stabilne (i odwracalne) w modelu Stoner'a-Wohlfartha dla $M = 0$ i H_c tylko dla kąta pomiędzy zewnętrznym polem magnetycznym a kierunkiem osi łatwego namagnesowania ϕ_{EA} w przedziale od 45° do 90°. Możemy więc w tym przedziale kątów zdefiniować H_c jako część proporcjonalną do I (Rys. 5.6, patrz rozdz. 1.3). Stąd



Rys. 5.5: Pętle histerezy dla różnych temperatur zmierzone w kierunkach (a) a and (b) b [90].

$$I \propto 2H_{c1} = 1.2mT \qquad (5.1.10)$$

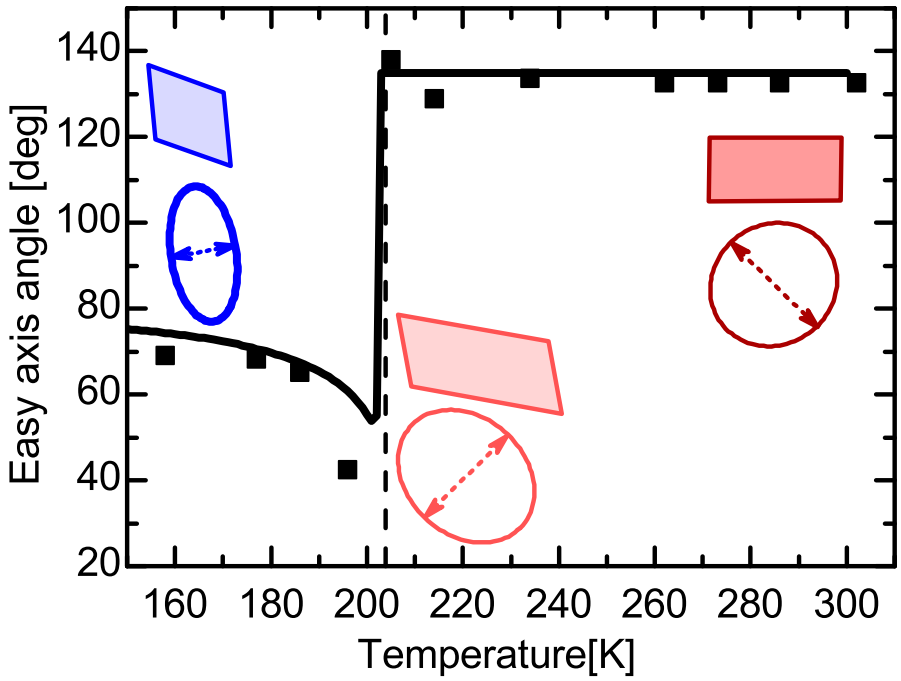


Rys. 5.6: Zależność pola koercji od kąta pomiędzy zewnętrznym polem magnetycznym i osią łatwego namagnesowania w modelu Stoner'a-Wohlfarth'a [90].

Podobnie, w fazie ferroelastycznej T_2, otrzymujemy $m_1 \approx 0.35$ oraz $m_2 \approx 0.88$ co daje $\phi_{EA} = 69°$ oraz

$$L \propto 2H_{c2}/0.31 \approx 2mT \qquad (5.1.11)$$

gdzie wartość $H_{c2} = 0.6mT$ jest odczytana dla T_2 z Rys. 5.5b. Współczynnik magnetosprężysty obliczony z równań (5.1.3), (5.1.8), (5.1.10) oraz (5.1.11), przyjmując wartości deformacji $u_{11} = -4.85 \cdot 10^{-3}, u_{22} = -1.69 \cdot 10^{-3}, u_{12} = 2.47 \cdot 10^{-3}$ dla T_2 jest równy $B = 9 \cdot 10^5 J/m$ co daje wartość



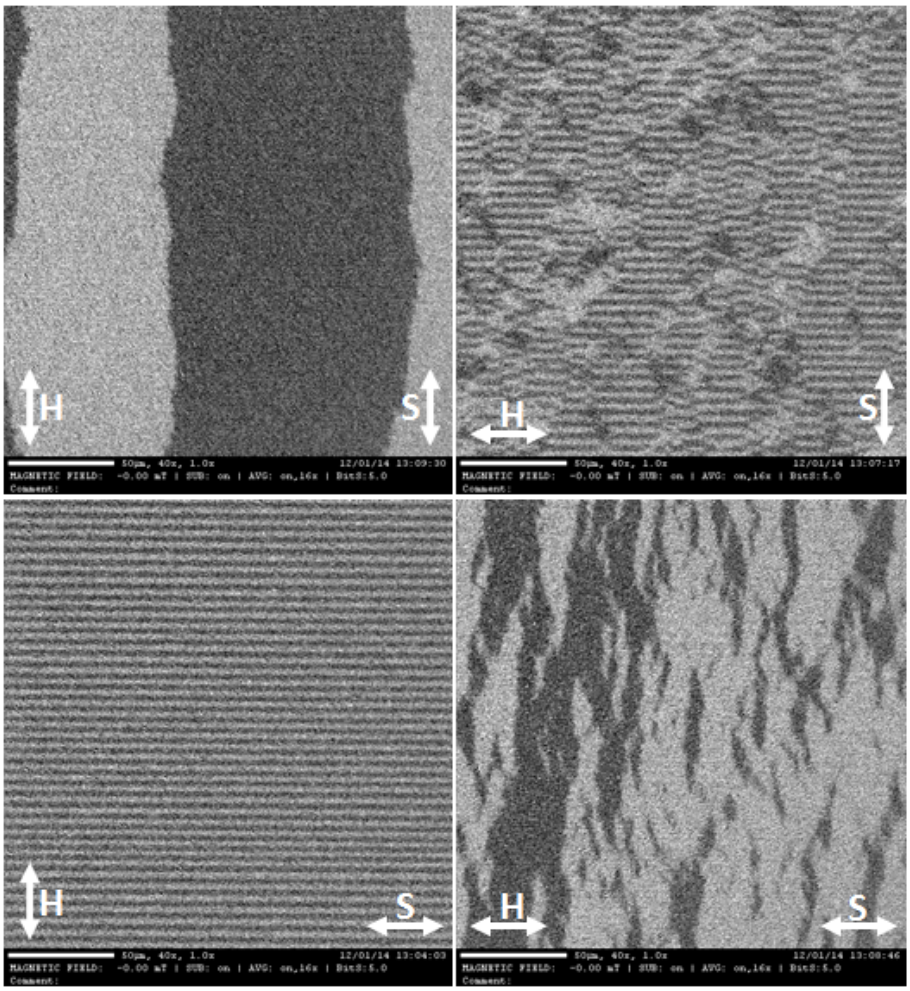
Rys. 5.7: Kierunek osi łatwego namagnesowania w funkcji temperatury w warstwie NiFe na LCS, otrzmany z eksperymentu (punkty) i modelu Stoner'a-Wohlfarth'a (linia). Równoległoboki przedstawiają kształt komórki elementarnej LCS powyżej, tuż poniżej oraz daleko poniżej przejścia fazowego zaznaczonego kreskowaną linią. Elipsy symbolizują anizotropię magnetosprężystą i kierunek osi łatwego namagnesowania powyżej, tuż poniżej oraz daleko poniżej przejścia fazowego. Deformacje są wyolbrzymione 100x [90].

współczynnika magnetostrykcji ($c_{44} = 50GPa$ [94]):

$$\lambda_s = -6 \cdot 10^{-6} \tag{5.1.12}$$

Wartość ta jest zgodna z wartością podaną w [95] dla $Ni_{85}Fe_{15}$. W następnym kroku, kierunek osi łatwego namagnesowania ϕ_{EA} może zostać obliczony w funkcji temperatury z równań (5.1.7) i (5.1.9). Wartości doświadczalne osi łatwego namagnesowania, wyznaczone na podstawie namagnesowania resztkowego pętli histerezy dla każdej temperatury, porównane zostały z wynikami obliczeń na podstawie modelu Stoner'a-Wohlfarth'a na Rys. 5.7.

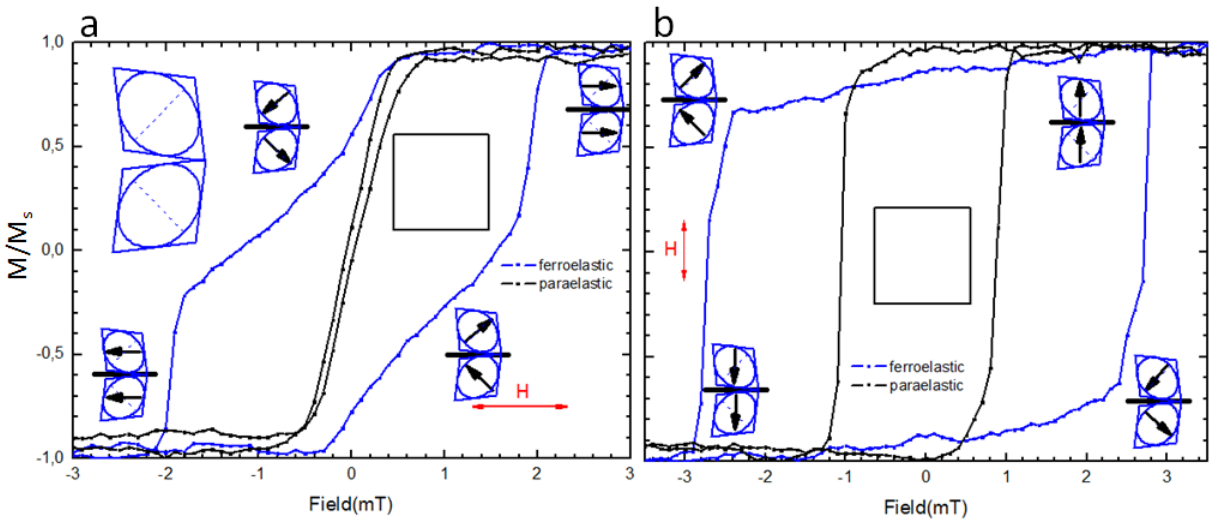
Wpływ deformacji kryształu $LiCsSO_4$ na namagnesowanie warstwy NiFe można podzielić na trzy obszary ze względu na temperaturę. W pierwszym obszarze, powyżej T_c, żadne zmiany nie są widoczne, a kierunek namagnesowania warstwy jest zdeterminowany przez spontaniczną anizotropię wyindukowaną w procesie nanoszenia warstwy. W przedziale temperatur poniżej przejścia fazowego, od $192K$ to $203K$, pojawia się szybko rosnąca deformacja ścinająca u_{12}, która ma dominujący wpływ na naprężenie warstwy. Ta deformacja indukuje magnetosprężystą oś łatwego namagnesowania o kierunku 45° względ-



Rys. 5.8: Domeny magnetyczne w heterostrukturze NiFe/KDP w stanie rozmagnesowania.

dem osi a. W trzecim obszarze tempeartur dużo niższych od T_c, deformacja u_{22} przekracza wartość deformacji u_{12} co powoduje sukcesywny obrót osi łatwego namagnesowania w kierunku osi b. Kształt komórki elementarnej kryształu LCS, widzianej w kierunku [001] oraz anizotropia magnetyczna warstwy NiFe zostały schematycznie przedstawione dla tych trzech obszarów na Rys. 5.7. Deformacje zostały tu wyolbrzymione stukrotnie, natomiast względne różnice zostały zachowane.

Przy pomocy mikroskopii Kerra, w podobny sposób zobrazowano domeny magnetyczne w warstwie NiFe na krysztale KDP. Również tutaj, struktura domenowa warstwy wyraźnie odzwierciedla strukturę domenową podłoża (rys. 5.8). Nie jest jednak możliwa efektywna analiza pojedynczej domeny magnetycznej i podobne przeprowadzenie obliczeń na podstawie modelu Stoner'a-Wohlfartha w celu otrzymania ewolucji magnetosprężystej osi łatwego namagnesowania, ze względu na bardzo drobną strukturę domenową (zostało to zrobione dalej, na podstawie magnetometrii SQUID oraz symulacji mikromagnetycznych). Rys. 5.9 przedstawia pętle histerezy z obszaru obejmującego wiele domen i dla pola



Rys. 5.9: Pętle histerezy w NiFe/KDP w kierunku (a) równoległym i (b) prostopadłym do ferroelastycznych ścian domenowych. Czarne pętle otrzymano w fazie paraelektrycznej, niebieskie w fazie ferroicznej.

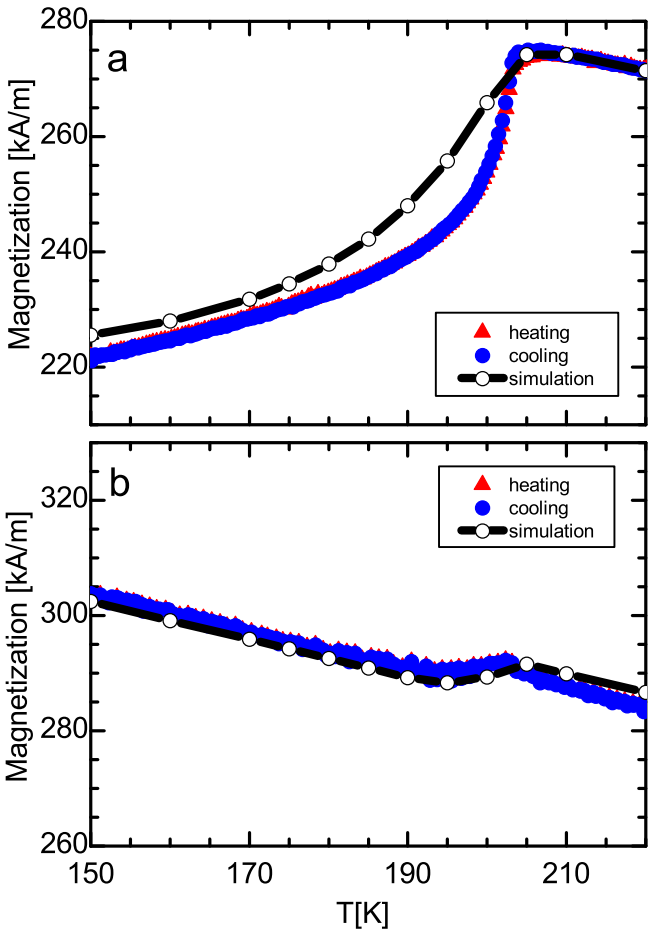
magnetycznego przyłożonego wzdłuż ścian domenowych (Rys. 5.9a) oraz prostopadle do ścian domenowych (Rys. 5.9b). Pętle te w obu przypadkach wyraźnie poszerzają się w porównaniu do fazy paraelektrycznej KDP, natomiast ich przebieg jest inny. Dla pola magnetycznego powyżej 2mT wzdłuż ścian domenowych, momenty magnetyczne w obu domenach są skierowane w kierunku pola magnetycznego (nasycenie). Wraz ze zmniejszaniem pola magnetycznego, momenty magnetyczne zaczynają się ustawiać po najkrótszej drodze w kierunkach zdeterminowanych przez anizotropię magnetosprężystą ($\pm 45^o$ od osi a). Prowadzi to jednak do znacznego wzrostu energii magnetostatycznej, gdyż na granicach sąsiednich domen składowa momentu magnetycznego prostopadła do ściany domenowej zmienia zwrot i powstają magnetyczne ładunki zgodnie ze wzorem $\zeta = -\nabla \cdot \vec{m}$. Aby zapobiec powstawaniu tych ładunków, momenty magnetyczne jednej z domen muszą zmienić zwrot, doprowadzając do tego, że całkowite namagnesowanie wyraźnie zmniejsza się w tym kierunku. Dalsze zwiększanie przeciwnego pola magnetycznego powoduje przeskok momentu magnetycznego także w pozostałych domenach i zwiększenie przeciwnego namagnesowania aż do nasycenia.

W przypadku przyłożenia pola magnetycznego prostopadle do ścian domenowych, efekt ten nie jest obserwowany. Wraz ze zmniejszaniem pola magnetycznego, momenty magnetyczne ustawiają się wzdłuż magnetosprężystych osi łatwego namagnesowania, jednak nie doprowadza to do wzrostu energii magnetostatycznej, gdyż składowa momentu magnetycznego prostopadła do ściany domenowej jest ciągła. Zmiana zwrotu momentu magnetycznego w obu domenach występuje więc tutaj jednocześnie.

Powyższe badania przy pomocy mikroskopii Kerr'a pozwoliły na analizę sprzężenia

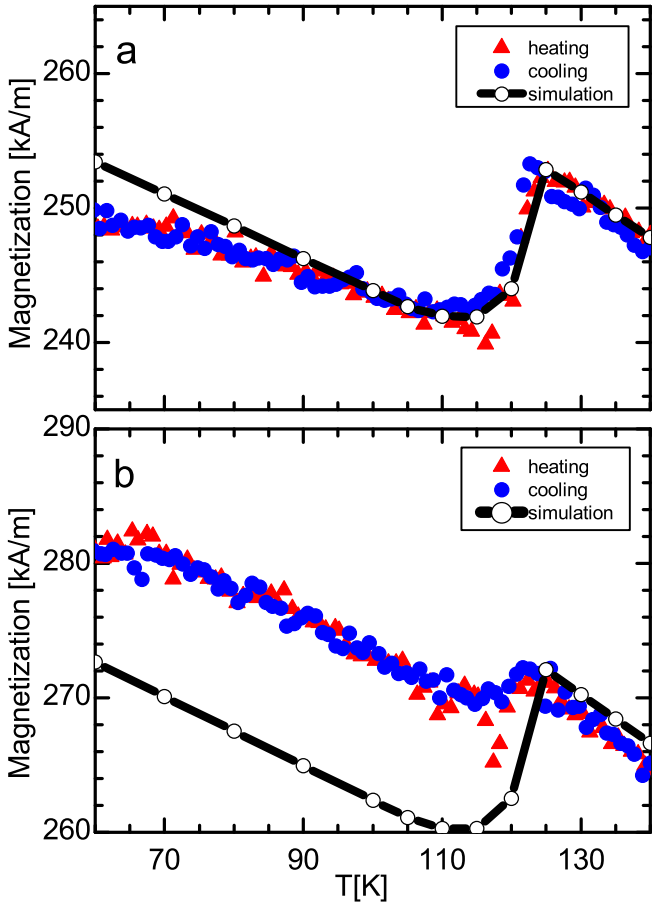
magnetosprężystego lokalnie, w wybranym obszarze próbki. Natomiast pomiary magnetometrem SQUID obejmują całą próbkę, a rezultatem jest globalna wartość momentu magnetycznego. W tym wypadku nie jest więc w ogólności możliwe zaniedbanie istniejącego pola depolaryzacji.

Rys. 5.10 przedstawia zależność wzdłużnego namagnesowania warstwy NiFe o grubości $5nm$ na krysztale LCS od temperatury. Przedział temperaturowy zawiera ferroiczne przejście fazowe podłoża LCS w $T_c = 203K$. Rysunek 5.10a przedstawia tę zależność dla pola magnetycznego o wartości $80Oe$ w kierunku wzdłuż osi krystalograficznej a kryształu LCS, natomiast rysunek 5.10b dla pola magnetycznego w kierunku wzdłuż osi b kryształu LCS (por. rys. 2.1). Namagnesowanie wzdłużne warstwy znacząco spada poniżej temperatury przejścia fazowego LCS w obu przypadkach i te zmiany są odwracalne. Spadek namagnesowania wzdłuż osi a jest większy niż spadek wzdłuż osi b. Względna zmiana jest równa 20% w kierunku a i ok. 2% w kierunku b. Taki sam pomiar został dokonany dla warstwy NiFe na krysztale KH_2PO_4.



Rys. 5.10: Wzdłużne namagnesowanie w NiFe/LCS w funkcji temperatury ($T_c = 203K$) przy polu magnetycznym wzdłuż kierunku (a) a oraz (b) b; porównanie z wynikami symulacji [91].

Rysunek 5.11a przedstawia zależność namagnesowania od temperatury dla pola magnetycznego wzdłuż osi a kryształu KDP, natomiast rysunek 5.11b dla pola magnetycznego prostopadle do pierwszego przypadku (również jest to oś a, kierunki te są w krysztale KDP równoważne). Również tutaj namagnesowanie spada w fazie ferroelastycznej, a zmiany te są odwracalne wraz z temperaturą. Spadek namagnesowania w jednym kierunku jest większy (6%) od spadku namagnesowania w drugim kierunku (2%). Na rysunkach 5.10 i 5.11 pokazane są również wyniki symulacji mikromagnetycznych. Jak widać, symulacje te są zgodne z eksperymentem w przypadku podłoża $LiCsSO_4$, natomiast niezgodne w przypadku podłoża KH_2PO_4.

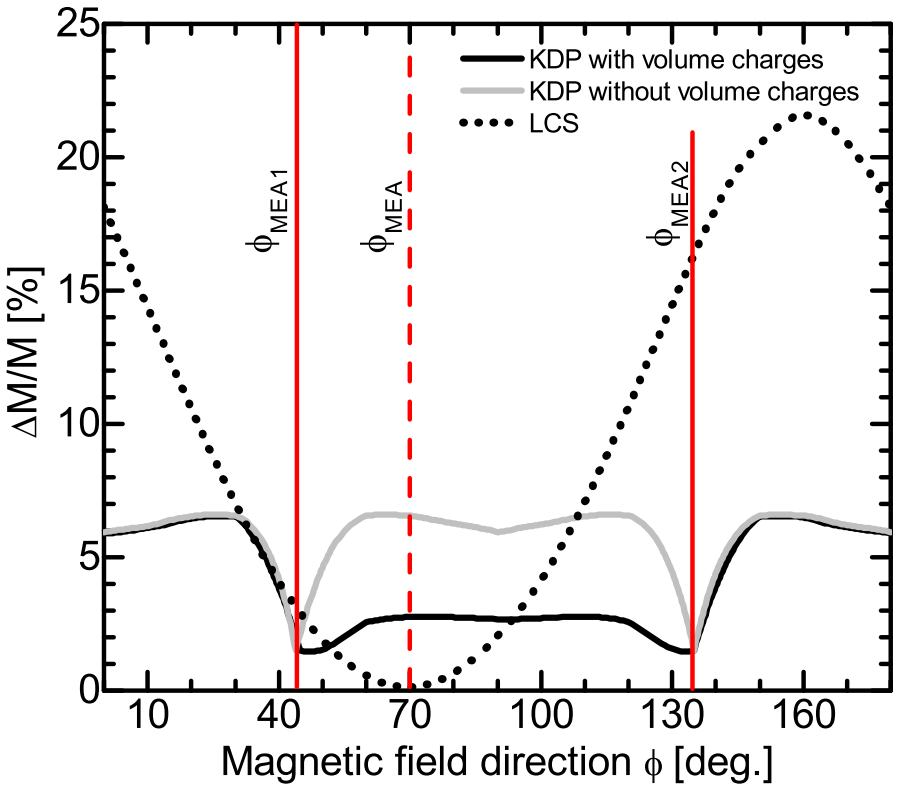


Rys. 5.11: Wzdłużne namagnesowanie w NiFe/KDP w funkcji temperatury ($T_c = 123K$) przy polu magnetycznym wzdłuż kierunku (a) a oraz (b) b; porównanie z wynikami symulacji [91].

Rys. 5.12 przedstawia wyniki symulacji względnej różnicy we wzdłużnym namagnesowaniu warstwy poniżej (150K dla LCS oraz 60K dla KDP) i powyżej przejścia fazowego w funkcji kąta ϕ , czyli kąta pomiędzy osią a a zewnętrznym polem magnetycznym dla podłoża LCS oraz KDP (por. rys. 2.1 i rys. 2.4). Zmiany te są wynikiem deformacji podłoża przy przejściu fazowym, tworzenia domen ferroelastycznych oraz odwrotnej magnetostrykcji warstwy.

Krzywa dla NiFe/LCS na Rys. 5.12 wskazuje, że zmiany namagnesowania warstwy mają symetrię opisaną osią dwukrotną, z okresem 180 stopni. Maksymalna zmiana namagnesowania występuje dla kąta $\phi = 160°$ ponieważ kierunek zewnętrznego pola magnetycznego jest wtedy prostopadły do osi łatwego namagnesowania indukowanego deformacjami u_{11}, u_{22} i u_{12}. Namagnesowanie nie zmienia się, gdy pole magnetyczne jest równoległe do osi łatwego namagnesowania przy $\phi = \phi_{MEA} = 70°$. Zmiany namagnesowania wzdłuż osi a oraz b są równe odpowiednio 18% i 2% co zgadza się z doświadczeniem. Zmiana wzdłuż osi b jest znacznie mniejsza, gdyż pole magnetyczne ma kierunek bliski kierunkowi osi łatwego namagnesowania, natomiast kierunek wzdłuż osi a jest daleki od osi łatwego namagnesowania (por. kierunek osi łatwego namagnesowania otrzymany z mikroskopii Kerr'a, rys. 5.7). Innymi słowy, kierunki a i b nie są równoważne w naprężonej przez podłoże LCS warstwie magnetycznej, ze względu na symetrię tensora deformacji LCS, w którym $u_{11} \neq u_{22} \neq u_{12}$.

Konfigurację momentów magnetycznych dla fragmentu symulowanej warstwy na podłożu LCS przedstawia Rys. 5.13a dla kierunku a i Rys. 5.13b dla kierunku b. Ze względu na rzeczywistą strukturę domenową LCS przyjęto, że próbka składa się tylko z jednej domeny. Jak już omówiono wyżej, momenty magnetyczne odchylają się od kierunku pola magnetycznego w fazie ferroelastycznej dużo bardziej przy polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi a, gdyż oś łatwego namagnesowania tworzy z wektorem pola magnetycz-



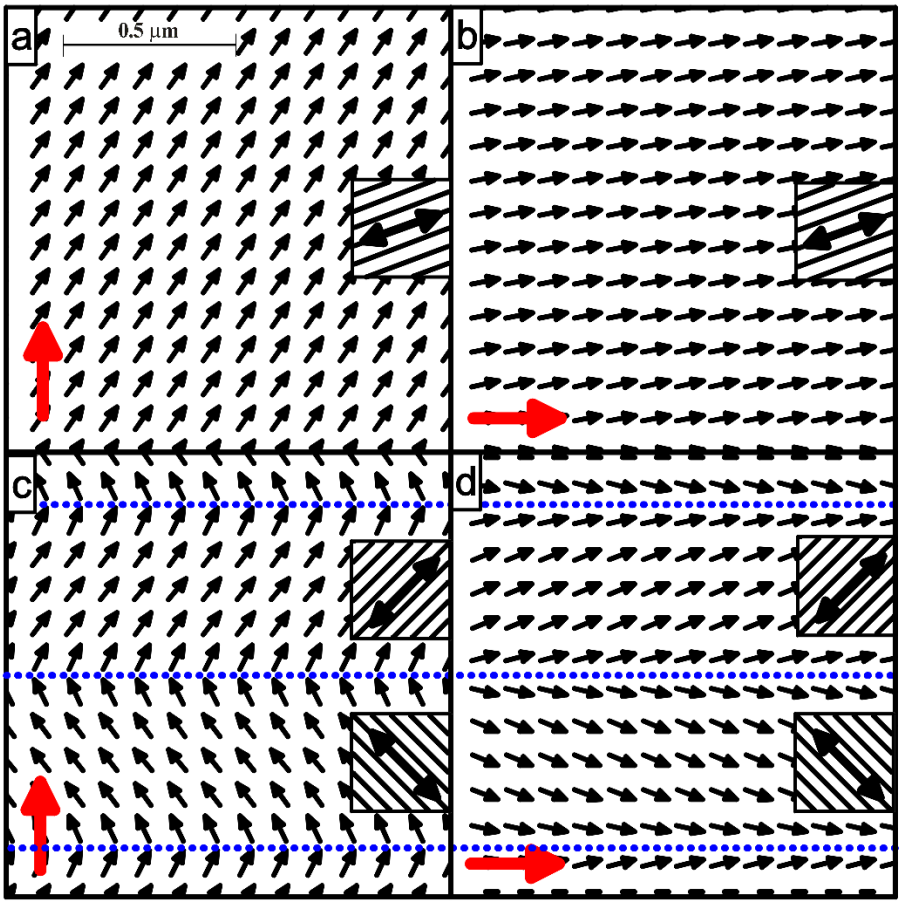
Rys. 5.12: Wysymulowane względne różnice we wzdłużnym namagnesowaniu poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego w funkcji kierunku zewnętrznego pola magnetycznego dla heterostruktur NiFe/LCS (linia kropkowana) oraz NiFe/KDP (czarna linia ciągła). Szara, ciągła linia pokazuje tę samą zależność dla NiFe/KDP bez uwzględnienia wpływu magnetycznych ładunków objętościowych, będących wynikiem specyficznej struktury domenowej KDP. Linie pionowe zaznaczają kierunki osi łatwego namagnesowania (patrz tekst) [91].

nego większy kąt. Innymi słowy, efektywne pole magnetyczne pochodzące od anizotropii magnetosprężystej jest w tym przypadku większe.

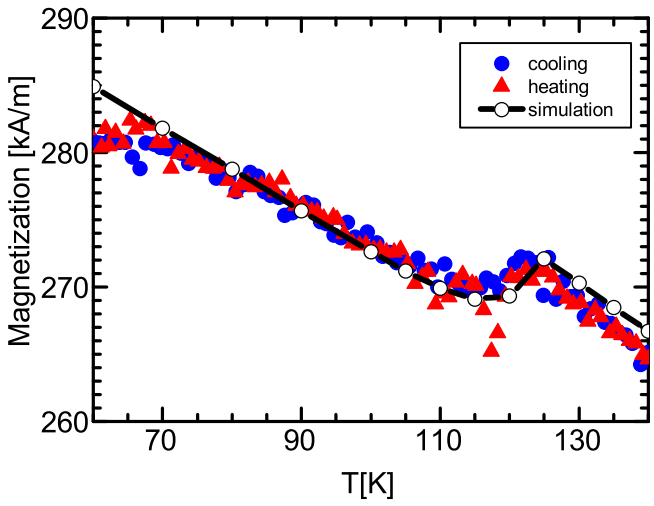
Podążając tym samym tokiem rozumowania, możemy zrozumieć krzywą opisującą zmiany namagnesowania dla podłoża KDP (Rys. 5.12, ciągła szara linia). Zmiany namagnesowania powinny mieć symetrię opisaną osią czterokrotną, ze względu na symetrię kryształu KDP i tę samą objętość domen obu typów. Tensor deformacji ma symetrię dwukrotną, natomiast deformacja spontaniczna u_{12} różni się znakiem pomiędzy domenami, co znaczy, że oś łatwego namagnesowania jednej domeny tworzy kąt prosty z osią łatwego namagnesowania przeciwnej domeny. W ten sposób otrzymujemy symetrię czterokrotną całej próbki. Najmniejsza zmiana namagnesowania występuje dla pola magnetycznego o kierunku $\phi = 45°$ and $\phi = 135°$, gdy jest ono równoległe do osi łatwego namagnesowania jednego typu domen ($\phi_{MEA1} = 45°$) i prostopadłe do osi łatwego namagnesowania drugiego typu domen ($\phi_{MEA2} = 135°$) lub odwrotnie. Zmiana namagnesowania jest równa 6% dla $\phi = 0°$, co jest zgodne z wynikiem eksperymentu na Rys. 5.11a, lecz niezgodne dla $\phi = 90°$ (Rys. 5.11b). Ponieważ dla kryształu KDP $u_{11} = u_{22}$, deformacja powinna wpływać na namagnesowanie jednakowo w tych dwóch prostopadłych do siebie kierunkach, jednak, jak widać z eksperymentu, tak nie jest. Zaobserwowane zmiany nie mogą być więc wyjaśnione biorąc pod uwagę wyłącznie efekt magnetosprężysty.

Jak zaznaczono w rozdziale opisującym symulacje mikromagnetyczne, kryształ KDP został podzielony na domeny w ten sposób, że połowę symulowanego obszaru zajmuje jedna domena, a drugą połowę, druga. Spójrzmy teraz na obraz struktury domenowej LCS i KDP uzyskany za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego (Rys. 2.4, str. 39). Jak już wspomniano przy opisie tych kryształów, kryształ LCS tworzy w temperaturze dużo niższej od T_c duże domeny jednego typu, poprzedzielane gdzieniegdzie wąskimi domenami drugiego typu w kształcie igły. Natomiast kryształ KDP tworzy gęstą strukturę domenową, w której ściany domenowe w jednym kierunku wyraźnie dominują. Przyjęty podział kryształu na dwie duże, równe domeny nie odzwierciedla więc rzeczywistości. Zachowanie się namagnesowania w kierunkach prostopadłym i równoległym do ścian domenowych jest różne, co pokazano już powyżej w pomiarach mikroskopią Kerr'a.

Zamiast dwóch dużych domen, symulowany fragment próbki podzielono na domeny w postaci pasów o szerokości $0.5\mu m$ i otrzymano zależność zmian namagnesowania warstwy od kierunku pola magnetycznego, w której symetria czterokrotna zostaje złamana. Pokazuje to czarna, ciągła linia na Rys. 5.12. W rezultacie, zmiana wzdłużnego namagnesowania warstwy po przejściu fazowym zostaje zredukowana dla pola magnetycznego w kierunkach ϕ z przedziału od 45 do 135 stopni, czyli gdy pole magnetyczne jest bliskie równoległości ze ścianami domenowymi KDP.

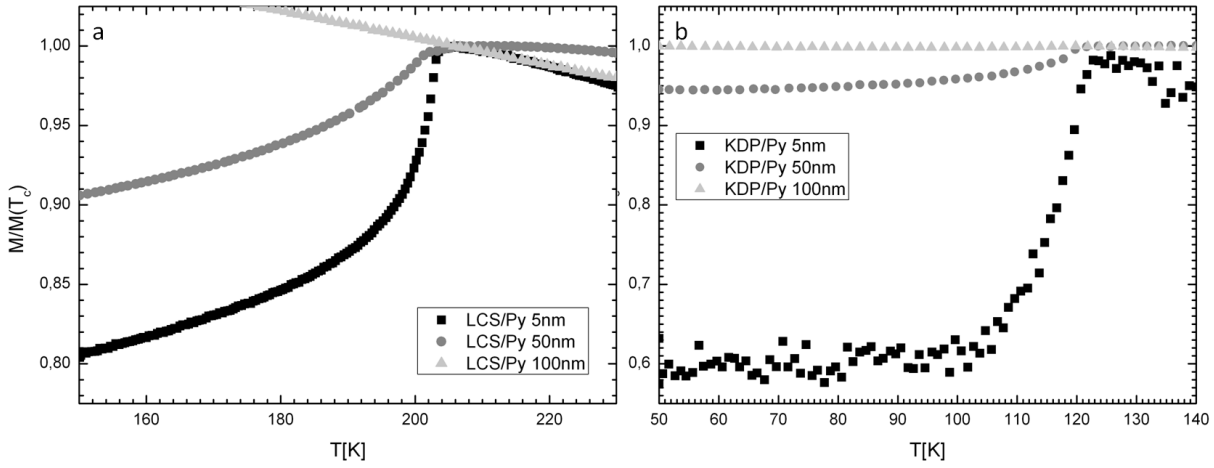


Rys. 5.13: Symulacja konfiguracji momentów magnetycznych w (a) NiFe/LCS i $\phi = 0°$, (b) NiFe/LCS i $\phi = 90°$, (c) NiFe/KDP i $\phi = 0°$, (d) NiFe/KDP i $\phi = 90°$. Linie kropkowane zaznaczają granice domen ferroelastycznych. Kwadraty wskazują kierunek magnetosprężystej osi łatwego namagnesowania. Czerwone strzałki wskazują kierunek zewnętrznego pola magnetycznego [91].



Rys. 5.14: Wzdłużne namagnesowanie w NiFe/KDP w funkcji temperatury ($T_c = 123K$) przy polu magnetycznym wzdłuż kierunku (a) a oraz (b) b; porównanie z wynikami symulacji, przy uwzględnieniu struktury domenowej KDP [91].

Rys. 5.13c i 5.13d przedstawiają ustawienie momentów magnetycznych warstwy na podłożu KDP otrzymane z symulacji. Gdy pole magnetyczne jest prostopadłe do ścian domenowych, momenty magnetyczne w NiFe mogą przeorientować się z łatwością na skutek powstającej anizotropii magnetosprężystej. Obrót ten nie generuje ładunków magnetycznych, gdyż składowa namagnesowania prostopadła do ścian domenowych pozostaje ciągła. Taka reorientacja w kierunku magnetosprężystej osi łatwego namagnesowania nie jest jednak korzystna, gdy momenty magnetyczne są początkowo skierowane równolegle do ścian domenowych, ponieważ w tym wypadku $\partial m_1/\partial x_1 \neq 0$ na ścianach domenowych i energia magnetostatyczna takiej konfiguracji wzrasta. Z tego powodu, efekt reorientacji momentów magnetycznych jest osłabiony i wzdłużne namagnesowanie próbki zmienia się tylko o 2%. Temperaturowa zależność namagnesowania dla próbki NiFe/KDP obliczona przy uwzględnieniu rzeczywistej struktury domenowej KDP jest zgodna z danymi eksperymentalnymi, co pokazano na Rys. 5.14.



Rys. 5.15: Zależność namagnesowania od temperatury dla warstw NiFe o różnych grubościach na podłożu (a) LCS i (b) KDP.

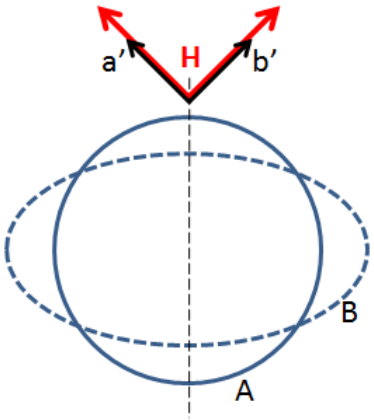
Efekt sprzężenia magnetosprężystego zanika dla grubych warstw ze względu na plastyczną relaksację warstwy. Naprężenia indukowane przez podłoże zostają rozproszone na

defektach warstwy. Zależności temperaturowe warstw NiFe o grubościach 5, 50 i 100 nm na podłożu LCS i KDP przedstawia rys. 5.15.

Otrzymane wyniki dokładnie opisują zjawisko sprzężenia magnetosprężystego pomiędzy podłożem ferroelastycznym a warstwą magnetyczną. Fazy ferroiczne $LiCsSO_4$ oraz KH_2PO_4 występują jednak dużo poniżej temperatury pokojowej, więc nie są to materiały interesujące z punktu widzenia wykorzystania ich w urządzeniach codziennego użytku. Materiałem takim jest natomiast $Gd_2(MoO_4)_3$. W kolejnej części przedstawione zostały badania sprzężenia magnetosprężystego w multiferroiku heterostrukturalnym NiFe/GMO.

5.2 Heterostruktura NiFe/GMO

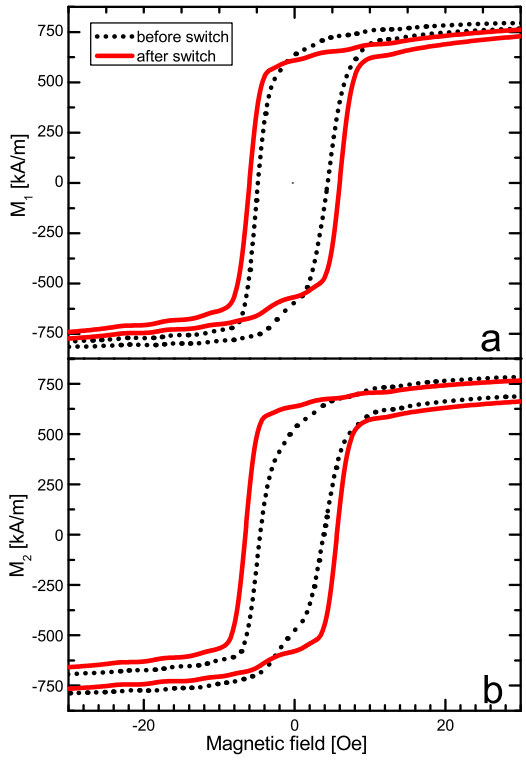
Warstwa NiFe o grubości 30 nm została naniesiona na kryształ GMO w ferroicznym stanie A (patrz Rys. 2.5). Doświadczenie polegało na zmierzeniu własności magnetycznych warstwy w stanie A oraz w stanie B podłoża GMO. Rysunek 5.16 pokazuje schematycznie anizotropię magnetosprężystą warstwy w stanie A i B. W stanie A warstwa jest nienaprężona, więc anizotropia nie występuje. W stanie B naprężenia w warstwie indukowane deformacją podłoża GMO prowadzą do wyindukowania osi łatwego namagnesowania w warstwie.



Rys. 5.16: Anizotropia magnetosprężysta (kreskowana elipsa) indukowana w warstwie NiFe w stanie B w odniesieniu do niezdeformowanego stanu A (ciągły okrąg), por. rys. 2.5. Na rysunku zaznaczono również kierunek zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w doświadczeniach [128].

Rysunek 5.17 przedstawia porównanie pętli histerezy warstwy NiFe otrzymanych w dwóch prostopadłych kierunkach a' i b' (patrz Rys. 2.5), przed oraz po przełączeniu kryształu GMO ze stanu A do stanu B. Pętle te zostały zmierzone magnetometrem SQUID w temperaturze pokojowej. Jak widać, w obu kierunkach pole koercji wzrosło z 4 Oe do 6 Oe po przełączeniu stanu podłoża, co oznacza, że deformacja warstwy spowodowana tym przełączeniem GMO wyindukowała magnetosprężystą anizotropię magnetyczną. Ponieważ oś łatwego namagnesowania powstała w wyniku tej deformacji nie jest równoległa ani do kierunku a' ani do kierunku b' (kierunki te są równoważne, por. rys. 5.16), pole koercji wzrosło w obu przypadkach.

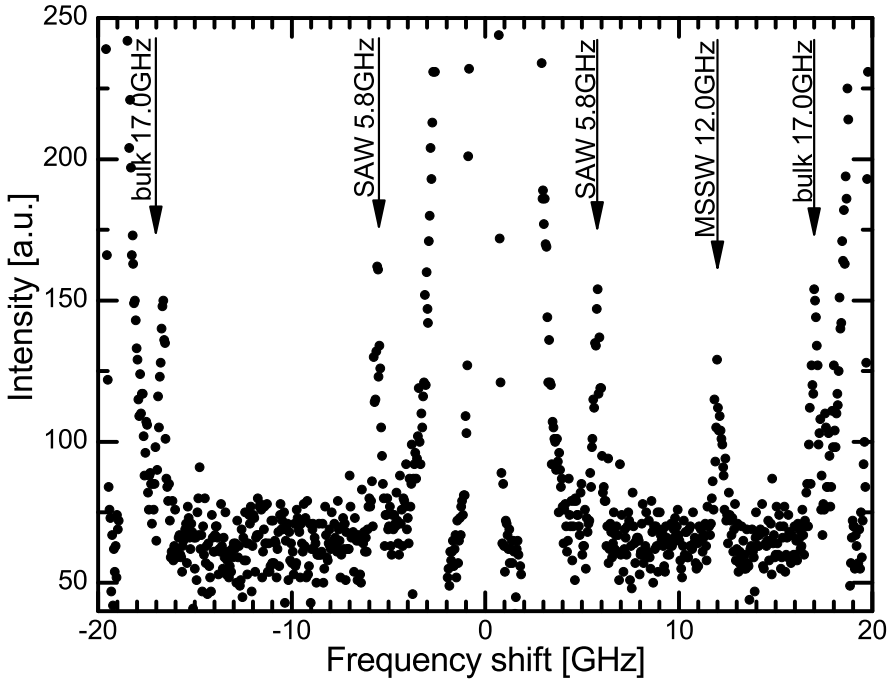
Sprzężenie magnetosprężyste w heterostrukturze NiFe/GMO zostało zbadane za pomocą spektroskopii Brillouina. Częstotliwość powierzchniowej fali spinowej została zmierzona w stanach A i B. Następnie, zależność tej częstotliwości od temperatury została zmierzona w przedziale temperatur zawierającym przejście fazowe GMO.



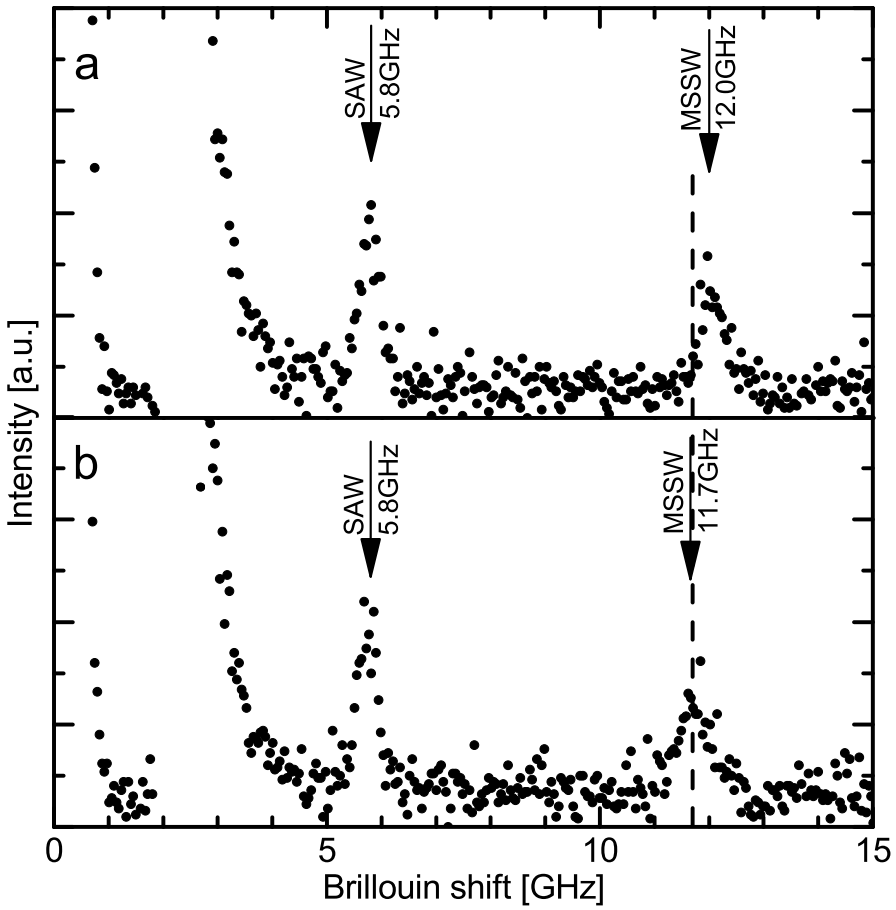
Rys. 5.17: Pętle histerezy próbki NiFe/GMO w stanie A oraz B zmierzone w dwóch prostopadłych kierunkach (a) a' i (b) b' [128].

Widmo Brillouina warstwy w stanie A składa się z trzech wzbudzeń (Rys. 5.18). Dwa maksima przy częstotliwości 5.8 GHz oraz 17.0 GHz odpowiadają powierzchniowej fali akustycznej (fala Rayleigha) oraz poprzecznej fali objętościowej kryształu GMO. Pik na częstotliwości 12 GHz to powierzchniowa fala spinowa propagująca w warstwie. Pik ten jest asymetryczny, pojawia się tylko po antystockesowskiej stronie widma [123].

Rys. 5.19 przedstawia porównanie widma Brillouina w stanie A z wiodmem Brillouina po przełączeniu kryształu GMO do stanu B. Kryształ został przełączony mechanicznie za pomocą zewnętrznego naprężenia. Częstotliwość fali Rayleigha nie zmieniła się w wyniku przełączenia stanu ferroicznego GMO. Zmianie uległa natomiast częstotliwość fali spinowej od wartości 12 GHz w stanie A do wartości 11.7 GHz w stanie B. Szerokości połówkowe tych pików wynoszą odpowiednio 0.63 GHz oraz 0.85 GHz.



Rys. 5.18: Widmo Brillouina dla NiFe/GMO w stanie A [128].

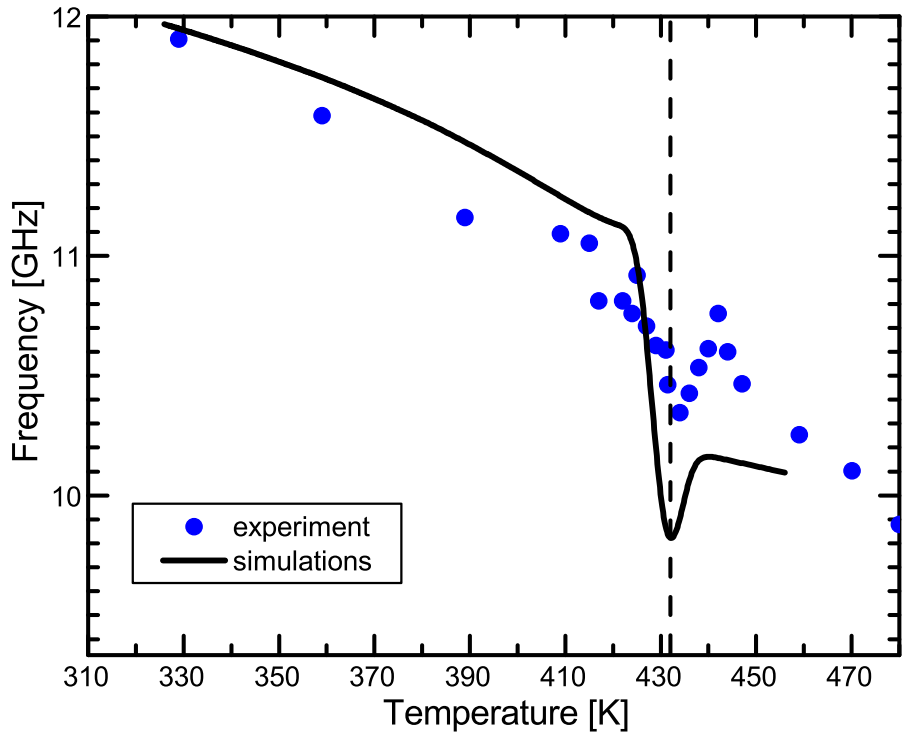


Rys. 5.19: Porównanie widm Brillouina dla NiFe/GMO (a) w stanie A i (b) w stanie B [128].

W polu magnetycznym o wartości 100 Oe, warstwa NiFe jest w stanie nasycenia (dla stanu A podłoża GMO). Wypadkowy kierunek namagnesowania w stanie B jest więc wynikiem rywalizacji pomiędzy energią magnetosprężystą związaną z deformacją warstwy oraz energią Zeemana związaną z zewnętrznym polem magnetycznym. Momenty magnetyczne w stanie B chcą ustawić się równolegle do wyindukowanej magnetosprężystej osi łatwego namagnesowania, natomiast zewnętrzne pole magnetyczne dąży do ustawienia momentów magnetycznych równolegle do niego. Ostateczny kierunek zależy od względnej różnicy natężeń tych pól.

W stanie A, energia magnetosprężysta jest równa zero, więc namagnesowanie jest skierowane równolegle do pola magnetycznego i prostopadle do wektora falowego $q = 0.02nm^{-1}$. Powierzchniowa fala spinowa jest w tych warunkach modem Damon'a-Eschbach'a, opisanym równaniem (1.4.5). Częstotliwość fali spinowej dla warstwy w stanie A wynosi z tego równania $\nu = 11.8GHz$.

Gdy heterostruktura jest w stanie B, z powstałą anizotropią magnetosprężystą można powiązać efektywne pole działające na momenty magnetyczne warstwy: $H^i_{ME} = -\partial E_{ME}/\partial M_i$. Wypadkowe pole jest sumą powyższego pola efektywnego oraz zewnętrznego pola magne-



Rys. 5.20: Zależność częstotliwości powierzchniowej fali spinowej w NiFe/GMO od temperatury, wyniki eksperymentalne porównane z teoretycznymi [128].

tycznego $\vec{H}$ i, jak wynika z obliczeń (wykorzystano do tego program do symulacji mikromagnetycznych opisany w rozdz. 3), jest odchylone od $\vec{H}$ o kąt $\phi \approx 8°$. Namagnesowanie ustawia się równolegle do efektywnego pola magnetycznego i nie jest już prostopadłe do wektora falowego q. Badana poprzez rozpraszanie Brillouina fala spinowa nie jest w tym wypadku modem DE. Jej zależność dyspersyjna jest opisana równaniem (1.4.4). Z tego równania numerycznie wyznaczono częstotliwość fali spinowej dla danego wektora falowego i efektywnego pola magnetycznego. Częstotliwość fali spinowej dla warstwy w stanie B to 11.6GHz, czyli 0.2GHz mniej od częstotliwości modu DE w stanie A. Różnica ta jest bliska różnicy eksperymentalnej. Zaobserwowana zmiana częstotliwości może być więc wyjaśniona zmianą kierunku namagnesowania, spowodowaną powstaniem anizotropii magnetosprężystej.

Aby dodatkowo stwierdzić poprawność tego podejścia, zmierzono zależność częstotliwości tej fali spinowej w przedziale temperatur zawierającym przejście fazowe GMO (Fig. 5.20) oraz porównano z przewidywanym przebiegiem tej częstotliwości na podstawie obliczeń kierunku pola efektywnego dla naprężenia warstwy w danej temperaturze oraz zależności dyspersyjnej (1.4.4). W obliczeniach wzięto pod uwagę również „zwykłe" temperaturowe zmiany częstotliwości fali spinowej [129]. Częstotliwość fali spinowej zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. W pobliżu temperatury krytycznej 432K następuje nagła zmiana częstotliwości tej fali, związana z ferroicznym przejściem fazowym podłoża.

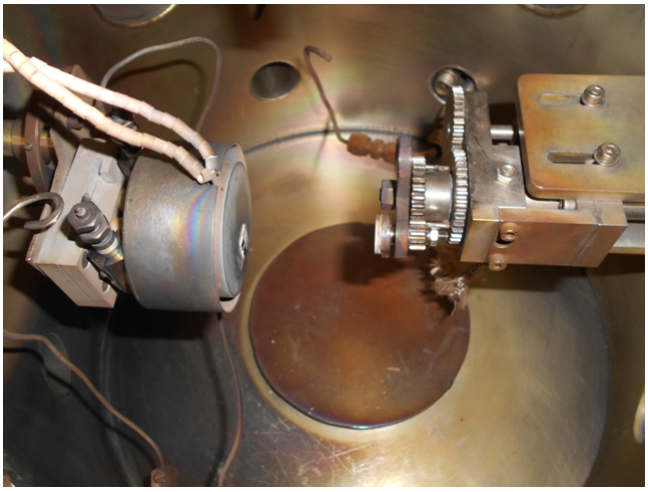
Na wykresie porównano wyniki pomiarów częstotliwości z obliczonymi, jak opisano powyżej. Teoretyczna krzywa dobrze oddaje rzeczywiste zmiany częstotliwości fali w pobliżu przejścia fazowego.

Pokazano tutaj, że podłoże $Gd_2(MoO_4)_3$ zmienia częstotliwość powierzchniowej fali spinowej propagującej w warstwie NiFe przy przełączaniu ze stanu A do stanu B. Zmiany te są zgodne z teoretycznymi przewidywaniami symulacji mikromagnetycznych i zależności dyspersyjnej dla fal spinowych. Zaobserwowany efekt jest rezultatem modyfikacji anizotropii magnetycznej poprzez naprężenie i w konsekwencji, zmiany kierunku namagnesowania warstwy.

Taka heterostruktura multiferroiczna może mieć zastosowanie w urządzeniach do modulowania częstotliwości fal spinowych za pomocą pola elektrycznego, co może być przydatne w szybko rozwijających się badaniach nad technologią opartą o struktury magnoniczne. Jednak należałoby w tym celu wykorzystać fazę ferroelastyczno-ferroelektryczną GMO w postaci cienkiej warstwy, co pozwoliłoby na użycie sensownie niskich pól elektrycznych do przełączania stanów takiego multiferroika. Wytworzenie cienkich warstw molibdenianu gadolinu jest ostatnim etapem tej pracy.

5.3 Cienkie warstwy GMO

Cienkie warstwy molibdenianu gadolinu zostały wytworzone metodą ablacji laserowej (PLD – pulsed laser deposition) na Wydziale Fizyki Stosowanej i Optyki Uniwersytetu w Barcelonie. Źródłem światła monochromatycznego o długości 252 nm był laser ekscymerowy KrF. Gęstość energii padającej na target $Gd_2(MoO_4)_3$ wynosiła $F \approx 2J/cm^2$. Target GMO został wytworzony metodą spiekania z mieszaniny tlenku molibdenu MoO_3 oraz tlenku gadolinu Gd_2O_3. Ze względu na ulotność MoO_3, ilość dodanego tlenku molibdenu była o 10% większa od wartości potrzebnej do uzyskania składu o stechiometrii $Gd_2Mo_3O_{12}$. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej targetu potwierdzają, że target to polikrystaliczne β-$Gd_2(MoO_4)_3$. Podłoża, na które nanoszono warstwy, położone były w komorze próżniowej, naprzeciwko obracającego się targetu, w odległości 5 cm od niego (Rys. 5.21). Ciśnienie bazowe w komorze wynosiło 10^{-4} mbar, natomiast ciśnienie tlenu podczas ablacji wynosiło 0.3 mbar. Impulsy laserowe trafiały w target z częstotliwością 5 Hz a szybkość nanoszenia warstwy na podłoże wynosiło ok. 0.06 A/ps.

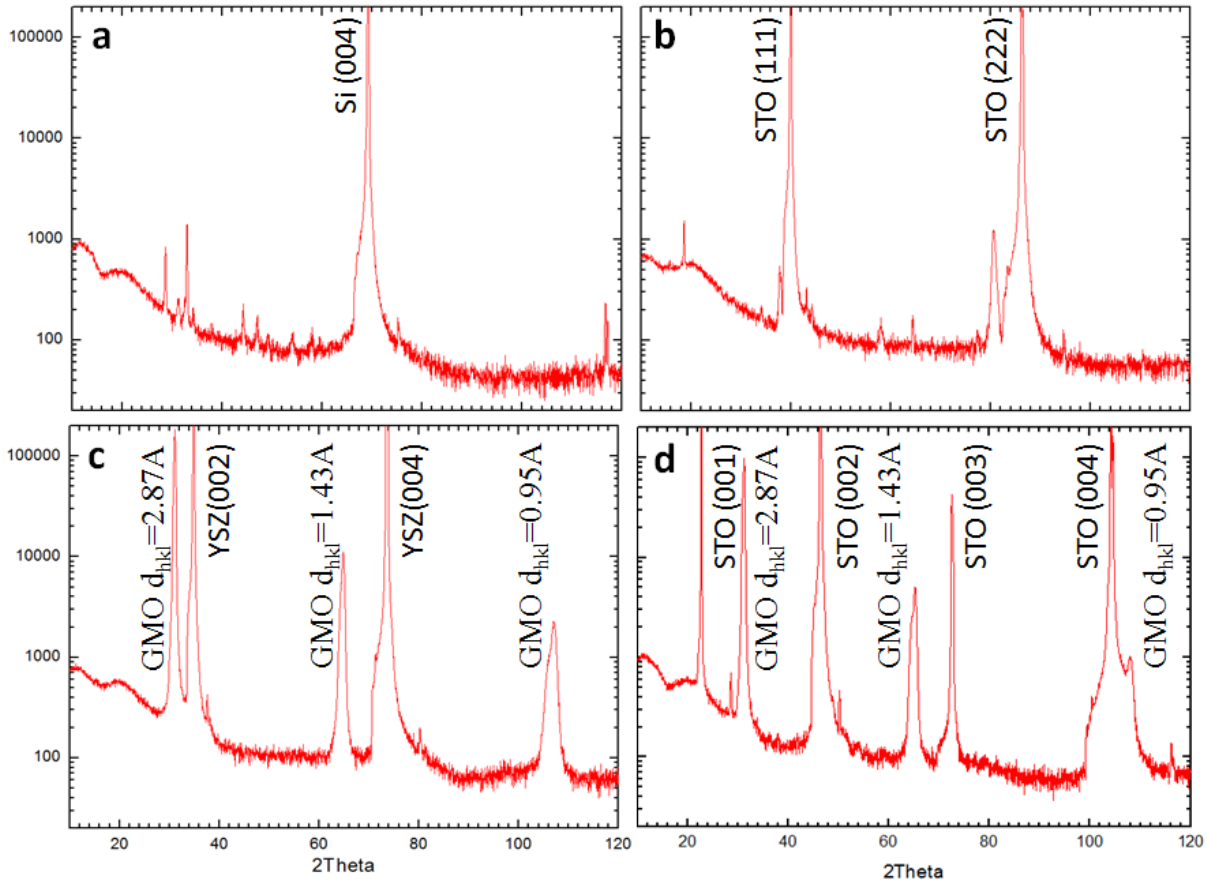


Rys. 5.21: Wnętrze komory PLD. Po prawej target na obracającym się uchwycie, po lewej podłoża przyklejone do pieca oporowego.

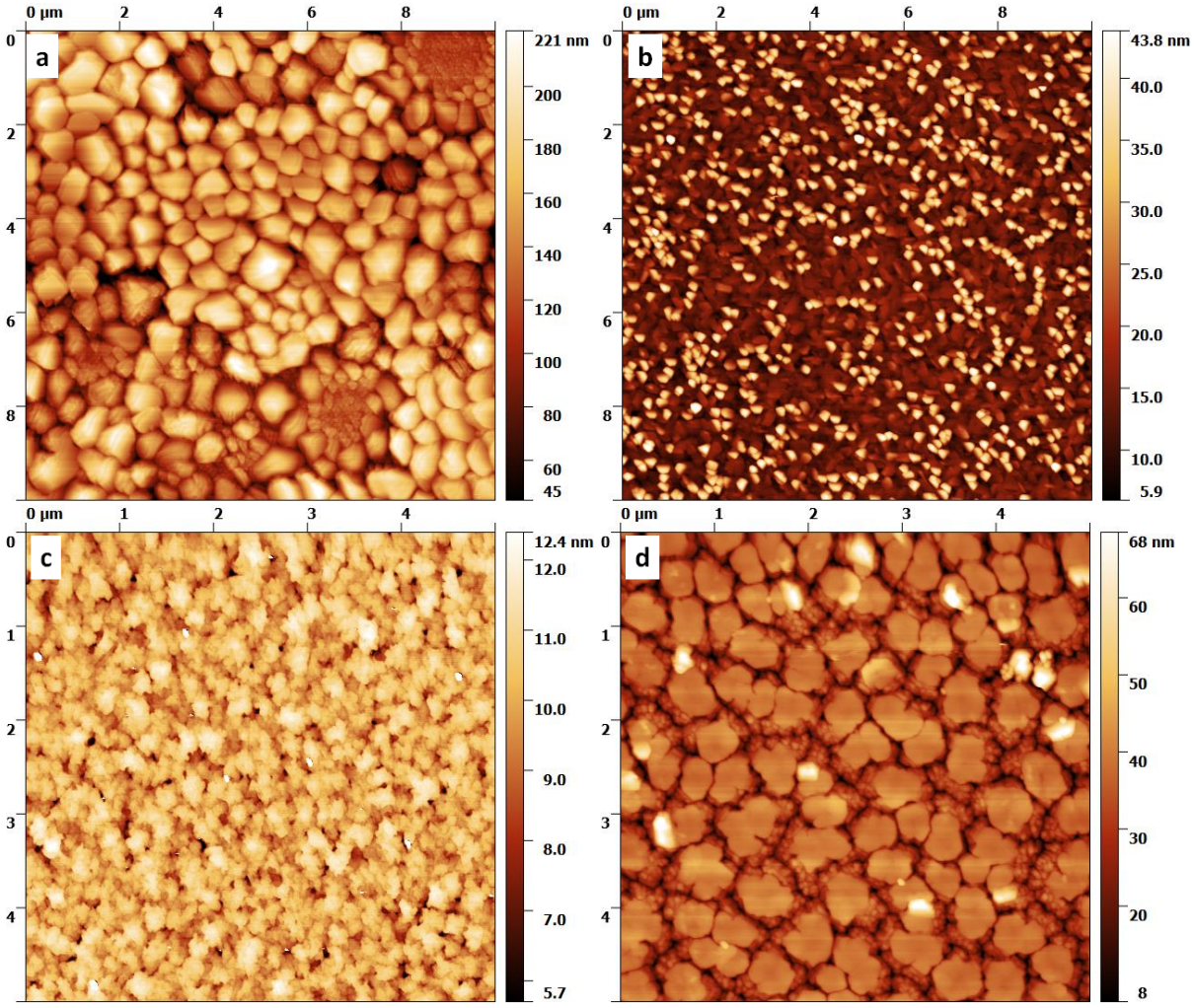
Warstwy o grubości ok. 80 nm naniesiono na podłoża Si(001), STO(111), YSZ(001) oraz STO(001) w temperaturach podłoży w zakresie 550-800°C. Następnie zbadano je dyfraktometrem rentgenowskim (XRD). Najlepsze jakościowo skany otrzymano dla warstw uzyskanych w temperaturze[1] 650°C. Skany symetryczne ($2\theta/\theta$) pokazane są na rys. 5.22. Warstwa na podłożach Si(001) oraz STO(111) jest polikrystaliczna, a intensywność refleksów jest niska. Natomiast ze skanów próbkek GMO/YSZ(001) oraz GMO/STO(001) wynika, że warstwa jest epitaksjalna, gdyż intensywne refleksy warstwy są położone w odległościach wskazujących na pochodzenie od jednej rodziny płaszczyzn krystalograficznych. W obu przypadkach pozycje refleksów są takie same.

Rysunek 5.23 przedstawia morfologie powierzchni warstw GMO na podłożach Si(001), STO(111), YSZ(001) oraz STO(001) otrzymane przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM) w trybie kontaktowym. Warstwa na krzemie oraz na tytanianie strontu ma dużą szorstkość (32 i 8nm), natomiast warstwa na tlenku cyrkonu ma niską szorstkość wyno-

[1]Kolejne warstwy GMO były wytwarzane w tej temperaturze.



Rys. 5.22: Skany $2\theta/\theta$ warstw GMO na podłożach (a) Si(001), (b) STO(111), (c) YSZ(001), (d) STO(001).



Rys. 5.23: Topografia warstw GMO na podłożach (a) Si(001), (b) STO(111), (c) YSZ(001), (d) STO(001).

szącą ok. 1 nm. Warstwa na STO(001) tworzy duże, nieciągłe płaskie powierzchnie.

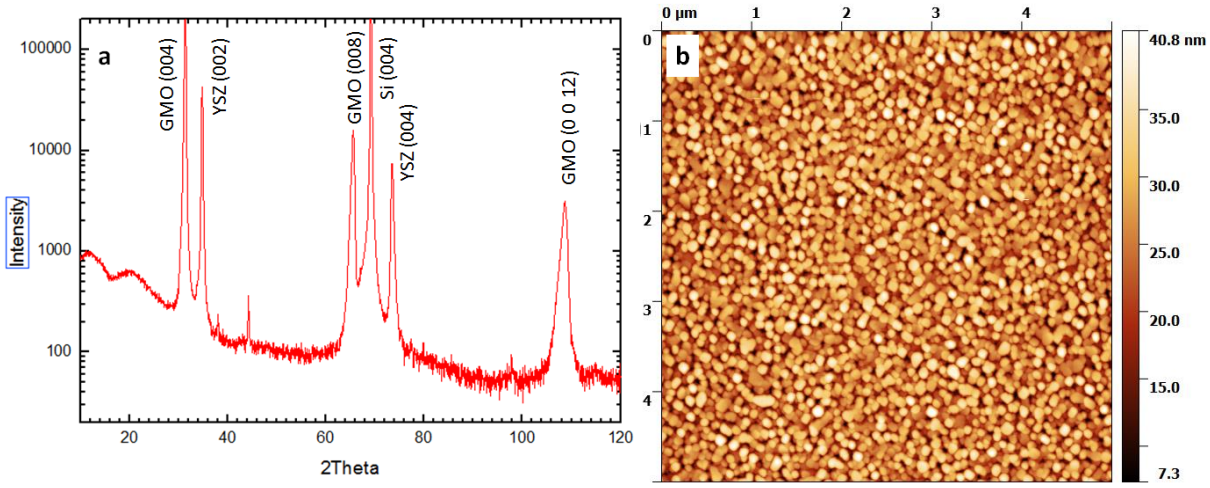
Na podstawie refleksów dyfrakcyjnych wyznaczono odległość międzypłaszczyznową płaszczyzny równoległej do powierzchni warstwy, która wynosi 11.51 Å. Porównując tę odległość z danymi literaturowymi, wytypowano możliwe fazy warstwy. Są to tetragonalne $Gd_2Mo_3O_9$, jednoskośne α-$Gd_2(MoO_4)_3$ oraz tetragonalne α'-$Gd_2(MoO_4)_3$.

Wśród wymienionych kandydatów znajduje się faza o stechiometrii różniącej się od stechiometrii targetu oraz od zamierzonej. Aby sprawdzić skład otrzymywanych warstw GMO wykonano rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) powierzchni warstwy. Tabela 3 przedstawia wyniki analizy składu powierzchni warstwy porównane z oczekiwanymi dla $Gd_2Mo_3O_{12}$ oraz $Gd_2Mo_3O_9$. Jak widać, skład ten bliższy jest do $Gd_2Mo_3O_{12}$ pod względem ilości tlenu. Ponadto, $Gd_2Mo_3O_9$ jest brązowym półprzewodnikiem [130], natomiast otrzymane warstwy są wyraźnie przeźroczyste.

Jak wyjaśniono już w rozdz. 2.2, fazy α-GMO oraz α'-GMO są ze sobą ściśle zwią-

Tabela 3: Wyniki XPS warstwy GMO na podłożu YSZ.

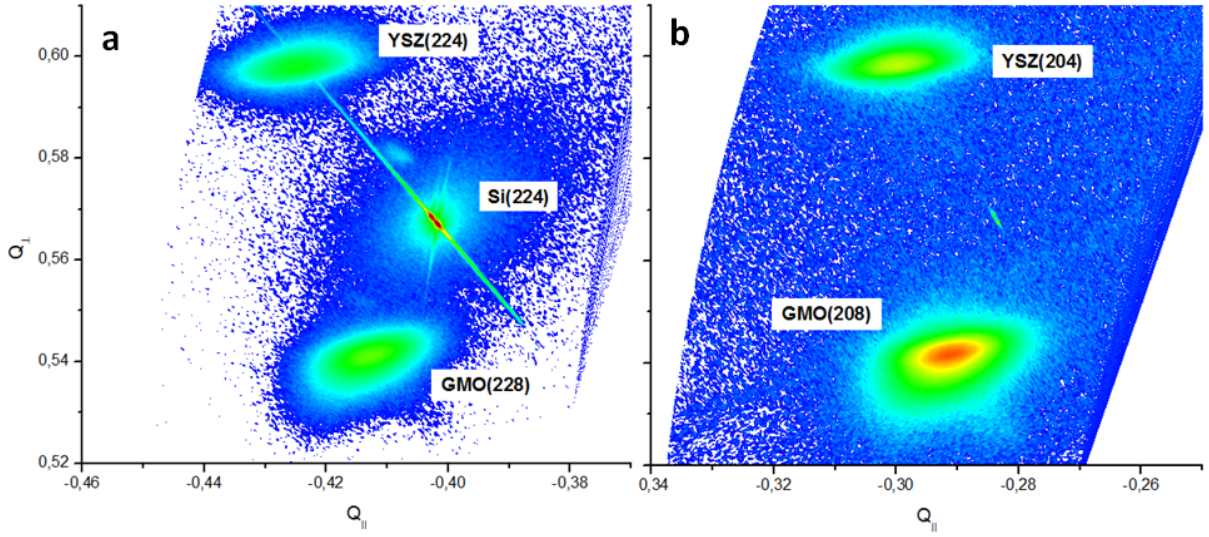
	Gd[%]	Mo [%]	O[%]
XPS	14.1	17.8	68.1
$Gd_2Mo_3O_{12}$	11.8	17.6	70.6
$Gd_2Mo_3O_9$	14.3	21.4	64.2



Rys. 5.24: Wielowarstwa GMO/YSZ/Si: (a) skan $2\theta/\theta$; (b) topografia.

zane, tj. jednoskośne α-GMO jest zdeformowaną strukturą tetragonalnego α'-GMO. Aby sprawdzić, z którą fazą mamy do czynienia, spróbowano odnaleźć refleksy należące wyłącznie do fazy jednoskośnej, nie mające swojego odpowiednika w fazie tetragonalnej (np. $(11\bar{6})$, $(1\bar{1}5)$, $(13\bar{6})$, (118)). Zrobiono to metodą skanów sieci odwrotnej w funkcji kątów ϕ (oś obrotu w płaszczyźnie) oraz θ, jednak nie odnaleziono żadnych refleksów świadczących o jednoskośnej naturze warstw GMO. Otrzymane warstwy to najprawdopodobniej tetragonalne GMO o strukturze zdefektowanego szelitu (rys. 2.6).

Mimo, że dwukrotność stałej sieciowej krzemu odpowiada stałej sieciowej GMO, warstwy GMO na krysztale krzemu są polikrystaliczne i o niskiej jakości, co spowodowane jest obecnością tlenku krzemu na powierzchni Si. Tlenek cyrkonu YSZ natomiast rośnie bardzo dobrze na krzemie z naturalną warstwą SiO_2, gdyż wykorzystuje obecny na powierzchni tlen do budowania swojej struktury krystalicznej [115]. Wykorzystano więc cienką warstwę YSZ naniesioną na krzem jako warstwę buforową do wzrostu molibdenianu gadolinu. Wynik dyfrakcji rentgenowskiej heterostruktury GMO/YSZ/Si oraz jej topografię pokazuje Rys. 5.24. Jak widać, zarówno YSZ jak i GMO są warstwami epitaksjalnymi. Refleksy pochodzące od warstwy GMO wyindeksowano na podstawie wyliczonych dyfraktogramów proszkowych (program reciproGraph [131]) z danych dla struktury szelitu $CaWO_4$ [132] oraz wymiarów komórki elementarnej dla α'-$Gd_2(MoO_4)_3$ [108].



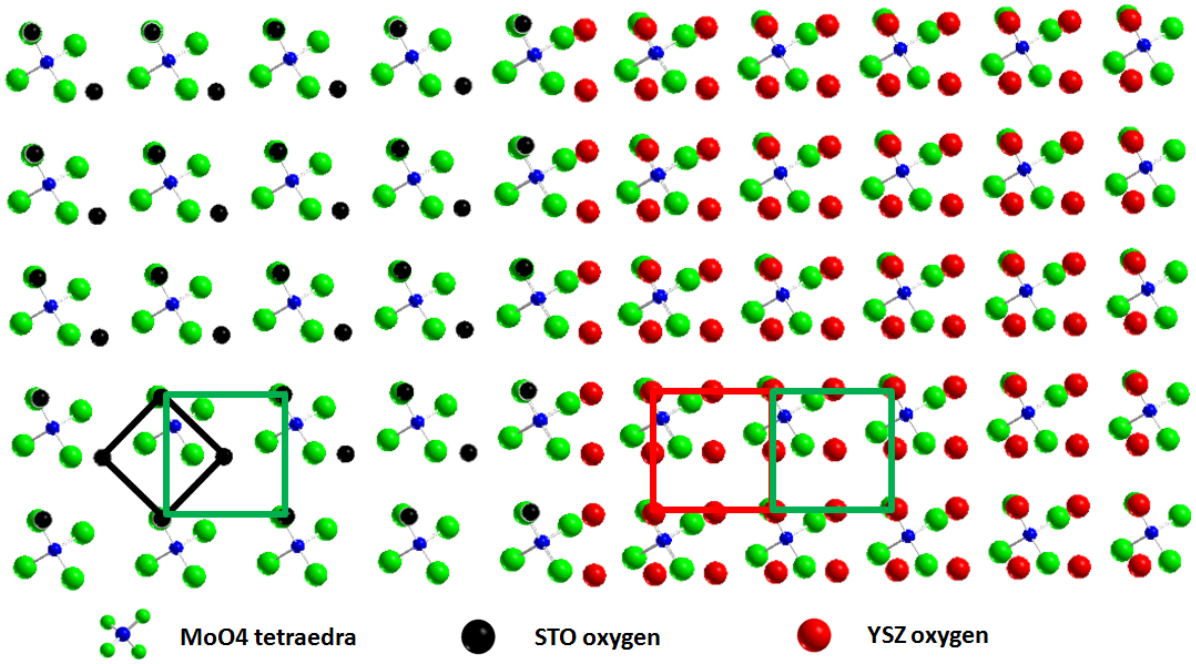
Rys. 5.25: Mapy przestrzeni odwrotnej dla próbki GMO/YSZ/Si w otoczeniu refleksu (a) krzemu (224) i (b) krzemu (204).

Tabela 4: Wymiary komórki elementarnej GMO na podłożu YSZ.

	a[Å]	c [Å]
XRD	5.22	11.51
α'-GMO	5.217	11.49

Dla heterostruktury GMO(001)/YSZ(001)/Si(001) wykonano mapy sieci odwrotnej w pobliżu refleksów podłoża Si(224) oraz Si(204) (refleks wygaszony). Mapy te przedstawione są na rys. 5.25. Na ich podstawie wyznaczono parametr komórki elementarnej dla warstwy GMO. Tabela 4 przedstawia eksperymentalnie otrzymane wymiary stałych sieci dla warstwy GMO porównane z danymi literaturowymi dla α'-$Gd_2(MoO_4)_3$. Z map sieci odwrotnej wynika, że zarówno warstwa GMO, jak i warstwa buforowa YSZ są odprężone, gdyż refleksy posiadają różne współrzędne $Q_{||}$, czyli ich stała sieciowa w płaszczyźnie jest różna. Jak widać, stała sieci otrzymanych warstw bardzo dobrze zgadza się z oczekiwaną dla struktury zdefektowanego szelitu α'-$Gd_2(MoO_4)_3$.

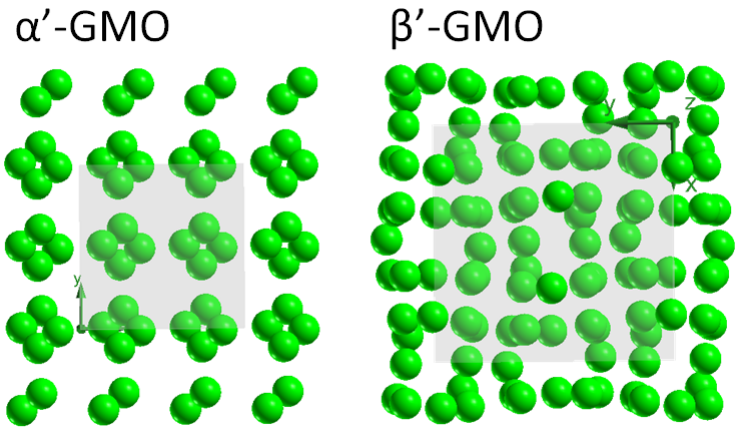
Pozostaje pytanie, dlaczego z targetu będącego polikrystaliczną fazą β-GMO otrzymaliśmy zupełnie inną fazę tego samego materiału? Możliwą odpowiedzią na to pytanie jest fakt, że faza ferroelektryczna GMO jest metastabilna w temperaturze pokojowej. W procesie nanoszenia warstwy, materiał ten jest rozdrabniany i podgrzewany, co dodatkowo faworyzuje przejście materiału do fazy stabilnej α. Nie jest to jednak jedyny czynnik determinujący otrzymane rezultaty. Podgrzanie fazy jednoskośnej GMO do temperatury powyżej przejścia fazowego (860°C) oraz szybkie schłodzenie powodują przechłodzenie fazy β do temperatury pokojowej i otrzymanie fazy ferroicznej. Procedura ta dotyczy



Rys. 5.26: (lewa strona) Warstwa tlenów podłoża STO naniesiona na warstwę tetraedrów MoO_4 warstwy α'-GMO widziane w kierunku [001]. (prawa strona) Warstwa tlenów podłoża YSZ naniesiona na warstwę tetraedrów MoO_4 warstwy α'-GMO widziane w kierunku [001]. Na rysunku zaznaczono również komórki elementarne STO (czarny kwadrat), YSZ (czerwony kwadrat) oraz GMO (zielony kwadrat).

jednak materiału litego i nie sprawdziła się w przypadku warstwy.

Przyjrzyjmy się dokładniej strukturze molibdenianu gadolinu oraz podłoży: tlenkowi cyrkonu oraz tytanianowi strontu. Rysunek 5.26 pokazuje strukturę tlenową tlenku cyrkonu oraz tytanianu strontu widzianą w kierunku [001] oraz nałożoną na tę strukturę sieć tetraedrów MoO_4 warstwy GMO (pojedyncza warstwa tetraedrów). Z Rysunku 5.26 wynika, że sieć tlenowa warstwy α'-$Gd_2(MoO_4)_3$ bardzo dobrze wpasowuje się w sieć tlenową podłoża YSZ i kierunek [001] warstwy odpowiada kierunkowi [001] podłoża. Sieć tlenowa α'-GMO również dobrze wpasowuje się w sieć tlenową STO, przy czym kierunek [001] warstwy równoważny jest



Rys. 5.27: Położenia atomów tlenu w strukturze α'-GMO i β'-GMO.

kierunkowi [110] podłoża STO. Ponieważ odległość między sąsiednimi tlenami w STO w kierunku [110] wynosi $a \cdot \sqrt{2} = 5.5A$, czyli jest większa od stałej sieciowej GMO, warstwy na tytanianie strontu nie są tak wysokiej jakości jak na tlenku cyrkonu.

Sieć krystaliczna $\alpha' - GMO$ bardzo dobrze wpasowuje się w strukturę podłoży STO(001) oraz YSZ(001), w przeciwieństwie do ferooelektrycznego $\beta - GMO$. Rys. 5.27 pokazuje atomy tlenu α'-GMO i β'-GMO widziane w kierunku [001]. Wyraźnie widać, że α'-GMO tworzy regularną, kwadratową strukturę, natomiast rozmieszczenie atomów tlenu w fazie β' jest dużo bardziej skomplikowane. Podłoża STO oraz YSZ wymuszają więc powstanie fazy α' gdyż odwzorowuje ona bardzo dobrze ich strukturę. Podłoże, które byłoby podobne strukturą tlenową do β'-GMO, wyłączając inne molibdeniany, nie jest jednak znane.

Rozdział 6

Podsumowanie

W przedstawionych powyżej badaniach przeanalizowano szczegółowo sprzężenie magnetosprężyste pomiędzy ferroelastycznymi kryształami $LiCsSO_4$, KH_2PO_4 i $Gd_2(MoO_4)_3$ a cienką warstwą magnetyczną $Ni_{85}Fe_{15}$. Wykorzystano w tym celu szereg technik: magnetometrię, obrazowanie mikroskopem polaryzacyjnym oraz spektrometrię. Choć zjawisko to znane jest od dawna i pokazane już zostały nawet pierwsze, eksperymentalne wyniki działania pojedynczej komórki pamięci MERAM [77, 78], to niniejsza praca jest jedną z pierwszych, która ilościowo opisuje sprzężenie magnetosprężyste, ściśle łącząc przewidywania teoretyczne z wynikami eksperymentalnymi.

Wybór przebadanych kryształów ferroelastycznych nie jest przypadkowy. Tytanian baru ($BaTiO_3$) oraz tytanian cyrkonowo ołowiany (PZT) są dotychczas najbardziej szczegółowo zbadanymi materiałami w kontekście multiferroików heterostrukturalnych. Posiadają one jednak jedną wadę. Ich właściwości ferroelastyczne nie mogą być łatwo wykorzystane, ponieważ odwrócenie kierunku polaryzacji w tych kryształach nie wiąże się ze zmianą stanu elastycznego [133]. Z tego powodu, częściej wykorzystywane są właściwości piezoelektryczne tych kryształów w obrębie pojedynczego stanu orientacyjnego. Choć piezoelektryczność jest wystarczająca do otrzymania również nieulotnej zmiany namagnesowania przez pole magnetyczne [69–75], stan ten nie jest odporny na działanie zewnętrznych pól magnetycznych, gdyż anizotropia magnetyczna warstwy nie ulega trwałej zmianie. Ponieważ ferroelastyk, co zostało podkreślone we wprowadzeniu (str. 9) trwale zmienia anizotropię magnetyczną warstwy, tym samym lepiej utrwala zapis magnetyczny. W odróżnieniu od $BaTiO_3$ i PZT, molibdenian gadolinu jest pełnym ferroelektrykiem i pełnym ferroelastykiem o dwóch stanach orientacyjnych, co oznacza, że odwrócenie polaryzacji zawsze pociąga za sobą zmianę deformacji spontanicznej. Wykorzystanie GMO w multiferroikach heterostrukturalnych pozwoliłoby więc potencjalnie na efektywniejsze działanie pamięci MERAM.

Realizując ten cel, podjęto próbę wytworzenia cienkich warstw molibdenianu gadolinu metodą ablacji laserowej. Otrzymano epitaksjalne warstwy molibdenianu gadolinu, lecz w

fazie nieferroicznej. Pokazano, że wzrost fazy ferroicznej nie jest możliwy ze względu na niedopasowanie sieciowe podłoży i warstwy w fazie, którą próbowano otrzymać. Struktura krystaliczna molibdenianu gadolinu jest dużo bardziej skomplikowana od materiałów wykorzystywanych w dotychczasowych badaniach i nie pasuje do żadnego z dostępnych podłoży.

Multiferroiki heterostrukturalne są aktualnie dynamicznie rozwijającym się działem nanotechnologii. Sprzężenie magnetoelektryczne realizowane poprzez deformację było pierwszym, ważnym krokiem na drodze do opracowania nowych, wydajnych urządzeń, w tym pamięci komputerowych. Z praktycznego punktu widzenia, przy postępującej miniaturyzacji, deformacje w wielowarstwach nie są jednak przyszłościowym rozwiązaniem. Przełączanie stanów deformacyjnych ultracienkiego ferroelastyka może być utrudnione w heterostrukturze o wysokiej jakości ze względu na zaciśnięcie przez sąsiednie warstwy lub podłoże. Dlatego dużo bardziej obiecujące wydaje się sprzężenie magnetoelektryczne przez ładunki, lub inne rozwiązania, takie jak magnetyczne skyrmiony [134], gdzie mechaniczne odkształcenia nie są obecne.

Bibliografia

Publikacje [89-91] oraz [128] powstały na podstawie badań przedstawionych w tej pracy.

[1] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, *Domains in ferroic crystalls and thin films.* New York: Springer-Verlag, 2010.

[2] K. Aizu, "Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals," *Physical Review B*, vol. 2, no. 3, pp. 754–772, 1970.

[3] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego.* Warszawa: PWN, 1999.

[4] R. Eisberg and R. Resnick, *Fizyka kwantowa.* Warszawa: PWN, 1983.

[5] E. Stoner, "Atomic moments in ferromagnetic metals and alloys with non-ferromagnetic elements," *Philosophical Magazine*, vol. 15, p. 1080, 1933.

[6] A. Gubkin, "Pole elektryczne elektreta swobodnego i zwartego," in *Elektrety*, pp. 62–70, Warszawa: PWN, 1963.

[7] G. Smolenski and N. Krajnik, *Ferroelektryki i antyferroelektryki.* Warszawa: PWN, 1968.

[8] D. J. Griffiths, *Podstawy elektrodynamiki.* Warszawa: PWN, 2015.

[9] C. Kittel, "Physical theory of ferromagnetic domains," *Reviews of Modern Physics*, vol. 21, no. 4, pp. 555–558, 1949.

[10] R. Schäfer and A. Hubert, "Magnetic Domains," in *Magnetic Domains*, ch. Energetics of a Ferromagnet, pp. 108–157, Springer-Verlag, 2000.

[11] "https://en.wikipedia.org/wiki/stoner-wohlfarth_model," *Stoner-Wohlfarth model, Data dostępu: 2015-01-28.*

[12] E. Stoner and E. Wohlfarth, "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys," *Philosophical Transactions A*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.

[13] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter.* New York: Oxford University Press, 2001.

[14] M. Hurben and C. Patton, "Theory of magnetostatic waves for in-plane magnetized isotropic films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 139, pp. 263–291, 1995.

[15] M. Hurben and C. Patton, "Theory of magnetostatic waves for in-plane magnetized anisotropic films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 163, no. 96, pp. 39–69, 1996.

[16] S. W. Cheong and M. Mostovoy, "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity," *Nature materials*, vol. 6, p. 13, 2007.

[17] D. I. Khomskii, "Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 306, pp. 1–8, 2006.

[18] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, pp. 759–765, 2006.

[19] J. P. Velev, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, "Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces.," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 369, pp. 3069–3097, 2011.

[20] G. Lawes and G. Srinivasan, "Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 243001, 2011.

[21] C. A. F. Vaz, "Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 333201, 2012.

[22] N. A. Hill, "Why are there so few magnetic ferroelectrics?," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 6694–6709, 2000.

[23] J. van den Brink and D. Khomskii, "Multiferroicity due to charge ordering," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 434217, 2008.

[24] S. Ravi and C. Senthilkumar, "Multiferroism in new Bi2FeMoO6 material," *Materials Express*, vol. 5, no. 1, pp. 68–72, 2015.

[25] M. Tian, L. Zhou, X. Zou, Q. Zheng, L. Luo, N. Jiang, and D. Lin, "Improved ferroelectricity and ferromagnetism of Eu-modified BiFeO3â"BaTiO3 lead-free multiferroic ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 11, pp. 8840–8847, 2015.

[26] S. Rajan, P. M. Gazzali, and G. Chandrasekaran, "Electrical and magnetic phase transition studies of Fe and Mn co-doped BaTiO3," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 656, pp. 98–109, 2016.

[27] S. Das, B. Roul, V. Mohanta, S. Behera, and M. Sahu, "Defect mediated magnetism in CO based BaTiO3 ferroelectric," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 465, pp. 38–44, 2015.

[28] J. F. Scott, "Room-temperature multiferroic magnetoelectrics," *NPG Asia Materials*, vol. 5, no. 11, p. e72, 2013.

[29] N. A. Pertsev, "Giant magnetoelectric effect via strain-induced spin reorientation transitions in ferromagnetic films," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 78, p. 212102, 2008.

[30] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, and C.-W. Nan, "Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures," *NPG Asia Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 61–68, 2010.

[31] T. M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, and P. C. McIntyre, "THE PROPERTIES OF FERROELECTRIC FILMS AT SMALL DIMENSIONS," *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, no. 1, p. 263, 2000.

[32] R. Newnham and S. Trolier-Mckinstry, "Size effects in ferroics," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 20, pp. 1–13, 1998.

[33] W. Zhong, Y. Wang, P. Zhang, and B. Qu, "Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles," *Physical Review B*, vol. 50, no. 2, pp. 698–703, 1994.

[34] J. Wang and T.-Y. Zhang, "Influence of depolarization field on polarization states in epitaxial ferroelectric thin films with nonequally biaxial misfit strains," *Physical Review B*, vol. 77, p. 014104, 2008.

[35] T. Tybell, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, "Ferroelectricity in thin perovskite films," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 1999, pp. 856–858, 1999.

[36] J. Junquera and P. Ghosez, "Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films.," *Nature*, vol. 422, no. February, pp. 506–509, 2003.

[37] N. Sai, M. Kolpak, and A. Rappe, "Ferroelectricity in ultrathin perovskite films," *Physical Review B*, vol. 72, p. 020101, 2005.

[38] M. Ali, *Growth and study of magnetostrictive FeSiBC thin films for device applications*. PhD thesis, University of Sheffield, 1999.

[39] M. D. Biegalski, D. H. Kim, S. Choudhury, L. Q. Chen, H. M. Christen, and K. Dörr, "Strong strain dependence of ferroelectric coercivity in a BiFeO3 film," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 142902, 2011.

[40] S. Choudhury, Y. L. Li, L. Q. Chen, and Q. X. Jia, "Strain effect on coercive field of epitaxial barium titanate thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 142907, 2008.

[41] V. G. Kukhar, B. Hermanns, N. a. Pertsev, H. Kohlstedt, and R. Waser, "Coercive field of ultrathin Pb(Zr0.52Ti0.48)O3 epitaxial film," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 16, pp. 3356–3358, 2003.

[42] A. Herklotz, E. J. Guo, M. D. Biegalski, H. M. Christen, L. Schultz, and K. Dörr, "Strain-controlled switching kinetics of epitaxial PbZr 0.52Ti0.48O3 films," *New Journal of Physics*, vol. 15, p. 073021, 2013.

[43] B. Zhi, G. Gao, H. Xu, F. Chen, X. Tan, P. Chen, L. Wang, and W. Wu, "Electric-field-modulated nonvolatile resistance switching in VO 2/PMN-PT(111) heterostructures," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 111, pp. 4603–4608, 2014.

[44] S. Punugupati, J. Narayan, and F. Hunte, "Strain induced ferromagnetism in epitaxial Cr2O3 thin films integrated on Si(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 132401, 2014.

[45] S. K. Giri, P. Dasgupta, A. Poddar, R. C. Sahoo, D. Paladhi, and T. K. Nath, "Strain modulated large magnetocaloric effect in Sm0 . 55Sr0 . 45MnO3 epitaxial films epitaxial films," *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 023507, 2015.

[46] Y. Liu, J. Wei, X. Lou, L. Bellaiche, J. F. Scott, B. Dkhil, Y. Liu, J. Wei, X. Lou, L. Bellaiche, J. F. Scott, and B. Dkhil, "Influence of epitaxial strain on elastocaloric effect in ferroelectric thin films Influence of epitaxial strain on elastocaloric effect in ferroelectric thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 032901, 2015.

[47] A. Kargol, L. Malkinski, and G. Caruntu, "Biomedical Applications of Multiferroic Nanoparticles," in *Advanced Magnetic Materials* (L. Malkinski, ed.), ch. 4, pp. 89–118, InTech, 2012.

[48] M. M. Vopson, E. Zemaityte, M. Spreitzer, and E. Namvar, "Multiferroic coupled magnetic data storage beyond the super- paramagnetic limit," *Journal of Applied Physics*, vol. 113910, 2014.

[49] D. J. Dunstan, S. Young, and R. H. Dixon, "Geometrical theory of critical thickness and relaxation in strained-layer growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 1991, pp. 3038–3045, 1991.

[50] S. H. Baek, H. W. Jang, C. M. Folkman, Y. L. Li, B. Winchester, J. X. Zhang, Q. He, Y. H. Chu, C. T. Nelson, M. S. Rzchowski, X. Q. Pan, R. Ramesh, L. Q. Chen, and C. B. Eom, "Ferroelastic switching for nanoscale non-volatile magnetoelectric devices," *Nature Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 309–314, 2010.

[51] R. Gaynutdinov, S. Yudin, S. Ducharme, and V. Fridkin, "Homogeneous switching in ultrathin ferroelectric films," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 015902, 2011.

[52] K. Roy, S. Bandyopadhyay, and J. Atulasimha, "Switching dynamics of a magnetostrictive single-domain nanomagnet subjected to stress," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, no. 22, pp. 1–15, 2011.

[53] K. Roy, S. Bandyopadhyay, and J. Atulasimha, "Energy dissipation and switching delay in stress-induced switching of multiferroic nanomagnets in the presence of thermal fluctuations," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 2, 2012.

[54] E. J. Guo, a. Herklotz, R. Roth, M. Christl, S. Das, W. Widdra, and K. Dörr, "Tuning the switching time of BiFeO3 capacitors by electrodes' conductivity," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 2013, pp. 0–5, 2013.

[55] H. L. Stadler, "Thickness dependence of BaTiO3 switching time," *Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 1962, pp. 3487–3490, 1962.

[56] M. Bibes and A. Barthélémy, "Multiferroics: towards a magnetoelectric memory," *Nature materials*, vol. 7, pp. 425–426, 2008.

[57] C. G. Duan, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, "Predicted magnetoelectric effect in Fe/BaTiO3 multilayers: Ferroelectric control of magnetism," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 047201, 2006.

[58] S. Zhang, "Spin-Dependent Surface Screening in Ferromagnets and Magnetic Tunnel Junctions," *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 3, pp. 640–643, 1999.

[59] M. K. Niranjan, J. D. Burton, J. P. Velev, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, "Magnetoelectric effect at the SrRuO3/BaTiO3 (001) interface: An ab initio study," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 052501, 2009.

[60] Z. Zhou, B. M. Howe, M. Liu, T. Nan, X. Chen, K. Mahalingam, N. X. Sun, and G. J. Brown, "Interfacial charge-mediated non-volatile magnetoelectric coupling in Co0.3Fe0.7/Ba0.6Sr0.4TiO3/Nb:SrTiO3 multiferroic heterostructures," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 011, p. 7740, 2015.

[61] T. Nan, Z. Zhou, M. Liu, X. Yang, Y. Gao, B. a. Assaf, H. Lin, S. Velu, X. Wang, H. Luo, J. Chen, S. Akhtar, E. Hu, R. Rajiv, K. Krishnan, S. Sreedhar, D. Heiman, B. M. Howe, G. J. Brown, and N. X. Sun, "Quantification of strain and charge co-mediated magnetoelectric coupling on ultra-thin Permalloy/PMN-PT interface," *Scientific reports*, vol. 4, no. 3688, 2014.

[62] A. Sundararaj, G. Chandrasekaran, H. A. Therese, and K. Annamalai, "Charge mediated room temperature magnetoelectric coupling in Zn1-xSmxOBaTiO3 bilayer thin film," *Nanotechnology*, vol. 26, p. 315704, 2015.

[63] Y. W. Yin, M. Raju, W. J. Hu, J. D. Burton, Y.-M. Kim, a. Y. Borisevich, S. J. Pennycook, S. M. Yang, T. W. Noh, a. Gruverman, X. G. Li, Z. D. Zhang, E. Y. Tsymbal, and Q. Li, "Multiferroic tunnel junctions and ferroelectric control of magnetic state at interface (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 172601, 2015.

[64] G. Srinivasan, E. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Y. Bokhan, and V. Laletin, "Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides," *Physical Review B*, vol. 64, p. 214408, 2001.

[65] B. Chen, Y.-C. Li, J.-Y. Wang, J.-G. Wan, and J.-M. Liu, "Anisotropic manipulation of ferroelectric polarization in SrTiO3/(Co0.9Zn0.1)Fe2O4 heterostructural films by magnetic field," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 044102, 2014.

[66] L. Zhou, Q. Fu, D. Zhou, F. Xue, Y. Tian, and L. Hao, "Magneto-electric coupling study in multiferroic La0.7Ba0.3MnO3â"BaTiO3 composite ceramic at room temperature," *Ceramics International*, vol. 41, no. 2, pp. 2367–2372, 2015.

[67] E. Lage, C. Kirchhof, V. Hrkac, L. Kienle, R. Jahns, R. Knöchel, E. Quandt, and D. Meyners, "Exchange biasing of magnetoelectric composites," *Nature Materials*, vol. 11, pp. 523–529, 2012.

[68] M. Feng, J.-j. Wang, J.-M. Hu, J. Wang, J. Ma, H.-B. Li, Y. Shen, Y.-H. Lin, L.-Q. Chen, and C.-W. Nan, "Optimizing direct magnetoelectric coupling in Pb(Zr,Ti)O3/Ni multiferroic film heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 072901, 2015.

[69] A. Brandlmaier, S. Geprägs, M. Weiler, A. Boger, M. Opel, H. Huebl, C. Bihler, M. S. Brandt, B. Botters, D. Grundler, R. Gross, and S. T. B. Goennenwein, "In situ manipulation of magnetic anisotropy in magnetite thin films," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, p. 104445, 2008.

[70] J. Cui, C.-Y. Liang, E. a. Paisley, A. Sepulveda, J. F. Ihlefeld, G. P. Carman, and C. S. Lynch, "Generation of localized strain in a thin film piezoelectric to control individual magnetoelectric heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 9, p. 092903, 2015.

[71] S. T. B. Goennenwein, M. Althammer, C. Bihler, a. Brandlmaier, S. Geprägs, M. Opel, W. Schoch, W. Limmer, R. Gross, and M. S. Brandt, "Piezo-voltage control of magnetization orientation in a ferromagnetic semiconductor," *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 2, no. 3, pp. 96–98, 2008.

[72] W. Q. Jing, F. Fang, and W. Yang, "Enhanced magnetoelectric coupling for embedded multiferroic composites via planar compressive stress," *Smart Materials and Structures*, vol. 24, no. 2, p. 025014, 2015.

[73] A. W. Rushforth, E. De Ranieri, J. Zemen, J. Wunderlich, K. W. Edmonds, C. S. King, E. Ahmad, R. P. Campion, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, K. Výborný, J. Kučera, and T. Jungwirth, "Voltage control of magnetocrystalline anisotropy in ferromagnetic-semiconductor-piezoelectric hybrid structures," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 78, p. 085314, 2008.

[74] A. Tkach, A. Kehlberger, F. Büttner, G. Jakob, S. Eisebitt, M. Kläui, and G. Jakob, "Electric field modification of magnetotransport in Ni thin films on (011) PMN-PT piezosubstrates Electric field modification of magnetotransport in Ni thin films on (011) PMN-PT piezosubstrates," *Applied Physics Letters*, vol. 062404, no. 011, pp. 7–12, 2015.

[75] I. V. Zavislyak, V. P. Sohatsky, M. a. Popov, and G. Srinivasan, "Electric-field-induced reorientation and flip in domain magnetization and light diffraction in an yttrium-iron-garnet/lead-zirconate-titanate bilayer," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 87, p. 134417, 2013.

[76] Y. Gao, J. Hu, L. Shu, and C. W. Nan, "Strain-mediated voltage control of magnetism in multiferroic Ni77Fe23/Pb(Mg1/3Nb2/3)0.7Ti0.3O3 heterostructure," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 142908, 2014.

[77] X. Han, L. Xi, Y. Li, X. Guo, D. Li, Z. Wang, Y. Zuo, and D. Xue, "Demonstration of magnetoelectric memory cell in (110) [Pb(Mg1/2Nb2/3)O3]0.68-[PbTiO3]0.32/Ru/FeCo heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 122402, 2014.

[78] B. Kundys, V. Iurchuk, C. Meny, H. Majjad, and B. Doudin, "Sub-coercive and multi-level ferroelastic remnant states with resistive readout," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 232905, 2014.

[79] Z. Wang, Y. Wang, W. Ge, J. Li, and D. Viehland, "Volatile and nonvolatile magnetic easy-axis rotation in epitaxial ferromagnetic thin films on ferroelectric single crystal substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 132909, 2013.

[80] T. Wu, A. Bur, P. Zhao, K. P. Mohanchandra, K. Wong, K. L. Wang, C. S. Lynch, and G. P. Carman, "Giant electric-field-induced reversible and permanent magnetization reorientation on magnetoelectric Ni/(011) [Pb (Mg1/3 Nb 2/3) O3](1-x) - [PbTiO3] x heterostructure," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 012504, 2011.

[81] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak, and F. Tsui, "Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO3 substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 22, pp. 3547–3549, 2000.

[82] R. Moubah, F. Magnus, A. Zamani, V. Kapaklis, P. Nordblad, and B. Hjörvarsson, "Strain induced changes in magnetization of amorphous Co95Zr 5 based multiferroic heterostructures," *AIP Advances*, vol. 3, p. 022113, 2013.

[83] S. Zhang, Y. G. Zhao, P. S. Li, J. J. Yang, S. Rizwan, J. X. Zhang, J. Seidel, T. L. Qu, Y. J. Yang, Z. L. Luo, Q. He, T. Zou, Q. P. Chen, J. W. Wang, L. F. Yang, Y. Sun, Y. Z. Wu, X. Xiao, X. F. Jin, J. Huang, C. Gao, X. F. Han, and R. Ramesh, "Electric-field control of nonvolatile magnetization in Co 40Fe 40B 20/Pb(Mg 1/3Nb 2/3) 0.7Ti 0.3O 3 structure at room temperature," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 137203, 2012.

[84] N. A. Pertsev and H. Kohlstedt, "Resistive switching via the converse magnetoelectric effect in ferromagnetic multilayers on ferroelectric substrates.," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 475202, 2010.

[85] N. A. Pertsev, G. Viaud, and B. Dkhil, "Polarization-controlled spin reorientation transition and resistive switching in ferromagnetic-ferroelectric nanostructures and tunnel junctions," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 90, p. 024426, 2014.

[86] H. Sharma, A. Tulapurkar, and C. V. Tomy, "Sign reversal of anisotropic magnetoresistance in La0.7Ca0.3MnO3/SrTiO3 ultrathin films," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 2014, p. 222406, 2014.

[87] S.-W. Yang, R.-C. Peng, T. Jiang, Y.-K. Liu, L. Feng, J.-J. Wang, L.-Q. Chen, X.-G. Li, and C.-W. Nan, "Non-Volatile 180deg Magnetization Reversal by an Electric Field in Multiferroic Heterostructures," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 7091–7095, 2014.

[88] H. Zhang, "Electric-field-induced changes in magnetization in PZT/Insulator/CoFe nanometer multilayer," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 22, pp. 3807–3810, 2012.

[89] P. Graczyk, O. Maciejewicz, T. Breczewski, and B. Mroz, "Temperature Dependence of Magnetization in Nickel Thin Film Sputtered onto Ferroelastic Gadolinium Molybdate Substrate," *Ferroelectrics*, vol. 465, no. March 2015, pp. 13–19, 2014.

[90] P. Graczyk, R. Schäfer, and B. Mroz, "Magnetoelastic coupling between NiFe thin film and LiCsSO4 studied by Kerr microscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, no. 42, p. 425002, 2015.

[91] P. Graczyk, A. Trzaskowska, K. Adrjanowicz, B. Peplinska, and B. Mroz, "Large magnetoelastic coupling in NiFe/LiCsSO4 and NiFe/KH2PO4 heterostructures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 656, pp. 825–829, 2016.

[92] J. Huang, T. Wang, C. Yu, Y. Hu, P. Lee, and M. Yang, "Epitaxial growth and characterization of (100) and (110) permalloy films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 171, no. 3-4, pp. 442–446, 1997.

[93] L. McKeehan and P. Cioffi, "Magnetostriction in Permalloy," *Physical Review*, vol. 28, no. 2, pp. 146–157, 1926.

[94] H. M. Ledbetter and R. P. Reed, "Iron, nickel and iron-nickel alloys," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, pp. 531–618, 1973.

[95] E. Klokholm and J. A. Aboaf, "The saturation magnetostriction of permalloy films," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, pp. 2474–2476, 1981.

[96] M. Barthelmess, C. Pels, A. Thieme, and G. Meier, "Stray fields of domains in permalloy microstructures - Measurements and simulations," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 5641–5645, 2004.

[97] G. Pakulski, B. Mroz, and T. Krajewski, "Ferroelastic properties of LiCsSO4 crystals," *Ferroelectrics*, vol. 48, no. 4, pp. 259–266, 1983.

[98] A. Pietraszko, P. E. Tomaszewski, and K. Lukaszewicz, "X-Ray and Optical Study of the Phase Transition in LiCsSO4," *Phase Transitions*, vol. 2, pp. 141–150, 1981.

[99] J. Bornarel, "Domains in KH2PO4," *Ferroelectrics*, vol. 71, pp. 255–268, 1987.

[100] J. Kobayashi, Y. Uesu, I. Mizutani, and Y. Enomoto, "X-Ray Study on Thermal Expansion of Ferroelectric KH2PO4," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 3, no. 63, pp. 63–69, 1970.

[101] L. Cross, A. Fouskova, and S. Cummins, "Gadolinium molybdate, a new type of ferroelectric crystal," *Physical Review Letters*, vol. 21, no. 12, p. 812, 1968.

[102] E. T. Keve, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, "Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic Beta-Gd2(MoO4)3 Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. VI," *The Journal of Chamical Physics*, vol. 54, no. 7, pp. 3185–3194, 1971.

[103] K. Aizu, A. Kumada, H. Yumoto, and S. Ashida, "Simultaneous Ferroelectricity and Ferroelasticity of Gd2(MoO4)3," *Journal of The Physical Society of Japan*, vol. 27, p. 511, 1969.

[104] E. T. Keve, S. C. Abrahams, K. Nassau, and A. Glass, "Ferroelectric ferroelastic paramagnetic terbium molybdate beta-Tb2(MoO4)3," *Solid State Communications*, vol. 8, pp. 1517–1520, 1970.

[105] J. R. Barkley and W. Jeitschko, "Antiphase boundaries and their interactions with domain walls in ferroelastic-ferroelectric Gd2(MoO4)3," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 3, pp. 938–944, 1973.

[106] J. Kobayashi, Y. Sato, and T. Nakamura, "X-Ray Study on Thermal Expansion of Ferroelectric Gd2(MoO4)3," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 14, pp. 259–264, 1972.

[107] W. JEITSCHKO, "Crystal Structure of La2(MoO4)3, a New Ordered Defect Scheelite Type," *Acta Crystalografica*, vol. B29, pp. 2074–2081, 1973.

[108] Q. Huang, J.-Z. Xu, and W. Li, "PREPARATION OF TETRAGONAL DEFECT SCHEELITE-TYPE RE2(MoO4)3 (RE = La TO Ho) BY PRECIPITATION METHOD," *Solid State Ionics*, vol. 32/33, pp. 244–249, 1989.

[109] T. Schustereit, T. Schleid, and I. Hartenbach, "The defect scheelite-type lanthanum(III) ortho-oxidomolybdate(VI) La0.667[MoO4]," *Acta Crystallographica*, vol. E69, no. i7, 2013.

[110] G. Lucazeau, P. Bouvier, A. Pasturel, O. L. Bacq, and T. Pagnier, "High-Pressure Study of Gd 2 (MoO 4) 3 by Raman Scattering and Ab Initio Calculations," *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, vol. 116, no. 1, pp. 1–7, 2009.

[111] T. Zheleva, K. Jagannadham, and J. Narayan, "Epitaxial growth in large-lattice-mismatch systems," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 2, pp. 860–871, 1994.

[112] S. W. Ko, D. a. Mourey, T. Clark, and S. Trolier-McKinstry, "Synthesis, characterization, and dielectric properties of β-Gd2(MoO4)3 thin films prepared by chemical solution deposition," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 54, pp. 269–275, 2010.

[113] D. M. Bubb, D. Cohen, and S. B. Qadri, "Infrared-to-visible upconversion in thin films of LaEr(MoO 4) 3," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 2005, pp. 1–3, 2005.

[114] Q. Sun, Q.-Q. Ren, and Z.-W. Fu, "NASICON-type Fe2(MoO4)3 thin film as cathode for rechargeable sodium ion battery," *Electrochemistry Communications*, vol. 23, pp. 145–148, 2012.

[115] J. C. Delgado, F. Sánchez, R. Aguiar, Y. Maniette, C. Ferrater, and M. Varela, "ArF and KrF excimer laser deposition of yttria-stabilized zirconia on Si(100)," *Applied Physics Letters*, vol. 1048, no. 100, pp. 1048 ST – ArF and KrF excimer laser deposition of, 1995.

[116] D. V. Berkov, K. R. Ramstöck, and a. Hubert, "Solving micromagnetic problems," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 137, p. 207, 1993.

[117] K. Fabian, A. Kirchner, W. Williams, F. Heider, T. Leibl, and A. Huber, "Three-dimensional micromagnetic calculations for magnetite using FFT," *Geophysical Journal International*, vol. 124, pp. 89–104, 1996.

[118] D. Drung and M. Mück, *SQUID Electronics*, vol. 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2004.

[119] M. McElfresh, "Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement system," 1994.

[120] J. Annett, *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. New York: Oxford University Press, 2004.

[121] R. Schäfer, "Investigation of Domains and Dynamics of Domain Walls by the Magneto-optical Kerr effect," in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (H. Kronmuller and S. Parkin, eds.), vol. 3, pp. 1513–1540, John Wiley Sons, 2007.

[122] R. Vacher and L. Boyer, "Brillouin scattering: A tool for the measurement of elastic and photoelastic constants," 1972.

[123] R. E. Camley, P. GrĚnberg, and C. M. Mayr, "Stokesanti-Stokes asymmetry in Brillouin scattering from magnons in thin ferromagnetic films," *Physical Review B*, vol. 26, no. 5, pp. 2609–2614, 1982.

[124] P. Grunberg, "Brillouin scattering of light by spin waves in thin ferromagnetic films (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 1982, p. 2078, 1982.

[125] B. Hillebrands, P. Baumgart, and G. Güntherodt, "Brillouin light scattering from spin waves in magnetic layers and multilayers," *Applied Physics A Solids and Surfaces*, vol. 49, pp. 589–598, 1989.

[126] J. R. Sandercock, "Trends in Brillouin scattering: studies of opaque materials, supported films and central modes," in *Topics in Applied Physics* (M. Cardona and G. Güntherodt, eds.), pp. 173–206, Springer: New York, 1982.

[127] A. Miktus, J. Wenda, and K. Kulakowski, "Computer simulations of the temperature dependence of the uniaxial magnetic anisotropy induced in amorphous FeBSi thin films during rf sputtering," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 160, pp. 341–342, 1996.

[128] P. Graczyk, A. Trzaskowska, K. Załęski, and B. Mroz, "Tunable properties of spin waves in magnetoelastic NiFe/Gd2(MoO4)3 heterostructure," *Smart Materials and Structures, in press.*

[129] R. J. Wakelin and E. L. Yates, "A Study of the Order-Disorder Transformation in Iron-Nickel Alloys in the Region FeNi 3," *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 66, no. 3, p. 221, 1953.

[130] J. Gopalakrishnan and A. Manthiram, "Topochemically controlled Hydrogen Reduction of Scheelite-related Rare-earth Metal Molybdates," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 3, pp. 668–672, 1981.

[131] Http://escher.epfl.ch/reciprOgraph/, "ReciproGraph."

[132] R. Dickinson, "The crystal structure of wulfenite and scheelite," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 42, pp. 85–93, 1920.

[133] H. F. Kay and P. Vousden, "Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties," *Philosophical Magazine*, vol. 40, p. 1019, 1949.

[134] J. Hagemeister, N. Romming, K. von Bergmann, E. Y. Vedmedenko, and R. Wiesendanger, "Stability of single skyrmionic bits.," *Nature communications*, vol. 6, p. 8455, 2015.