

Zárójelentés

OTKA K112811

Kutatásainkat a munkatervnek megfelelően kezdtük, de már az indulásnál nem várt problémákkal szembesültünk. 2015 elején intézetünkben (Wigner FK SZFI) miután a cseppfolyósító berendezés meghibásodott és a cseppfolyósítást végző munkatárs kilépett, leállt a cseppfolyós hélium előállítás. Ez közel egy éves kiesést jelentett a cseppfolyós héliumot igénylő mágneses mérések tekintetében. A Wigner FK új, megfelelő szakismerettel rendelkező munkatársat nem tudott felvenni és az előregedett, felújításra szoruló berendezés és a hélium-visszagyjújtó rendszer hibáinak javítása csak a projektben résztvevő munkatársaim (Kaptás Dénes, Kiss László, Bujdosó László) több hónapig tartó gondos munkája árán sikerült, a héliumcseppfolyósítást folyamatos üzemmenetben 2015 decemberére sikerült újraindítaniuk. A KFKI kampusz más felhasználóit is kiszolgáló cseppfolyósító üzemeltetését és karbantartását azóta is ők látják el, ami nyilvánvalóan hátráltatja a kutatási tevékenységet. Elsősorban ennek tudható be, hogy nem a tervezett ütemben tudtunk haladni és engedélyt kértünk a kutatás 1 évvel történő meghosszabbítására. Az 1 év hosszabbítás mellett is több eredményünk még csak elbírálás alatt vagy kéziratban van és egyes irányokba még csak a kezdeti kísérletek történtek meg. Ugyanakkor végeztünk olyan kutatást is, ami az eredeti tervekben nem szerepelt, de a kutatásunk során világossá vált, hogy a vizsgált anyagon a rendelkezésünkre álló eszközökkel hozzájárulhatunk egy adott probléma megoldásához. A még nem közzétett eredményeket a beszámolóban részletesebben bemutatom, mint a cikkekben közzétett vizsgálatainkat.

Kutatásaink többségét az általunk készített vákuumpárolgatott mintákon végeztük, illetve néhány vizsgált mintát és hőkezelést az RMI Funkcionális Nanostruktúrák kutatócsoport készített a molekulanyaláb Epitaxia (MBE) berendezésben. A minták szerkezetének vizsgálata együttműködés keretében az EK MFA-ban (Horváth Zsolt Endre) és a Jülich-ben (Kovács András), valamint az RMI-ben (Szilágyi Edit, Sajti Szilárd) történt.

Határfelületi durvaság hatása multirétegek mágneses tulajdonságaira

Korábbi vizsgálatainkat is felhasználva feltérképeztük Fe-Ag multirétegek mágneses tulajdonságait a Fe illetve Ag rétegek vastagsága, valamint a Fe-Ag rétegpárok számának függvényében. (L. F. Kiss et al, Phys. Rev. B 98, 144423 (2018)) A három paraméter terében empirikusan megadható volt egy olyan felület, ami a szuperparamágneses tartományt határolja. A szuperparamágneses viselkedés a nem-folytonos (granuláris) Fe rétegekre jellemző, amelyekre vonatkozóan megmutattuk, hogy a szuperparamágneses blokkolási hőmérséklet függ a rétegpárok számától is. A Fe réteget különböző vastagságú Ag rétegre növesztve, Ag/Nb multirétegben különböző Nb-ot helyettesítő réteggént növesztve, illetve különböző köztes és fedőrétegeket alkalmazva kísérleti bizonyítékát adtuk, hogy a rétegszámfüggés a rétegnövekedés során változó felületi durvasággal hozható összefüggésbe.

Fe és más kristályos rétegek (Al, Ti, Nb) között létrejövő határrétegek aszimmetriája

Elméletileg régóta ismeretes, hogy az atomonkénti rétegnövesztés körülményei között egy réteg két oldalán létrejövő határréteg általában különböző a vastagság, kémiai keveredés és felületi durvaság tekintetében, azonos szubsztrát és fedőréteg esetében is. Kísérleti munka ennek ellenére viszonylag kevés született ebben a témakörben, aminek fő oka az lehet, hogy a néhány nanométeres határrétegeken belüli elemeloszlások vizsgálata még a legkorszerűbb anyagvizsgáló módszerek számára sem egyszerű. A leggyakrabban alkalmazott módszerek, mint a röntgen reflektometria vagy a felület porlasztásával összekapcsolt Auger-elektron spektroszkópia, nem tud megbízhatóan

különbséget tenni a határréteg geometriai durvasága és a mélységi elemeloszlás között. Az elektronmikroszkópia mintakészítési eljárásokat igényel, ami esetenként módosíthatja a mintát. Korábbi vizsgálataink során felismertük, hogy ugyan a Mössbauer spektroszkópia mint úgynevezett lokális módszer, szinte egyedülálló lehetőséget biztosít a vasréteg két oldalán kialakuló két határréteg megkülönböztetésére és esetlegesen eltérő összetételének és mágneses tulajdonságainak vizsgálatára, de kvantitatív módon eddig nem alkalmazták. Az általunk kidolgozott eljárás azon alapul, hogy a vas réteget a vele nem keveredő ezüsttel lefedve elhanyagolható mértékű kémiai keveredés történik és a Fe atomok hiperfinom tere csak két atomi rétegre kiterjedően módosul, az irodalomban részletesen vizsgált mértékben. Ily módon a vas réteget valamely szubsztrát rétegre párologtatva és ezüsttel lefedve meg tudjuk határozni a vas alsó határrétegének Mössbauer paramétereit és összehasonlítva egy olyan mintával, ahol a fedőréteg és a szubsztrát réteg megegyezik, a felső határrétegről is információt nyerünk. Az eljárás megbízhatóságát azzal is növeltük, hogy a szubsztrát réteg és a vasréteg egyszerre készült az összehasonlításra kerülő mintákban.

Munkánk eredményeképpen az Al/Fe/Al, Ti/Fe/Ti és Nb/Fe/Nb hármásréteg-szerkezetek vizsgálatából születtek publikációk. Az Al-Fe határréteg vizsgálata (P. Süle et al. J. Appl. Phys. **118**, 135305 (2015)) azért volt fontos, mert korábbi röntgen reflektometriai és egyéb vizsgálatok már jeleztek kimutatható különbséget az "Al a Fe-on" és "Fe az Al-on" határrétegek között, valamint molekuladinamikai szimulációk is történtek Fe(001) és Al(001) szubsztráton történő növesztésre. Mössbauer méréseink elsőként mutattak ki az "Ag a Fe-on" határréteghez hasonló, atomi élességű "Al a Fe-on" határfelületet az általunk készített polikristályos mintákon, ami összhangban van a minden kristályorientációra kiterjesztett molekuladinamikai szimulációval. A Fe-on-Al határréteg vastagságára a Mössbauer analízis 35%-al nagyobb értéket adott, mint a molekuladinamikai szimuláció, amit elsősorban a minta polikristályos voltának tulajdonítunk. A korábbi kísérleti adatokkal összehasonlítva elmondható, hogy az általunk fentebb leírt Mössbauer analízissel a számolásokkal legjobban egyező kísérleti eredményeket kaptunk.

A Ti-Fe határréteg vizsgálatának érdekességét az adta, hogy korábbi multiréteg vizsgálatok már jelezték amorf Fe-Ti határréteg kialakulását. Vizsgálatunk (J. Balogh et al., J. Phys. :Condens. Matter **30**, (2018) 455001) kimutatta, hogy a "Fe a Ti-on" és a "Ti a Fe-on" határrétegek különbözőek mind a határréteg teljes vastagsága, mind a létrejövő amorf és kristályos ötvözetek arányát tekintve. A Mössbauer vizsgálatok mellett röntgen reflektometriai és elektronmikroszkópos vizsgálatok is történtek, de míg az előbbi alátámasztotta a határrétegek aszimmetrikus voltát, utóbbival nem sikerült meggyőző eredményt kapni. A minták hőkezelésével az amorf hányad ún. diffúziós amorfizáció általi növelésének lehetőségét vizsgáltuk, de egyúttal további bizonyítékot nyertünk a két határréteg különböző voltára. Ez a munka még elbírálás alatt van a Thin Solid Films folyóiratban, ezért az 1. Függelék mutatja. További megerősítést adta a határrétegek aszimmetriájának, hogy a Fe/Ti/Ag és a Ti/Fe/Ag blokkokból felépített multirétegek a "Ti a Fe-on" illetve a "Fe a Ti-on" határrétegek jellemzőit tükrözik. Ezen eredményekből a kézirat elkészítése még folyamatban van, a 2. Függelék a "4th Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, Zadar, Croatia 27-31 May 2018" konferencián ebben a tárgyban elhangzott előadást mutatja.

A Nb/Fe/Nb rendszer vizsgálatában (J. Balogh et al., Vacuum **171** (2020) 109048) megállapítottuk, hogy a kémiailag keveredett határréteg nagyon keskeny ($< 1\text{ nm}$) és közel szimmetrikus a Fe réteg két oldalán, ami alátámasztja bizonyos szupravezető tulajdonságok magyarázatát (Th. Mühge et al, Phys. Rev. B **57** (1998) 5071). Miután a Nb/Fe illetve a Nb/Au/Fe vékonyréteg rendszerek szupravezető tulajdonságai iránt fokozódó érdeklődés mutatkozott az irodalomban, ilyen irányba is kiterjesztettük a vizsgálatainkat. A szupravezető hőmérséklet (T_c) változását mértük a mágnesezettség hőmérsékletfüggésének vizsgálatával. Amint a 3. Függelék 1. ábrája mutatja, a diamágneses járulék megjelenése révén T_c értéke kisebb, mint $\pm 0.01\text{ }^\circ\text{C}$ pontossággal mérhető. Az irodalmi adatokat áttekintve, ennél lényegesen nagyobb kísérleti hibákat

láttunk. Első lépésként az azonos vastagságú Nb rétegre párologtatott Al, Ag, Au, Mo rétegek szupravezető hőmérsékletének vastagságfüggését vizsgáltuk és saját méréseinkben is nagyobb eltéréseket tapasztaltunk nominálisan egyező mintáknál. Rájöttünk, hogy a hibák egyik lényeges oka lehet, hogy a kémiailag keveredett határréteg vastagsága függ az atomi leválasztás sebességétől. Ezt demonstrálja a 3. Függelék 2. ábrája, ahol nominálisan hasonló szerkezetű, de csoportunk vákuumpárologtató berendezésében illetve az RMI MBE-ben készült minták mért szupravezető hőmérséklete kerül bemutatásra. Az MBE minták szisztematikusan alacsonyabb szupravezető hőmérséklete az 1-2 nagyságrenddel kisebb párologtatási sebességgel és az ebből adódó nagyobb mértékű határrétegi keveredéssel magyarázható, amit elektronmikroszkópos vizsgálatok igazolnak.

Megtettük az első lépéseket a különböző összetételű amorf rétegek közötti, illetve az amorf és kristályos rétegek közötti határrétegek vizsgálata irányába is. Amint a 4. függelék mutatja az elemek együttes párologtatásával különböző összetételű ^{57}Fe -Nb ötvözet vékonyrétegek készültek az MBE-ben. A minták Mössbauer spektruma alátámasztja azt a várakozást, hogy amorf ötvözet alakult ki. (v.ö. C. L. Chien et al., *Journal of Applied Physics* **53**, 7756 (1982)). A Curie hőmérsékletek szobahőmérséklet alatti koncentrációfüggése sok érdekes mágneses vizsgálatot tesznek lehetővé különböző összetételű amorf rétegekből alkotott rétegrendszer, illetve multirétegek esetén.

1. Függelék

Evolution of the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces under thermal treatment

J. Balogh^a, L.G. Hegedűs^a, D. Kaptás^a, D.G. Merkel^a, A. Nakanishi^b and D.L. Nagy^a

^aWigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, H-1525 Budapest 114,
P.O.Box 49., Hungary

^bDepartment of Physics, Shiga University of Medical Science, Shiga 520-2192, Japan

Abstract

The different interface width and alloy composition of the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces has been concluded recently from conversion-electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) and x-ray reflectivity (XRR) measurements of Ti/⁵⁷Fe/Ti trilayers [J. Balogh et. al., J. Phys.: Condens. Matter 30 (2018) 455001]. Now it is shown by Mössbauer spectroscopy analysis that the asymmetric interfaces of the as-received samples result in different evolution of the phase compositions at the two interfaces under heat treatments below 300 °C. Room temperature CEMS measurements indicate that at the Ti-on-Fe interface the amount of both the paramagnetic and magnetic alloy components increase, while at the Fe-on-Ti interface the amount of the paramagnetic alloy increases at the expense of the magnetic alloy component. The results are explained by the different thickness of the magnetic alloy at the two interfaces and the consequently different degree of layer formation.

Keywords: interface, alloy formation, Mössbauer spectroscopy

1. Introduction

Layer deposition by sputtering of the elements [1-3] was shown to result in chemical mixing at the interfaces of bcc-Fe and hcp-Ti layers while both crystalline and amorphous alloys were identified at the interfaces. In the room temperature Mössbauer spectra components belonging to the ferromagnetic crystalline bcc-Fe_{100-x}Ti_x ($x < 20$) [4] and the paramagnetic amorphous Fe_{100-x}Ti_x ($20 < x < 80$) [5,6] alloys can be well separated. Although the paramagnetic component may contain

minor contributions from crystalline Fe_2Ti , FeTi , FeTi_2 [5,6] and hcp- $\text{Ti}_{100-y}\text{Fe}_y$ ($y < 1$) [7], it will be referred as amorphous component. An elaborate study [8] by CEMS and XRR has evidenced that the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces show difference both in their total widths and in the relative amount of the amorphous and crystalline alloys in the interface. The Fe-on-Ti interface appears almost three times thicker than the Ti-on-Fe interface and the Fe-rich bcc alloy dominates over the Ti-rich amorphous alloy. At the thinner, probably discontinuous Ti-on-Fe interface the Fe-rich crystalline and the Ti-rich amorphous phases are of similar thickness.

This work aims to investigate the alloy compositions at the Ti-on-Fe and Fe-on-Ti interfaces of Ti/Fe/Ti trilayers after annealing at moderate temperatures. It will be shown that the interface asymmetry of the as-received sample has implications on the phase evolution at the two interfaces. The samples were prepared by high-vacuum evaporation and were examined by conversion-electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) measurements. To gain quantitative results on the Ti-on-Fe and Fe-on-Ti interfaces, the spectra of annealed Ti/ ^{57}Fe /Ti and Ag/ ^{57}Fe /Ti sample pairs will be compared, similarly to the study of as-received samples with different ^{57}Fe layer thicknesses [8]. Analyzing the spectral components of Ti/ ^{57}Fe /Ag samples provides information on the Fe-on-Ti interface, since the Ag-on-Fe interface is chemically very sharp and the amount of Fe atoms perturbed by the Ag layer can be well estimated as 2 monolayers [9]. Additional spectral components appearing in the spectra of Ti/ ^{57}Fe /Ti samples reveal the specific properties of the Ti-on-Fe interface.

2. Experimental methods

The experimental investigations were performed on samples prepared by vacuum evaporation of the elements on a Si(111) substrate, as detailed in [8]. Ti and Ag were evaporated by electron beam, while ^{57}Fe enriched iron was evaporated from a heated W crucible. The studied sample pair has the following layer sequences;

20 nm Ti / 3.5 nm ^{57}Fe / 10 nm Ti / Si(111), and

10 nm Ti / 10 nm Ag / 3.5 nm ^{57}Fe / 10 nm Ti / Si(111),

hereafter denoted as Ti/Fe/Ti and Ag/Fe/Ti, respectively.

The ^{57}Fe layers of the two samples were prepared simultaneously to ensure the equal width of the ^{57}Fe layers of the sample pair. Since Ag absorbs more conversion electrons than Ti, the thickness of the Ag layer of the Ag/Fe/Ti sample was chosen less than that of the upper Ti layer of the Ti/Fe/Ti sample and 10 nm Ti cover layer was deposited on it in order to increase the stability of the ^{57}Fe layers against oxidation. The heat treatments were prepared ex-situ in an ultrahigh vacuum of 10^{-8} Pa.

The conversion-electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) measurements were carried out by using a conventional spectrometer working in constant-acceleration mode. For the detection of the conversion electrons, a home-made low-background gas-flow proportional counter operating with 96 % He – 4 %CH₄ gas mixture were used. The spectra were measured by $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ single-line sources of 50 mCi original activity. The hyperfine field (HF) distributions were evaluated according to the Hesse–Rübartsch method [10], i.e. fitting the amplitudes of a number of sextets with HFs increasing with an equal step value and using a penalty function of an appropriately chosen Lagrange multiplier to minimize the second differences in the HF distribution. The isomer shift (IS) values are given relative to that of α -Fe at room temperature (RT).

3. Experimental results

The RT CEMS spectra of the as-received and heat-treated sample pairs are shown in Fig. 1(a). The as-received sample pair was heat treated at 200 °C, 250 °C and 300 °C for 2 hours. All spectra were fitted by two components; a broadened doublet with a single quadrupole splitting (QS) and a

set of sextets with HF distribution restricted to the 5 T – 40 T range. The sub-spectra belonging to these two components are also shown in Fig. 1(a) and the evaluated normalized HF distributions are shown in Fig. 1(b). In the evaluations the linewidth of the sextet components of the HF distribution was fixed to the experimental linewidth of the spectrometer (0.24 mm/s), the step value was in the range of 0.7 – 0.8T as an iteration parameter. The IS values were supposed to be proportional to the HFs, i.e. described with the same distribution shape as the HFs of Fig. 1b, but the step values were iterated. The average IS values obtained were close to zero with less than 0.04 mm/s standard deviation. The intensities of the second and fifth lines of the sextets were close to 4 in each case, indicating the in-plane orientation of the magnetic moments.

The most important parameters of the spectral components are summarized in tables 1 and 2. Here we note that at 250 C and 300 C two sample pieces were heat treated and measured, as shown in Fig. 2, to check the overall experimental errors, however, table 1 and 2 contain the average values. The HF distribution is divided into two subgroups for each spectrum. The first, indicated as bcc-Fe, is a sum of the sextets in the 0.5 T vicinity of 33 T, the literature HF value of bcc-Fe at RT. This component can be attributed to Fe atoms having no Ti or Ag as first neighbors. Small deviations from the literature value can be expected at layer surfaces and interfaces as a result of surface magnetic dipole fields [11,12]. The component stemming from the sextet intensities below 32.5 is labeled as magnetic alloy and belongs to Fe atoms with Ti or Ag neighbors in the first and/or second neighbor shells [13,14]. The spectral fraction of the different components was transformed into Fe-equivalent layer thickness by multiplying it with the nominal thickness of the Fe layer. (The Lamb–Mössbauer factors were assumed to be equal for all components.) The Fe-equivalent layer thicknesses, labeled as d_{para} , d_{bcc} , and d_{mag} for the paramagnetic alloy, for the bcc-Fe, and for the magnetic alloy components, respectively, are collected in table 2. The variation of d_{para} , d_{bcc} , and d_{mag} as a function of the annealing temperature is shown in Fig. 2.

The amount of iron at the interface in Fe-equivalent layer thickness, $d_i = d_{\text{para}} + d_{\text{mag}}$, is given as $d_i^{\text{Ag/Fe/Ti}}$ and $d_i^{\text{Ti/Fe/Ti}}$ for the Ag/Fe/Ti and Ti/Fe/Ti samples, respectively. As explained in Ref. [8], the contribution of the Ag-on-Fe interface in case of the Ag/Fe/Ti samples can be taken into account as a 0.3 nm correction to d_{mag} and, therefore, the iron content of the single Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces is equal to

$$d_i^{\text{Fe-on-Ti}} = d_i^{\text{Ag/Fe/Ti}} - 0.3 \text{ nm} \quad (1)$$

$$d_i^{\text{Ti-on-Fe}} = d_i^{\text{Ti/Fe/Ti}} - d_i^{\text{Fe-on-Ti}} \quad (2)$$

supposing that the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces are well separated, i.e. the bcc-Fe layer is continuous. The values calculated according to (1) and (2) are shown in table 2. With the provision that all components form a continuous layer, the widths of the paramagnetic and the magnetic layers within the interfaces can be estimated from the d_{para} and d_{mag} values (with the appropriate correction for the Ag-on-Fe interface) using the bulk densities, the molar masses of the elements, and 50 and 10 at% Ti estimated average alloy compositions [8] for the paramagnetic and magnetic alloys. The estimated values for the paramagnetic and magnetic fractions and their sums, $D^{\text{Fe-on-Ti}}$ and $D^{\text{Ti-on-Fe}}$, are also shown in table 2.

4. Discussion

The RT Mössbauer spectrum of the as-received Ti/Fe/Ti sample shown in Fig. 1 is in line with previous multilayer studies [1,3] and, as detailed in [8], the Fe atoms form a continuous bcc-Fe layer separating the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces. The bcc-Fe, the paramagnetic alloy and the magnetic alloy components can be attributed to the bcc-Fe layer, the Ti-rich and the Fe-rich interface alloys, respectively. The variation of the amount of these components during heat treatments, as shown in Fig. 2, is surprising at a first glance, as d_{bcc} , and d_{mag} show different dependence on the annealing temperature in case of the Ag/Fe/Ti and the Ti/Fe/Ti samples. Since

Fe and Ag are non-mixing elements and Ag has lower surface energy than Fe [15], chemical mixing or diffusion of Ag is not supposed to play any role in the variation of the sample structure.

The gradual increase of d_{para} with increasing annealing temperature is observed for both the Ag/Fe/Ti and the Ti/Fe/Ti samples, a fact that can be expected, taken into account the chemical driving force for mixing at the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces [16]. The possibility of solid state amorphization [17] is hinted by the different diffusivities of the elements, as discussed in [8], however; only elaborate structural studies could really prove the amorphous nature of the paramagnetic alloy formed during the anneals or establish the presence of any of the possible paramagnetic crystalline phases. Nevertheless, the asymmetry of the different interfaces is maintained in the annealed samples. The values of d_{para} would be twice as large for the Ti/Fe/Ti sample as it is in the Ag/Fe/Ti sample if the two interfaces were equivalent. However, d_{para} of the Ti/Fe/Ti samples systematically lags behind the hypothetical equivalent interface value (see Table 2) both in the as-received and the annealed samples.

The variation of d_{bcc} , and d_{mag} as a function of the annealing temperature in Fig. 2 need more explanation. The value of d_{bcc} does not vary for low-temperature annealing (200 °C and 250 °C) in case of the Ag/Fe/Ti sample, while there is a definite decrease of d_{mag} . The variation of these parameters is quite the opposite in case of the Ti/Fe/Ti sample; the value of d_{mag} remains unchanged and d_{bcc} shows a decrease.

The different variation of d_{bcc} and d_{mag} in the Ti/Fe/Ti and Ag/Fe/Ti samples can be understood if we regard the asymmetric interface structure of the as-received sample which was derived in our previous Mössbauer study [8]. According to this, the Fe-on-Ti interface is a thick layer ($D^{\text{Fe-on-Ti}} = 1.99$ nm) where the Fe-rich magnetic component is about three times thicker than the Ti-rich paramagnetic one (1.47 nm and 0.52 nm, respectively), while the Ti-on-Fe interface is a thin layer ($D^{\text{Ti-on-Fe}} = 0.77$ nm) with approximately equal amount of magnetic and paramagnetic layers (0.42

nm and 0.35 nm, respectively). The corresponding layer model illustrated in Fig. 3(a) contains two suppositions;

- (i) the Fe-rich magnetic layer is continuous at the Fe-on-Ti interface and
- (ii) it is discontinuous at the Ti-on-Fe interface.

These suppositions are plausible taking into account the largely different average width. With these suppositions, in case of the Fe-on-Ti interface, the formation of the Ti-rich paramagnetic alloy can occur only at the expense of the magnetic alloy layer and leaves the bcc-Fe layer intact. At the Ti-on-Fe interface both alloy components can grow at the expense of the bcc-Fe layer, a fact manifested in the decrease of d_{bcc} . The constant amount of d_{mag} indicates that the magnetic alloy phase grows at the Ti-on-Fe interface at a similar rate as its amount decreases at the Fe-on-Ti interface. As a result of the above changes, $d_i^{\text{Ti-on-Fe}}$ is roughly doubled while $d_i^{\text{Fe-on-Ti}}$ shows almost no increase and the original interface asymmetry is reduced after the 250 °C anneal. The according sample structure after the 250 °C heat treatment is shown in Fig. 3(b).

The above description of the processes and the calculations based on (1) and (2) do not work for the samples annealed at 300 °C. This is clearly signaled by the apparent decrease of $d_i^{\text{Ti-on-Fe}}$. The discrepancy can be attributed to the consumption of the Fe-layer separating the interface layers. In fact, the Fe-equivalent layer thickness is as low as $d_{\text{bcc}} = 0.32$ nm for the Ti/Fe/Ti sample. In the absence of a continuous Fe layer, the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe distinction becomes futile.

The alloy composition of both components may slightly change, as indicated by the hyperfine parameters in table 1. On one hand, the slight increase of the IS and the decrease of the QS for both samples with the annealing temperature indicate an increase of the Fe content of a possible amorphous component and/or the formation of crystalline FeTi₂ [5,6] during the heat treatments. On the other hand, the Fe content of the magnetic alloy probably decreases since the average hyperfine field of the magnetic alloy HF_{mag} slightly decreases. These uncertainties influence the calculated

thicknesses, mainly that of the paramagnetic fraction, but do not influence our conclusion on the difference of the phase evolution at the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces.

5. Conclusion

Mössbauer spectroscopic study of the paramagnetic and magnetic alloys at the interface indicates different phase evolution at the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces under low-temperature (less than 300 °C) anneals. From the variation of the relative ratios of the different components (bcc-Fe, Fe-rich magnetic and Ti-rich paramagnetic alloys) it is inferred that the Ti-rich paramagnetic component grows at the expense of the Fe-rich magnetic alloy at the Fe-on-Ti interface while at the Ti-on-Fe interface the amount of both alloys increases. The different phase evolution is explained by the different thickness and phase composition of the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces of the as-received samples.

The present results give important justification of the original asymmetry of the as-received samples which is hard to detect by non-local methods due to the nanosized amorphous and crystalline phases appearing at the interfaces. Beyond that it offers the possibility to trace back the interface asymmetry through the annealing behavior.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support of the Hungarian Scientific Research Fund (OTKA) Grant K112811.

References

- [1] Balogh J, Süle P, Bujdosó L, Horváth Z E, Kaptás D, Kovács A, Merkel D G, Nakanishi A, Sajti Sz and Bottyán L 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 455001
- [2] Rodmacq B, Hillairet J, Laugier J and Chamberod A 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 95
- [3] Fnidiki A, Juraszek J, Teillet J, Duc N H, Danh T M, Kaabouchi M and Sella C 1998 *Journal of Applied Physics* **84** 3311
- [4] Kopcewicz M, Stobiecki T, Czapkiewicz M and Grabias A 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 103
- [5] Lugert G and Bayreuther G 1988 Temperature dependence of the hyperfine field and magnetization in ultrathin epitaxial Fe films *Phys. Rev. B* **38** 11068
- [6] Hesse J and Rübartsch A 1974 *J. Phys. E: Sci. Instr.* **7** 526

- [7] Christensen P H and Mørup S 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **35** 130
 [8] Tsymbal E 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **130** L6
 [9] Vincze I and Campbell I A 1973 *J. Phys. F* **3** 647
 [10] Schurer P J, Celinski Z and Heinrich B 1995 *Phys. Rev. B* **51** 2506
 [11] Vitos L, Rubin A V, Skriver H L and Kollár J 1998 *Surface Science* **411** 186
 [12] Nakamura Y, Sumiyama K and Ezawa H 1986 *Hyperfine Interactions* **27** 361
 [13] Chien C L and Liou S H 1985 *Phys. Rev. B* **31** 8238

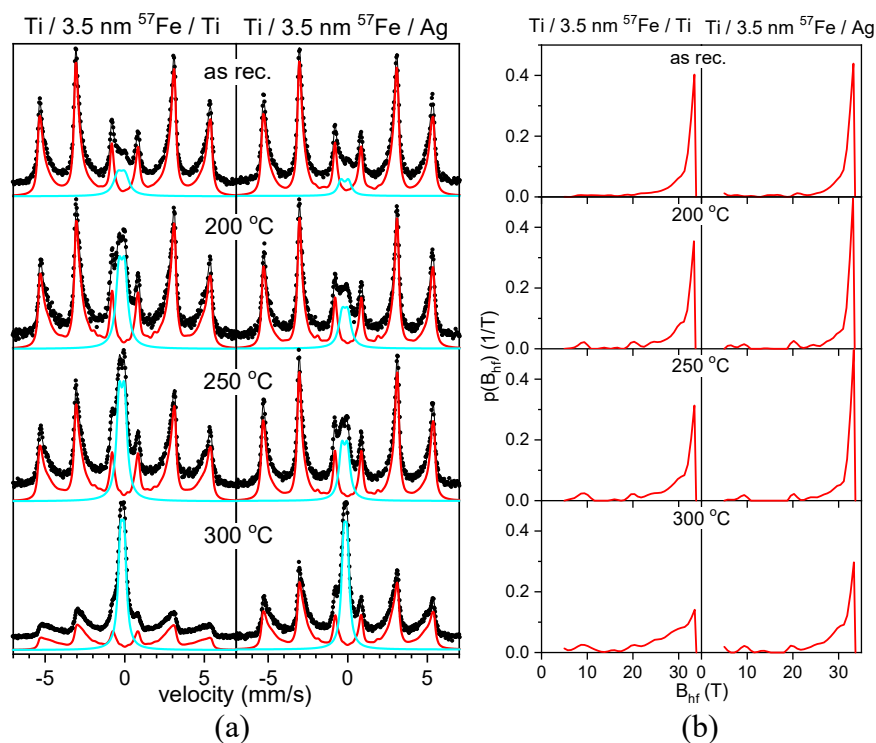


Figure 1. Room-temperature Mössbauer spectra (a) and HF distributions (b) of the as-received and heat-treated Ti/Fe/Ti and Ag/Fe/Ti sample pairs. The heat treatments were made for 2 hours at temperatures indicated in the figure. The sub-spectra in (a) belong to the doublet component (blue) and to the HF distribution (red).

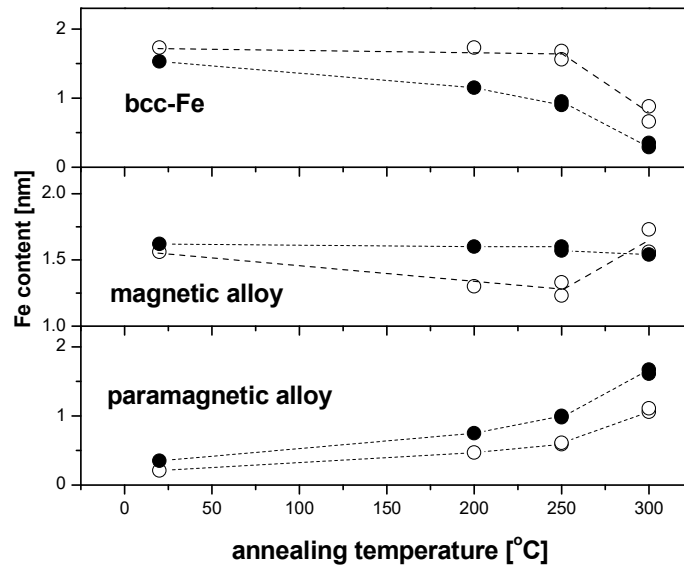


Figure 2. Fe content, given in layer thickness equivalent, for the different spectral components, The values d_{bcc} , d_{mag} and d_{para} after 2 hours heat treatment at different temperatures for the Ti/Fe/Ti (full symbols) and the Ag/Fe/Ti (open symbols) samples are shown in the topmost, middle, and bottom panels, respectively. The lines are guide to the eye.

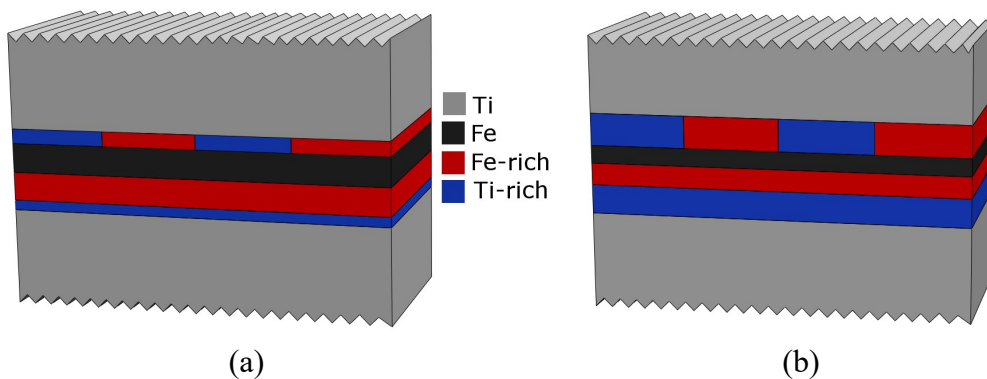


Figure 3. Schematic structure of the interfaces of Ti/Fe/Ti trilayers in the as-received state (a) and after annealing at 250 °C, according to the data in table 2. The color code of the Ti, Fe, Fe-rich magnetic alloy and Ti-rich paramagnetic alloy components is shown in the middle.

Table 1. Room-temperature Mössbauer parameters of the spectra of figure 1; Isomer shift (IS), quadrupole splitting (QS) and linewidth (W) of the paramagnetic component, average hyperfine field of the bcc Fe (HF_{bcc}) and the magnetic alloy (HF_{mag}) components.

		IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	HF_{bcc} (T)	HF_{mag} (T)
Ag/Fe/Ti	as received	-0.19	0.46	0.47	32.96	27.0
Ag/Fe/Ti	200	-0.18	0.36	0.50	33.01	26.0
Ag/Fe/Ti	250	-0.19	0.35	0.42	33.05	26.4
Ag/Fe/Ti	300	-0.15	0.21	0.35	33.09	25.8
Ti/Fe/Ti	as received	-0.21	0.45	0.65	33.18	27.1
Ti/Fe/Ti	200	-0.19	0.35	0.47	33.06	26.3
Ti/Fe/Ti	250	-0.18	0.32	0.42	33.13	25.4
Ti/Fe/Ti	300	-0.15	0.23	0.35	33.23	24.2

Table 2. Iron content of the different spectral components (d_{bcc} , d_{para} and d_{mag}) expressed in Fe equivalent layer thicknesses, as calculated from the spectral fractions and the nominal thickness of the deposited Fe layer. Iron content ($d_i^{\text{Fe-on-Ti}}$ and $d_i^{\text{Ti-on-Fe}}$) and width ($D^{\text{Fe-on-Ti}}$ and $D^{\text{Ti-on-Fe}}$) of the interfaces. The widths of the paramagnetic and magnetic fractions, as explained in the text, are given separately in parenthesis.

	$T_{\text{annealing}}$ (°C)	d_{bcc} (nm)	d_{para} (nm)	d_{mag} (nm)	$d_i^{\text{Fe-on-Ti}}$ (nm)	$d_i^{\text{Ti-on-Fe}}$ (nm)	$D^{\text{Fe-on-Ti}}$ (nm)	$D^{\text{Ti-on-Fe}}$ (nm)
Ag/Fe/Ti	as- received	1.73	0.21	1.56	1.47	-	1.99 (0.52+1.47)	-
Ag/Fe/Ti	200	1.73	0.47	1.30	1.47	-	2.34 (1.17+1.17)	-
Ag/Fe/Ti	250	1.62	0.60	1.28	1.58	-	2.64 (1.50+1.1 4)	-
Ag/Fe/Ti	300	0.77	1.08	1.65	2.43	-	4.27 (2.70+1.57)	-
Ti/Fe/Ti	as- received	1.53	0.35	1.62	-	0.50	-	0.77 (0.35+0.42)
Ti/Fe/Ti	200	1.16	0.75	1.59	-	0.87	-	1.39 (0.70+0.69)
Ti/Fe/Ti	250	0.93	0.99	1.59	-	1.00	-	1.68 (0.97+0.71)
Ti/Fe/Ti	300	0.32	1.64	1.54	-	0.75	-	1.62 (1.40+0.22)

2. Függelék



On the asymmetry of Fe-on-Ti and Ti-on-Fe Interfaces

J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás

Institute for Solid State Physics and Optics,
Wigner RCP, Hungarian Academy of Sciences

Outline

Introduction

- XRR and TEM investigations since ICAME2017

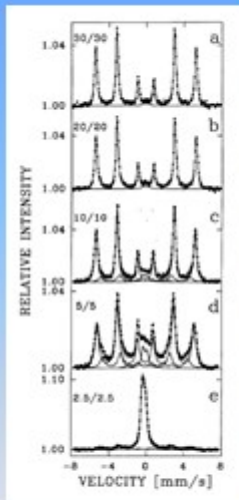
Discussion

- Interfaces in Ti/Fe/Ag and Fe/Ti/Ag multilayers
- Measurements in small applied field

Conclusion

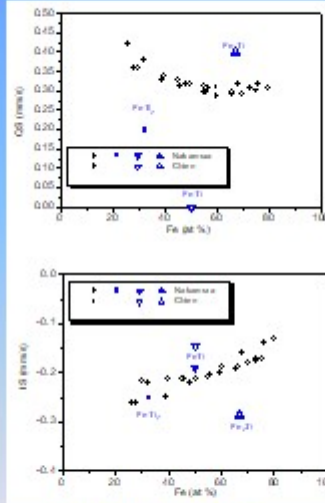
- Ti-on-Fe and Fe-on-Ti interface asymmetry manifested in sequence permuted multilayers

Fe-Ti multilayers



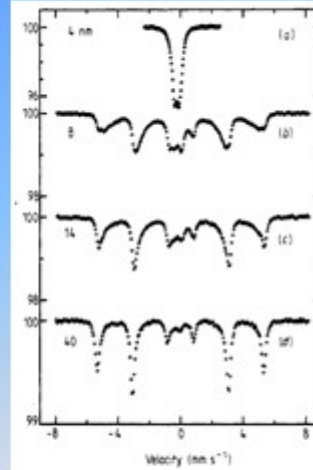
$d_{\text{Fe}}:d_{\text{Ti}} = 1:1$ ($\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{40}$)

*Kopcevic, et al.,
J. Phys. Condens. Matter (1997)*



*S. H. Lion & C. L. Chien,
J. Appl. Phys. (1984)*

*Y. Nakamura et al.,
Hyp. Int. (1986)*



$d_{\text{Fe}}:d_{\text{Ti}} = 1:3$ ($\text{Fe}_{33}\text{Ti}_{67}$)

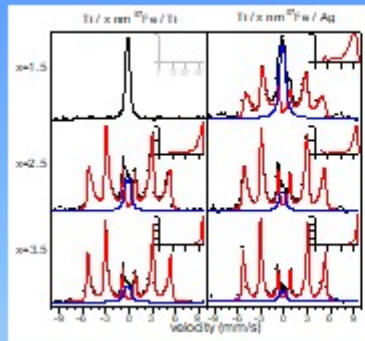
*Rodmacq et al.,
J. Phys. Condens. Matter (1990)*

Method: non-mixing cover layer + sample pairs



Si / 20nm Ti / x nm ^{57}Fe / 20nm Ti

Si / 20nm Ti / x nm ^{57}Fe / 10nm Ag / 10nm Ti

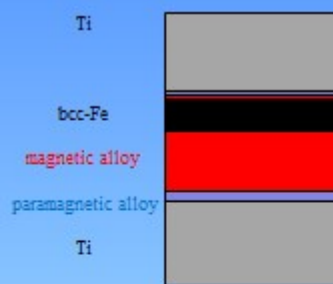


	d_{bcc} (nm)	d_{para} (nm)	d_{mag} (nm)
	± 0.05	± 0.05	± 0.05
Ti/1.5 Fe/Ti	0	1.50	0.00
Ag/1.5 Fe/Ti	0.04	0.46	1.00
Ti/2.5 Fe/Ti	0.61	0.33	1.56
Ag/2.5 Fe/Ti	0.54	0.21	1.75
Ti/3.5 Fe/Ti	1.53	0.35	1.62
Ag/3.5 Fe/Ti	1.73	0.21	1.56

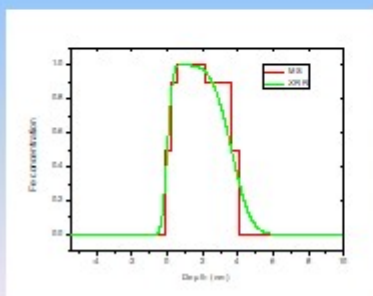
After 0.3 nm correction for the Fe/Ag interface:

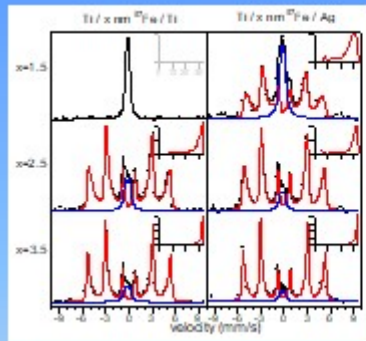
Ti-on-Fe Fe-on-Ti

d_{para}	d_{mag}	d_{para}	d_{mag}
0.14	0.36	0.21	1.26

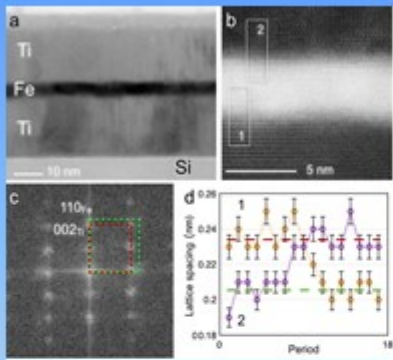
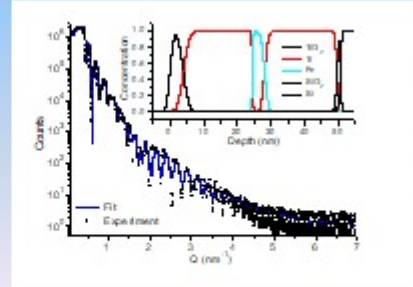
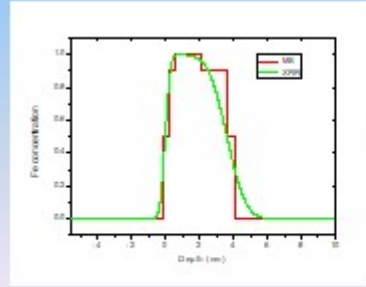


	d_{bcc} (nm)	d_{para} (nm)	d_{mag} (nm)
	± 0.05	± 0.05	± 0.05
Ti/1.5 Fe/Ti	0	1.50	0.00
Ag/1.5 Fe/Ti	0.04	0.46	1.00
Ti/2.5 Fe/Ti	0.61	0.33	1.56
Ag/2.5 Fe/Ti	0.54	0.21	1.75
Ti/3.5 Fe/Ti	1.53	0.35	1.62
Ag/3.5 Fe/Ti	1.73	0.21	1.56





	d_{bcc} (nm)	d_{para} (nm)	d_{mag} (nm)
	± 0.05	± 0.05	± 0.05
Ti/1.5 Fe/Ti	0	1.50	0.00
Ag/1.5 Fe/Ti	0.04	0.46	1.00
Ti/2.5 Fe/Ti	0.61	0.33	1.56
Ag/2.5 Fe/Ti	0.54	0.21	1.75
Ti/3.5 Fe/Ti	1.53	0.35	1.62
Ag/3.5 Fe/Ti	1.73	0.21	1.56



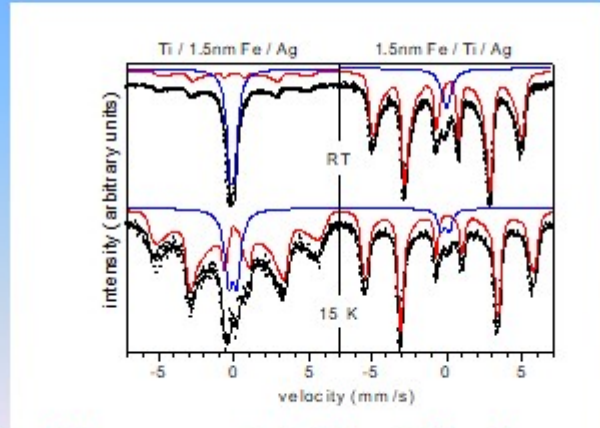
Structure of the Ti/3.5 Fe/Ti sample studied in cross-section using various TEM methods;

bright-field STEM image of the Ti and Fe layers deposited on Si substrate (a), atomic resolution HAADF STEM image (b), digital diffractogram of the high-resolution image (c), lattice distances across the regions marked by boxes on the HAADF STEM image (d)

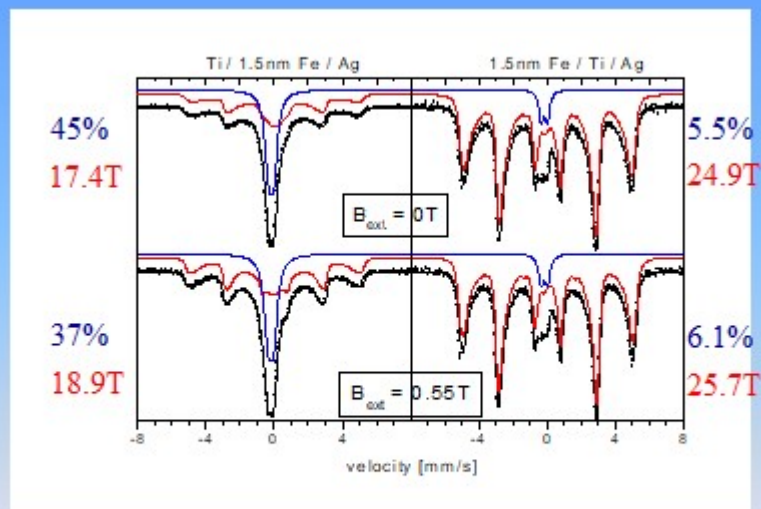
TEM indicates that the amorphous component is not continuous at either of the interfaces (if exists at all)

Ti/Fe/Ag and Fe/Ti/Ag multilayers

- a.) Si / 10nm Ag / [15nm Ti / 1.5nm ^{57}Fe / 15nm Ag] $_4$ / 10nm Ag + 10nm Ti
- b.) Si / 10nm Ag / [1.5nm ^{57}Fe / 15nm Ti / 15nm Ag] $_4$ / 10nm Ag + 10nm Ti



The ratio of the components is different from the expected ones.



Conclusion

The asymmetry of the Fe-on-Ti and Ti-on-Fe interfaces are supported by measurements of Fe-Ti-Ag sequence permuted multilayers

The observed superparamagnetic behavior of Fe-Ti-Ag multilayers set up questions on the role of the Ag layers and the nature of the paramagnetic component.

Acknowledgements

The financial support of OTKA 112811 is acknowledged



Institute for Particle- and Nuclear Physics

*D. L. Nagy
L. Bottyán
D. Merkel
Sz. Saji
G. Süveges*



A. Kovács



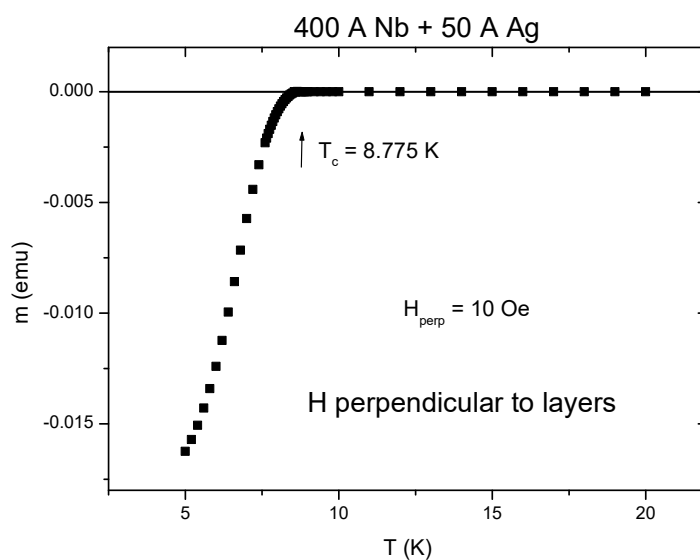
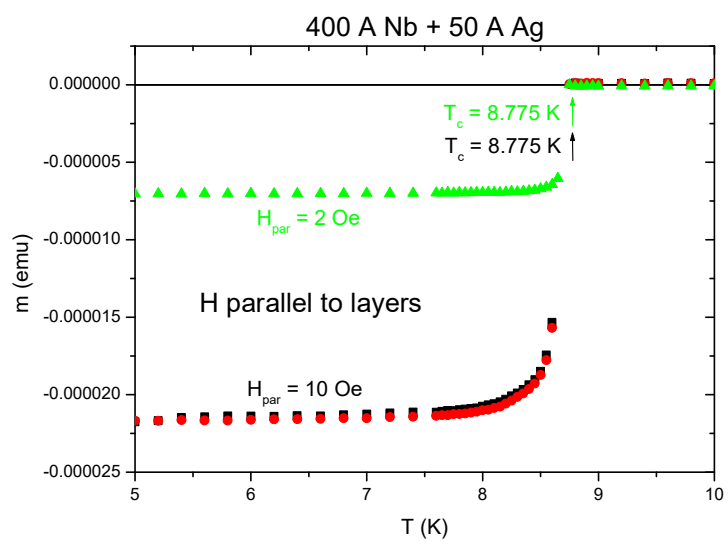
Centre for Energy Research

*Z. E. Horváth
P. Süle*



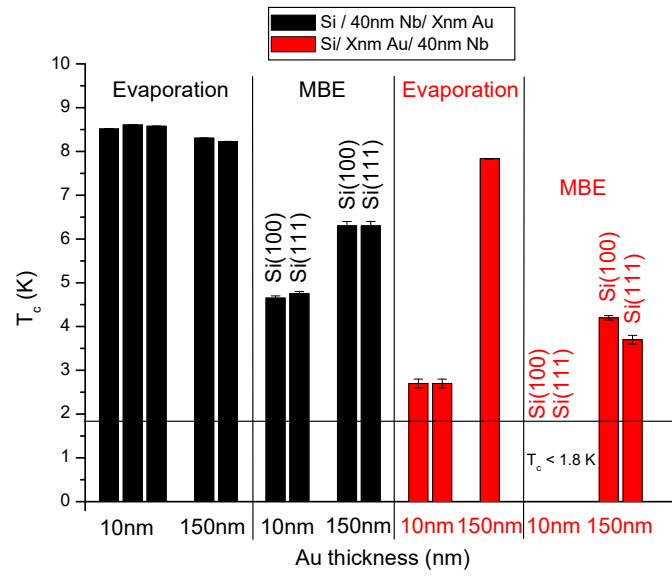
A. Nakanishi

3. Függelék



1. ábra

Szupravezető hőmérséklet meghatározása SQUID mágnesezettség mérés alapján a minta síkjára párhuzamos ill. merőleges térben.

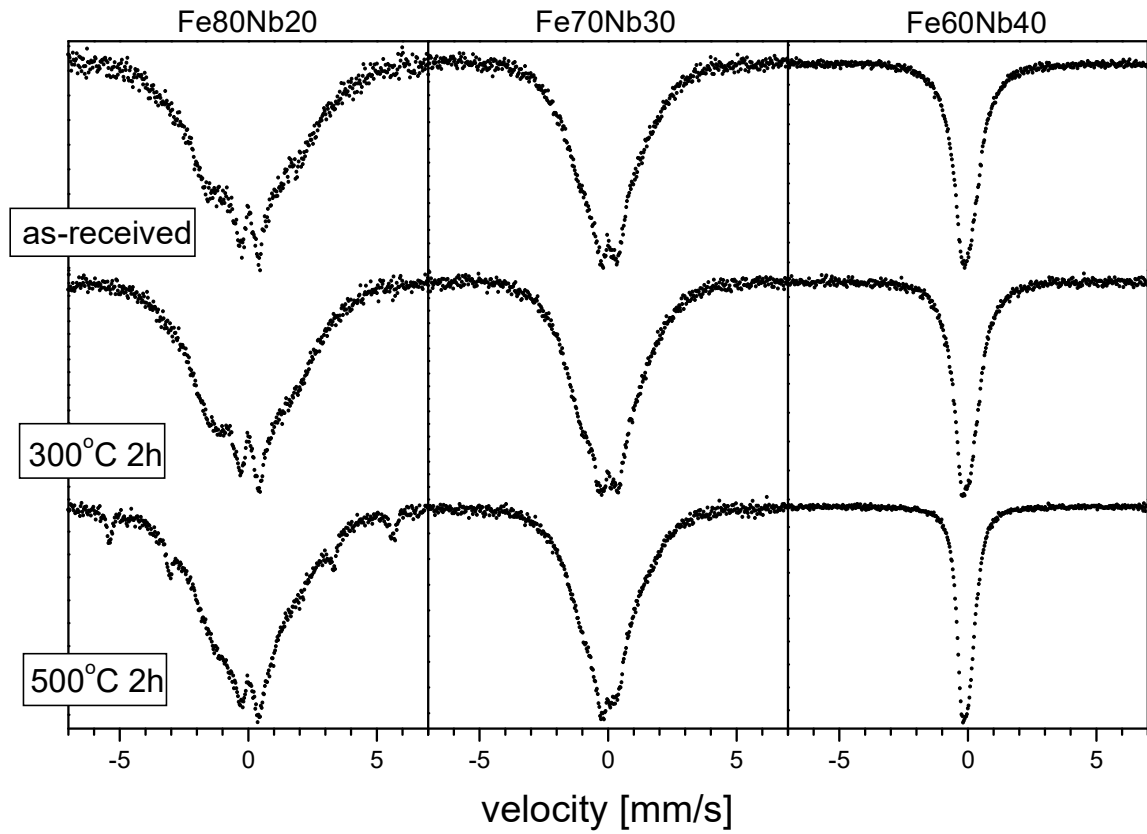


2. ábra

Különböző módon készült minták szupravezető hőmérséklete az Au réteg vastagságának függvényében.

4 minta esetében a Si szubsztrát orientációja is változó volt.

4. Függelék



Fe és Nb együttes párologtatásával készített különböző nominális összetételű minták 15 K-en mért Mössbauer spektruma az előállítás, illetve 300 °C-on és 500 °C-on történt hőkezelések után.