

Merőleges anizotrópiájú ötvözetfilmek és a mágneses szerkezet ionsugaras kialakítása

Kutatási zárójelentés
OTKA nyilvántartási szám: K62272

Vezető kutató:
Bottyán László
MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet

2011

Bevezetés

A fenntartható fejlődés a mai kor tudományának egyik legfőbb eleme. E cél eléréséhez az anyagtudomány az anyagjellemzők felderítésén kívül új, különleges tulajdonságú anyagok, és hatékony technológiák tervezésével járul hozzá. A 100 nm-es lineáris mérettartomány alatt az objektumok tulajdonságai a tömbi anyagokétól jelentősen különbözhetnek – ezért széles körben elfogadott, hogy a fenti cél elérésében a nanotudomány és -technológia hangsúlyos szerepet játszhat.

A 2D nanorétegek speciális tulajdonságai abból erednek, hogy azok elektronszerkezete eltér a tömbi anyagétól, valamint hogy a (határ)felületen lévő atomok száma nagy a tömbi környezetben lévők számához viszonyítva. Az óriás mágneses ellenállás (GMR) 1988-as felfedezése kiemelkedően fontosnak bizonyult (Nobel-díj, 2007) a mágneses tárolásban és a mágneses érzékelésben betöltött jelentősége folytán. A tároló anyagok és beírási/kiolvasási technológiák fejlődése területén kialakult forradalmi változások láncolata még ma is tart. Az egyre kisebb méretű és fogyasztású, egyre nagyobb kapacitású eszközök iránti igény egyre nagyobb bitsűrűséget, egyre kisebb méretű biteket követel. A hagyományos síkban mágnesezett tároló közegek már túllépték volna a szuperparamágneses határt. A mai merevlemezekben nagy anizotrópiaállandójú anyag használatát kombinálják a merőleges mágneses tárolás technológiájával, hogy a 150 Gbit/inch² feletti bitsűrűséget biztosítsák. A további fejlesztéshez még nagyobb, lehetőleg merőleges mágneses anizotrópiával szigetes laterális mintázatban növeszthető anyagok kellenek.

A mágneses anizotrópia a spin-pálya csatolásból ered, ezért a lokális atomi környezet szimmetriájával / aszimmetriájával kapcsolatos. Az aszimmetria lehet a kristály alaptulajdonsága, (magnetokristályos anizotrópia), eredhet a mintában kialakuló egytengelyű mechanikai feszültségtől (magnetoelasztikus anizotrópia), de az elektronszerkezetnek a határrétegen kialakuló szimmetriasértése is lehet okozója (felületi, vagy rétegeközi anizotrópia). Egyes ötvözetekben ezek az anizotrópiaeffektusok felülmúlják a makroszkópos alakanizotrópiát és ilyenkor a könnyű mágnesezés iránya a

minta felületére merőleges. A FePd egyik – e projektben is részletesen vizsgált – szerkezeti módosulatának, a lapcentrált tetragonális ($L1_0$) fázisnak óriási mágneses anizotrópiája van, aminek, ahogy fent említettük, technológiai jelentősége van.

A vékonyrétegek szerkezete és mágneses tulajdonságai érzékeny módon összefüggnek. Adott hordozón történő növesztésnél a rács illeszkedése/torzulása stabilizálhatja, vagy destabilizálhatja bizonyos szerkezetek kialakulását, ezáltal határozva meg a mágneses tulajdonságokat. Emiatt a szerkezetek metastabilitása és a rétegtulajdonságoknak a leválasztási módtól való függése szinte szabálynak számít, ami tág teret nyit a vékonyrétegek tulajdonságainak adott célra való hangolása előtt.

A projekt során a rétegtulajdonságok befolyásolásának legfontosabb eszköze az ionimplantáció volt. Ezzel módosítottuk homogén rétegek fizikai, kémiai, és következésképpen mágneses tulajdonságait, és ezzel módosítottuk a mágneses multirétegekben a rétegprofil.

A jelen projekt a PMA-val rendelkező anyagszerkezet kialakulására és megszűnésére vezető atomi mozgások vizsgálatára fókuszált. Kutatásaink során azonban egyrészt több alapproblémával talákoztunk, amelyek részletes vizsgálata önálló eredményre vezetett, másrészt az ionbesugárzásnak a mágneses szerkezetre gyakorolt – megismert – hatásait kihasználva fontos fejlesztési eredményeket értünk el a) merőleges mágnesezésű periodikus nanopötty-szerkezetek előállításában, valamint neutronoptikai eszközök fejlesztésében, úgy mint b) neutron szupertükrök maradékfeszültségének csökkentésében és c) neutronpolarizáló monokromátor / szűrő rétegszerkezetek tervezésében és kialakításában.

Alkalmazott módszerek

Mintáink előállításához és vizsgálataikhoz főleg az intézeteinkben rendelkezésre álló berendezéseket és módszereket (KFKI RMKI: molekulanyaláb epitaxia (MBE) berendezés, EG2R van de Graaf iongyorsító, NIK nehézion kaszkádgyorsító, Mössbauer-spektrométer, illetve a projekt során és részleges támogatásával megvalósult magnetooptikai Kerr-berendezés, illetve a GINA polarizált neutronreflektométer, MTA MFA: Langmuir-Blodgett rétegnövesztő berendezés, röntgendiffrakto- és -reflektométer, Ne-implanter,

atomerő mikroszkóp – AFM), illetve részben külföldi nagyberendezéseket használtunk, nevezetesen az ESRF, Grenoble intézetben nukleáris rezonanciaszórást, a TU München Garching FRM-II reaktoránál neutronreflektometriát, illetve a stuttgarti Max-Planck-Institut für Metallforschungban mágneses erőmikroszkópiát.

Vizsgálataink során a fent említett módszereket komplex módon alkalmaztuk, és ez a megközelítés mind az alaptudományos, mind a fejlesztési projektek során eredményesnek bizonyult.

A projekt során, annak szakmai részeként és részleges finanszírozásával a mintaelőállítási és minősítő módszerek területén jelentős fejlesztésekre került sor. Megoldottuk a KFKI RMKI MBE laboratóriumában a nyalábzárak és a rezgőkvarcos vastagságmérő távvezérlését és kiolvasását, lehetővé téve tetszőlegesen nagy számú réteg növesztését emberi beavatkozás nélkül 0,01 atomi monoréteg tömegpontossággal.

Építettünk egy MOKE-berendezést, kifejlesztettük vezérlőprogramját.

Az elmúlt négy év jelentős eredménye volt a GINA polarizált neutronreflektométer megépítése a Budapesti Neutronközpontban. A projekt során előbb külföldi neutronforrásoknál, majd bővülő mértékben a saját berendezésen haszonnal alkalmaztuk a polarizált neutronreflektometriát. Az eredmények jelentős részét már a GINA reflektométeren értük el.

Az eredmények 5 csoportba sorolhatók:

- A. Az ionbesugárzás hatásai vékonyrétegek atomi és mágneses szerkezetére
- B. Diffúziós folyamatok vizsgálata izotóp multiréteg technika segítségével
- C. Reflektometriai módszertan és berendezésépítés
- D. Vékonyrétegfizikai alapfolyamatok vizsgálata
- E. Az elért alapkutatói eredmények alkalmazásai

Az eredmények rövid ismertetése

1. D: Molekulanyaláb-epitaxiás (MBE) növesztés optimalálásával sikeresen növesztettünk MgO(001) hordozón rendezett (~81 %-ban L1₀) epitaxiális FePd rétegeket. Ilyen nagymértékben rendezett FePd-ről korábban nem számoltak be [MD1],[KA].

- a) A,D: Megállapítottuk, hogy nagy rendparaméter esetén a mintában a kristályszerkezet-átalakulás nyomán bekövetkezett mágneses szerkezetváltozások a ^{57}Fe Mössbauer-spektrumokban már olyan kis ionbesugárzási fluenciáknál is érzékelhetők, ahol az irodalomban említett más módszerek esetén még nem. Az irodalommal összhangban három elkülöníthető hiperfinom téreloszlást találtunk, ami az $L1_0$ -ra jellemző négyfogású planáris, az fcc fázisban lévő köbös és egy ennél is több közvetlen vasszomszédot tartalmazó „vasdús” lokális Fe-környezetnek feleltethető meg.
- b) A,D: FePd-mintákban összevetve Mössbauer-vonalak kvardupólus felhasadása és a rácsállandók besugárzási fluenciafüggését, a minta síkjából kiálló nyomó-, és a minta síkjában ható húzófeszültség jelenlétére következtettünk.
- 2) A,B: 60, 130 és 400 keV energiájú He^+ -ionokkal besugárzott rendezett és rendezetlen izotópperiodikus $^{57}\text{FePd}/^{\text{nat}}\text{FePd}]_{10}$ rétegek szinkrotron Mössbauer-reflektometriai (SMR) és neutronreflektometriai (NR) méréseiből [MD2] megállapítottuk, hogy a fent említett Fe-környezetek más-más ionkeveredési effektív diffúziós együtthatóval is rendelkeznek, és e környezetek térfogatarányának változása figyelhető meg az átlagos diffúziós együttható változásában. Meghatároztuk e környezetek effektív diffúziós hosszainak fluenciafüggését a három alkalmazott He^+ -besugárzási energiára és ebből megállapítottuk, hogy az $L1_0$ fázis kristálytani c -irányában, az ionkeveredési diffúzió erősen gátolt. A Fe öndiffúziója ebben az irányban döntően a vasban dús és az fcc környezeteken keresztül történik.
- 3) Izotópperiodikus, $(0,0,1)$ növesztésű epitaxiális $(^{57}\text{FePd}/^{\text{nat}}\text{FePd})$ multirétegek különböző hőmérsékleteken és hőtartási idővel végzett hőkezeléseiből az SMR, illetve NR-görbék illesztéséből az egyes Fe-környezetek krisztallográfiai c -irányára vonatkozó
- a) B: preexponenciális tényezőkre és diffúziós aktiválási energiára rendre: $D_{L1_0}^0 = 5.76 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ $Q_{L1_0} = 1.82 \text{ eV}$, $D_{\text{fcc}}^0 = 1.32 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ $Q_{\text{fcc}} = 1.48 \text{ eV}$, $D_{\text{Fe}}^0 = 1.01 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{Fe}} = 1.39 \text{ eV}$ értékeket kaptunk. [MD3]

- b) B: legnagyobb diffúziós együtthatójú vasdús környezet csak néhány százalékban van jelen a mintákban, ezért a diffúziós hosszat alapvetően a félakkora diffúziós együtthatójú fcc környezet határozza meg. Az $L1_0$ komponensben a diffúzió a vizsgált 500–800 K hőmérséklettartományban 2 nagyságrenddel lassúbb mint az fcc-ben, azaz az Fe öndiffúziója a kristálytani c -irányban erősen gátolt. [MD3]
- 4) A, B: 130 keV és 400 keV energiájú He-besugárzásokhoz hozzárendeltem az 1400 K, illetve 1000-1500 K hipotetikus hőkezelési hőmérsékleteket, amelyeken az adott energiájú besugárzással azonos mértékű diffúziós keveredés történik.
- 5) B, C: Az NR- és SMR-módszerrel ugyanazon mintán meghatározott diffúziós hosszak látszólagos különbözőségét a kétfajta kísérletben használt nyaláb lenyomatának különbözőségével magyaráztam. A cm-es szélességű nyaláblenyomat NR esetén kiátlagolja a határfelületek laterális vastagságmodulációit, ami látszólag nagyobb kezdeti diffúziós keveredési tartományt és részben lecsökkent Bragg-csúcsokat eredményez. Az effektus lényegesen kisebb az SMR-mérésnél, ahol a röntgennyaláb csupán 0.2 mm széles [MD4].
- 6) A, E: Az 1) és 2) tézispontokban leírt alapkutatási eredmények alkalmazásaképpen a mágneses tárolásban jelentős – merőleges mágneses anizotrópiájú mintázatot sikerült létrehozunk. Átlagosan 200 nm átmérőjű SiO_2 -gömbökből álló monoréteg-maszk használatával FePd-rétegben 100 keV vas, illetve 35 keV neon adott besugárzási fluenciatartományában a maszkra jellemző periodikus mintázat jött létre [MD5].
- 7) A, D: Elektronágyús (EGE) valamint MBE leválasztással készült nikkelfilmek Ni^+ sajáttionnal történő besugárzásának eredménye jelentősen függ a növesztés módjától. Az EGE-minták tulajdonságai (koercitív erő, belső feszültség, mágneses anizotrópia) sokkal távolabb állnak az egyensúlyi értékektől. EGE-mintában a koercitív erő és a , és a belső feszültség 300 Oe, illetve 1.41 GPa, szemben az MBE-s minták 16 Oe, illetve 0.31 GPa értékeivel. MBE-s mintáknál a belső feszültség előjelet is vált, húzóból nyomófeszültséggé alakul. Kapcsolatot találtunk a belső feszültség és két- és négyfogatású mágneses anizotrópia között. [KZ].

- 8) A, E: Az alapkutatói eredmények alkalmazásaképpen Fe/Si mágneses neutron szupertükrökben vizsgáltuk a rétegszerkezetben visszamaradt, egyben technológiai problémát jelentő belső feszültség és a funkcionális mágneses és neutronoptikai tulajdonságok összefüggéseit. A rétegekészítéskor 1.76 GPa nagyságú belső feszültséget 500 keV He⁺-ionbesugárzással technológiailag megfelelő szintre sikerült csökkenteni. A rétegfeszültség 60, illetve 80 %-os csökkenésének ára viszont az, hogy a Fe/Si szupertükrök reflektivitása a kritikus szögnél rendre 17, illetve 24 %-kal csökken, miközben a reflektált nyaláb polarizációs hatásfoka 2 illetve 4 %-kal romlik [MD6].
- 9) A, E: A 2) tézispontokban is leírt, a rétegprofilok diffúziós kisimulásával kapcsolatos ismeretek gyakorlati hasznosításaképpen erősen csökkentett felharmonikus intenzitású polarizáló neutronmonokromátort sikerült készítenünk. Háromféle, a megfelelő ipari berendezésen is előállítható rétegszerkezet profiljának növesztés alatti, illetve utólagos (ionbesugárzás általi) alakításával magasabb rendű Bragg-reflexiók együttes intenzitását 22%-ról 2.2%-ra csökkentettük anélkül, hogy az első Bragg-csúcsban a reflektált intenzitás jelentősen csökkent volna. A tükrök polarizációs hatásfokában egyes esetekben növekedést tapasztaltunk. Aperiodikus szerkezetek alkalmazásával monokromátortükrök tervezésében az irodalomban eddig le nem írt újszerű megoldást találtunk [MD7].
- 10) D, A: vas és a Si keveredését, fázisok kialakulását vizsgáltuk a komponensek magas hőmérsékleti egyidejű leválasztása után konverziós elektron Mössbauer spektroszkópiával (CEMS). A leválasztott réteg vastagságától függően különböző intermetallikus fázisok keletkeztek, növekvő rétegvastagságoknál a stabil (B20-szerkezetű) ε-FeSi, majd a metastabil Fe_{1-x}Si (B2), majd 12 nm felett a stabil β-FeSi alakult ki. [DE1]
- 11) D: Ultravékony vasrétegben az anizotrópia alakulását követtük nyomon CEMS segítségével a rétegvastagság, a hőmérséklet és a hordozó felületének minősége (polírozott, illetve hasított MgO(100) egykristály) függvényében. 1-10 atomi rétegvastagság között megfigyeltük a vas mágneszettségének reorientációs

átmenetet. Kísérleteink szerint a MgO hordozó-, illetve fedőréteg nem hat kölcsön a vassal, ezért a MgO ideális köztesréteg alagutazó mágneses átmenetek számára. [DE2]

- 12) A, B, C, D, E: A fenti eredmények jelentős része további elért eredményekkel együtt szerepel Merkel Dániel Géza közelmúltban benyújtott PhD dolgozatában. [MD8]

A kutatási téma további lehetséges irányai

1. A vékonyrétegszerkezetek kisenergiás, kistömegű ionokkal történő besugárzása porlódást nem okoz, kaszkádfolyamatokat nem indít, csak lokálisan vakanciákat kelt. Ez a különleges, a hordozó minőségét, érdeességét, nem befolyásoló, alacsony hőmérsékletű, eltemetett rétegeket érintő hőkezelés nemegyensúlyi szerkezetek kialakítására lehet alkalmas. Ilyen lehet a szupravezető/ferromágnes (sz/fm) határfelületeken keveredés előidézése, aminek következtében az Andreev-reflexió jellege változtatható (ballisztikusból diffúz rezsimbe kerül), és így a sz/fm eszköz működési mechanizmusa befolyásolható.
2. Jelen projekt keretében az L_{10} fázist tartalmazó filmek szerkezeti és mágneses változásainak összevethetőségében kulcsszerepet játszott a Mössbauer spektroszkópia. Ez praktikusán csak Fe-tartalmú ötvözetek esetén lehetséges. Ugyanakkor polarizált neutronreflektometria segítségével a mágneszettség nagysága és iránya és a rétegkeveredés egyszerre vizsgálható, így a Mössbauer-eredményeknél korlátozottabb, de fontos információt kapunk. Ez lehetőséget nyújthat az CoPt, CoPd, NiPt, NiPd L_{10} ötvözetekben az anizotróp diffúziós állandó meghatározására. Ehhez a Co, vagy Ni dúsított izotópjának leválasztása szükséges. Ilyen vizsgálatokat elkezdtünk, a ^{62}Ni izotópot párologtató Knudsen-cella intézetünk MBE laboratóriumában 2010. óta elérhető.
3. A PMA-n alapuló eszközök területén a továbblépés a szigetes izolált bitek kialakításában, a nanomintázatok képzésében lehetséges. Itt a projekt során kidolgozott nanolitográfiás eljárás felbontása nem elegendő. További fejlődés esetlegesen Au „mag” köré növesztett SiO_2 -, vagy műanyag nanogömbök mint

önszerveződő periodikus 2, esetleg 3-dimenziós maszkrétegek alkalmazásával perspektivikus.

Az elért eredmények hasznosításának lehetőségei

Az ionbesugárzás alkalmazására a máris részben kiaknázott lehetőségeken túl a polarizáló/szűrő neutrontükrök fejlesztésében nyílhat mód, ahol a Mirrotron Kft. magyar középvalalattal való együttműködés folytatható.

A kutatáshoz felhasznált egyéb támogatások - a pénzügyi források feltüntetésével

A beszámoló több helyén említettük a GINA reflektométer építését, amely az NKTH „NAP” pályázati formájának VENEUS'05 és '08 projektje keretében folyt és a kutatóhelyen elsősorban berendezésépítésre felhasználható évi 10 millió forintnyi forrást jelentett. Ez - amíg nem a támogató a nehézségekre való hivatkozással támogatását föl nem függesztette - mind a külföldi mérési lehetőségek támogatásával, mind a hazai infrastruktúra fejlesztési lehetőségeinek bővítésével jelentősen járult hozzá a jelen projekt szakmai sikeréhez. A VENEUS projekt támogatásának több mint egyéves felfüggesztése jelentősen hozzájárult ahhoz, hogy a jelen OTKA projektben a költségtípusok közötti arányok eltolódtak a tervezetthez képest. A jelen projekt témakörében megpályázott és elnyert külföldi méréseken való részvételnek egyes időszakokban az OTKA-téma maradt az egyetlen lehetséges forrása.

A projekt eredményeit tartalmazó közlemények

[MD1] D. G. Merkel, M. Major, A. Németh, Sz. Sajti, F. Tanczikó, L. Bottyán, Z.E. Horváth, J. Waizinger, S. Stankov, A. Kovács; „Modification of local order in FePd films by low energy He⁺ irradiation”; J Appl Phys 104: 013901 (2008)

[KA] A Kovács, D.G. Merkel, F. Tanczikó, S. Stankov, Y. Hirotsu, L. Bottyán; „He⁺ ion irradiation-induced disordering in L1₀-FePd thin films: Ion fluence dependence”; Scripta Mater 58: 635-638 (2008)

- [KZ] K. Zhang, K. P. Lieb, D.G. Merkel, M. Uhrmacher, N. Pilet, T. Ashworth, and H. J. Hug; "Ion-induced magnetic texturing of Ni films, (Domain structure and strain)"; Nucl Instr Meth B 257,379 (2007)
- [MD2] D. G. Merkel, A. Kovács, F. Tanczikó, Sz. Sajti, M. Major, Cs. Fetzer, R. Ruffer, S. Stankov and L. Bottyán: "Self-Diffusion of Iron in L1₀ FePd films Upon He-irradiation" közlés előtt
- [MD3] D. G. Merkel, Sz. Sajti, F. Tanczikó, M. Major, Cs. Fetzer, A. Kovács, A. Rühm, J. Major, R. Ruffer and L. Bottyán: "Self-Diffusion of Iron in L1₀ FePd film - as revealed by reflectometric methods" közlés előtt
- [MD4] DG Merkel, Sz Sajti, Cs Fetzer, J Major, R Ruffer, A Rühm, S Stankov, F Tanczikó, L Bottyán; "Isotope-periodic multilayer method for short self-diffusion paths – a comparative neutron and synchrotron Mössbauer reflectometric study of FePd alloys"; J Phys Conf Ser 211, 012029 (2010)
- [MD5] D. G. Merkel, F. Tanczikó, Z. Zolnai, N. Nagy, G. Vértesy, J. Waizinger , L. Bommer and L. Bottyán; "Magnetic patterning perpendicular anisotropy FePd alloy films by masked ion irradiation"; J. Appl. Phys. 109, 124302 (2011)
- [MD6] D.G. Merkel, Z.E. Horváth, D.E. Szócs, R. Kovács-Mezei, G. Gy. Kertész and L. Bottyán;" Stress relaxation in Fe/Si neutron supermirrors by He⁺ irradiation"; Physica B, 406, 3238 (2011)
- [MD7] D.G. Merkel, B. Nagy, Sz. Sajti, E. Szilágyi, R. Kovács-Mezei and L. Bottyán, „Tayloring neutron optical performance of Fe/Si multilayers" közlés előtt
- [DI1] I. Dézsi, Cs. Fetzer, F. Tanczikó, J. Korecki, A. Nakanishi, T.Kobayashi, "The interaction of Fe thin layers between MgO(100)-MgO and MgO(100)-Ag surfaces"; közlésre benyújtva a Surface Science. c. folyóirathoz (2011) IF:2.010
- [DI2] I. Dézsi, Cs. Fetzer, F. Tanczikó, P. B. Barna, O. Geszti, G. Sáfrán, L. Székely H. Bender, "Ironsilicide formation by high temperature codeposition of Fe-2Si with different thicknesses on Si (111)"; közlésre benyújtva Materials Chemistry and Physics c. folyóirathoz (2011) IF:2.353

[MD8] Merkel Dániel Géza: Mágneses vékonyrétegek vizsgálata és módosítása, PhD dolgozat, ELTE TTK benyújtva 2011. szeptember 5.

Publikációs statisztika

<i>Publikáció</i>	<i>2006.</i>	<i>2007.</i>	<i>2008.</i>	<i>2009.</i>	<i>2010.</i>	<i>2011.</i>	<i>Összes</i>
SCI folyóiratcikk, v. könyvfejezet	0	0	2	0	0	2	4
konferenciaközlemény, egyéb cikk	0	0	0	0	1	0	1
Kézirat az archive.org szerveren	0	0	0	0	0	7	7
Összesen	0	0	2	0	1	9	12

A megjelent folyóiratcikkek kumulált impaktja: 8,011, a benyújtott folyóiratcikkekkel együtt (elfogadást feltételezve): 13,97. Ezen kívül elkészült három kézirat, amelyek megtalálhatók az e-print szerveren és 2011. november 1-ig lesznek benyújtva.