

Report Finale

SARA LAURETI (ISM-CNR)

“STUDIO DELLE PROPRIETA' DI INTERFACCIA IN BILAYER EXCHANGE BIAS CoFe/NiO”

Lo scopo dell'attività di ricerca effettuata durante il soggiorno a Grenoble presso la linea GILDA (ESRF) e' stato l'analisi dei dati di spettroscopia di assorbimento X (EXAFS) con luce di sincrotrone di film sottili basati su leghe magnetiche. Lo studio fondamentale dei processi di assorbimento nei metalli e ossidi nonché l'apprendimento di conoscenze di base dell'analisi e fit dei dati, con l'utilizzo di software disponibili presso l'istituzione ospitante, e' stato parte fondamentale del programma effettuato.

In particolare, e' stata effettuata l'analisi degli spettri EXAFS ottenuti durante un esperimento (ESRF 08-01-852) effettuato precedentemente su un set di campioni Exchange Bias CoFe/NiO e sono state effettuate misure di assorbimento di leghe di FePtCu (preparate nell'ambito del progetto UE TERAMAGSTOR), volte a verificare il funzionamento di un rivelatore a fluorescenza istallato durante il soggiorno.

Introduzione

Attualmente, i film magnetici nanostrutturati svolgono un ruolo fondamentale nel campo della registrazione magnetica e sensoristica ed e' sempre più crescente il loro utilizzo in settori di applicazione di diversa natura (es. medicina). Il motivo di ciò risiede nei peculiari nuovi fenomeni che insorgono quando le dimensioni di un materiale magnetico vengono ridotte su una scala confrontabile con lunghezze caratteristiche del sistema (size effect). Inoltre, la presenza di un elevato numero di atomi di superficie o di interfaccia nei sistemi nanostrutturati influenza profondamente il comportamento magnetico di tali sistemi. Per questo motivo, la spettroscopia di assorbimento XAS con luce di sincrotrone effettuata presso la line GILDA si rivela fondamentale nella comprensione della struttura atomica ed elettronica di tali sistemi e quindi nell'interpretazione delle loro proprietà magnetiche. In particolare, il programma di Short Term Mobility si proponeva di studiare mediante spettroscopia XAS l'intorno chimico locale degli elementi metallici presenti in campioni CoFe/NiO/Si in funzione dei parametri di crescita, con lo scopo di correlare queste proprietà con il comportamento magnetico di un sistema basato sull'interfaccia tra un materiale ferromagnetico (CoFe) ed uno antiferromagnetico (NiO) (sistema Exchange Bias).

Risultati Sperimentali

Il set di campioni CoFe/NiO/Si e' stato precedentemente preparato presso l'Istituto di Struttura della Materia (CNR) mediante la tecnica di Ablazione Laser. I campioni sono stati depositati a tre differenti temperature, al fine di variare la qualità dei materiali e, in particolare, dell'interfaccia (rugosità, processi di diffusione interfacciali).

Tabella campioni

<i>Campione</i>	<i>Temperatura di deposizione</i>		
572	NiO ($T_d=450^\circ\text{C}$)	CoFe ($T_d=450^\circ\text{C}$)	Cu ($T_d=450^\circ\text{C}$)
573	NiO ($T_d=350^\circ\text{C}$)	CoFe ($T_d=350^\circ\text{C}$)	Cu ($T_d=350^\circ\text{C}$)
575	NiO ($T_d=250^\circ\text{C}$)	CoFe ($T_d=250^\circ\text{C}$)	Cu ($T_d=250^\circ\text{C}$)
	<i>Altre condizioni sperimentali</i>		
572, 573, 575	$t_d=90'$, $F=3 \text{ J/cm}^2$, $f=2 \text{ Hz}$ $P=5\text{e-}03 \text{ mbar (O}_2\text{)}$	$t_d=5'$, $F=3 \text{ J/cm}^2$, $f=10 \text{ Hz}$ $P=5\text{e-}03 \text{ mbar}$	$t_d=5'$, $F=3 \text{ J/cm}^2$, $f=10 \text{ Hz}$ $P=5\text{e-}03 \text{ mbar}$

T_d = temperatura del substrato

t_d = durata della deposizione

f = frequenza laser

F = fluenza laser

P = pressione durante la deposizione

Caratterizzazione Magnetica

Grazie all'utilizzo del magnetometro SQUID presente all'interno dei laboratori dell'ISM-CNR, è stato possibile effettuare una preliminare caratterizzazione magnetica al fine di accertare la presenza dell'accoppiamento di scambio AFM/FM nei tre campioni. Tale indagine è stata quindi condotta misurando, alla temperatura di 100K, cicli di isteresi effettuati a seguito di un processo di raffreddamento, a partire da temperatura ambiente, sotto un campo magnetico di 1 T. I risultati di questa indagine preliminari sono riportati in fig.1.

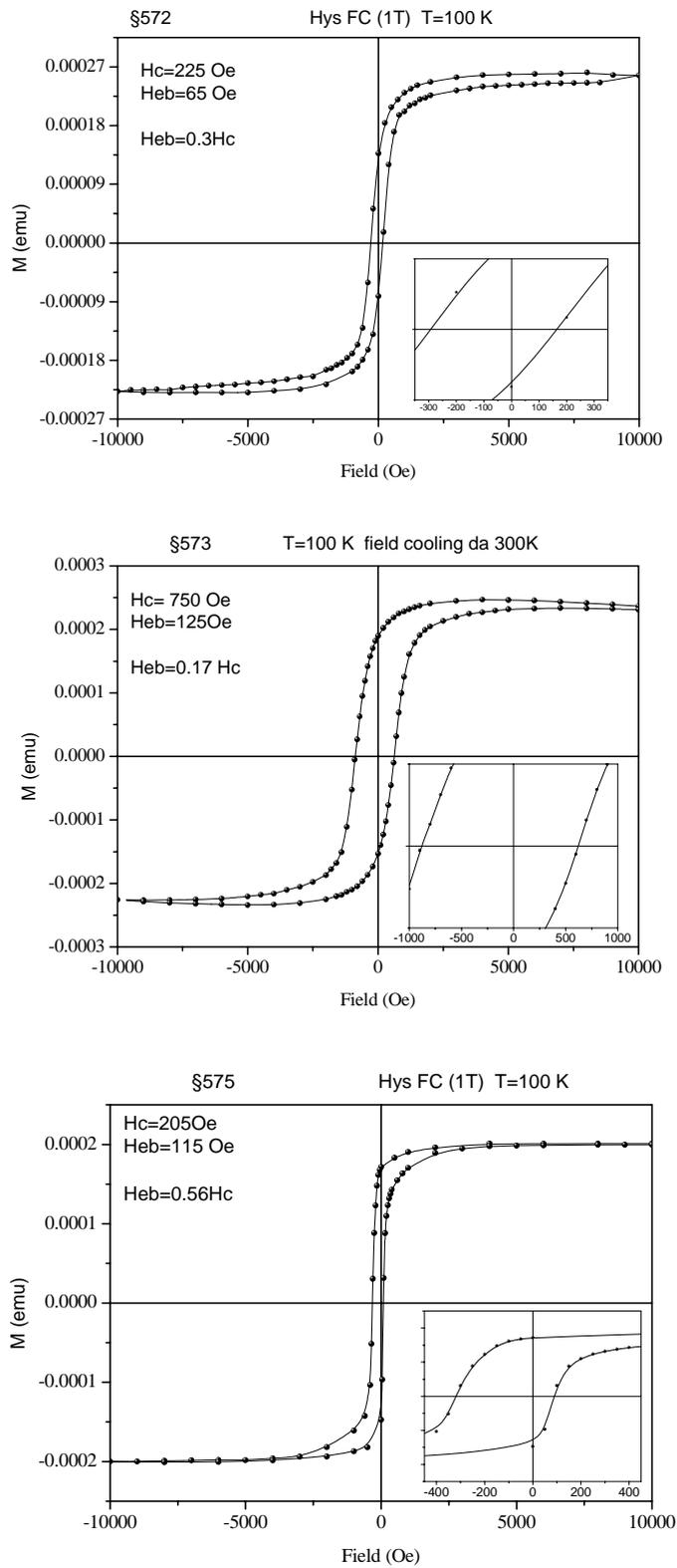


Fig. 1 cicli di isteresi a 100K, effettuati dopo field cooling, sui tre campioni in esame. Gli inserti riportano un ingrandimento intorno all'origine degli assi.

Il fenomeno di Exchange Bias è presente in tutti i campioni, come si evince dallo shift orizzontale dei cicli di isteresi. Il campione che mostra il migliore rapporto tra il campo di Exchange Bias e il campo coercitivo ($E_{eb}=0.56H_c$) è il 575, depositato alla temperatura più bassa. In realtà, sia dalla forma dei cicli che dai valori relativi di campo coercitivo e campo di Exchange bias, si ricavano differenze sostanziali nei diversi campioni. In particolare, nel campione depositato a più alta temperatura (§572) si osserva un grado di irreversibilità lungo tutto l'intervallo di campo applicato. Tale effetto risulta ancora evidente, anche se in minore entità, nel campione intermedio (§573) mentre tende a scomparire completamente nel campione depositato a più bassa temperatura (§575); in quest'ultimo caso infatti i due rami del ciclo di isteresi si sovrappongono a partire da ± 4000 Oe di campo applicato. Anche la magnetizzazione rimanente aumenta al diminuire della temperatura fino a raggiungere un valore di $M_r/M_s=0.85$, caratteristico di sistemi con anisotropia cubica (come nel caso del CoFe). Da una preliminare analisi dei cicli si deduce che il campione depositato a più bassa temperatura è quello che, con maggior probabilità, presenta un accoppiamento efficace di interfaccia tra lo strato ferromagnetico, costituito dalla lega CoFe, e quello antiferromagnetico (NiO). D'altra parte, nei campioni 573 e 575, la presenza dell'effetto di EB è ancora indice di un accoppiamento FM/AFM presente nei campioni, ma dai valori di H_c , H_{eb} e M_r/M_s e dalla forma delle curve di magnetizzazione non si può escludere la presenza di ulteriori fasi (formate a causa dell'alta temperatura di deposizione), differenti rispetto alle fasi pure di CoFe e NiO.

Per questo motivo, l'analisi degli spettri EXAFS si è rivelata essenziale ai fini dell'interpretazione delle misure magnetiche di questi campioni, e di conseguenza, all'ottimizzazione dei parametri di crescita.

Caratterizzazione EXAFS

Per ogni campione è stato effettuato un esperimento di assorbimento X sulle soglie Co- $K\alpha$, Fe- $K\alpha$ e Ni- $K\alpha$ con vettore di polarizzazione parallelo e perpendicolare alla superficie del campione al fine di distinguere in modo sensibile legami orientati a differenti angoli, qualora presenti. L'analisi finora effettuata è stata principalmente rivolta all'identificazione delle fasi presenti nei campioni, mentre la determinazione dei parametri di cella e lunghezze di legame è ancora oggetto di approfondimento. In tutti i campioni, non è stata trovata alcuna differenza significativa tra i due differenti tipi di geometrie di acquisizione (parallelo e perpendicolare).

Analisi del Ni

Dal confronto degli spettri di assorbimento sulla soglia $K\alpha$ del Ni, è evidente la sostanziale sovrapposizione dei tre segnali (fig. 2), ad indicare una indipendenza della struttura e composizione dell'ossido dalla temperatura di crescita.

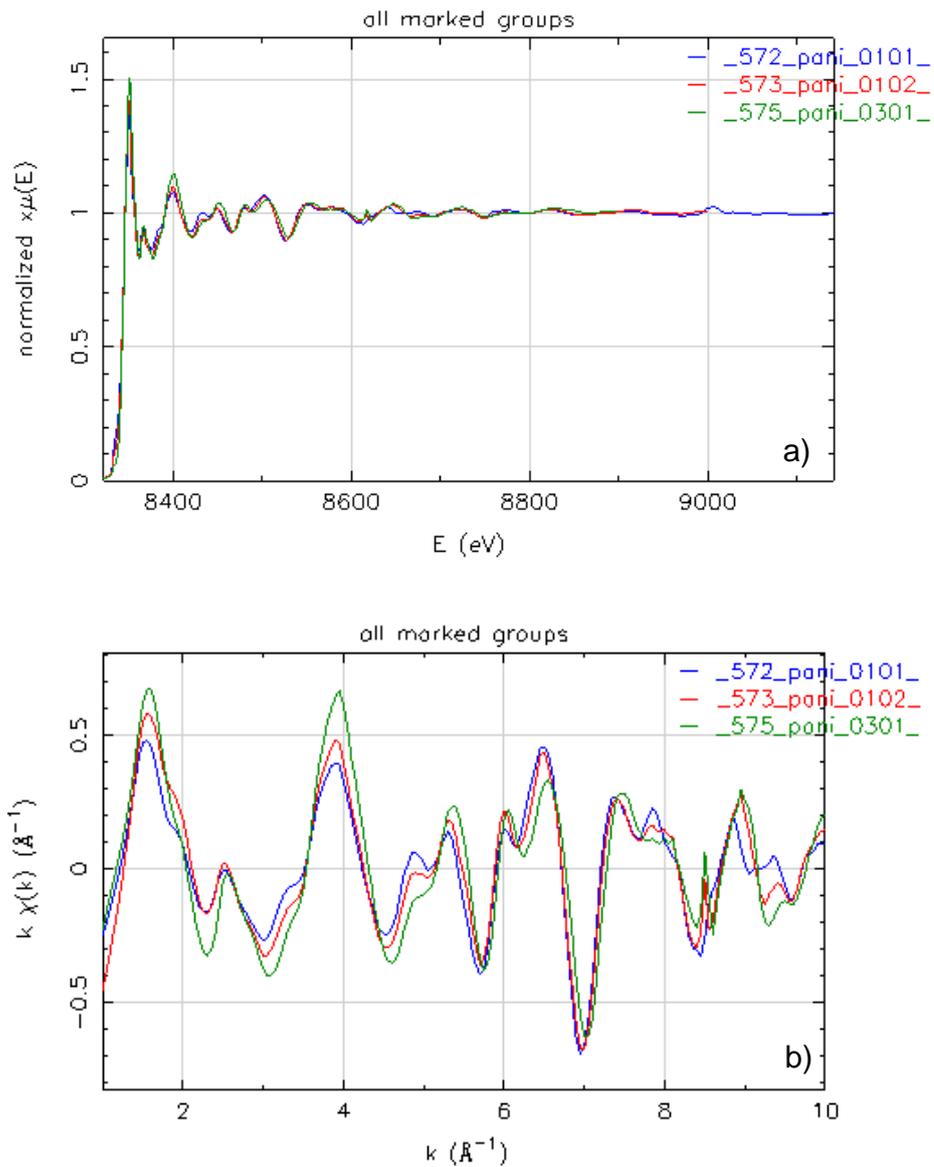


Fig. 2 confronto degli spettri EXAFS dei tre campioni, alla soglia $K\alpha$ del Ni, riportati in energia (a) e in spazio k (b)

L'analisi dei singoli spettri ha infatti confermato la predominanza di una fase di ossido di Nickel di composizione NiO; è comunque presente, anche se in minor quantità, una fase metallica probabilmente formatasi all'interfaccia per reazione di ossidoriduzione con lo strato metallico (CoFe) come emerge dal buon accordo tra i dati sperimentali e il modello di fitting costruito sulla base di un sistema di NiO e Ni metallico (fig. 3).

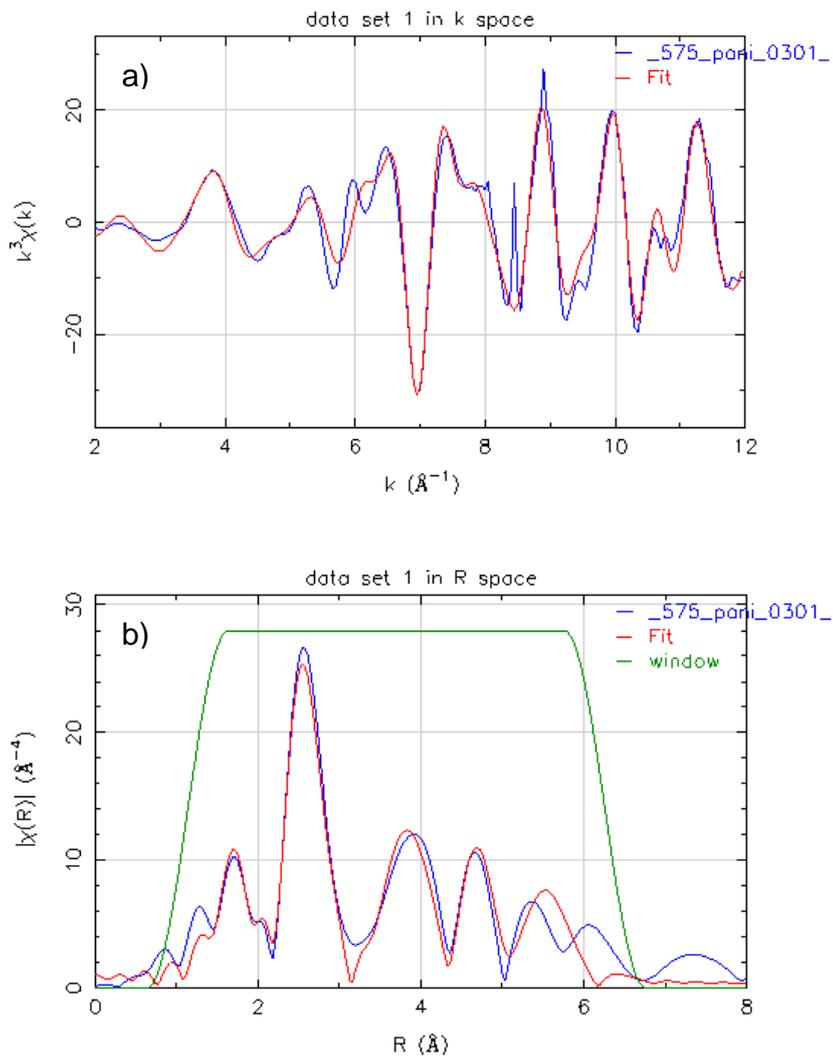


Fig. 3 a) spettro sperimentale a) e trasformata di Fourier b) (blu) e fit (rosso) relativo al segnale del Ni nel campione 575

Analisi del Co e Fe

Il segnale EXAFS alla soglia $K\alpha$ del Co differisce in modo significativo nei tre campioni, come emerge in modo chiaro dal confronto delle trasformate di Fourier dei tre segnali (fig. 4)

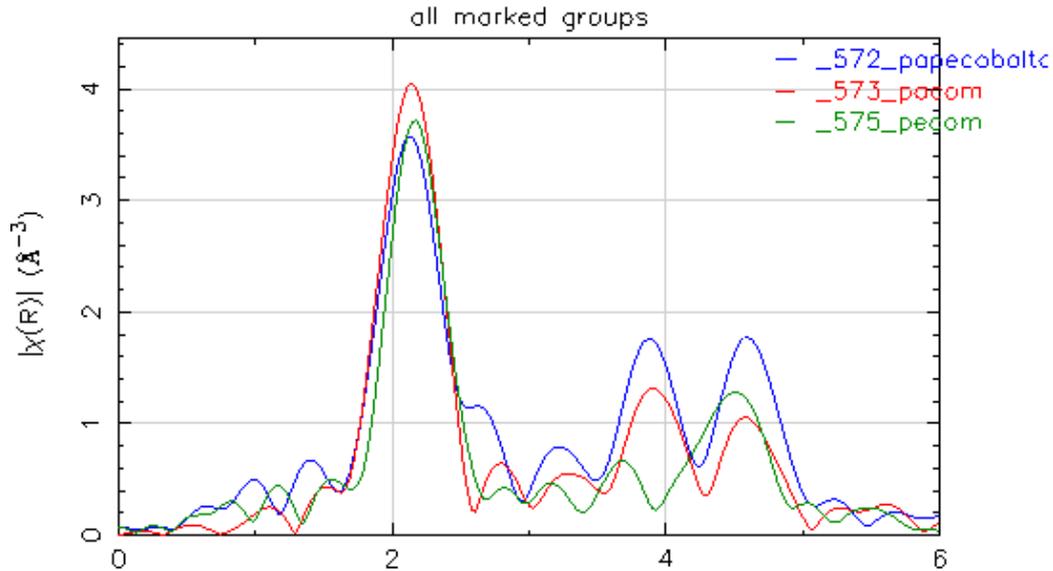


Fig. 4 confronto trasformate di Fourier dei segnali EXAFS (Co- $K\alpha$) dei campioni in esame

Il fit dei dati è stato quindi eseguito in modo indipendente sui tre segnali al fine di identificare le fasi eventualmente presenti, legate ai differenti parametri di crescita. il campione depositato a bassa temperatura (575) risulta prevalentemente costituito da una fase metallica di Co, di struttura bcc (fig. 5b) così come previsto nella lega CoFe. Al contrario, per quanto riguarda il campione 572, il miglior accordo tra dato sperimentale e modello teorico è stato ottenuto con un fit eseguito a partire da un sistema costituito da due fasi (Co hcp e CoO) (fig.5a); il campione depositato a temperatura intermedia presenta una trasformata di fourier con struttura intermedia tra le altre due, ad indicare la presenza di miscela di più fasi di Co.

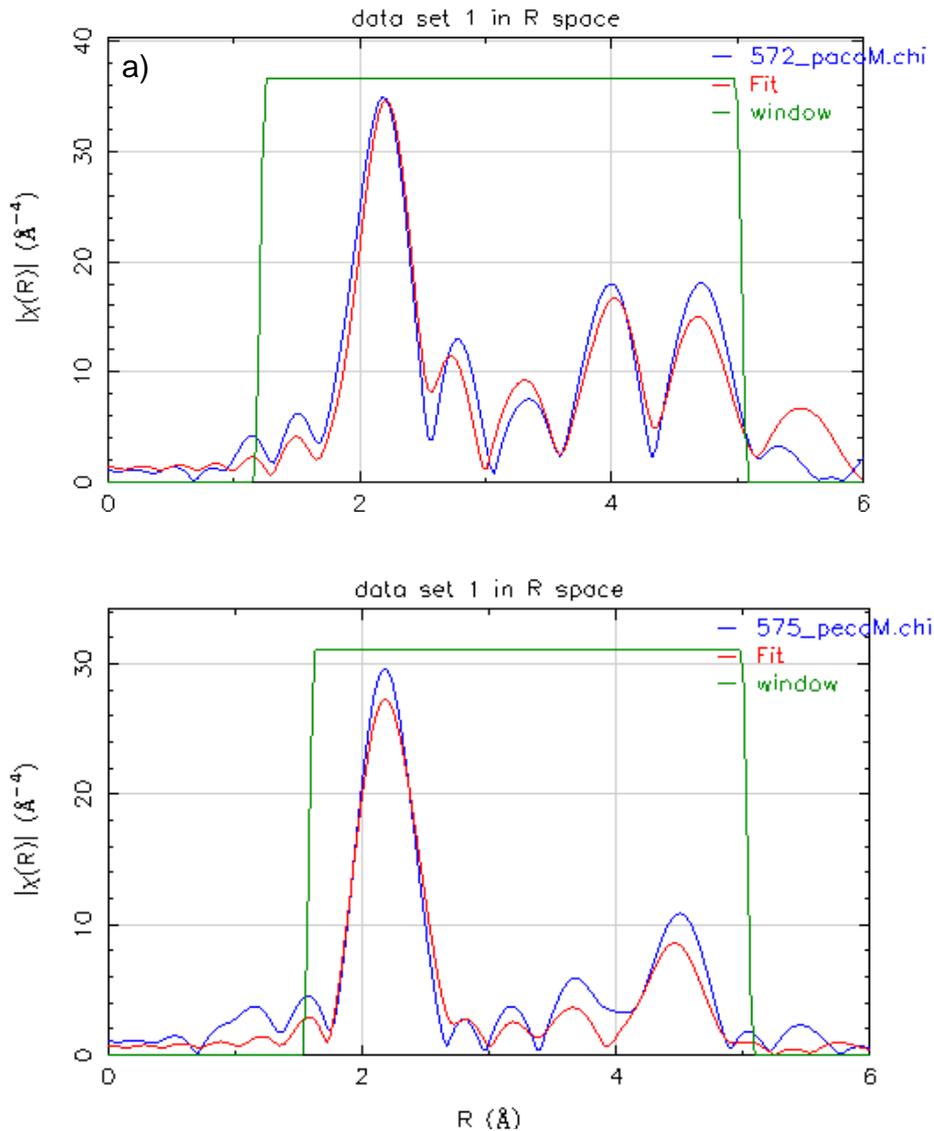


Fig. 5 Trasformate di Fourier sperimentali (blu) e fit (rosso) dei segnali Co-K α dei campioni 572 (a) e 575 (b)

Analogamente a quanto osservato nel Co, anche i segnali relativi alla soglia K α del Fe mostrano sostanziali differenze. Infatti, anche in questo caso, il campione depositato a bassa temperatura (575) risulta prevalentemente costituito da una fase metallica di Fe, di struttura bcc, e il confronto tra le trasformate di Fourier dei due metalli (fig. 6) conferma che le condizioni sperimentali scelte portano alla sintesi di una lega CoFe di struttura bcc, piuttosto omogenea con una prevalenza di Co (come si evince dalla maggiore intensità del picco principale della FT)

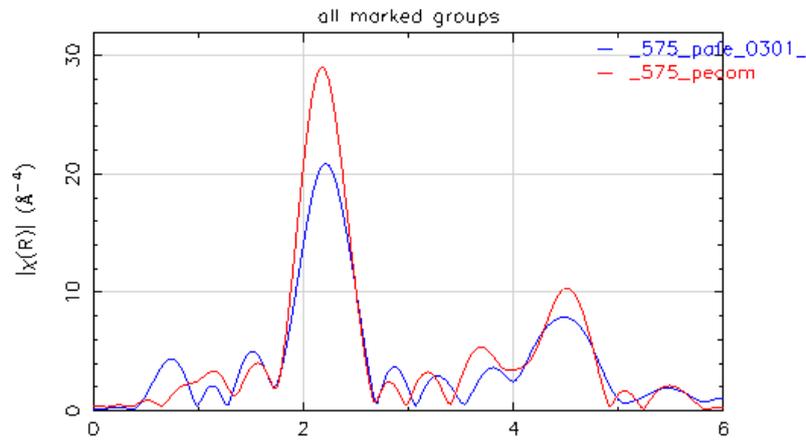


Fig. 6 Trasformate di Fourier dei segnali $K\alpha$ -Fe (blu) e $K\alpha$ -Co (rosso)

Lo spettro relativo al campione 575 depositato ad alta temperatura è tipico di una fase di ossido metallico. Il fit è stato quindi eseguito mediante modelli costruiti su differenti Fe_xO_y e il risultato dell'analisi ha portato all'identificazione di una fase predominante di Fe_3O_4 (magnetite) (fig.7).

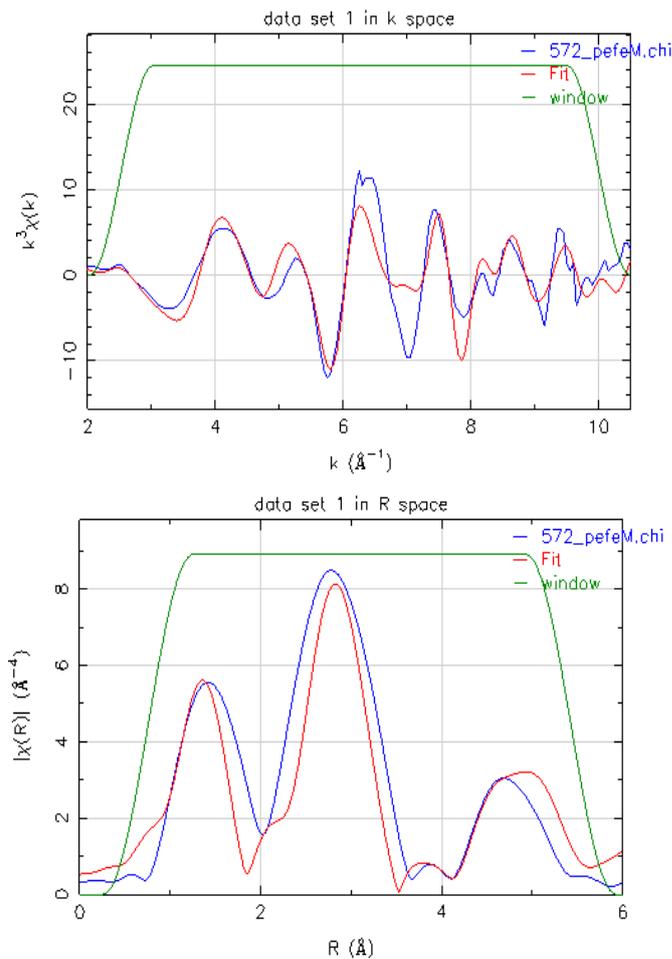


Fig. 7 a) spettro sperimentale a) e trasformata di Fourier b) (blu) e fit (rosso) relativo al segnale del Fe nel campione 572

Concludendo, gli obiettivi posti dal programma di Short term Mobility erano principalmente volti allo studio di quelli che sono gli aspetti fondamentali della caratterizzazione Exafs, ma soprattutto all'apprendimento di una metodologia di analisi degli spettri, a partire dai dati grezzi. Le competenze acquisite durante il soggiorno hanno effettivamente permesso una prima analisi di base degli spettri acquisiti nel corso di un esperimento su campioni CoFe/NiO depositati mediante PLD, a differenti temperature. In effetti, le differenti condizioni di crescita hanno portato a differenze sostanziali nei tre campioni in esame, con conseguente influenza sul comportamento magnetico. Alla luce di queste preliminari osservazioni, verrà successivamente approfondita l'analisi dei dati per permettere una piena comprensione della natura chimica-strutturale di questi sistemi e, quindi, del loro comportamento magnetico.

Inoltre, nel corso del soggiorno, sono stati effettuati test preliminari di misure di assorbimento X su leghe FePtCu di interesse per la registrazione magnetica; lo scopo di queste misure è stato quello di verificare la fattibilità di un esperimento EXAFS con l'utilizzo di un nuovo rivelatore a fluorescenza, in vista di una sessione di misure presso GILDA, per la quale è stato recentemente sottomesso il proposal che si allega alla seguente documentazione.

La caratterizzazione di questi campioni, ottenuti in collaborazione con L'università di Chemnitz (Germania), darà un contributo significativo allo sviluppo dell'attività "Films and Multilayers" prevista all'interno del progetto EU "Terabit Magnetic Storage Technology" (TERAMASTOR).

Application for beam time at ESRF – Experimental Method

XAS Investigation of chemical and structural properties of annealed FePt:Cu thin films

Proposal Summary (should state the aims and scientific basis of the proposal) :

The proposed study will be focused on the correlation between the structural and the magnetic properties of FePt:Cu alloy films. Especially, the determination of the position of the Cu atoms in the chemically ordered fct lattice is a main object to understand the influence of Cu additives to the magnetic properties of the FePtCu ternary alloys. EXAFS measurements will be carried out on at the Fe-K, Cu-K and Pt-L_{III} edges in order to describe the local environment around these metals in the FePt:Cu samples and to compare the structural evolution as a function of the Cu amount.

A preliminary XAS experiment has been already performed on a FePtCu reference sample in order to verify the feasibility of the proposed experiment at the GILDA beamline.

Scientific background :

Nowadays, magnetic recording is a central technology in information storage, and a large part of the interest in nanoscaled magnetic films has been stimulated by their application to data storage [1, 2].

Significant progresses in this field can be achieved by developing new materials, architectures and technologies, which allow overcoming the limits imposed by thermally stability and writability requirements. In this contest, the FePt in the chemically ordered L1₀ phase is a material with a very high uniaxial magnetic anisotropy of $K_u \sim 10^8$ ergs/cm³ which provide the thermal stability for high density magnetic recording [3]. Furthermore, the addition of third elements allows tailoring the magnetic properties like Curie temperature [4] or magnetic anisotropy [5], but also the onset annealing temperature for chemical ordering from the as deposited disordered FePt phase is strongly affected [6].

In this regard our group has analysed the possibility of non-epitaxial growth of L1₀ chemically ordered Cu-alloyed FePt films with (001) texture. For this purpose, 5-nm-thick bilayers of FePt [(5.0 – d) nm] / Cu [d nm] were sputter-deposited at room temperature on thermally oxidized Si(100) substrates with a 100-nm-thick amorphous SiO₂ layer. The Cu layer thickness, d , was varied from 0 nm to 1.2 nm and the composition of the Fe₅₂Pt₄₈ alloy was checked using Rutherford Back Scattering (RBS). The as-grown samples were rapidly thermal annealed (RTA) in order to transform the FePt/Cu bilayer into a ternary FePt:Cu alloy exhibiting a chemically ordered fct phase (L1₀) with (001) texture and strong perpendicular magnetic anisotropy (PMA). The structural properties, as well as the magnetic properties of the RTA processed FePt/Cu bilayers have been analysed using XRD, TEM, AFM/MFM and SQUID magnetometry.

Experimental technique(s), required set-up(s), measurement strategy, sample details (quantity...etc)

⋮

To prepare FePtCu films with PMA, we applied a similar route as reported by Yan *et al.* [7, 8]. 5-nm thick bilayers of FePt [(5.0 – d) nm] / Cu [d nm] were sputter deposited at room temperature on thermally oxidized Si(100) substrates. After the deposition, the samples were transferred to a separate chamber for RTA treatment (600 °C for 30 s in N₂ atmosphere) in order to transform the FePt/Cu bilayer structure into the L1₀ ordered ternary alloy with (001) texture. By varying the thickness d of the Cu layer between 0 and 1.2 nm, the Cu content of the resulting ternary FePt:Cu alloy can be effectively controlled. Structural investigation have revealed an increase of the (001) texture (c axis perpendicular to the film plane) accompanied with an increase in PMA when increasing the Cu content from 0 at.% to 9 at.% (Fig. 1). Although no degradation of the (001) texture was found when the Cu content is further increased, higher

Cu contents lead to a loss of PMA. Probing the local environment of Fe, Pt and Cu will allow determining the physical origin of the observed loss in PMA.

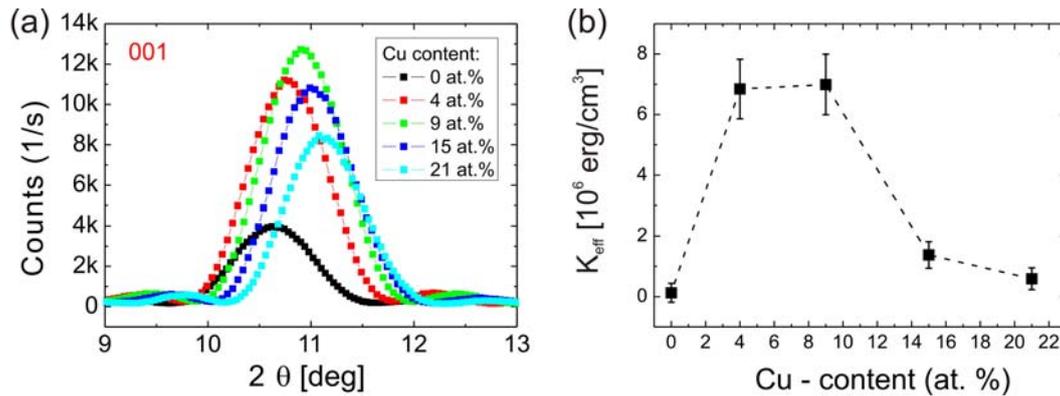


Fig. 1: (a) $\theta - 2\theta$ diffraction patterns of the (001) superstructure reflection ($\lambda = 0.6888 \text{ \AA}$) and (b) effective anisotropy constant of FePtCu films with different Cu content annealed for 30 s to 600°C.

The XAS experiment will be carried out at the Fe-K, Cu-K and Pt-L_{III} edges collecting two data sets one with the polarization vector *parallel* to the surface and one *perpendicular*. This is done to enhance the sensitivity to differently oriented bonds in the two cases which will permit to get a more detailed description of the atomic environment within the alloy. Data collection will be carried out in grazing incidence geometry (incidence angle 2° in horizontal, 15° in vertical) in order to minimize the coherent scattering signal from the Si substrate and to enhance the fluorescence from the metals under study. The samples will be kept at 100 K to enhance the EXAFS signal using an energy-resolving 13 elements High Purity Germanium detector.

Beamline(s) and beam time requested with justification :

We ask for 18 shift at the GILDA beamline (BM8) in order to measure in total 18 samples exhibiting various Cu contents and prepared at various temperatures.

Results expected and their significance in the respective field of research :

By the analysis of the XAS measurements we will be able to get an understanding of the underlying diffusion mechanism and the structural evolution of the FePt:Cu as a function of Cu content. In particular, the combination between the results obtained by analysing of the three different EXAFS signals will allow determining the local atomic arrangement and, finally, the interpretation of the magnetic results.

In addition, the proposed experiment will give an important contribution to the future development of the “Film and Multilayer” activity within the EU Project “Terabit Magnetic Storage Technology” (TERAMASTOR).

References

- [1] C. A. Ross, Annu. Rev. Mater. Res. 31, 203 (2001).
- [2] D. Makarov, P. Krone, D. Lantiat, C. Schulze, A. Liebig, C. Brombacher, M. Hietschold, S. Hermann, C. Laberty, D. Grosso, and M. Albrecht, IEEE Trans. Magn. 45, 3515 (2009).
- [3] D. Weller and M. F. Doerner, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 611 (2000).
- [4] J.-I. Ikemoto, Y. Imai, and S. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. 44, 3543 (2008).
- [5] S. D. Willoughby, J. Appl. Phys. 95, 6583 (2004).
- [6] C. Feng, Q. Zhan, B. Li, J. Teng, M. Li, Y. Jiang, and G. Yua, Appl. Phys. Lett. 93, 152513 (2008).
- [7] M. L. Yan, Y. F. Xu, and D. J. Sellmyer, J. Appl. Phys. 99, 08G903 (2006).
- [8] D. Makarov, J. Lee, C. Brombacher, C. Schubert, M. Fuger, D. Suess, J. Fidler, and M. Albrecht, Appl. Phys. Lett. 96, 062501 (2010).