

*Óriás mágneses ellenállás (GMR = giant magnetoresistance)
mágneses nanoszerkezetekben,
különös tekintettel az elektrokémiaailag előállított multirétegekre*



BAKONYI Imre

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Fémkutatási Osztály
Budapest

e-mail: bakonyi@szfki.hu; honlap: www.szfki.hu/~bakonyi

*A 2007. évi fizikai Nobel-díjat
Albert FERT (Orsay, Franciaország) és Peter GRÜNBERG (Jülich, Németország)
kutatóknak ítelték oda.*

Indoklás: „Az óriás mágneses ellenállás (GMR) felfedezéséért”

*Az adott tömör megfogalmazás jelzi, hogy kifejezetten az alap kutatási
eredményt ismerték el a díjjal*

*...aminek persze később nagyon nagy tudományos és technológiai hatása lett:
mágneses információátviteli sűrűség erőteljes növekedése,
sőt új iparág keletkezett (SPINTRONIKA)*

AZ ELŐADÁS TEMATIKÁJA

- **Nanofázisú anyagok fogalma, érdekessége**
nanométeres vékonyrétegek és multirétegek
- **Mágneses ellenállás (MR) és mágneses nanoszerkezetekben**
(multirétegekben és granuláris ötvözetekben)
Mágneses ellenállás (arány): $MR = \Delta R/R = (R_H - R_0)/R_0$
(elektromos ellenállás megváltozása külső H mágneses térben)
- **A GMR jelenség fizikai magyarázata: spinfüggő elektrontranszport**
(mágnesezettség irányának nanoskálájú változása)
- **GMR elektrolitikusan előállított multirétegekben; saját kutatások**
- **Multirétegek szerkezete:** ✧ **transzmissziós elektronmikroszkópia**
✧ **röntgendiffrakció (XRD): szatellitreflexiók**
- **Összefoglalás**

Mekkora a NANO?

10 angström (Å) = 1 nanométer (nm) = 10^{-9} méter
1 fématom (pl. Cu, Fe) átmérője: kb. 0,25 nm
fémkristályokban: 5 atomréteg \approx 1 nm

Mik a NANOfázisú anyagok?

Olyan szilárd anyagok, amelyek - legalább az egyik dimenzióban -
vagy maguk **nanoméretűek** (d), vagy bennük a kémiai összetétel vagy
valamely anyagjellemző (sűrűség, kristályszerkezet, szemcse-
orientáció, elektromos vezetőképesség,
mágnesezettség és kristályanizotrópia iránya és nagysága)

1 - 100 nm közötti távolságon (d) belül

véletlenszerűen fluktuál vagy rendszeresen ismétlődően váltakozik.

NANOFÁZISOK

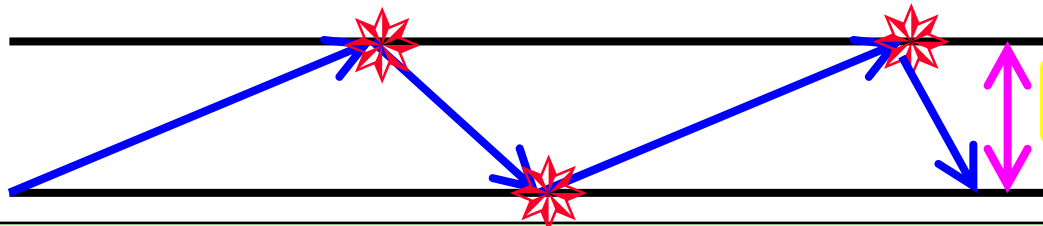
Mi az érdekességük?

*Számos fizikai tulajdonság: 1 - 100 nm közötti karakterisztikus hossz (λ)
(szupravezetés koherenciahossza; mágneses doménfal vastagsága;
vezetési elektron szabad úthossza; átlagos diszlokációtávolság)
emiat $d > \lambda$ és $d < \lambda$ esetén eltérő anyagtulajdonságok várhatók*

Példa: nanométeres vékonyréteg

$$l_e \text{ [nm]} \approx 150 / \rho \text{ [\mu\Omega.cm]}$$

vezetési elektron szabad úthossza (l_e) tömbi fémben (10-100 nm):



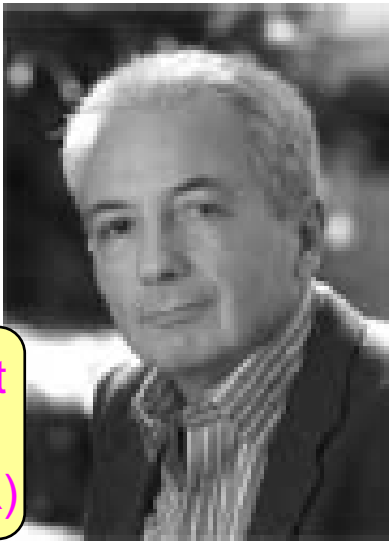
$$d \text{ (rétegvastagság)} \ll l_e$$

Ha $d \sim 1 - 10$ nm, a határfelületi elektronszórás dominál, így a tömbi anyaghoz képest jelentősen megnőhet a fajlagos ellenállás ($\rho \sim 1/d$)

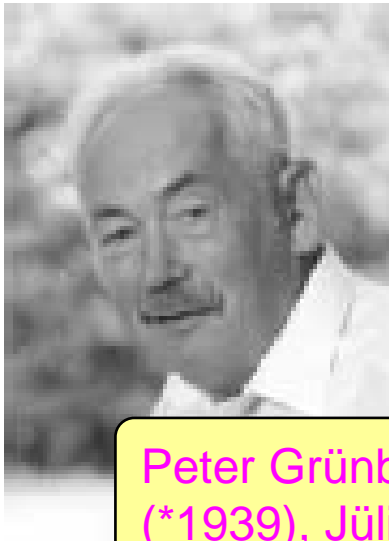
Történeti visszapillantás: *mágneses ellenállás ($\Delta R/R$)*

1986: antiferromágneses (AF) csatolás felfedezése Fe/Cr/Fe szedvicsekben (P. Grünberg)

1988: a GMR felfedezése Fe/Cr multirétegekben (-50% , 4.2 K, 10-20 kOe)
MR új fizikai mechanizmusa (A. Fert; [P. Grünberg])



Albert Fert
(*1938)
Orsay (FR)



Peter Grünberg
(*1939), Jülich (D)

1991: GMR spin-szelep (spin-valve)

Bernard Dieny
(Spintec, Grenoble)



Stuart Parkin
(IBM, USA)

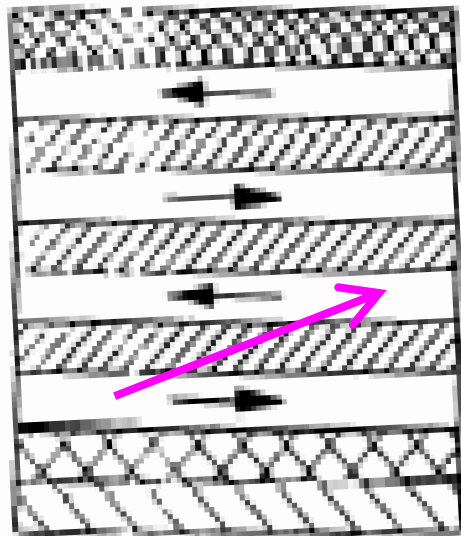


1990-1991: GMR kimutatása Co/Cu multirétegekben (A. Fert; S.S.P. Parkin)
300 K: -50% , 5 kOe; -20% , < 0.5 kOe (MBE-nél olcsóbb párologtatás, porlasztás is jó!)

↑
↑
↑
alkalmazási lehetőség

AMR, GMR, Nobel-díj: bővebben a
Fizikai Szemle 2008/2. és 3. számában

GMR phenomenon in FM/NM multilayers

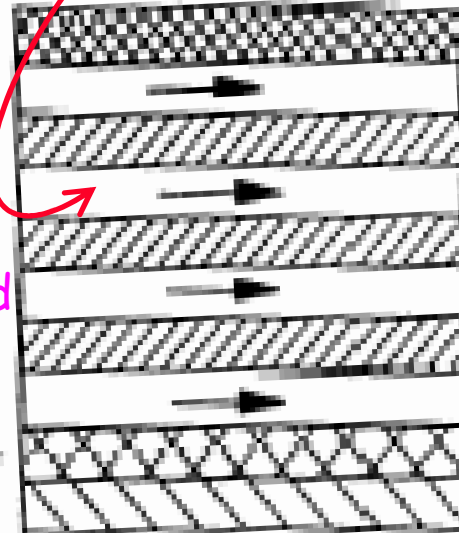


$H=0$

magnetic layers:
antiparallel alignment
(e.g., AF coupling)

high resistance

capping layer
electron:
spin-dependent
scattering
due to non-aligned
neighbouring
moments
underlayer
substrate

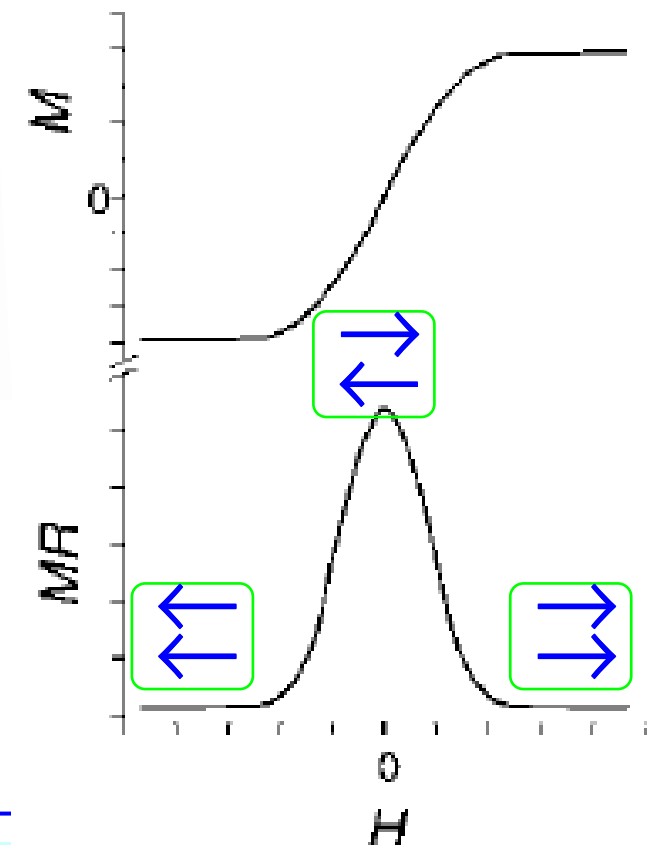


$H > H_s$

magnetic layers:
parallel alignment
(e.g., strong magnetic field)

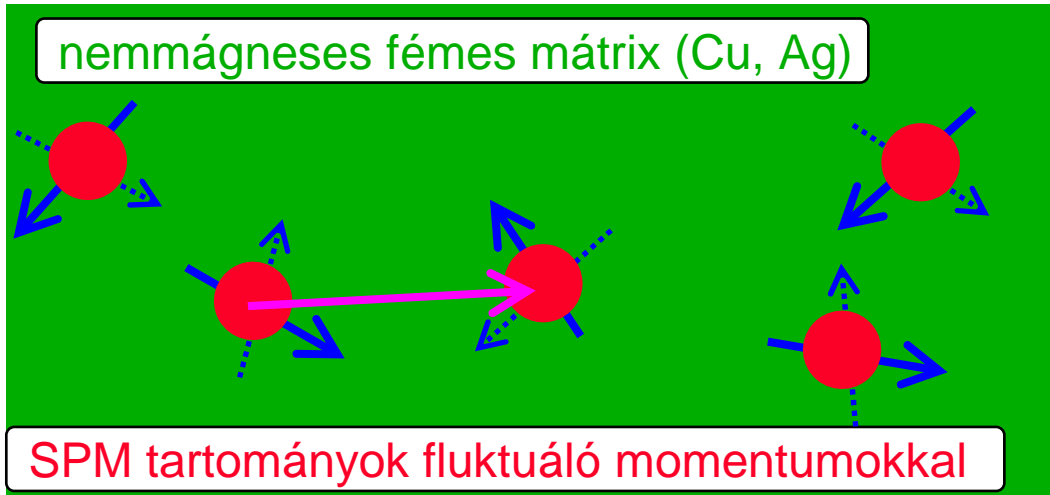
low resistance

magnetic/non-magnetic
multilayer
(magnetic layer FM;
AF coupling: effective)



For FM magnetic layers, shape of $MR(H)$ vs H curve:
approach to magnetic saturation (e.g., against AF coupling)

GMR effektus *granuláris* mágneses ötvözetekben (1992: A. Berkowitz, C.L.Chien)



elektron: spin-függő szórás a véletlen irányú szomszédos momentumok miatt

AF csatolás NEM szükséges a GMR felléptéhez, csak a szomszédos momentumok valamilyen mértékű antiparallel beállása

SPM: kis FM tartomány, amire a termikus gerjesztési energia felülmúlja az anizotrópia energiát:

$$k_B T > KV$$

B.D. Cullity: *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Reading, 1972)

Mágnesezési görbe: $M(H) \propto L(x)$ with $x = \mu H / kT$

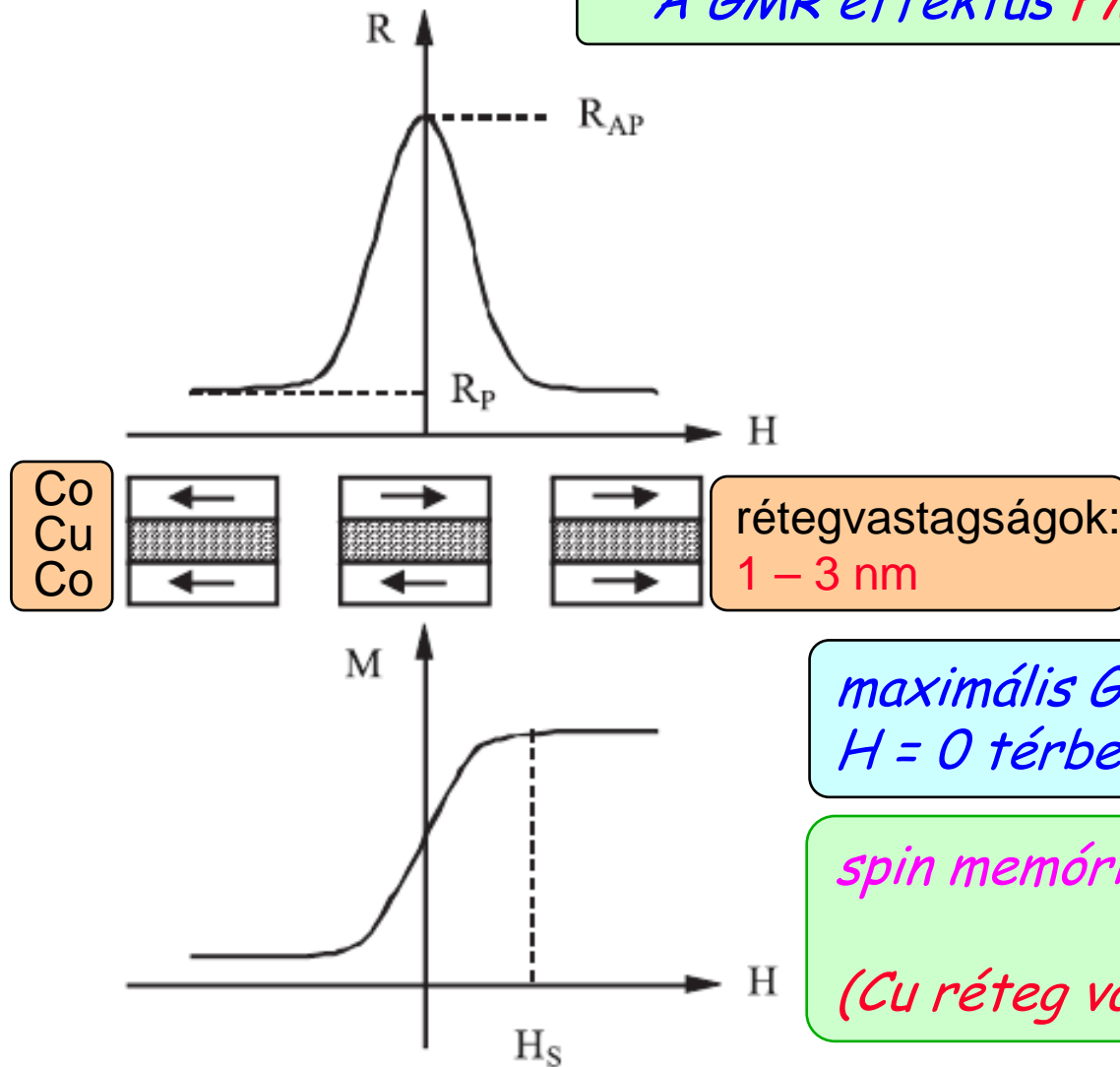
Langevin function: $L(x) = \coth(x) - 1/x$

Mágneses ellenállás görbe: $MR(H) \propto [L(x)]^2$

J.L. Gittleman, Y. Goldstein and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **5**, 3609 (1972)

S. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1855 (1992); N. Wisser, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, 119 (1996)

A GMR effektus FM/NM multirétegekben



GMR általános feltétele:
nanométeres nem-mágneses rétegekkel elválasztott szomszédos mágneses rétegek mágnesezettségének (legalább valamilyen mértékű) antiparallel (AP) beállása

maximális GMR effektus:
 $H = 0$ térben AP beállítás (pl. AF csatolás esetén)

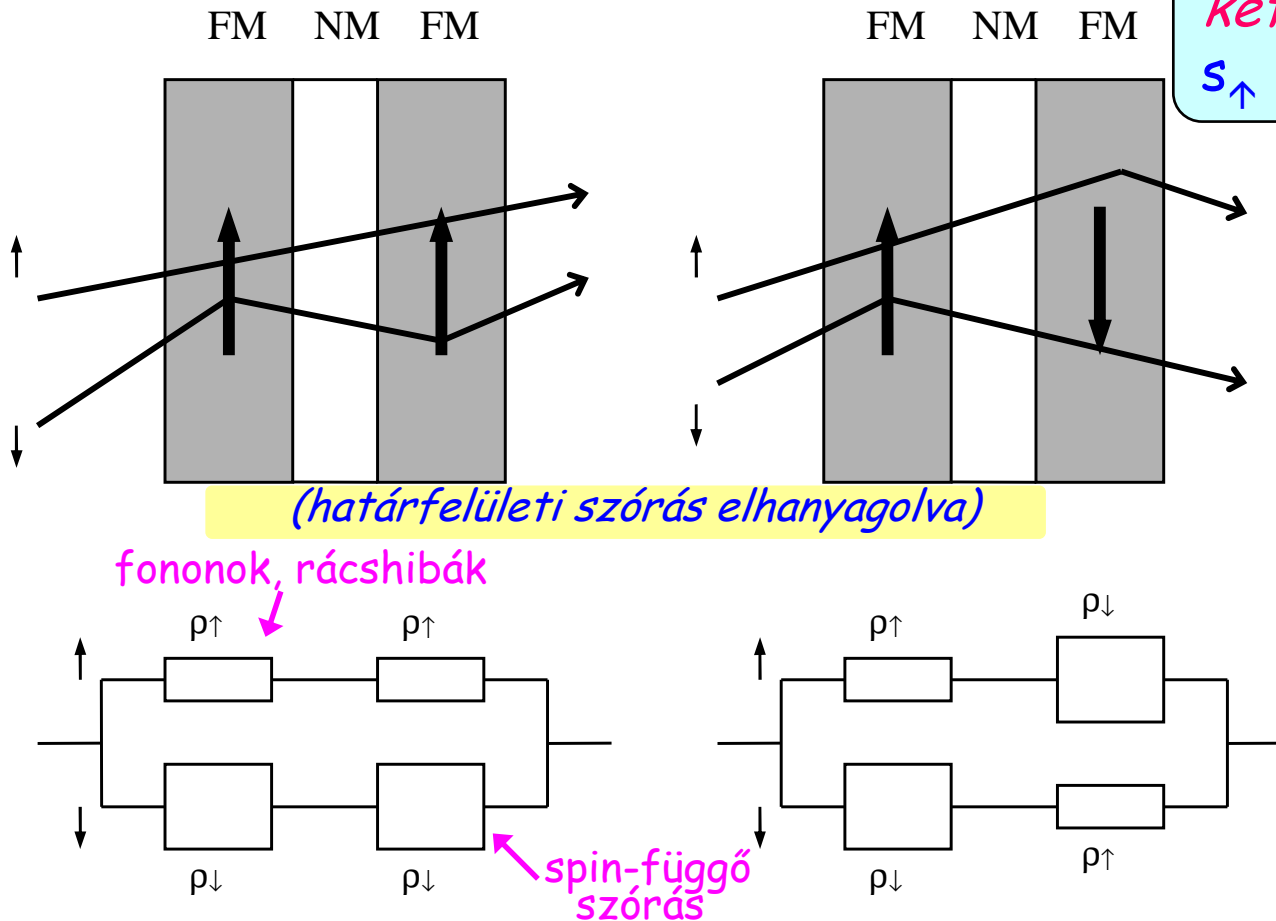
spin memória idő: ameddig az elektron megőrzi eredeti polarizációját (Cu réteg vastagsága nanométerű kell legyen)

Spinfüggő elektronszórás az alábbi vezetési elektron pálya végén:

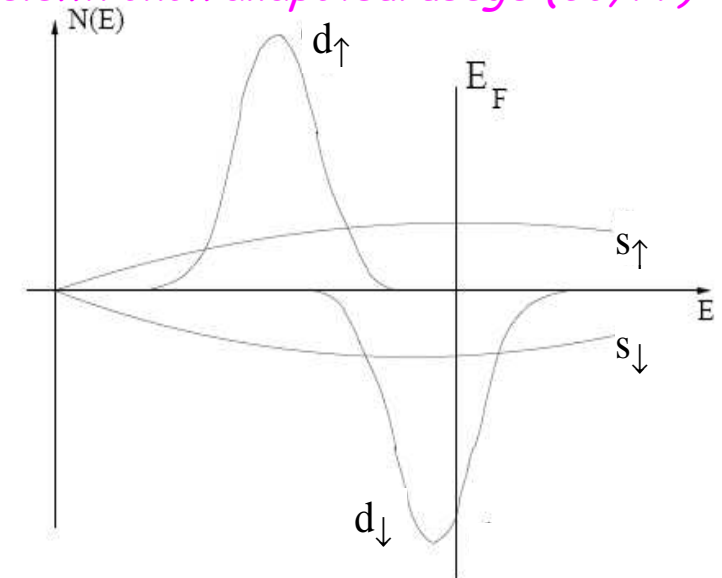
„mágneses tartomány A \rightarrow nemmágneses tartomány \rightarrow mágneses tartomány B” (kt.) [8/18]

A GMR effektus fizikai mechanizmusa

elektromos vezetés FM fémben:
két-áram modell (Mott, 1936)
 s_{\uparrow} és s_{\downarrow} vezetési elektronok



elektronok állapotsűrűsége (Co, Ni)



Mott-modell: $\rho \propto N(E_F)$

A fenti $N(E)$ esetén:
 $\rho(s_{\uparrow}) \ll \rho(s_{\downarrow})$
(Fert-Campbell, 1968)

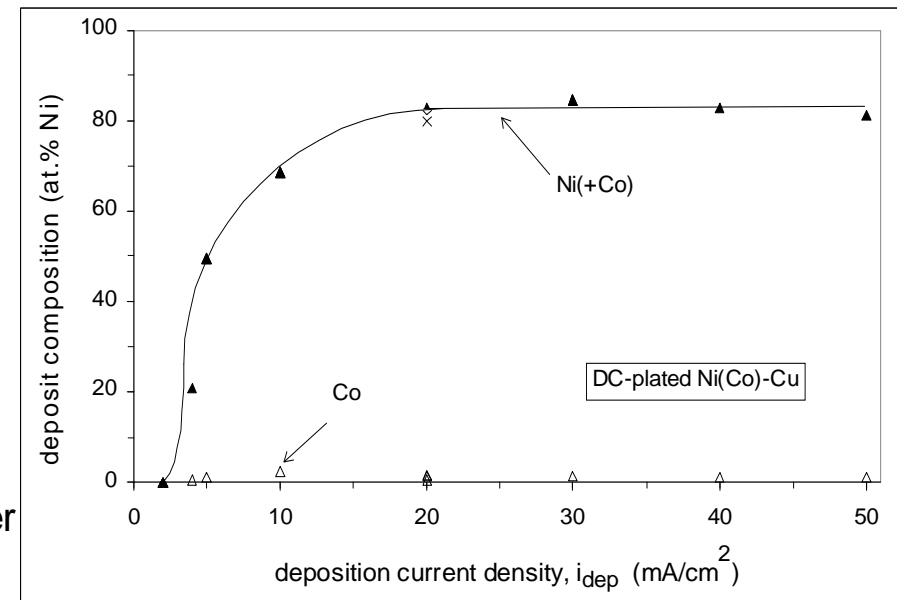
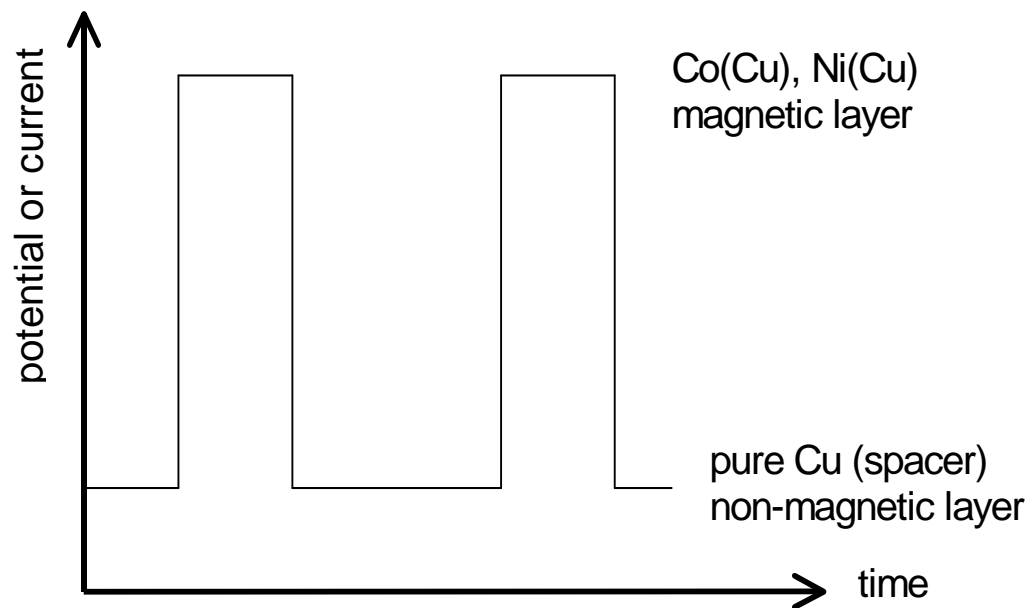
A helyettesítő kapcsolás alapján
belátható, hogy mindig teljesül: $\rho_{\uparrow\uparrow} < \rho_{\uparrow\downarrow}$

Electrodeposition of magnetic/non-magnetic multilayers

Two-pulse plating from a single bath with high ionic ratio ($\text{Ni}^{++}, \text{Co}^{++}$)/ Cu^{++}

Layer thicknesses:
controlled by pulse length

Layer composition: controlled by pulse amplitude
current: galvanostatic (G); potential: potentiostatic (P)



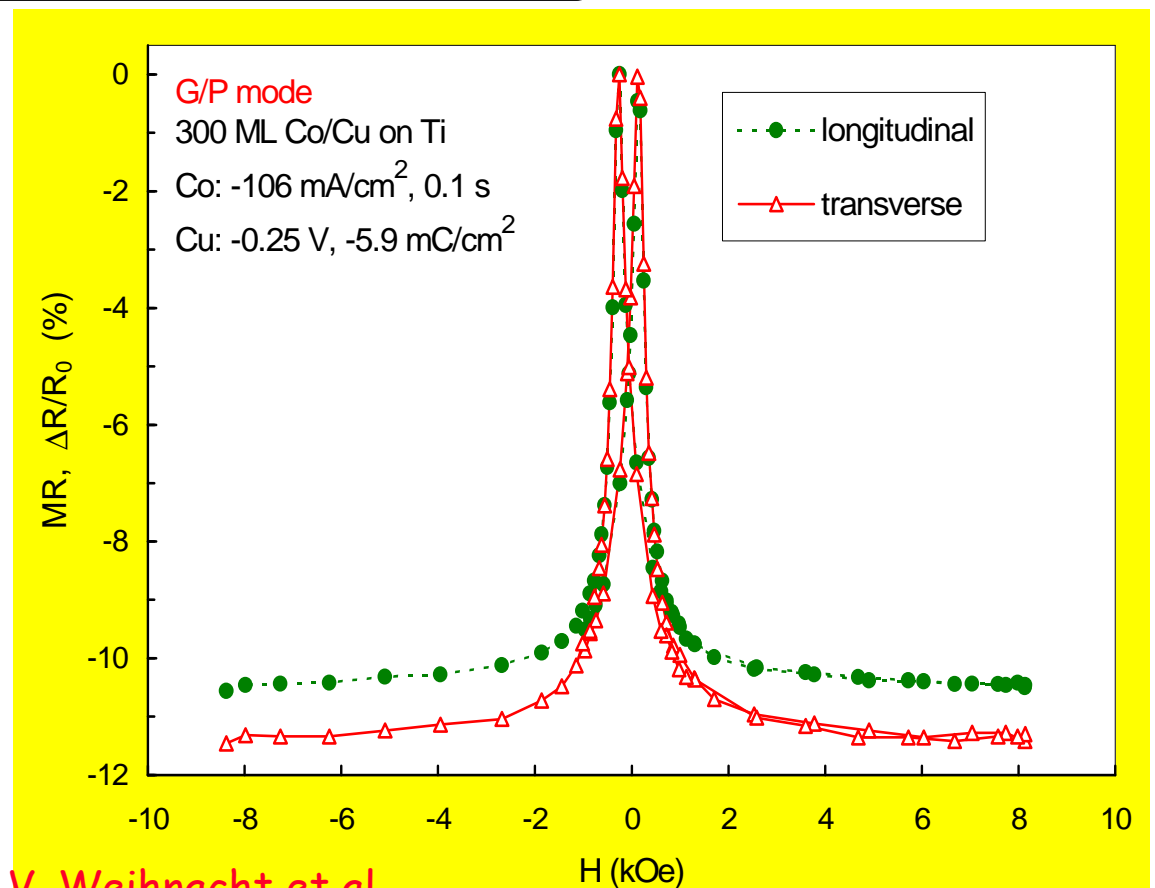
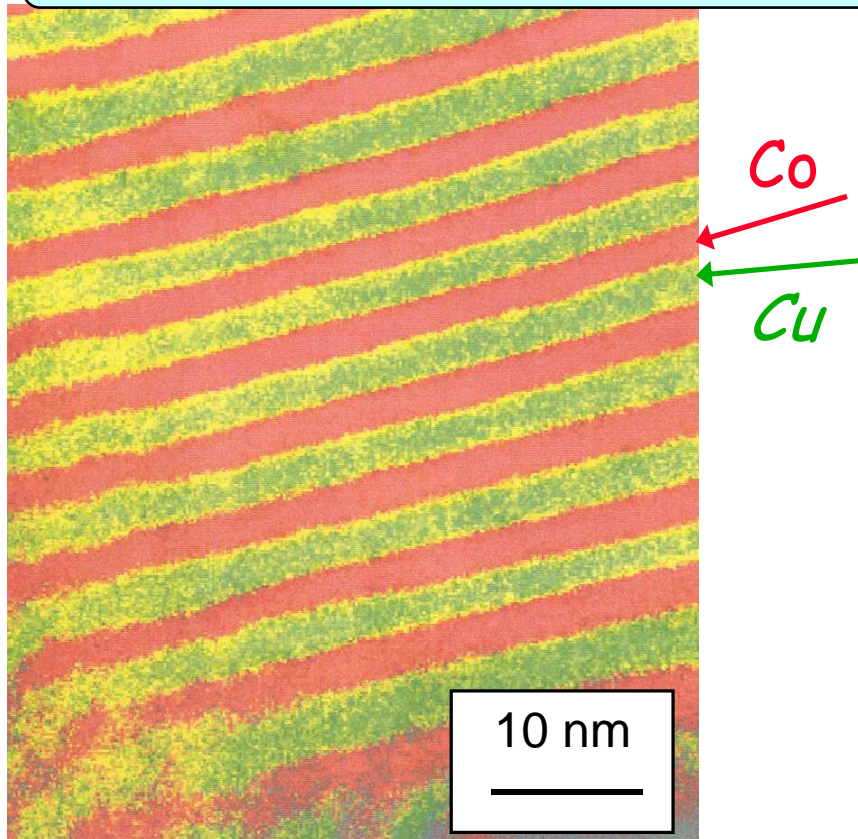
Traditional pulse combinations

- G/G: both magnetic and non-magnetic layers with galvanostatic control
- P/P: both magnetic and non-magnetic layers with potentiostatic control

Keresztmetszeti összetételprofil TEM felvétele
elektrolitikus Co-Cu/Cu multirétegen

[együttműködés:
Leibniz Institute (IFW), Drezda]

névleges vastagságok: Co(3.4nm)/Cu(1.0nm)
"aktuális" vastagságok: Co(2.0nm)/Cu(2.4nm) [tömbi analízisból]

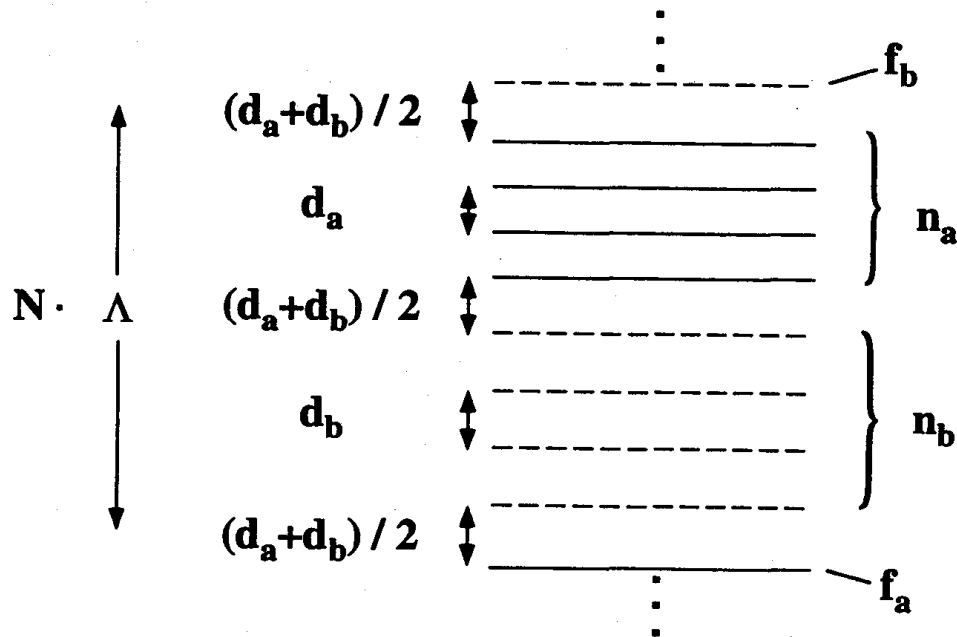


Cziráki et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*
6, 2000 (2006);

V. Weihnacht et al.,
J. Electrochem. Soc. 150, C507 (2003)

Bakonyi I.: GMR mágneses nanoszerkezetekben (ELFT Anyagtud. Őszi Iskola, 2011. okt.) [11/18]

XRD of multilayers I (Michaelsen'95)



an average lattice spacing d_0 is defined as

$$d_0 = \frac{n_a d_a + n_b d_b}{n_a + n_b} = \frac{\Lambda}{n}, \quad \leftarrow \text{bilayer period}$$

The simplest theoretical approach to the XRD patterns of multilayer films is the *step model* (perfect multilayer with a square-wave composition modulation)

PHILOSOPHICAL MAGAZINE A, 1995, VOL. 72, No. 3, 813–828
On the structure and homogeneity of solid solutions:
the limits of conventional X-ray diffraction

By C. MICHAELSEN

Institute for Materials Research, GKSS Research Center,
D-21502 Geesthacht, Germany

The magnitude of the scattering vector q along the modulation direction can be written as

$$q = \frac{2\pi l}{d_0} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

where l is a continuous variable,
 λ is the X-ray wavelength,
and θ is the diffraction angle.

XRD of multilayers II (Michaelsen'95)

The diffracted amplitude of one a–b pair is then given by

$$A(l) = f_a \frac{\sin(\pi l n_a d_a / d_0)}{\sin(\pi l d_a / d_0)} + \exp(i\pi l n) f_b \frac{\sin(\pi l n_b d_b / d_0)}{\sin(\pi l d_b / d_0)}, \quad (3)$$

where f_a and f_b are the scattering factors of the two constituents. It is emphasized that the diffracted amplitudes of material a and b are connected by a well-defined phase factor $\exp(i\pi l n)$, which is equivalent to the assumption that the amplitudes are added *coherently*.

If this unit cell is repeated N times, equation (3) has to be multiplied with

$$A_N(l) = \frac{\sin(\pi l n N)}{\sin(\pi l n)}. \quad (4)$$

XRD of multilayers III (Michaelsen'95)

The diffracted intensity thus becomes

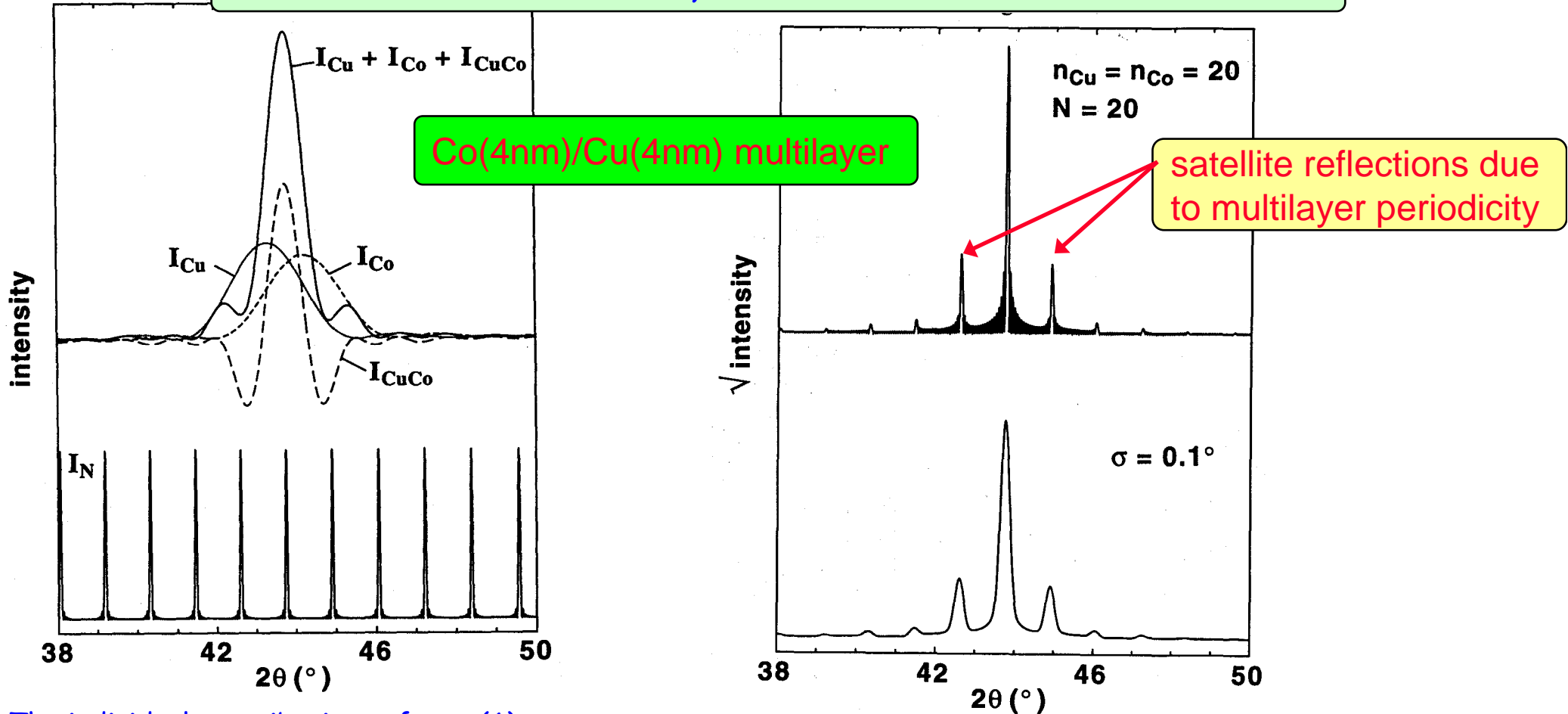
$$\begin{aligned}
 I(l) &= A_N^2(l)A(l)A^*(l) \\
 &= \frac{\sin^2(\pi l n N)}{\sin^2(\pi l n)} \left[f_a^2 \frac{\sin^2(\pi l n_a d_a / d_0)}{\sin^2(\pi l d_a / d_0)} + f_b^2 \frac{\sin^2(\pi l n_b d_b / d_0)}{\sin^2(\pi l d_b / d_0)} \right. \\
 &\quad \left. + 2 f_a f_b \cos(\pi l n) \frac{\sin(\pi l n_a d_a / d_0)}{\sin(\pi l d_a / d_0)} \frac{\sin(\pi l n_b d_b / d_0)}{\sin(\pi l d_b / d_0)} \right], \tag{5}
 \end{aligned}$$

or abbreviated as

$$I = I_N [I_a + I_b + I_{ab}]. \tag{6}$$

An important feature of eqn. (6) is that, besides the intensities I_a and I_b of the constituent materials, the assumption of structural coherence gives rise to a mixed term I_{ab} . As discussed in detail by Sevenhans, Gijs, Bruynseraede, Homma and Schuller (1986), and Clemens and Gay (1987), the mixed contribution disappears in a non-coherent treatment.

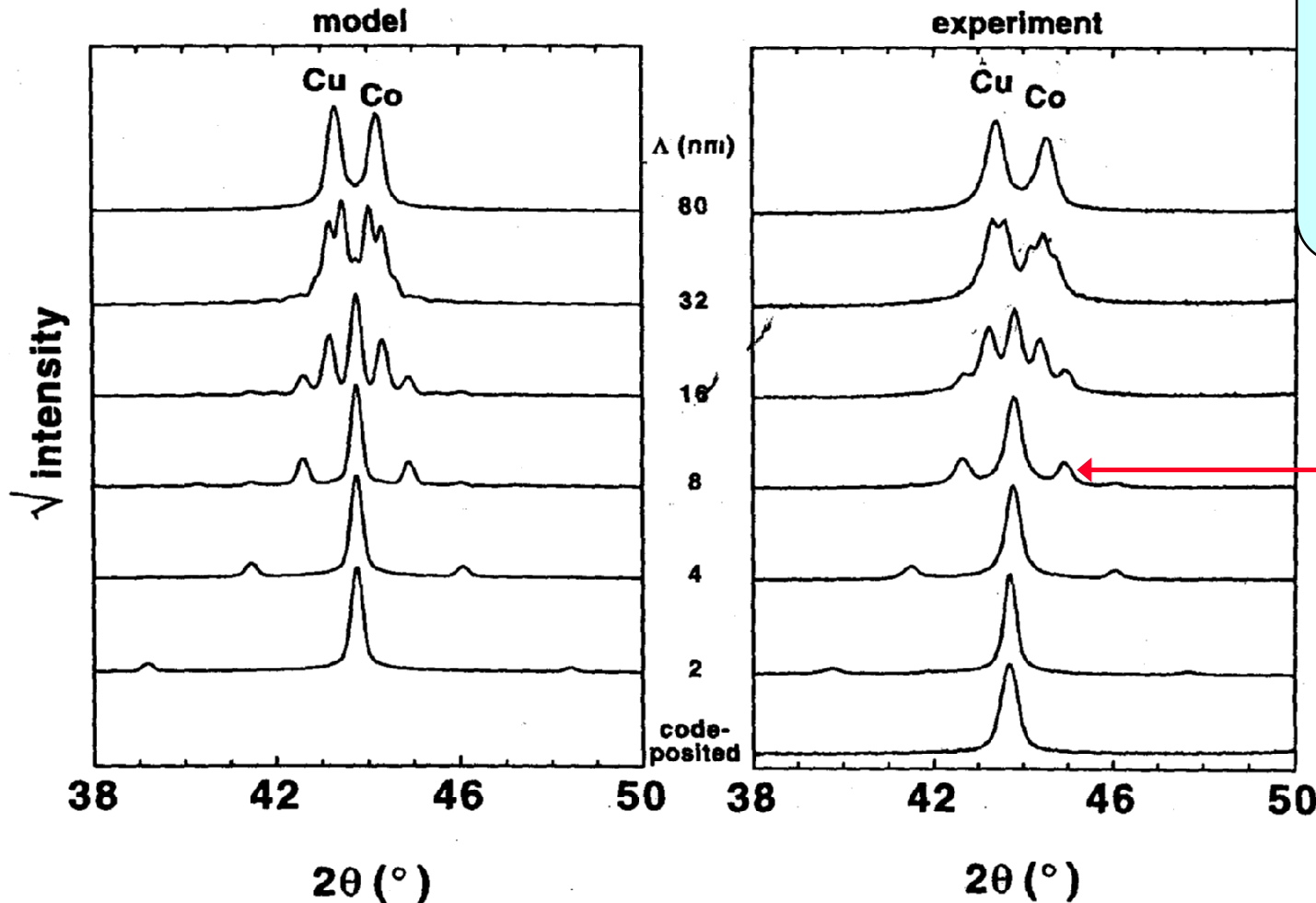
XRD of multilayers IV (Michaelsen'95)



The individual contributions of eqn. (6) to the diffraction intensity of an equiatomic Co/Cu multilayer with 8 nm periodicity, calculated for Cu K_α radiation.

XRD intensity of an equiatomic Co/Cu multilayer with 8 nm periodicity, calculated from eqn. (6) (upper curve), and after convolution with a Gaussian distribution of width $\sigma = 0.10^\circ$ (lower curve).

XRD of multilayers V (Michaelsen'95)



Conventional XRD cannot distinguish between a homogeneous solid solution and a coherently decomposed two-phase mixture

Co(8nm)/Cu(8nm) ML

sensitive to coherence

Co(1nm)/Cu(1nm) ML

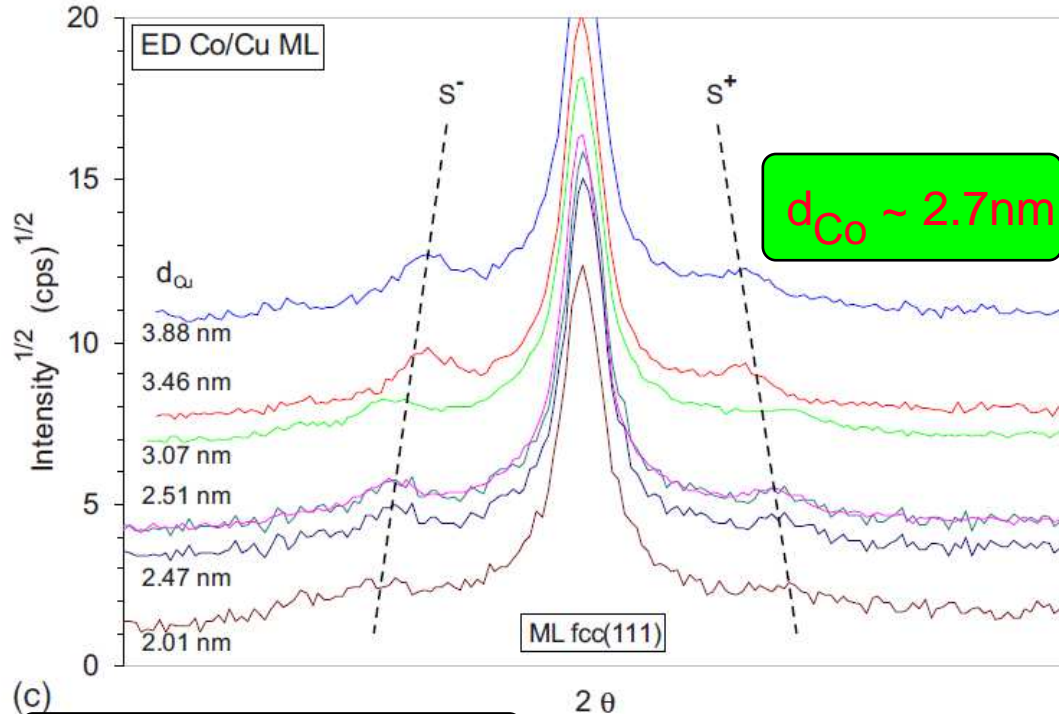
Co₅₀Cu₅₀ alloy

Comparison between calculated and measured XRD patterns of Co/Cu multilayers with equiatomic overall composition and various periodicities Λ .

XRD of ED Co/Cu multilayers

bilayer period: $\Lambda = d_{\text{Co}} + d_{\text{Cu}}$

$\Lambda = \lambda / (\sin \theta_{i+1} - \sin \theta_{i-1})$



$\Lambda_{\text{XRD}} / \Lambda_{\text{nom}} \sim 1.1$

Journal of The Electrochemical Society, 155 (11) D688-D692 (2008)
0013-4651/2008/155(11)/D688/5/\$23.00 © The Electrochemical Society

Evolution of Structure with Spacer Layer Thickness in Electrodeposited Co/Cu Multilayers

I. Bakonyi,^{a,z} L. Péter,^a Z. E. Horváth,^b J. Pádár,^a L. Pogány,^a and G. Molnár^b

^aResearch Institute for Solid State Physics and Optics, and ^bResearch Institute for Technical Physics and Materials Science, Hungarian Academy of Sciences, H-1525 Budapest, Hungary

Collaboration with TU Freiberg

