

Magnetische und strukturelle Eigenschaften von NdFeB und Co Nanostrukturen auf unterschiedlichen Zeitskalen



Magnetische und strukturelle Eigenschaften von NdFeB und Co Nanostrukturen auf unterschiedlichen Zeitskalen

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Lars Bommer

geboren in Saarlouis

Hauptberichter: Mitberichter: PD Dr. Dagmar Goll Prof. Dr. Clemens Bechinger

Tag der Einreichung:27.04.2011Tag der mündlichen Prüfung:25.07.2011

Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart

2011

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011 Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-864-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-864-6

Summary

One of the greatest achievements in modern science is the development of highly specialized magnetic materials which in different forms can be found in a variety of applications. Especially strong permanent magnets like NdFeB and SmCo, which constitute basic parts in electric motors, speakers, bearings and, of course, in magnetic data storage or magnetic nanoparticles and suspensions like e.g. ferrofluids which in medicine are successfully used for cancer detection and treatment. A new field of application, that becomes increasingly important are so-called microelectromechanical devices (MEMS). They are miniaturized systems like sensors and actors, deposited on a chip or substrate fulfilling special functions. With ongoing miniaturization of such systems, the development of magnets is needed that provide defined properties even at smallest dimensions. Depending on the field of application high remanence, saturation or coercive field values are desired. Beneath that long durability, preservation of the magnetic properties even after many magnetization reversals is needed. For applications with short switching times, e.g. in data storage technology, one has to take the magnetodynamic properties into account.

Therefore the present work deals with the production of highly miniaturized magnetic systems and the characterization of their magnetic and microstructural properties on long (quasistatic) and ultra short timescales. The developed concepts and knowledge can later be of importance in developing and improving new magnetic materials.

Magnetization processes on long timescales

The study of magnetization processes on long timescales has been carried out in the first part of this thesis with the alloy NdFeB. It possesses the, up to now, highest energy product of all known magnetic alloys and has been studied for quite some time in bulk and thin film form with film thicknesses in the range of some hundred nanometers. On the other side there is a lack of experiments concerning ultrathin films with thicknesses in the range of some ten or even less nanometers. This has been done in the present work with a special focus on the dependence of the magnetic and microstructural properties on film thickness and method of fabrication. To alter the magnetic properties the coupling between a soft magnetic Fe layer and the hard magnetic NdFeB film was used. In the past only multilayers have been studied, which often have been annealed after deposition leading to a non defined state of the whole system that renders the investigation of the magnetic coupling almost impossible. Therefore in this work a system consisting of two separated layers has been investigated. The quasistatic examinations then are concluded by the fabrication of NdFeB structures in the sub-µm regime.

Results on NdFeB films

1. Influence of the fabrication method

Samples, deposited at high temperatures, possess a pronounced texture of the magnetic anisotropy. At RT sputtered samples, which undergo a post-annealing step, one finds an isotropic distribution for the c-axes of the $Nd_2Fe_{14}B$ grains.

2. Influence of the fabrication temperature

Samples deposited at elevated temperatures above $T_s = 600$ °C show a texture of the film perpendicular to the sample surface combined with the occurrence of a soft magnetic step that is a result of not in the hard 2-14-1 phase crystallized Fe and that disappears with increasing deposition temperatures at $T_s = 700$ °C. For thin films below d = 30 nm an additional 25 min at the high temperature after deposition is necessary to completely form the 2-14-1 phase. Samples deposited at RT need an additional post-annealing step at $T_a = 525$ °C - 600 °C.

3. Influence of the film thickness

A d = 100 nm thick textured NdFeB film deposited on Al₂O₃ has a coercive field of $\mu_0 H_c = 0.6$ T and a degree of texture of $D_{tex} = 1-1/(J_{r,out}/J_{r,in}) = 0.7$. The hard magnetic properties can be preserved down to a thickness of the film of d = 10 nm with $\mu_0 H_c = 0.9$ T and a texture degree of $D_{tex} = 1-1/(J_{r,out}/J_{r,in}) = 0.51$. In the thinnest film there only exists one layer of grains, in which the long axis is aligned parallel to the substrate surface and perpendicular to the *c*-axis. With MgO as substrate material the films are less hard magnetic and below a film thickness of d = 20 nm there are no hard magnetic properties at all.

4. Coercivity mechanism and microstructural parameters

In isotropic samples one finds values for the microstructural parameter α of $\alpha = 0.58 - 0.7$ which fits to a magnetic reversal via nucleation. Textured samples possess smaller values of around $\alpha = 0.2$. Those can be related to pinning or nucleation dominated reversal process. In the thinnest textured sample (d = 10 nm) one finds $\alpha = 0.3$. Here we have nucleation but a reduction of the α value due to disturbed edges of the grains that become increasingly important because of the small grain volume.

Results on NdFeB/Fe bilayers

1. Tailoring of magnetic properties

With increasing Fe layer thickness the coercive field values decrease from $\mu_0 H_c = 0.5$ T for $d_{Fe} = 0$ nm to $\mu_0 H_c = 0.25$ T for $d_{Fe} = 20$ nm. At the same time saturation polarization rises from $J_s = 1.45$ T to $J_s = 1.74$ T.

2. Behavior of the magnetic coupling

Up to a Fe layer thickness of d_{Fe} = 10 nm the hard NdFeB film and the soft Fe layer are completely exchange coupled. At a thickness of the Fe layer of d_{Fe} = 20 nm part of the Fe layer is oriented in in-plane direction in the remanent state due to shape anisotropy effects.

3. Microstructure and coercivity mechanism

The exchange coupled bilayer systems possess α values of around α = 0.1. The small values are connected to a pinning dominated magnetization reversal process at the exchange coupled interface between hardand soft magnetic material.

Results on NdFeB nanostructures

1. Influence of the fabrication method

With electron beam lithography produced post-annealed nanostructures show no hard magnetic properties due to oxidation. Structuring an already hard magnetic film by means of ion beam lithography leads to stray field images that can be associated with hard magnetic domain configurations.

2. Influence of the structure size

In structures with a thickness of d = 50 nm and lateral sizes bigger than 1 μ m one finds multidomain states. Reducing the lateral size to less than 500 nm leads to formation of a two domain state. This holds down to structures as small as 200 nm.

Magnetization processes on ultra short timescales

In the second part of the present work the dynamic behavior of ferromagnetic nanostructures has been investigated on a sub-ns timescale. Up to now, experiments of that kind always based on the usage of soft magnetic materials like Py or soft Co and CoFe phases. To move the domain walls of such structures only small magnetic fields are needed and most of the time the dynamic behavior of a magnetic vortex core was in the center of interest. Thus, especially in the field of magnetic data storage, information about the dynamics of magnetically harder materials has to be gathered. As the switching fields of really hard magnets such

as the in this work investigated NdFeB are too high to be realized dynamic experiments, a kind of material is needed with coercive fields in between the soft and the hard magnets. The hcp phase of Co fulfills this requirement. Therefore in a first step a sample system has been developed which allows the fabrication and examination of single- and multidomain Co nanostructures on and below small Cu striplines. For the dynamic examination itself one is in need for synchrotron radiation, which is why all experiments have been performed at synchrotrons in Villigen (CH) and Berlin (D).

Results on magnetization dynamics:

1. Influence of excitation method

Sinoidal excitation only allows magnetic field amplitudes of $B_s = 1$ mT. Using magnetic pulse fields, values up to $B_p = 24$ mT are possible. In general, strength of the magnetization dynamics increases with increasing pulse strength.

2. Influence of the sample geometry

In samples with thicknesses above d = 20 nm one only finds vortex states. Reducing sample size to d = 10 nm leads to a statistical appearance of the single domain state when using no buffer layer and a 50 nm thick Al cap. This single domain state could be realized onto membranes that are suited for x-ray transmission microscopy. In structure with Ti buffer and cap layers the single domain state could not be observed.

3. Influence of post-annealing process

The magnetic properties of structure that only possess a Al cap layer are destroyed when applying a post-annealing step with a temperature of T_a = 450 °C. In samples with Ti buffer and cap after the post-annealing domain states that resemble the single domain state can be found with disturbed soft magnetic edges. The domain walls of this edges show a oscillation after the excitation with a frequency of around 2.5 GHz.

4. Dynamics of the single domain state

When exciting a single domain Co dot, the magnetization gets excited for both directions of the magnetic pulse. This is due to disturbances at the edges of the nanodot in which anisotropy is reduced. Even for field pulses as high as $B_P = 20$ mT no complete reversal of the magnetization takes place.

Conclusion

In the present work NdFeB based ultrathin films with thicknesses down to d = 10 nm have been produced possessing very good hard magnetic properties. By coupling with a soft magnetic Fe layer the magnetic properties could be tailored, while the biggest disadvantage, the affinity to oxidize, has been controlled by suitable fabrication methods and the use of protection layers. This has also made the production of sub-µm structures possible which proves the material system to be suitable for the use in MEMS devices.

In the regime of ultra short timescales it has been possible for the first time to directly investigate the magnetization dynamics of Co nanostructures. For this suitable techniques had to be developed which allow the fabrication of single domain structures onto membrane substrates. This, for time resolved measurements developed, sample system can be used as a base for a variety of investigations in the future. Together with the possibilities provided by the all new MAX-YMUS STXM at BESSY II in Berlin new experiments become possible, which include even higher time resolution and e.g. the investigation of the magnetic damping in ferromagnetic nanostructures.

Inhaltsverzeichnis

Summary III				
Inhaltsverzeichnis IX				
Einleitung1				
1 Physika	1 Physikalische Grundlagen 4			
1.1 Fe	rromagnetismus4			
1.1.1	Klassifikation magnetischer Materialien4			
1.1.2	Austauschkopplung5			
1.1.3	Ferromagnetische Hysteresekurve6			
1.1.4	Magnetisierungskurve eines Paramagneten8			
1.2 Th	eoretische Beschreibung magnetischer Strukturen9			
1.2.1	Mikromagnetismus9			
1.2.2	Magnetische freie Enthalpie10			
1.2.3	Magnetisierungsprozesse in Eindomänenteilchen			
1.2.4	Magnetisierungsprozesse in Mehrdomänenteilchen			
1.2.5	Magnetisierungsprozesse in realen Proben18			
1.3 Ma	agnetisierungsdynamik20			
1.4 Be	schreibung der verwendeten Materialsysteme22			
1.4.1	Struktur und Eigenschaften von Nd ₂ Fe ₁₄ B22			
1.4.2	Überblick über bisherige Untersuchungen an dünnen NdFeB Schichten 26			
1.4.3	Struktur und Eigenschaften von Kobalt			
1.4.4	Substrate			

2	2 Experimentelle Grundlagen				
	2.1 Pro	obenpräparation			
	2.1.1	Sputterdeposition			
	2.1.2	Verfahren zur Herstellung hartmagnetischer Nd ₂ Fe ₁₄ B-Schichten35			
	2.1.3	Elektronenstrahllithographie (ESL)			
	2.1.4	Ionenstrahllithographie			
	2.1.5	Photolithographie			
	2.1.6	Elektronenstrahlverdampfung			
	2.1.7 unterl	Prozessweg zur Herstellung einachsiger Nanostrukturen oberhalb und halb eines Cu-Mikrostreifenleiters			
	2.1.8 Transi	Probenpräparation für Untersuchungen im missionselektronenmikroskop (TEM)40			
	2.2 Pro	obencharakterisierung			
	2.2.1	SQUID Magnetometrie40			
	2.2.2	AFM/MFM			
	2.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)53			
	2.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)53			
	2.2.5	Analytische Elektronenmikroskopie56			
	2.2.6	Chemische Analyse56			
	2.3 Gr	undlagen der Röntgenmikroskopie56			
	2.3.1	Eigenschaften von Röntgenstrahlung57			
	2.3.2	Erzeugung polarisierter Röntgenstrahlung57			
	2.3.3	Zeitstruktur des Elektronenspeicherrings BESSY II61			
	2.3.4	Zirkularer Röntgendichroismus (XMCD)62			

2.3.5 Rasternde Röntgenstransmissionsmikroskop	ie (STXM)67
2.3.6 Experimente zur Magnetisierungsdynamik a	m STXM 70
2.3.7 Auswertung der statischen und dynamische	n Messdaten 73
3 Ergebnisse: NdFeB Schichten	
3.1 Nachträglich angelassene NdFeB Schichten	77
3.1.1 Magnetische Eigenschaften	
3.1.2 Kornwachstum und Mikrostruktur	
3.2 Sputtergeheizte NdFeB Schichten	85
3.2.1 Magnetische Eigenschaften	
3.2.2 Kornwachstum und Mikrostruktur	
3.3 Koerzitivfeldstärkemechanismus	95
4 Ergebnisse: NdFeB/Fe Schichten	
4.1 Magnetische Eigenschaften	
4.2 Kornwachstum und Mikrostruktur	
4.3 Koerzitivfeldstärkemechanismus	
5 Ergebnisse: NdFeB Nanostrukturen	106
5.1 Nanostrukturen mittels Elektronenstrahllithogr	aphie (ESL)106
5.2 Nanostrukturen mittels Ionenätzen	
6 Ergebnisdiskussion NdFeB	114
6.1 Diskussion NdFeB-Einzelschichten	
6.1.1 Einfluss des Herstellungsprozessweges	
6.1.2 Einfluss der Temperatur	
6.1.3 Einfluss der Schichtdicke und des Substrates	

	6.2	Dis	kussion NdFeB/Fe-Doppelschichten 119
	6.	2.1	Einfluss der Fe Schichtdicke119
	6.	2.2	Analyse der magnetischen Kopplung121
	6.3	Dis	kussion NdFeB-Nanostrukturen124
	6.	3.1	Einfluss der Herstellungsmethode124
	6.3.2		Einfluss der Strukturgröße126
	6.4	An	alyse der Mikrostrukturparameter 127
	6.	4.1	NdFeB Schichten
	6.	4.2	NdFeB/Fe-Doppelschichten129
7	Ma	gnet	isierungsdynamik in Co Nanostrukturen130
	7.1	Sin	usförmige Anregung 130
	7.	1.1	Dynamische Anregung131
	7.	1.2	Abhängigkeit von der Anregungsamplitude132
	7.	1.3	Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz133
	7.2	Ge	pulste Anregung 134
	7.	2.1	Anregung des Eindomänenzustandes139
	7.	2.2	Anregung eines verzerrten Landau-Zustands142
	7.	2.3	Anlassbehandlung der Proben145
	7.	2.4	Magnetisierungsdynamik angelassener Proben148
8	Disk	cussi	ion Magnetisierungsdynamik150
	8.1	Ein	Ifluss von Probengeometrie und -aufbau150
	8.2	Ein	fluss der Anregungsart auf die Magnetisierungsdynamik 151
	8.3	Ein	fluss der Anregungsparameter auf die Magnetisierungsdynamik 152
	8.	3.1	Sinusförmige Anregung152

	8.	3.2 Gepulste Anregung	154
	8.4	Einfluss der Wärmebehandlung	157
9	Zusa	ammenfassung	159
Literaturverzeichnis			
D	Danksagung175		

Einleitung

Zu den wichtigsten Errungenschaften in der modernen Wissenschaft gehört die Entwicklung hochspezialisierter magnetischer Materialien, die in unterschiedlichster Form in ganz verschiedenen Bereichen Anwendung finden. Seien es starke Permanentmagnete wie NdFeB und SmCo, die grundlegende Elemente in Elektromotoren, Lautsprechern, Lagerungen und natürlich in der magnetischen Datenspeicherung darstellen oder magnetische Nanopartikel und Suspensionen wie z.B. Ferrofluide, welche in der Medizin zur Detektion und Behandlung von Tumoren erfolgreich eingesetzt werden. Ein neuer Anwendungsbereich, der zunehmend an Bedeutung gewinnt sind so genannte Mikrosysteme (MEMS, "microelectromechanical systems"). Hierbei handelt es sich um miniaturisierte Einheiten wie Sensoren und Aktoren, die sich auf einem Chip oder Substrat befinden und spezifische Funktionen erfüllen. Mit der zunehmenden Verkleinerung solcher Systeme müssen Magnete entwickelt werden, die auch bei geringsten Abmessungen definierte Eigenschaften besitzen. Je nach Anwendungsbereich werden hohe Remanenzen, Sättigungen oder große Koerzitivfelder benötigt. Daneben spielen auch Langlebigkeit und die Erhaltung der magnetischen Eigenschaften bei einer hohen Anzahl von Ummagnetisierungsvorgängen eine wichtige Rolle. Für Anwendungen, die kurze Schaltzeiten erfordern, wie z.B. magnetische Datenspeicher sind weiterhin die magnetodynamischen Eigenschaften der Materialien von großer Relevanz.

Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit mit der gezielten Herstellung miniaturisierter magnetischer Systeme und der Charakterisierung ihrer magnetischen und mikrostrukturellen Eigenschaften sowohl auf langen (quasistatischen) als auch auf ultrakurzen Zeitskalen. Die hierbei entwickelten Konzepte und Kenntnisse können zukünftig in der Entwicklung und Verbesserung neuer magnetischer Materialien Anwendung finden.

Zunächst wird eine Einführung in die theoretischen (Kap. 1) und experimentellen (Kap. 2) Grundlagen des Verhaltens magnetischer Materialien gegeben. Für die Untersuchungen von Magnetisierungsprozessen auf langen (statischen) Zeitskalen wurde die Verbindung NdFeB gewählt. Diese besitzt das bisher höchste Energieprodukt aller bekannten magnetischen Verbindungen und wird bereits seit einiger Zeit in Bulk Form [1-13] und Dünnschichtform [14-25] mit Schichtdicken im Bereich einiger hundert Nanometer experimentell untersucht. Allerdings wurden bisher nur sehr wenige Bemühungen auf die Herstellung und Charakterisierung ultradünner Schichten mit nur wenigen Nanometern Dicke verwendet [24, 26-29]. Diese Lücke wird im ersten Teil der vorliegenden Arbeit geschlossen. Hier werden zunächst dünne und ultradünne NdFeB Einzelschichten hergestellt und auf ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei werden insbesondere Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und den magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Schichtdicke und Herstellungsmethode herausgearbeitet (Kap. 3).

Für spätere Anwendungen müssen die magnetischen Eigenschaften gezielt verändert werden können. Dies wird durch das Ankoppeln einer weichmagnetischen Fe Schicht an das hartmagnetische NdFeB praktiziert (Kap. 0). Das Hauptaugenmerk bei den Experimenten an diesen Doppelschichten liegt auf dem Kopplungsverhalten der beiden Schichten und Änderungen hierin, die aus unterschiedlichen Fe Dicken resultieren. Bisherige Forschungen in diesem Bereich stützen sich auf Untersuchungen an Legierungen mit erhöhtem weichmagnetischen Anteil oder Multilayern, die zumeist noch einen Anlassprozess durchliefen, so dass keine strikte Phasentrennung mehr vorlag [30-39]. Dies erschwert eine exakte Analyse der magnetischen Kopplung oder macht sie sogar unmöglich.

Zum Abschluss der statischen Experimente werden schließlich zum ersten Mal Strukturen aus NdFeB mit Abmessungen im sub-µm Bereich hergestellt und magnetisch charakterisiert (Kap. 5). Solchen Nanomagneten kommt eine besondere Bedeutung zu, da ihre Herstellung und das Maßschneidern ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften wesentliche Schritte für die Anwendung in den oben

2

erwähnten Mikrosystemen darstellen. Die Ergebnisse werden dann in Kap. 6 diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das dynamische Verhalten ferromagnetischer Nanostrukturen auf sub-ns Zeitskala untersucht (Kap. 7/8). Als Grundlage für bisherige Untersuchungen des magnetodynamischen Verhaltens ferromagnetischer Strukturen wurden stets weichmagnetische Materialien verwendet, entweder aus Permalloy [40-43] oder weichmagnetischer Co und CoFe Phasen [44-46]. Die Anregung solcher Strukturen erfordert nur kleine magnetische Felder und zumeist steht das Verhalten eines magnetischen Vortexkerns im Zentrum der Betrachtungen. Gerade für den Bereich der magnetischen Datenspeicherung ist jedoch das dynamische Verhalten magnetisch härterer Materialien von Interesse. Da die Schaltfelder der härtesten magnetischen Materialien wie NdFeB in dynamischen Untersuchungen nicht realisiert werden können, benötigt man für erste Untersuchungen ein Material, welches Koerzitivfelder zwischen weichmagnetischen und solchen hartmagnetischen Verbindungen besitzt. Ein solches stellt z.B. Co in der hcp-Phase dar. Daher wird hier zunächst ein Verfahren entwickelt, welches die Herstellung ein- und mehrdomäniger Co Nanostrukturen auf und unter Cu Mikrostreifenleitern (zur Felderzeugung) erlaubt. Zur Untersuchung der Magnetisierungsdynamik in diesen Strukturen werden dann Experimente an Synchrotrons durchgeführt (Kap. 7).