

Zusammenfassung

In diesem Projekt werden epitaktische Schichten aus Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen verwendet, um deren anisotrope magnetische Eigenschaften zu untersuchen. So werden die richtungsabhängigen extrinsischen Eigenschaften von SmCo_5 Schichten gemessen um Aufschluss über deren Koerzitivitätsmechanismus zu erhalten. Epitaktische PrCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Schichten werden verwendet um den Spinreorientierungsübergang in diesen Systemen zu studieren. Schwerpunkt ist der Einfluss von Schichtspannungen auf die magnetokristalline Anisotropie und die Folge der Spinreorientierung auf die Domänenstruktur. Darüber hinaus werden metamagnetische Übergänge in den Systemen Nd-Fe-B-Ta und YCo_2 untersucht.

Bericht über die bisherige Entwicklung des Teilprojekts

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Systemen Nd-Fe-B, Sm-Co und Pr-Co zusammengefasst, wobei die bisher noch nicht veröffentlichten Ergebnisse ausführlicher dargestellt sind.

a) Nd-Fe-B

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist eine Strichphase, so dass sich auch in dünnen Schichten bei geeigneten Depositionstemperaturen /NMH04//KHN05/ ein Überschuss von Nd und B nicht wesentlich auf die intrinsischen Eigenschaften auswirkt, sondern vor allem Phasenbildung und Mikrostruktur beeinflusst /KFN05/. Ausgangspunkt für den Großteil der Untersuchungen sind Nd-reiche, epitaktische Schichten, die erstmals erfolgreich im SFB 463 hergestellt werden konnten /HFN03/. Durch die Epitaxie wird die magnetisch leichte c-Achse senkrecht zur Schichtebene ausgerichtet. Verwendet wurde ein Ta-Buffer, der weder von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ noch von Nd benetzt wird, so dass ein granularer Film mit rechteckigen, weitestgehend isolierten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Körnern entsteht /HMF03/. Wie eine Koerzitivitätsanalyse zeigte, wird in dieser defektarmen Mikrostruktur die Nukleation von neuen Domänen vermieden, so dass Koerzitivitätsfelder bis zu 2 T bei Raumtemperatur erreicht werden /HFN03/. Ungeschützte SE-Schichten sind durch den hohen Oberflächenanteil jedoch deutlich anfälliger gegenüber Oxidation als die zum Vergleich untersuchten massive Materialien oder Einkristalle /OMF05/, so dass es schon direkt nach der Deposition zur Oxidation kommen kann /FWH04/. Hierdurch nimmt das Koerzitivfeld schon innerhalb von Stunden deutlich ab, ohne dass sich jedoch die intrinsischen Eigenschaften der gesamten Schicht nennenswert verändern /FHO03/. Diese Experimente zeigen, dass schon kleine Defekte zur Domänennukleation führen.

Aufgrund der bekannten intrinsischen Eigenschaften der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Phase haben sich neben texturierten massiven Magneten /KGN04/ diese granularen Schichten als Modellsystem erwiesen, um das Schaltverhalten und die magnetische Mikrostruktur zu untersuchen. So konnte mit magnetischer Kraftmikroskopie (MFM) der Einfluss der Schichtdicke auf die Domänenbreite bestimmt und das Modell von Kooy und Enz bestätigt werden /NMH04/. Durch die isolierte Mikrostruktur lässt sich auch das Schaltverhalten einzelner Körner identifizieren und mit der Morphologie korrelieren /WMN05/. Hier beobachtet man, dass kleine, rechteckige Körner erst bei deutlich größeren Gegenfeldern schalten, als größere oder unregelmäßige Körner (Abb. 1). Damit konnte erstmals im Experiment gezeigt werden, dass die intuitive Vorstellung von der Domänennukleation an Defekten zutrifft.

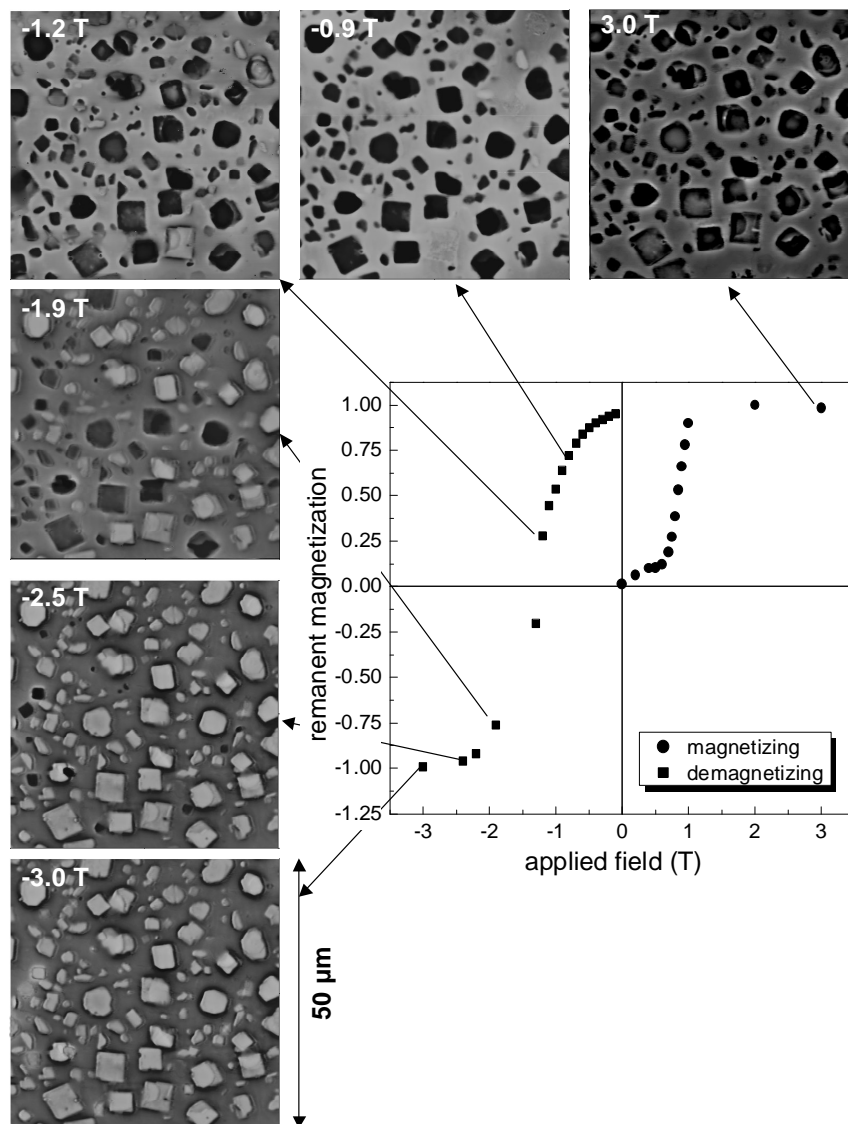


Abb. 1: Normalisierte remanente Polarisation einer granularen epitaktischen Nd-Fe-B Schicht. Mit zunehmendem Gegenfeld schalten die anfänglich positiv gesättigten Körner (dunkel) in die Gegenrichtung (hell). Das Schaltfeld für kleine, rechteckige $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Körner ist i. A. deutlich größer als das der großen oder unregelmäßig geformten Körner /WMN05/.

Koerzitivätsbegrenzende Faktoren sind in diesen Schichten die Korngeometrie und die Morphologie. Das stimmt mit den Ergebnissen der globalen Koerzitivätsanalyse überein. Diese ergibt einen mikrostrukturellen Faktor von $\alpha \approx 1$ /HFN03/ und damit keine Reduktion der intrinsischen Korneigenschaften. Die anfängliche sehr geringe Steigung der remanenten Polarisation (Abb. 1, Messkurve) ist eine weitere Eigenschaft des Nukleationsmechanismus. Mit MFM Messungen wurde direkt nachgewiesen, dass bei niedrigen Feldern die Domänen zwar an den Rand des Kornes getrieben, aber noch nicht vollständig entfernt werden. Beim Ausschalten des externen Feldes zerfällt die Magnetisierungsstruktur wieder in einzelne Domänen, so dass keine nennenswerte Remanenz mehr vorhanden ist /NGM05/.

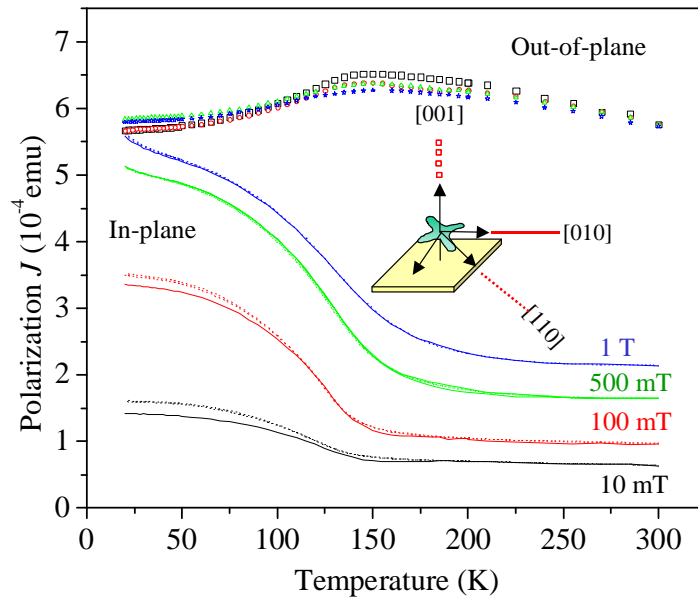


Abb. 2: Magnetische Polarisation einer eindeutig orientierten epitaktischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Schicht bei Abkühlung unterhalb der Spinreorientierungstemperatur. Die Unterschiede zwischen der $[010]$ Richtung (durchgezogene Linie) und der $[110]$ Richtung (gestrichelte Linie) werden erst bei einem angelegten Feld von ca. 500 mT aufgehoben.

Darüber hinaus haben sich epitaktische Schichten ideal zur Charakterisierung der intrinsischen Eigenschaften (Anisotropiefeld, Spinreorientierung) erwiesen /HFN03/. Optimale Texturen ergeben sich durch die Verwendung eines kombinierten Ta/Cr Buffers auf $\text{MgO}(100)$, auf dem die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Einheitszelle mit einer eindeutigen Orientierung aufwächst /KHN05/. Hierdurch wird die Messung der Anisotropie innerhalb der a/b Ebene möglich, die unterhalb der Spinreorientierungstemperatur auftritt (Abb. 2). Im Gegensatz zu Einkristallen weisen die epitaktischen Schichten ein nennenswertes Koerzitivfeld auf. Deshalb wurde die Probe vor jeder Messung entlang der leichten Richtung gesättigt. Vergleicht man die Spinreorientierungstemperatur mit der, die auf Al_2O_3 Substraten gemessen wurde, so stimmen diese im Rahmen der Messgenauigkeit überein /HFN03/. Dieses deutet darauf hin, dass der unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient des Substrates in diesem System keinen nennenswerten Einfluss hat.

Für das Wachstum hochorientierter Schichten hat sich Ta bisher als der am besten geeignete Buffer erwiesen, wobei auf der (100) Orientierung /KHN05/ eine niedrigere Temperatur zur Phasenbildung ausreicht als auf der (110) Orientierung /NMH04/, die eine niedrigere Symmetrie als die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Einheitszelle aufweist. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 600°C wurde jedoch eine deutliche Degradation der magnetischen Eigenschaften beobachtet. Diese wurde im Detail in nachträglich ausgelagerten Schichten untersucht /FHN05/. Bei Temperaturen oberhalb 620°C kommt es einerseits zur Durchmischung von Ta und Nd-Fe-B Schicht, andererseits zur Entmischung innerhalb der Nd-Fe-B Schicht und zur Ausbildung einer Nd-reichen Phase. Die analytischen TEM Untersuchungen in TP A7 deuten darauf hin, dass es hier zur Bildung einer neuen Phase kommt, deren Hauptbestandteil Fe_2Ta ist. Charakterisiert man diese Proben magnetisch, so findet man kein hartmagnetisches Verhalten mehr, beobachtet jedoch in der out-of-plane Kurve eine Stufe bei 6,2 Tesla, bei der die Magnetisierung deutlich zunimmt (Abb. 3).

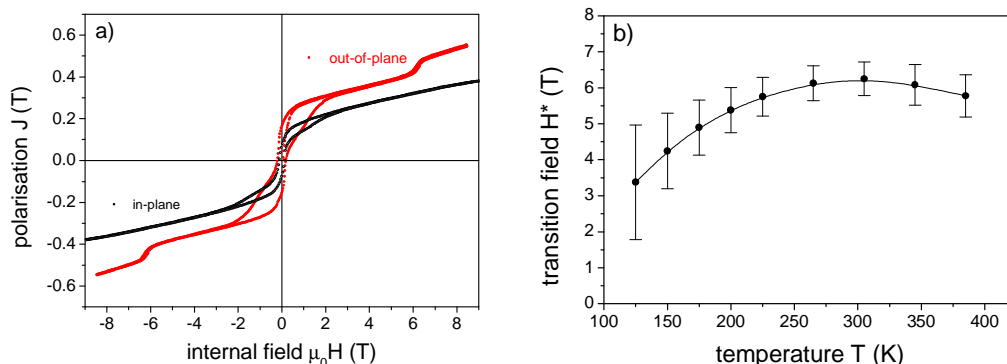


Abb. 3. Metamagnetisches Verhalten einer nachträglich ausgelagerten Nd-Fe-B-Ta Schicht. a) Hysteresekurven bei 305 K, bei denen nur in der out-of-plane Richtung eine Stufe in der Magnetisierung bei $H^* = 6,2$ T beobachtet wird. b) Das Feld H^* nimmt mit abnehmender Temperatur ab, die Balken geben hierbei die Übergangsbreite an /FHN05/.

Die Feldstärke H^* , bei der dieser metamagnetische Übergang stattfindet, sinkt mit abnehmender Temperatur. H^* ist bei Raumtemperatur höher als der Feldbereich, der üblicherweise zur Charakterisierung hartmagnetischer Schichten verwendet wird, weshalb dieses ungewöhnliche Verhalten bisher unbemerkt geblieben ist. Im Vergleich zu anderen metamagnetischen Übergängen liegt H^* recht niedrig und der Effekt wird auch noch oberhalb Raumtemperatur beobachtet. Damit können diese Übergänge auch als Sonde für die intrinsische Eigenschaften in dünnen Schichten verwendet werden. Struktur und Bildung dieser neuen Phase sollen deshalb genauer untersucht werden.

b) Sm-Co

Im Sm-Co Phasendiagramm gibt es eine Abfolge magnetisch hochanisotroper Phasen, deren intrinsische magnetische Eigenschaften auch in dünnen Schichten vorliegen. Mit gepulster Laserdeposition von Elementtargets wurden in Zusammenarbeit mit TP A4 Sm-Co Schichten im Konzentrationsbereich von 14,5 bis 23 at.%Sm präpariert, die alle eine sehr gute Textur mit hohen Koerzitivfeldstärken kombinieren. /SNF05/.

Bei Sm_2Co_7 Schichten, die bei hohen Depositionstemperaturen oder hohen Depositionsraten hergestellt wurden, konnte zusammen mit A7 die Ausbildung einer neuen Epitaxiebeziehung von Sm_2Co_7 auf Cr(100) /MgO(100) beobachtet werden, bei der die magnetisch leichte c-Achse einen Winkel von 30° mit der Substratnormalen einschließt /TSN05/. Hierdurch erhält man parallel zur Substratnormalen eine höhere Remanenz als in der Schichtebene. Verwendet man jedoch moderate Temperaturen um 400°C - knapp oberhalb der Phasenbildungstemperatur - und eine entsprechend niedrige Depositionsrate, erhält man auf dem gleichen Buffer/Substrat eine Epitaxiebeziehung, bei der die Kristallite mit der leichten Achse entlang zweier äquivalenter Richtungen innerhalb der Substratebene ausgerichtet sind /STN05/. Vergleicht man die Remanenz, die entlang einer der beiden leichten Richtungen gemessen wird, mit der, die unter 45° zu den beiden Richtungen gemessen wird, so erhält man in Übereinstimmung mit dem Stoner-Wohlfarth Modell entlang der 45° Richtung eine höhere Remanenz.

Diese Orientierung konnte erstmals erfolgreich auf die SmCo_5 Phase übertragen werden /SNT05/ (Details im Bericht A4). SmCo_5 besitzt im Vergleich zu Sm_2Co_7 eine deutlich höhere spontane Polarisation und ist aufgrund der einfacheren Struktur auch zugänglich für die in B11 durchgeführten DFT Rechnungen.

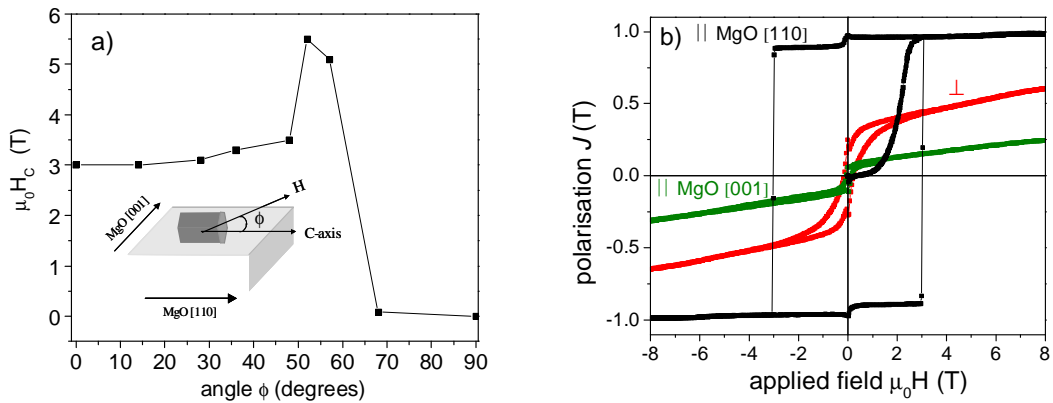


Abb. 4 a) Einfluss des Winkels φ zwischen c-Achse und angelegtem Feld (innerhalb der Schichtebene) auf das Koerzitivfeld einer eindeutig orientierten SmCo_5 Schicht. b) Hysteresekurven entlang der 3 Hauptrichtungen; die Indizes beziehen sich auf das verwendete MgO (110) Substrat.

Durch die Verwendung eines optimierten $\text{Cr}(211)/\text{MgO}(110)$ Buffer/Substrats konnte kürzlich erstmals eine eindeutige Orientierung der SmCo_5 Phase innerhalb der Substratebene erreicht werden. Damit steht das gesamte magnetische Moment entlang einer Anwendungsrichtung zur Verfügung. Auch werden detailliertere Untersuchungen der anisotropen magnetischen Eigenschaften möglich. Misst man die Winkelabhängigkeit des Koerzitivfeldes innerhalb der Schichtebene, so beobachtet man kein Minimum bei 45° , wie man es für ein nukleationsdominiertes Schalten erwartet, sondern ein Maximum bei etwa 50° , das auf einen pinningkontrollierten Koerzitivitätsmechanismus hindeutet (Abb. 4 a).

Dies ist auch in Übereinstimmung mit der niedrigen Anfangsuszeptibilität, die man in der Neukurve misst (Abb. 4 b), und dem niedrigen mikrostrukturellen Faktor $\alpha \approx 0,2$ der aus der Temperaturabhängigkeit von H_c bestimmt wurde. Damit unterscheiden sich diese glatten, zusammenhängenden Sm-Co Schichten sowohl in der Mikrostruktur als auch hinsichtlich des Koerzitivitätsmechanismus von den granularen, nukleationskontrollierten Nd-Fe-B Schichten.

c) Pr-Co

Das Pr-Co Phasendiagramm ist dem Sm-Co Phasendiagramm sehr verwandt und besitzt zu Sm-Co isostrukturelle hartmagnetische Pr-Co Phasen. Epitaktische Schichten können daher unter relativ ähnlichen Bedingungen auf MgO (100) hergestellt werden (Abb. 5 a). Hierbei steht sogar ein deutlich größerer Temperaturbereich bis 650°C für eine in-plane Orientierung zur Verfügung. Im Gegensatz zu Sm-Co kommt es in diesem System zu einem Spinreorientierungsübergang, der auch in dünnen Schichten gemessen werden kann (Abb. 5 b). Dieser ist Charakteristikum der konkurrierenden intrinsischen Anisotropien des SE und ÜM Untergitters.

Da Si-Substrate eine deutlich höhere Verspannung erlauben als MgO , wurde ein modifiziertes $\text{Cr}(100)/\text{Ag}(100)$ Buffersystem verwendet, mit dem PrCo_5 Schichten auch epitaktisch auf $\text{Si}(100)$ deponiert werden können (Abb. 5 b). Die Texturschärfe muss im Vergleich zu Schichten auf $\text{MgO}(100)$ noch optimiert werden. Erste Schichten sind auf vorgespannten Substraten deponiert worden, wobei sich jedoch die Anpassung der Depositionstemperatur an die geänderten Substrathalterbedingungen schwieriger als erwartet erwies.

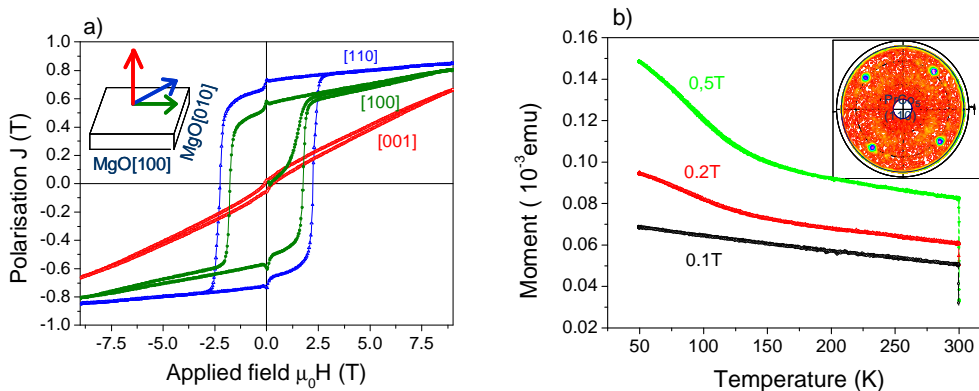


Abb. 5 a) Hysteresekurven einer auf Cr(100)/MgO(100) deponierten PrCo₅ Schicht. b) Spinreorientierung einer epitaktischen PrCo₅ Schicht auf Cr(100)/Ag(100)/Si(100) bei verschiedenen angelegten Feldern senkrecht zur Schichtebene. Der Inset zeigt die (110) PrCo₅ Polfigur als Nachweis der Epitaxie.

In den ersten zwei Jahren des Projektes hat sich die Korrelation zwischen Wachstum, Phasenbildung+Mikrostruktur und extrinsischen magnetischen Eigenschaften als deutlich aufschlussreicher als ursprünglich erwartet erwiesen. Die wohldefinierte Textur epitaktischer Schichten erlaubt eine weitreichende Analyse auch der extrinsischen magnetischen Eigenschaften, so dass ein detailliertes Verständnis der relevanten Koerzitivitätsmechanismen erzielt werden konnte.

In allen drei Systemen werden exzellente Koerzitivfeldstärken und Texturen erreicht, die vergleichbar mit den in TP B6 untersuchten massiven Permanentmagneten sind /SFG05/. Daher sind diese Schichten auch interessant für Anwendungen in der magnetischen Datenspeicherung und in magnetischen mikrostrukturierten Systemen (mag-MEMS) /FNW04/. Diese Eigenschaften konnten von einkristallinen, oxidischen Substraten auf technische Substrate übertragen werden. Hierzu wurden fasertexturierte Buffer verwendet, bei denen sich die gewünschte Orientierung durch eine günstige Oberflächenenergie einstellt /HMF04//FNW04/.

Tabelle 1: Zusammenstellung der jeweils besten magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur der untersuchten hartmagnetischen Phasen und Buffer/Substrat Systeme. Die Zähligkeit bezieht sich hier auf die Substratnormale. Angegeben sind jeweils die Werte für eine optimale magnetische Textur ($J_r^{harte\ Richtung} / J_r^{leichte\ Richtung}$). Macht man Kompromisse bei der Textur, erhält man z. T. doppelt so hohe Koerzitivfeldstärken.

Phase	Orientierung	Zähl- igkeit	Buffer/Substrat	Mag. Textur	$\mu_0 H_c$ (T)	J_r/J_s	Referenz
Nd ₂ Fe ₁₄ B	(001)	3	Ta(110)/Al ₂ O ₃ (001)	0,1	2	0,97	/HFN03/
Nd ₂ Fe ₁₄ B	(001)	1	Ta(100)/Cr(100)/ MgO(100)	0,1	1,3	0,9	/KHN05/
Nd ₂ Fe ₁₄ B	(001)	Faser	Ta(110)/SiN/Si	0,05	1,3	0,95	/HMF04/
Sm ₂ Co ₇	(110)	2	Cr(100)/MgO(100)	0,1	2,1	0,75	/STN05/
Sm ₂ Co ₇	(100)	1	Cr(211)/MgO(110)	0,08	3,1	0,88	
SmCo ₅	(110)	2	Cr(100)/MgO(100)	0,1	2,4	0,71	/SNT05/
SmCo ₅	(110)	1	Cr(211)/MgO(110)	0,11	3,0	0,99	
SmCo ₅	(100)	Faser	Cr(100)/SiN/Si	0,06	3,5	0,90	/FNW04/
PrCo ₅	(110)	2	Cr(100)/MgO(100)	0,05	2,2	0,85	
PrCo ₅	(110)	2	Cr(100)/Ag(100)/Si(100)	0,2	1,4	0,7	

Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen**I. Referierte Veröffentlichungen****a) in wissenschaftlichen Zeitschriften**

/OFB05/ S. Oswald, S. Fähler, S. Baunack, *XPS and AES investigations of hard magnetic Nd-Fe-B films*, Appl. Surf. Sci. (2005), im Druck

/STN05/ A. Singh, R. Tamm, V. Neu, S. Fähler, C.-G. Oertel, W. Skrotzki, L. Schultz, B. Holzapfel, *Epitaxial growth of highly coercive Sm-Co thin films using Pulsed Laser Deposition*, J. Appl. Phys. **97** (2005) 093902, mit **A4, A7**

/OMF05/ S. Oswald, I. Mazilu, S. Fähler, W. Gruner, R. Hermann, W. Löser, O. Filip, H. Wendrock, L. Schultz, B. Schmidt, W. Rodewald, *SIMS measurements of oxygen content in the Nd₂Fe₁₄B phase*, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1240, mit **A1**

/KHN05/ A. R. Kwon, U. Hannemann, V. Neu, S. Fähler, L. Schultz, *Microstructure and Magnetic Properties of highly textured Nd-Fe-B Films grown on Ta (100)*, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1247

/SNF05/ A. Singh, V. Neu, S. Fähler, L. Schultz, B. Holzapfel, *Effect of composition on phase formation and magnetic properties of highly coercive Sm-Co films*, J. Mag. Mag. Mat. 290-291, 2 (2005) 1259, mit **A4**

/NGM05/ V. Neu, F. Großmann, S. Melcher, S. Fähler, L. Schultz, *A local magnetization study of epitaxial Nd-Fe-B films by magnetic force microscopy*, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1263

/TSN05/ R. Tamm, A. Singh, V. Neu, K. Subba Rao, W. Skrotzki, C. G. Oertel, S. Leinert, S. Fähler, L. Schultz, B. Holzapfel, *Temperature dependence of the texture of Sm-Co thin films*, Solid State Phenomena 105 (2005) 409, mit **A4, A7**

/NMH04/ V. Neu, S. Melcher, U. Hannemann, S. Fähler, L. Schultz, *Growth, microstructure and magnetic properties of highly textured and highly coercive Nd-Fe-B films*, Phys. Rev. B 70 (2004) 144418

/FHW04/ S. Fähler, U. Hannemann, M. Weisheit, V. Neu, S. Melcher, S. Leinert, S. C. Wimbush, A. Singh, A. Kwon, B. Holzapfel, L. Schultz, *Pulsed laser deposition of hard magnetic films*, Appl. Phys. A 79 (2004) 1529, mit **A4**

/BNW04/ J. Brandenburg, V. Neu, H. Wendrock, B. Holzapfel, H.-U. Krebs, S. Fähler, *Pulsed laser deposition of metals: Consequences of the energy distribution within the laser spot on film growth*, Appl. Phys. A 79 (2004) 1005, mit **A4**

/HMF04/ U. Hannemann, S. Melcher, S. Fähler, *Highly textured Nd-Fe-B films grown on amorphous substrates*, J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) E859

/HFN03/ U. Hannemann, S. Fähler, V. Neu, B. Holzapfel, L. Schultz, *Intrinsic and extrinsic properties of epitaxial Nd₂Fe₁₄B films*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3710, mit **A4**

/HMF03/ U. Hannemann, S. Melcher, S. Fähler, V. Neu, B. Holzapfel, L. Schultz, *Microstructure and coercivity mechanism of highly textured Nd-Fe-B films*, IEEE Trans. Mag. 39 (2003) 2726, mit **A4**

/FHO03/ S. Fähler, U. Hannemann, S. Oswald, V. Neu, B. Holzapfel, L. Schultz, *Corrosion of highly coercive, highly textured Nd-Fe-B films*, IEEE Trans. Mag. 39 (2003) 2950

b) auf wesentlichen Fachkongressen

/KGN04/ K. Khlopkov, O. Gutfleisch, V. Neu, D. Hinz, K.-H. Müller, L. Schultz, *Evolution of interaction domains with texture studied by magnetic force microscopy*, Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications Vol. 2 (2004), 478, mit **B6**

/FNW04/ S. Fähler, V. Neu, M. Weisheit, U. Hannemann, S. Leinert, A. Singh, A. Kwon, S. Melcher, B. Holzapfel, L. Schultz, *High performance thin film magnets*, Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications Vol. 2 (2004), 566, mit **A4**