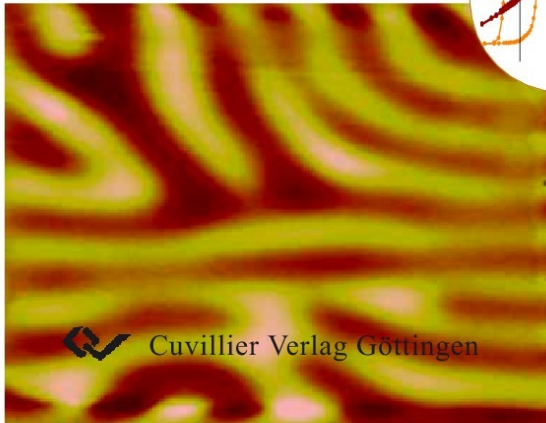




Ullrich Hannemann (Autor)
**Wachstum, Mikrostruktur und hartmagnetische
Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten**

Ullrich Hannemann

Wachstum, Mikrostruktur und
hartmagnetische Eigenschaften
von Nd-Fe-B Schichten



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2780>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Permanentmagnete sind seit der Entwicklung des Kompasses nicht mehr aus dem Alltag wegzudenken. Heute werden Permanentmagnete z. B. in Motoren oder Lautsprechern, als Datenspeicher oder Sensoren eingesetzt. Aus den Anwendungen heraus ergibt sich die stetige Anforderung nach neuen Magneten, entweder in der Form von neuen magnetischen Verbindungen oder in der Form von bekannten Materialien mit verbesserten magnetischen Eigenschaften. Die Hauptanwendungsgebiete von Magneten lassen sich in 3 Gebiete einteilen: (1) Magnetflussführung in elektromagnetischen Maschinen aus weichmagnetischen Materialien, (2) magnetische Datenspeicher aus semihartmagnetischen Materialien und (3) statische permanentmagnetische Anwendungen aus hartmagnetischen Materialien [Coey 1999]. Die Unterscheidung der magnetischen Materialien in weichmagnetisch, semihartmagnetisch und hartmagnetisch erfolgt über eine intrinsische Eigenschaft der Verbindung: die magnetische Anisotropie. Entsprechend der Vielfältigkeit der Anwendungen ist eine Vielzahl von Verbindungen bekannt mit Anisotropieenergiedichten von 10 J/m^3 bis 10 MJ/m^3 . Beispiele für Verbindungen mit sehr hoher Anisotropieenergiedichte sind die intermetallischen Verbindungen SmCo_5 [Strnat 1967] und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [Croat 1984]. Neben der Anisotropie ist eine weitere intrinsische Eigenschaft für viele Anwendungen von Bedeutung: die Sättigungsmagnetisierung. Je höher die Sättigungsmagnetisierung einer Verbindung ist, um so mehr Energie kann in einem Volumenelement dieser Verbindung gespeichert werden.

Eine weitere Triebkraft ist die Erforschung und Erklärung der mit dem Magnetismus verbundenen Phänomene. Hier sind große Fortschritte erreicht worden. So konnten auch in komplexen Verbindungen wie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die Ursachen für beobachtete magnetische Ordnungen und temperatur- oder magnetfeldabhängige Änderungen dieser Ordnungen erklärt werden. Ein weiterer Fortschritt auf theoretischem Gebiet ist das Verständnis für die Ursachen des Koerzitivfeldes. Das Koerzitivfeld wird sowohl durch die intrinsischen magnetischen Eigenschaften als auch durch die Mikrostruktur der Probe bestimmt. Aufgrund dieses Verständnisses sind heute Magnete mit Koerzitivfeldern von 10^{-7} T bis über 5 T verfügbar.

In dieser Arbeit wurden Schichten mit $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ als magnetische Phase untersucht. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ gehört aufgrund der hohen Anisotropieenergiedichte zu den hartmagnetischen Materialien. Unter diesen Materialien nimmt diese Phase eine herausragende Stellung ein, da $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei Raumtemperatur mit $1,61 \text{ T}$ die höchste Sättigungspolarisation aufweist. Die Verbindung von hoher Anisotropieenergiedichte mit der hohen Sättigungspolarisation führt zu dem weitverbreiteten Interesse an dieser Phase für technische Anwendungen. Ein weiterer Grund für das Interesse an dieser Phase liegt in den komplexen Wechselwirkungen zwischen Fe und Nd, die zu einer Änderung der Magnetisierungsrichtung bei tiefen Temperaturen führen. Aus diesem Grund wurden viele Berechnungen über $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ durchgeführt, so dass $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ heute zu den am besten erforschten ternären magnetischen Verbindungen überhaupt gehört [Franse 1996]. Die für die magnetischen Eigenschaften des Magneten mitentscheidende Mikrostruktur wird durch die Präparation eingestellt. Häufig angewandte Präparationsmethoden für massive magnetische Materialien, die auf $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ basieren, sind Sintern [Sagawa 1984], Rascherstarren [Croat 1985], mechanisches Legieren [Schultz 1987] und wasserstoffgestützte Verfahren [Gutfleisch 1996].

Im Zuge der Miniaturisierung elektromagnetischer Systeme wächst der Bedarf an Magneten mit immer kleineren Abmessungen. Anstatt massive Proben immer weiter zu zerteilen, bietet sich der Einsatz von Schichten an. In diesem Fall können die Dicke durch die Länge des Depositionsprozesses und die lateralen Abmessungen nach der Schichtabscheidung durch Standardlithographietechniken definiert werden. Im Vergleich zu der Herstellung massiver Proben besteht bei der Schichtabscheidung ein wesentlicher Unterschied. Bei der Präparation von Schichten steht mit dem Substrat ein weiterer Parameter des Herstellungsprozesses zur Verfügung. Über das Substrat kann eine gewünschte Mikrostruktur der Schicht erzeugt oder zumindest deren Einstellung unterstützt werden. Schon kurz nach der Entdeckung der magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wurden von F.J. Cadieu und Mitarbeitern [Cadieu 1986] Nd-Fe-B-Schichten abgeschieden. Seitdem wurden verschiedene Schichtpräparationsmethoden wie thermisches Verdampfen [Gasgnier 1986], Sputtern [Zasadzinski 1987, Parhofer 1996], Molekularstrahlepitaxie [Keavney 1996] und gepulste Laserdeposition [Geurtsen 1996] erfolgreich angewandt, um Nd-Fe-B-Schichten zu deponieren. Einen Überblick über die Arbeiten bis 1999 gibt A. Kruusing [Kruusing 1999]. Schon in den frühen Arbeiten wurde beobachtet, dass die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten, wenn sie unter geeigneten Depositionsbedingungen abgeschieden werden, eine magnetische Anisotropie mit der magnetisch leichten Achse parallel zur Substratnormalen aufweisen. Unter der magnetischen Anisotropie einer Schicht wird verstanden, dass die Hysteresen in verschiedenen Richtungen zur Substratnormalen eine unterschiedliche Charakteristik zeigen, die zu unterschiedlichen magnetischen Kenngrößen wie Remanenz und Koerzitivfeld führen. Die Ursache dafür ist, dass die Körner nicht isotrop orientiert, sondern mit einer Vorzugsorientierung aufwachsen. Da in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die magnetisch leichte Richtung die tetragonale c-Achse ist, führt eine kristallographische Vorzugsorientierung der c-Achse zu einer magnetischen Anisotropie der Schicht. Der Vorteil von Schichten mit einer magnetischen Anisotropie besteht darin, dass in einer für die Anwendung relevanten Richtung sehr hohe Werte der remanenten Polarisation erhalten werden, die im Idealfall gleich der Sättigungspolarisation ist. Die Besonderheit der magnetischen Anisotropie einer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schicht besteht darin, dass mit der Ausrichtung der magnetisch leichten Achse parallel zur Substratnormalen der Fall realisiert wird, bei dem die Streufeldenergie maximal ist.

In den letzten Jahren wurden Fortschritte in der Deposition von hochgradig anisotropen Schichten mit der leichten Richtung parallel zur Substratnormalen erzielt. Dabei können anhand der Temperaturbehandlung drei Prozesswege unterschieden werden: (1) Deposition bei Raumtemperatur und anschließendes Auslagern der Schicht, (2) Deposition bei mittleren Temperaturen (zwischen 350 °C und 400 °C) und anschließendes Auslagern der Schicht sowie (3) Deposition bei hohen Temperaturen ohne anschließendes Auslagern der Schicht. Schichten, die nach dem Prozessweg (1) präpariert wurden, sind magnetisch isotrop und weisen ein Koerzitivfeld von 2 T bei einem Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis von 0,8 [Yu 1998] auf. Von Schichten, die nach dem Prozessweg (2) präpariert wurden, wurde ein Koerzitivfeld von 1,7 T und ein Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis von nahezu 1 berichtet [Serrona 2003]. Von Schichten, die nach dem unter (3) skizzierten Prozessweg abgeschieden wurden, wurden keine vergleichbaren Ergebnisse berichtet. Eine Aufgabenstellung dieser Arbeit ist die Untersuchung, unter welchen Depositionsbedingungen dies möglich ist und welche Mikrostruktur diese Schichten aufweisen.

Eine Möglichkeit, den Einfluss der Mikrostruktur auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, bietet die Analyse des Koerzitivitätsmechanismus. Diese Analyse ist sowohl an massiven Nd-Fe-B Proben [Rieger 1995] als auch an Nd-Fe-B-Schichten [Lemke 1995, Tsai 1998, Melsheimer 2001] durchgeführt worden. Während an massiven gesinterten Proben der nukleationsdominierte Koerzitivitätsmechanismus beobachtet wurde, wurden von Schichten sowohl der nukleationsdominierte als auch der pinningdominierte Koerzitivitätsmechanismus berichtet. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied ist ein verändertes Verhalten der Schichten wegen der Grenzflächen. Allerdings sind Vergleiche nur schwer zu ziehen, da die untersuchten Schichten häufig nicht die Koerzitivfelder der massiven Proben erreichen. Damit ist die Frage, ob sich der Koerzitivitätsmechanismus der Schichten grundsätzlich von dem der massiven Proben unterscheidet, noch offen. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zum Koerzitivitätsmechanismus an Schichten durchgeführt, die vergleichbare Koerzitivfelder wie die massiven Proben besitzen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Zusammenhang mit der beobachteten Mikrostruktur diskutiert.

Während sich die überwiegende Anzahl der Veröffentlichungen auf gesputterte Schichten beziehen, gibt es nur wenige Veröffentlichungen zu Schichten, die mit gepulster Laserdeposition abgeschieden wurden [Yang 1998, Nakano 2001, Huang 2002]. Dabei wurde beobachtet, dass diese Schichten deutlich schlechtere magnetische Eigenschaften aufweisen als die gesputterten Schichten. Dennoch wurde in dieser Arbeit die gepulste Laserdeposition als Dünnschichtpräparationsmethode gewählt. Eine Fragestellung der Arbeit ist, ob diese Methode generell für die Abscheidung von Nd-Fe-B-Schichten mit magnetischen Eigenschaften, die denen der gesputterten Schichten vergleichbar sind, geeignet ist und welche Einflüsse verschiedene Depositionsparameter auf die Schichten besitzen.

In dieser Arbeit werden das Wachstum, die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten untersucht, die auf unterschiedlichen Buffern und bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen abgeschieden wurden (Kapitel 4). Ebenfalls in diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Oxidation der Nd-Fe-B-Schichten beschrieben. An ausgewählten Schichten wurden Messungen der intrinsischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und des Koerzitivitätsmechanismus durchgeführt (Kapitel 5). Zur Schichtabscheidung werden hier die oxidischen einkristallinen Substrate MgO und Al_2O_3 benutzt. Da diese Substrate für die Anwendung von Nd-Fe-B-Schichten in miniaturisierten Systemen ungeeignet sind, wurden das Wachstum und die magnetischen Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten mit unterschiedlicher Neodymkonzentration auch auf amorphen SiN Substraten untersucht (Kapitel 6). Diesen Kapiteln vorangestellt ist ein Überblick über die theoretischen und experimentellen Grundlagen. Abgeschlossen wird die Arbeit durch eine zusammenfassende Diskussion.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dargestellt, auf die in der Arbeit zurückgegriffen wird. Dieses Kapitel ist in die Unterkapitel Magnetismus der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase sowie Dünnschichtwachstum aufgeteilt.

2.1 Magnetische Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Im folgenden werden zuerst die intrinsischen magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ basierend auf den phänomenologischen Anisotropiekonstanten beschrieben. Danach wird der Einfluss der realen Mikrostruktur einer Probe auf magnetische Messgrößen, insbesondere das Koerzitivfeld, diskutiert. Eine Einführung in die Physik des Magnetismus findet man z. B. bei [du Trémollet de Lacheisserie 2002]. Einen Überblick über die permanentmagnetischen Seltenerd-Eisen Verbindungen geben [Long 1991, Coey 1996 und Burzo 1998].

2.1.1 Die hochanisotrope Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Die Einheitszelle von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Abb. 2.1) besitzt die tetragonale Symmetrie $P4_2/mnm$ [Givord 1984a, Herbst 1984] mit den Gitterkonstanten $a = 8,80 \text{ \AA}$ und $c = 12,19 \text{ \AA}$. Bei tiefen Temperaturen wird eine monokline Verzerrung der Gitterzelle beobachtet [Wolfers 1996, Obbade 1996]. Die Einheitszelle umfasst vier Formeleinheiten und somit 68 Atome. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ weist sechs

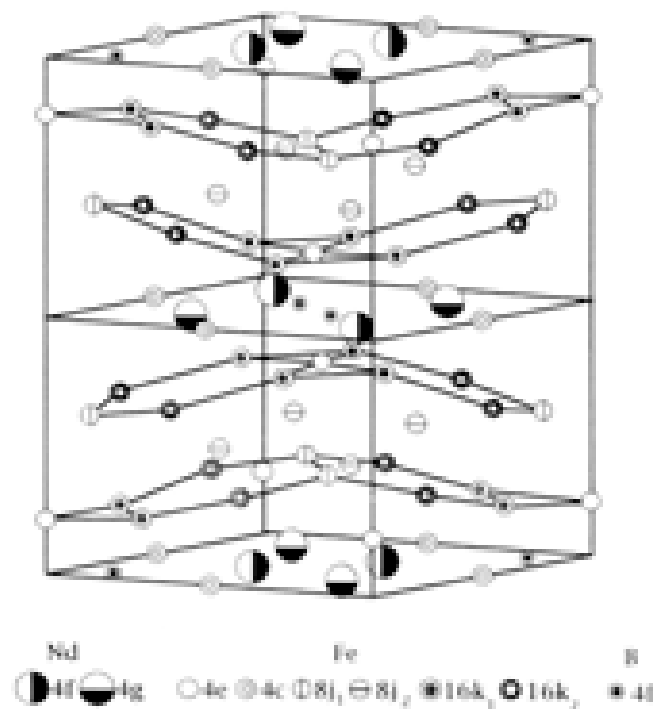


Abbildung 2.1. Tetragonale Einheitszelle von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit den kristallographisch verschiedenen Gitterplätzen von Nd, Fe und B [Coey 1996]

kristallographisch verschiedene Gitterplätze für die Eisenatome und zwei kristallographisch verschiedene Gitterplätze für die Neodymatome auf.

Für die magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sind neben den magnetischen Momenten von Fe und Nd die Kopplungen zwischen den Momenten verantwortlich. Auf die Betrachtung weiterer Effekte wie die Polarisation am Ort der Boratome wird hier nicht eingegangen. Der Magnetismus des Eisens ist auf den Spin der 3d Elektronen zurückzuführen. Das magnetische Moment, gemessen in Einheiten des Bohrschen Magnetons μ_B , ist dem Spin proportional. Wie Bandstrukturechnungen für $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, einer isostrukturellen Verbindung des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit dem nichtmagnetischen Yttrium an Stelle des Neodyms, gezeigt haben, bilden die 3d-Elektronen ein fast vollständig gefülltes Majoritätsband [Sellmyer 1988]. Messungen an $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zeigten [Bolzoni 1987], dass das 3d-Band eine uniaxiale Anisotropie mit der leichten Richtung parallel zur kristallographischen c-Achse und einer Anisotropiekonstante von $0,8 \text{ MJ/m}^3$ besitzt. Durch das magnetische Selten-Erd-Element an der Stelle des nichtmagnetischen Yttriums wirkt auf das 3d-Band ein weiteres Molekularfeld, das auf den Spin der 4f-Elektronen zurückzuführen ist. Der Einfluss dieses Molekularfeldes auf die magnetischen Eigenschaften des 3d-Bandes ist gering. Die Größe des magnetischen Momentes eines Eisenatoms in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ variiert in Abhängigkeit von seiner lokalen atomaren Umgebung zwischen $2,1 \mu_B/\text{Atom}$ und $2,9 \mu_B/\text{Atom}$ [Nordström 1991]. Der Fe-Anteil an der Anisotropiekonstante der $(\text{SE})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindung liegt bei Raumtemperatur um $1,1 \text{ MJ/m}^3$ [Franse 1996].

Im Neodymatom ist die 4f-Schale mit 3 Elektronen besetzt, deren Energieniveaus mehrere Elektronenvolt unter denen der $6s^2$ - bzw. $5d^1$ -Elektronen liegen, so dass sie nicht an der Bindung beteiligt sind. Die 4f-Elektronen unterliegen einer starken Spin-Bahn-Kopplung. Die Besetzung der 4f-Elektronenniveaus erfolgt nach den Hund'schen Regeln und dementsprechend ergibt sich für das Neodymion Nd^{3+} ein magnetisches Moment von $3,27 \mu_B$. In Nd-Fe-Verbindungen erfolgt über eine Hybridisierung des $5d^1$ -Niveaus des Neodyms eine antiparallele Ausrichtung der Spins der 3d-Elektronen des Eisenmajoritätsbandes und der 5d-Elektronen des Neodyms [Campbell 1972]. Innerhalb des Neodyms sind die Spins der 4f-Elektronen parallel mit dem Spin des 5d-Elektrons gekoppelt. Die Kopplungskette 3d-5d (interatomar, antiparallel) und 5d-4f (intraatomar, parallel) resultiert in einer starken antiparallelen Austauschkopplung zwischen den 3d-Elektronenspins des Eisenmajoritätsbandes und den 4f-Elektronenspins des Neodyms. Da das magnetische Moment des Neodymions antiparallel zum Gesamtspin des Neodymions ausgerichtet ist, folgt eine parallele Kopplung der magnetischen Momente von Eisen und Neodym. Diese Kopplung ordnet die magnetischen Momente der Neodymatome bis zu hohen Temperaturen weit oberhalb der Néeltemperatur von reinem Neodym. Für die magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist neben der uniaxialen Anisotropie des Eisen-3d-Bandes vor allem die magnetische Anisotropie ausgehend von den Neodymatomen entscheidend. Diese wird bestimmt durch die Wechselwirkung zwischen dem kristallelektrischen Feld (gegeben durch die lokale Umgebung um das Neodymatom) und der Ladungsverteilung der 4f-Elektronen (siehe [Coehoorn 1991]). Diese Wechselwirkung führt zu einer Ausrichtung des magnetischen Momentes des Nd parallel zur c-Achse von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (für hohe Temperaturen). Bei tiefen Temperaturen gibt es Abweichungen von der parallelen Ausrichtung aller magnetischen Momente [Cadogan 1988], die zur Verkipfung der magnetisch leichten Richtung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ von der c-Achse weg führen.