

University of Groningen

Magnetic properties of nanocrystalline materials for high frequency applications

Craus, Cristian

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2003

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Craus, C. (2003). *Magnetic properties of nanocrystalline materials for high frequency applications*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Ultrazachte magnetische materialen kunnen vanwege hun gunstige eigenschappen worden toegepast in hoogfrequent devices zoals mobiele telefoons. Magnetisch materiaal voor hoge frequenties moet voldoen aan de volgende eisen:

- Een hoge *verzadigingsmagnetisatie* M_S is nodig om een hoge waarde van de magnetische permeabiliteit te krijgen. Als het hoogfrequent veld loodrecht op de gemakkelijke richting wordt aangelegd zullen de spins engszins in die richting uitbuigen. De bijbehorende relatieve magnetische permeabiliteit is dan: $\mu_r \cong \frac{4\pi M_S}{H_k}$.
- Het materiaal moet een *uniaxiale anisotropie* vertonen met een anisotropieveld $H_k=10\div 50\text{Oe}$. Dit is nodig om de ferromagnetische resonantie (FMR) frequentie $f_{FMR} \cong \gamma\sqrt{4\pi M_S H_k}$ in het GHz gebied te brengen.
- Speciaal als het materiaal voor een *zelfinductie* wordt gebruikt moet de *FMR lijnbreedte* niet te groot zijn. In de praktijk kan de lijn worden verbreed door diverse processen zoals spin-rooster relaxatie, spingolven en wervelstromen.
- De *specifieke weerstand* van het materiaal moet zo hoog zijn dat de intensiteit van het hoogfrequent veld niet afneemt als functie van de diepte ten gevolge van het skin effect. In zelfinducties bestaande uit een sandwich van magnetisch materiaal met daaromheen een geleidende laag is er geen extra isolatie nodig als de weerstand van de magnetische laag minstens een factor $\sim 10^2$ groter is als de weerstand van de geleidende lagen. Op deze manier hebben we geen last van een extra capaciteit tengevolge van de isolatie.
- De *magnetostrictie* moet relatief laag zijn omdat in het fabricageproces onvermijdelijk stappen zitten die *spanning* in de magnetische laag introduceren.

- *Process compatibiliteit.* In het algemeen geldt dat het materiaal moet geschikt moet zijn voor het beoogde fabricageproces. Dit betekent bijvoorbeeld dat het materiaal op een geschikte manier verbonden moet kunnen worden met een substraat en dat het stabiel blijft bij de temperaturen die bij het fabricageproces optreden.

Het gewenste magnetische gedrag van dit soort materialen wordt verkregen door het manipuleren van de structurele eigenschappen op de nanometerschaal. Door het materiaal nanokristallijn of zelfs amorf te maken kunnen we de anisotropie van de individuele korrels onderdrukken via de invloed van de exchange interacties tussen de magnetische momenten. Als de korrelgrootte kleiner wordt dan de correlatielengte van de exchange interactie kan de lokale magnetisatie niet meer de orientatie van de lokale voorkeursrichting volgen omdat dat teveel exchange energie kost. Hierdoor wordt de lokale anisotropie uitgemiddeld over vele korrels en zal de magnetisatie nog slechts een klein beetje in richting variëren. Voor legeringen met ijzer als het magnetische element wordt de magnetokristallijne anisotropie met ruwweg een factor duizend onderdrukt als de korrelgrootte 10-15 nm is. Dit levert ultrazacht magnetisch materiaal, maar voor gebruik bij hoge frequenties moet nu nog een extra uniaxiale anisotropie worden geïntroduceerd in het vlak van het preparaat, zie Fig. 8.1.

In dit proefschrift wordt een bijdrage geleverd aan onze kennis van de correlatie tussen structuur en magnetische eigenschappen van dunne lagen met een dergelijke nanostructuur, met het oog op hoogfrequent toepassingen. In hoofdstuk 1 worden enkele relevante toepassingen van ultrazachte magnetische materialen behandeld inclusief een aantal voorbeelden uit de recente literatuur.

De hier bestudeerde materialen zijn geproduceerd met twee verschillende technieken: het nitreren van gewalste ferromagnetische folies en het deponeren van dunne lagen door middel van reactief sputteren. In hoofdstuk 2 wordt een

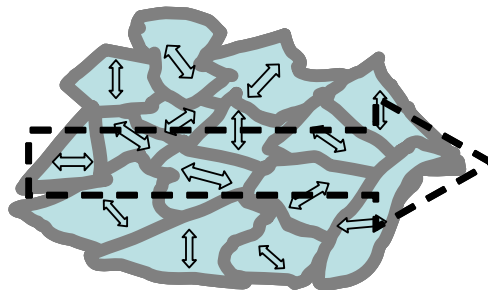


Fig. 8.1 Schematische representatie van een nanokristallijne structuur. De dubbele pijlen geven de richting van de lokale anisotropie en de gestreepte pijl geeft de richting van de geïnduceerde anisotropie.

dempings-parameter. We laten zien dat de lijnvorm en de verschuiving worden bepaald door de ruwheid van de grensvlakken. De halfwaardebreedte van de distributie van lokale magnetische velden komt redelijk goed overeen met het gemiddelde demagnetiserende veld berekend uit de AFM metingen. De verschuiving van de gemiddelde resonantiefrequentie wordt net zoals in hoofdstuk 4 toegeschreven aan atomaire dichtheidsfluctuaties in het materiaal, die toenemen wanneer de grensvlakken ruwer zijn. Verder lijkt bij elk preparaat de homogene dempingsparameter α veel groter in de permeabiliteitsmeting bij $H_{DC} = 0$ (2 GHz) dan bij de X-band FMR meting (9,4 GHz).

De statische en dynamische magnetische eigenschappen van Fe-Zr-N nanokristallijne films met loodrechte anisotropie zijn het onderwerp van hoofdstuk 6. In een serie preparaten kunnen we de overgang zien van beurtelings op en neer gemagnetiseerde domeinen ("stripe domains") naar de orientatie van de spins in het vlak van de laag. De overgang hangt samen met de hoeveelheid stikstof in het preparaat. Voor 8% N is de periode van het streep patroon 220 nm (uniaxiale anisotropieconstante $4,3 \times 10^5$ erg/cm³), terwijl bij 4% N de magnetisatie in het vlak ligt. Tegelijkertijd gaat de verzadigingsmagnetisatie van 18,3 kG naar 19,6 kG. De distributie van de magnetisatie in een doorsnede van de film is bepaald aan de hand van een simpel model: bulk domeinen waarin de magnetisatie een grote hoek met het oppervlak maakt en sluitdomeinen waarin de magnetisatie in het vlak ligt. Kwantitatieve informatie werd verkregen door combinatie van Mössbauer spectroscopie voor het materiaal als geheel en magnetische krachtmicroscopie voor het oppervlak.

Metingen van het magnetische koppel gecombineerd met magnetisatiemetingen demonstreren het mechanisme waarmee de magnetisatie van teken verandert gedurende een magnetisatiecyclus. De component van de magnetisatie evenwijdig aan het oppervlak verandert in twee stappen: als het veld parallel aan het oppervlak wordt verlaagd draaien de spins eerst naar de normaal op het oppervlak. Bij een kritische waarde van de hoek met het oppervlak klapt de component parallel met het oppervlak van teken om in een zeer klein veldinterval. Als het uitwendig veld loodrecht op het oppervlak staat groeien de parallel domeinen geleidelijk ten koste van de antiparallel domeinen; de toename van de magnetisatie wordt bepaald door de demagnetiserende factor loodrecht op het oppervlak. De invloed van de loodrechte anisotropie is zichtbaar wanneer het loodrechte uitwendig veld klein is; in dit geval zien we een hysteresisgedrag in de metingen van het magnetische koppel.

De permeabiliteit als functie van de frequentie is gemeten in de remanente toestand. De FMR frequentie van het preparaat met de grootste anisotropie is hoog (meer dan 2 GHz) en de lijnbreedte $\Delta\omega \approx 500$ MHz, wat deze films interessant maakt voor hoogfrequent toepassingen. Het feit dat de loodrechte magnetische anisotropie is te manipuleren door een verstandige keuze van de stikstofconcentratie en de laagdikte is een attractief aspect van dit type lagen.

gedetailleerde beschrijving gegeven van deze methoden en wordt speciaal aandacht besteed aan de opstelling voor het meten van de magnetische permeabiliteit van het materiaal als functie van de frequentie. Onze eigenbouw-spectrometer werkt tot 6 GHz, hoog genoeg voor het meten van de complete ferromagnetische resonantiecurve in onze nanokristallijne films met ijzer als magnetisch element.

Karakteristiek voor de gebruikte materialen is dat ze vrijwel altijd stikstof bevatten. Stikstof wordt gebruikt voor de volgende redenen: i) het is mogelijk verschillende ijzernitride fasen te maken, ii) gesputterde ijzernitride lagen laten een interessant verband zien tussen de korrelgrootte en de concentratie van stikstof, iii) de magnetostrictie wordt gunstig beïnvloed door het nitrerenproces en iv) manipulatie van de positie het atomaire stikstof maakt het mogelijk magnetische anisotropie te introduceren.

Hoofdstuk 3 is gewijd aan de magnetische eigenschappen van $\text{Fe}_{93}\text{Ni}_4\text{Cr}_3$ en $\text{Fe}_{94}\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ legeringen waaraan stikstof is toegevoegd door bij lage temperatuur te nitreren in een NH_4/H_2 gasmengsel. Nitreren in het α -gebied van het fasediagram leidt tot de formatie van kleine CrN en TiN precipitaten met de *fcc* structuur, die uniform in de korrels van het materiaal aanwezig zijn. Bovendien wordt atomair stikstof op interstitiële posities ingebouwd; in het geval van de Ti legering tot een concentratie van ongeveer 3%. Uit structureel oogpunt zijn deze precipitaten interessant omdat ze kunnen fungeren als kiemen voor de vorming van ijzernitride fasen in de volgende stap. Bovendien kunnen ze de korrelgroei beïnvloeden indien ze aan de korrelgrenzen vastzitten. De rol van interstitieel stikstof in de α -fase wordt gedemonstreerd door te vergelijken met een (Fe-Ti-Ni) monster dat in puur waterstof is behandeld bij dezelfde temperatuur die voor de nitrering werd gebruikt. Het genitreeerde materiaal blijkt een veel lager coërcitief veld te hebben. Wij suggereren dat de incorporatie van atomair stikstof leidt tot een verlaging van de magnetostrictie, waardoor magnetische domeinen veel minder gehinderd worden door spanningen in het materiaal.

Nitreren in het γ' -gebied van het fasediagram leidt tot een ander belangrijk resultaat. We demonstreren dat een combinatie van α - en γ' -fasen tot een magnetisch zeer zacht materiaal kan leiden. Waarschijnlijk wordt de vrije energie gereduceerd door middeling over gebieden met twee fasen die een verschillend teken van de kubische magnetische anisotropie hebben.

Hoewel beide methoden van nitreren bij lage temperatuur leiden tot kleine coërcitieve velden, is de structuur toch nog niet geschikt voor magnetische hoogfrequent toepassingen. Hiervoor bestaan de volgende redenen: i) de korrels zijn nog groter dan de magnetische correlatielengte en ii) de bij het walsen aangebrachte textuur van het materiaal verdwijnt niet tijdens het nitreren. Hierdoor komt de vereiste middeling van de kristallijne magnetische anisotropie niet tot stand. Ter verbetering van de structuur is het materiaal blootgesteld aan herhaalde transformaties van de α - naar de ϵ -fase en terug. Op dit punt werden de beste resultaten behaald met de Fe-Cr-Ni legering. Na 12 cycli was de oorspronkelijke textuur vrijwel verdwenen en was de

korrelgrootte verkleind tot 100-200 nm, helaas nog steeds groter dan de magnetische correlatielengte. Het magnetisch gedrag was echter niet verbeterd, hetgeen waarschijnlijk te wijten is aan de opbouw van een ingewikkelde spanningsstructuur in het materiaal tijdens de vaste-stof fasetransformaties. We moeten concluderen dat in dit soort materialen vaste-stof transformaties niet de goede weg zijn voor het bereiken van zachte magnetische eigenschappen.

In hoofdstuk 4 wordt het magnetisatiegedrag als functie van de frequentie onderzocht aan dunne nanokristallijne Fe-Zr-N lagen die door middel van reactief sputteren op een SiO₂ substraat werden gedeponerd. Op systematische wijze werden gevarieerd: de samenstelling (verschillende concentraties van Zr en N), de korrelgrootte en de grootte van de magnetische anisotropie in het vlak van de laag. De hoogste ferromagnetische resonantiefrequentie zonder de aanwezigheid van een magneetveld was 2,1 GHz, voor een sample met 14% N en een verzadigingsmagnetisatie $4\pi M_S = 16,9$ kG. Een dergelijk materiaal is geschikt voor hoogfrequent toepassingen.

Alle frequentieafhankelijke metingen van de permeabiliteit konden succesvol worden geanalyseerd met de Landau-Lifshitz vergelijking. Metingen van de permeabiliteitsspectra als functie van een uitwendig magneetveld tot 70 Oe, parallel aan of loodrecht op de voorkeursrichting, leidden tot de volgende nieuwe resultaten: i) de waarden van de ferromagnetische resonantiefrequentie zijn hoger dan verwacht op basis van het magnetische anisotropieveld H_K en ii) de fenomenologische dempingsparameter hangt sterk en op een niet-lineaire manier af van het uitwendige magneetveld. Additionele ferromagnetische resonantiemetingen in de X-band (9,4 GHz) zijn hiermee in overeenstemming en leverden de beste bepaling van de verzadigingsmagnetisatie.

De anisotropievelden H_K werden berekend uit het verschil in resonantiefrequenties bij een bepaald uitwendig veld H_{DC} parallel aan respectievelijk loodrecht op de voorkeurs-richting. Dit komt overeen met de configuraties $H_{RF} // HA$, resp. $H_{RF} // EA$, waarbij HA en EA staan voor "hard axis" en "easy axis" en H_{RF} het hoogfrequentveld is. Voor deze systemen blijkt deze methode beter te werken dan metingen van de hysteresis bij lage frequentie of veldafhankelijke X-band FMR. Door *optellen* van de waarden van de ferromagnetische resonantiefrequenties in beide configuraties voor dezelfde waarde van H_{DC} bepalen we het equivalente "extra" veld H_{Shift} dat geassocieerd is met de verschuiving van de resonantie-frequentie. Zolang we in het regime zitten waarin de magnetische momenten coherent roteren blijkt H_{Shift} onafhankelijk te zijn van H_{DC} en van de verzadigingsmagnetisatie. Wel zien we een toename wanneer de korrels kleiner worden.

Na een discussie van de mogelijke oorzaken komen we tot de conclusie dat H_{Shift} wordt veroorzaakt door variaties van de *grootte* van de lokale magnetisatie, geassocieerd met atomaire dichtheidsfluctuaties in de nanokristallijne structuur. Dit leidt tot variaties van het lokale demagnetiserende veld op de lengteschaal van de nanostructuur. Deze variaties middelen uit in de richting van het uitwendige veld,

maar niet in de richting loodrecht hierop in het vlak van de film. Als we simpele sinusvormige variaties van de magnetisatie (en de exchange-stijfheid) aannemen hebben we voor deze variatie een amplitude van slechts 3% van de verzadigingsmagnetisatie nodig om de gemeten H_{Shift} te verklaren. Verder analyseren we het effect van de spingolf dispersierelaties; we concluderen dat deze in hun simpelste vorm niet in staat zijn om het gedrag van de lijnbreedte (dempingsparameter) als functie van H_{DC} te verklaren.

In hoofdstuk 5 wordt het effect van een ruw substraat op de magnetisatiedynamica van gesputterde dunne nanokristallijne lagen gepresenteerd. Als studieobject is fijnkorrelig $(Fe_{99}Zr_1)_xN_{1-x}$ genomen, met $4\pi M_S = 15.5$ kG en $H_K \approx 20$ Oe. Als substraten dienden a) Si bedekt met SiO_2 (zoals in hoofdstuk 4), b) Si bedekt met een dunne organische laag en c) Si bedekt met een Cu laag. De morfologie van het substraatooppervlak en van het oppervlak van de laag werden bestudeerd met een atomaire-kracht microscoop (AFM). De hoogste gemiddelde (RMS) ruwheid $w = 5,1$ nm werd gemeten aan de laag gedeponerd op het Cu oppervlak. Uit de correlatiefunctie voor het hoogteverschil in de richting van de snelle scan van de AFM werd voor deze laag een laterale structurele correlatielengte $\xi = 78$ nm bepaald. Verder werd een effectieve demagnetisatiefactor parallel aan het oppervlak berekend, aannemende dat de ruwheid translatieinvariant en isotroop in het vlak is. De laag gedeponerd op de organische ondergrond vertoonde geen verzadiging van de oppervlakteruwheid voor een scan van maximaal 600 nm. De morfologie van dit sample wordt gekarakteriseerd door lokale heuveltjes met een grootte van ≈ 400 nm en een hoogte van ≈ 5 nm. De demagnetiserende factor voor dit sample werd geschat op basis van deze afmetingen. De laag op SiO_2 was zo vlak dat er geen invloed op het magnetisch gedrag te verwachten is.

De hystereselus laat zien dat bij remanentie de magnetisatie vrijwel 100% is. Door de sterkte van de exchange wisselwerking kunnen individuele spins niet alle structurele onregelmatigheden volgen; ze staan gericht langs de anisotropie-as die door het magnetisch veld tijdens het sputterproces is bepaald. De permeabiliteitspectra zijn duidelijk afhankelijk van de morfologie van het substraat. De resonantiebreedte van de laag op SiO_2 is $\Delta\omega = 520$ MHz, maar de breedte van de resonantiecurves van de andere lagen is veel groter, $\Delta\omega > 1$ GHz. Bovendien is de gemiddelde resonantiefrequentie naar boven opgeschoven, waarbij de verschuiving groter is naarmate het substraat ruwer is. De resultaten zijn geanalyseerd op twee verschillende manieren: i) we nemen aan dat het lokale demagnetiserende veld een sinusvormig patroon volgt als functie van de positie, en ii) de spectra $\mu = \mu(f)$ werden getransformeerd naar $\mu = \mu(H_{eff})$ via de dispersierelatie. Deze laatste aanpak gaat er van uit dat de homogene lijnbreedte verwaarloosbaar is ten opzichte van de lokale variaties van de resonantiefrequentie. Beide methoden geven ruwweg dezelfde resultaten.

In de discussie wordt aandacht besteed aan de asymmetrie van de resonantie, de gemiddelde positie van de lijn en de homogene lijnbreedte zoals volgt uit de

