





Physik-Department Lehrstuhl E23 Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung

Bayerische Akademie der Wissenschaften

# Geometrieabhängigkeit des TMR-Effekts in Tunnelkontakten aus Magnetit

# Diplomarbeit von Edwin Peter Kurt Menzel

Betreuer: Prof. Dr. Rudolf Gross Garching, den 15.12.2005



Technische Universität München

# Inhaltsverzeichnis

1	1 Motivation und Überblick				
2	Che	Chemische und physikalische Eigenschaften von Magnetit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			
	2.1	Chemische Eigenschaften	5		
	2.2	Struktur	6		
	2.3	Magnetismus und elektronische Eigenschaften	7		
	2.4	Bandstruktur	10		
3	The	oretische Beschreibung des Tunnelmagnetowiderstandseffekts	13		
	3.1	Quantenmechanisches Tunneln	13		
	3.2	WKB-Näherung	16		
	3.3	Tunneln in Metall/Isolator/Metall-Kontakten	17		
	3.4	Inelastisches Tunneln und Glazman-Matveev-Modell	19		
	3.5	Jullière-Modell	21		
	3.6	Weiterentwicklungen des Jullière-Modells	23		
4	Experimentelle Techniken				
	4.1	Gepulste Laserdeposition	26		
	4.2	Reflection High Energy Electron Diffraction	27		
	4.3	Elektronenstrahlverdampfung	28		
	4.4	Röntgenstreuung	28		
		4.4.1 Diffraktometrie	29		
		4.4.2 Kleinwinkelstreuung	30		
	4.5	Magnetometrie	30		
	4.6	Magnetotransport	32		
5	Schi	chtwachstum und Charakterisierung	33		
	5.1	Wachstum der Vielschichtsysteme	33		
		5.1.1 Substrate	34		

		<ul> <li>5.1.2 Wachstum der epitaktischen Filme</li></ul>	35 39	
	Charakterisierung der Vielschichtsvsteme	40		
		5.2.1 Hochaufgelöste Röntgendiffraktometrie	40	
		5.2.2 Röntgenreflektometrie	43	
		5.2.3 SQUID-Magnetometrie	44	
6	Her	stellung von Tunnelkontakten	47	
	6.1	Herstellung des Mittelstegs und der Bondpads	48	
	6.2	Strukturierung der TMR-Kontaktflächen	50	
	6.3	Erstellung der oberen Zuleitungen	52	
7	Trai	nsportmessungen	57	
	7.1	Spannungs-Strom-Kennlinien	58	
	7.2	Widerstands-Temperatur-Messungen	62	
	7.3	Messungen von $R(H)$	63	
	7.4	Temperaturabhängigkeit des TMR-Effekts	65	
	7.5	Strom- und Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts	67	
	7.6	Schaltverhalten	70	
	7.7	Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Geometrie	74	
		7.7.1 Vergleich von rechteckigen Tunnelkontakten	74	
		7.7.2 Vergleich von ringförmigen Tunnelkontakten	76	
		7.7.3 Einfluss der Kontaktierung auf den TMR-Effekt	78	
	7.8	Sehr große und negative TMR-Effekte	81	
8	Sim	ulationen	85	
	8.1	Einführung in FEMLAB	85	
	8.2	Potenzialverteilung	87	
	8.3	Stromverteilung	89	
	8.4	Konvergenz der Simulationen	91	
9	Zusa	ammenfassung und Ausblick	93	
Li	teratı	ırverzeichnis	95	
Da	Dank			

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Magnetit bzw. Magneteisenstein aus Hargreavis, Brasilien	6
2.2	Kristallstruktur von Magnetit	7
2.3	Elektronenkonfiguration von Fe <sup>2+</sup> - und Fe <sup>3+</sup> -Ionen $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	8
2.4	Verbotener Hüpfprozess	8
2.5	Erlaubter Hüpfprozess	8
2.6	Berechnete Bandstruktur von Magnetit nach Zhang [60]	11
2.7	Berechnete Bandstruktur von Magnetit nach Jeng [25]	11
2.8	Spinaufgelöste UV-Photoemission an einem (111)-orientierten, epitakti-	
	schen Magnetitfilm [12]	12
3.1	Eindimensionale, rechteckförmige Barriere mit Lösung der stationären	
	Schrödingergleichung	14
3.2	Eindimensionale Barriere beliebiger Form	16
3.3	Metall/Isolator/Metall-Kontakt	17
3.4	Resonantes Tunneln	20
3.5	Tunneln durch eine isolierende Barriere mit lokalisierten Defektzuständen	
	im Glazman-Matveev-Modell	21
3.6	Schematische Darstellung der Aufspaltung der Zustandsdichte eines Ferro-	
	magneten	21
3.7	Schema zur Erklärung des TMR-Effekts mit dem Jullière Modell	23
4.1	Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Anlage	25
4.2	Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition	26
4.3	Schema des Röntgendiffraktometers	29
4.4	Gradiometer 2. Ordnung	31
5.1	Schichtsystem	33
5.2	NaCl-Struktur von MgO	34
5.3	RHEED Bilder aufgenommen während des PLD-Prozesses	36

5.4	RHEED Bilder aufgenommen während des PLD-Prozesses	37
5.5	RHEED-Oszillationen beim Wachstum von Magnetit	39
5.6	$\theta$ -2 $\theta$ -Scan eines Schichtsystems	41
5.7	Vergrößerung des Bereichs um den (002)-Substratpeak	42
5.8	Vergrößerung des Bereichs um den (004)-Substratpeak	42
5.9	Röntgenreflektometrie eines Vielschichtsystems	43
5.10	Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfelds eines Mehrschichtsystems	45
5.11	Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfelds eines Co-Films	45
6.1	Schematische Darstellung der TMR-Struktur	47
6.2	Maskenvorlage für den ersten Strukturierungsschritt	48
6.3	Probe nach erstem Strukturierungsschritt	50
6.4	Maskenvorlagen für den zweiten Strukturierungsschritt	51
6.5	Probe nach dem zweiten Strukturierungsschritt	51
6.6	Maskenvorlagen für die Erstellung der oberen Zuleitungen	52
6.7	Fertig strukturierte Probe	54
6.8	Zentraler Bereich einer Probe mit rechteckigen TMR-Kontakten	54
6.9	Rechteckförmiger Kontakt mit 50x-Objektiv aufgenommen	54
6.10	Gebondete Probe	55
7.1	Definition der Strukturabkürzungen	57
7.2	Schematische Darstellung des Stromflusses durch die Struktur	58
7.3	J(U) eines rechteckigen Tunnelkontakts in Abhängigkeit von der Temperatur	59
7.4	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien eines rechteckigen und eines	
	ringförmigen Tunnelkontakts in Abhängigkeit von der Temperatur	60
7.5	Temperaturabhängigkeit der Barrierendicke $d$ und der Barrierenhöhe $\Phi$ eines	
	rechteckigen Tunnelkontakts	61
7.6	R(T) von rechteckigen Tunnelkontakten mit unterschiedlichem Aspekt-	
	verhältnis und Orientierung	62
7.7	Vergleich von $R(T)$ mit Widerstandswerten aus der $R(H)$ -Messung bei 0,3 T	63
7.8	Idealisierte Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung und des Wider-	
	stands eines magnetischen Tunnelkontakts	64
7.9	TMR(H) eines ringförmigen Tunnelkontakts bei einer Temperatur von 300 K.	65
7.10	Temperaturabhängigkeit des TMR-Effekts, des Widerstands $R_p$ und des Wi-	
	derstandshubs $\Delta R$ eines rechteckigen Tunnelkontakts $\ldots \ldots \ldots \ldots$	66
7.11	Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts bei 300 K	67
7.12	Heizeffekt bei hohen Strömen	68
7.13	Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts bei 150 K	69

7.14	TMR(H) eines ringförmigen Tunnelkontakts und $M(H)$ eines Schichtssystems	70
7.15	Ableitung der $R(H)$ -Kurve aus Abbildung 7.14 nach dem Magnetfeld	71
7.16	R(H)-Kurven eines Tunnelkontakts bei verschiedenen Temperaturen	71
7.17	Schaltverhalten von TMR-Kontakten in Abhängigkeit von der Orientierung	
	zum Feld	72
7.18	Vergleich des Schaltvorgangs von zwei rechteckigen Tunnelkontakten mit	
	unterschiedlicher Orientierung zum Feld	73
7.19	Vergleich des Widerstands $R_p(T)$ und des Widerstandshubs $\Delta R(T)$ für recht-	
	eckige Tunnelkontakte verschiedenen Aspektverhältnisses und Orientierung	75
7.20	Vergleich des TMR-Effekts für rechteckige Tunnelkontakte verschiedenen	
	Aspektverhältnisses und Orientierung	75
7.21	Vergleich des Widerstands $R_p(T)$ und des Widerstandshubs $\Delta R(T)$ für	
	ringförmige Tunnelkontakte verschiedenen Aspektverhältnisses	76
7.22	Vergleich des TMR-Effekts für ringförmige Tunnelkontakte verschiedenen	
	Aspektverhältnisses	77
7.23	Vergleich des Widerstands $R_p(T)$ und des Widerstandshubs $\Delta R(T)$ für recht-	
	eckige Tunnelkontakte mit getrennten Zuleitungen	78
7.24	Vergleich des TMR-Effekts für rechteckige Tunnelkontakte in Abhängigkeit	
	von der Kontaktierung	79
7.25	Vergleich des Widerstands $R_p(T)$ und des Widerstandshubs $\Delta R(T)$ für	
	ringförmige Tunnelkontakte mit getrennten Zuleitungen	80
7.26	Vergleich des TMR-Effekts für ringförmige Tunnelkontakte in Abhängigkeit	
	von der Kontaktierung	80
7.27	Vorzeichenwechsel des Widerstands $R_p$ in Abhängigkeit von der Temperatur	81
7.28	R(H)-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur	82
7.29	Umschalten des Vorzeichens der gemessenen Spannung durch das Magnetfeld	83
7.30	Divergierender TMR in Abhängigkeit von der Temperatur	83
7.31	Vergleich der Temperaturabhängigkeit von TMR-Effekt und Widerstandshub	
	im Bereich der Divergenz des TMR	84
8.1	Simulierte Potenzialverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei hoch-	
	ohmiger Barriere	88
8.2	Simulierte Potenzialverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei nie-	
	derohmiger Barriere	88
8.3	Simulierte Stromverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei hoch-	
	ohmiger Barriere	90
8.4	Simulierte Stromverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei nieder-	
	ohmiger Barriere	90

8.5	Verwendete Gitter zu	r Prüfung der	Konvergenz der Simulation	 91
0.0	verwendele Giller zu	r Prulung der	Konvergenz der Simulation	 9

## Tabellenverzeichnis

5.1	Gitterkonstanten und Gitterfehlanpassungen der epitaktischen Filme	34
5.2	Ergebnisse des Fits der Reflektometriemessung eines Vielfachschichtsystems	44
6.1	Parameter beim Ionenstrahlätzen	49
6.2	Ätzraten	49
6.3	Abmessungen der ringförmigen Tunnelkontakte	51
6.4	Abmessungen der rechteckigen Tunnelkontakte	51
6.5	Parameter beim Sputtern von Gold	53
7.1	Ergebnisse der Simmons-Fits der $J(U)$ -Kurven aus Abbildung 7.3	61
7.2	Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Geometrie bei 300 K	77
8.1	Für Simulationen verwendete Leitfähigkeiten der verschiedenen Materialien	87

### Kapitel 1

## **Motivation und Überblick**

In der allgegenwärtigen Elektronik, sei es eine einfache LED-Taschenlampe (LED = Licht emittierende Diode) oder ein hochkomplexer Computerprozessor, wird nur die Ladung der Elektronen genutzt. Ausnahmen bilden magnetfeldabhängige Sensoren, die in Antiblockiersystemen im Automobilbau oder in Festplattenleseköpfen eingesetzt werden. Häufig basieren sie auf dem GMR-Effekt (Giant Magnetoresistance) und ihre Funktion ist nur unter Berücksichtigung des Elektronenspins zu verstehen. Mit der Entdeckung des GMR-Effekts 1988 [3] wurde dem recht jungen Forschungsgebiet der Magnetoelektronik enorm an Auftrieb verliehen. Bei einem GMR-Element sind ferromagnetische Schichten durch nichtmagnetische, metallische Lagen voneinander getrennt. Je nach Ausrichtung der Magnetisierung in den ferromagnetischen Schichten (parallel oder antiparallel) erhält man einen kleinen oder hohen Widerstand, da  $\uparrow$ - und  $\downarrow$ -Elektronen aufgrund von Bandstruktureffekten und spinabhängiger Streuung unterschiedlich zur Leitfähigkeit beitragen [20].

Für technische Anwendungen ist ein großer magnetoresistiver Effekt notwendig. Um beispielsweise bei einer Festplatte die Datendichte und die Datenrate zu erhöhen, werden empfindlichere Leseköpfe benötigt. Die erforderliche Steigerung in der Sensitivität könnten magnetische Tunnelkontakte liefern, bei denen eine dünne Tunnelbarriere zwei ferromagnetische Elektroden trennt. In einem ferromagnetischen Material gibt es eine Spinasymmetrie in den Zustandsdichten  $N_{\uparrow,\downarrow}$  am Ferminiveau, die als Spinpolarisation  $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$  bezeichnet wird. Aufgrund der Spinpolarisation unterscheiden sich die Tunnelleitfähigkeiten für  $\uparrow$ - und  $\downarrow$ -Spins (siehe Kapitel 3.5). Insgesamt erhält man eine höhere Leitfähigkeit für die parallele Ausrichtung der Magnetisierung in den Elektroden gegenüber dem antiparallelen Fall. Dies wird als TMR-Effekt (Tunneling MagnetoResistance) bezeichnet. Anschaulich kann man die eine ferromagnetische Schicht als Polarisator für Spins einer bestimmten Richtung und die andere ferromagnetische Elektrode als Analysator betrachten, wobei die Polarisationsrichtung durch die Richtung der Magnetisierung vorgegeben ist. Hier ist die

Situation der antiparallelen Orientierung von Polarisator und Analysator mit gekreuzten Polarisationsfiltern in der Optik analog. Für eine gute Unterscheidung der antiparallelen bzw. parallelen Konfiguration bezüglich ihrer Leitfähigkeit ist ein hoher Spinpolarisationsgrad erforderlich. Im idealen Fall von P = 100% kann bei der antiparallelen Konfiguration kein Strom fließen. Wird zwischen Spininjektion (Polarisator) und Spindetektion (Analysator), der Spinfreiheitsgrad gezielt, etwa durch ein elektrisches Feld, manipuliert, so spricht man von Spinelektronik. Gerade für spintronische Bauelemente, wie den Spin-Feldeffekt-Transistor [58], benötigt man eine hohe Spinpolarisation.

Eine vollständige Spinpolarisation besitzen sogenannte Halbmetalle. Während die Elektronen einer Spinrichtung wie in einem gewöhnlichem Metall leiten, gibt es in der Bandstruktur für die andere Spinrichtung eine Energielücke, so dass sie nicht zum Transport beitragen können. Die Suche nach Halbmetallen begann 1983 [19] mit intermetallischen Heusler-Verbindungen [21, 52]. Auch wird halbmetallisches Verhalten bei bestimmten Übergangsmetalloxiden wie CrO<sub>2</sub> [26] und Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [12] oder Doppelperowskiten (Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> [28], Sr<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub> [40]) sowie den dotierten Manganaten (La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>) [47, 18] erwartet und teilweise bei tiefen Temperaturen gefunden. Ein aussichtsreicher Kandidat für Anwendungen ist Magnetit aufgrund der theoretisch vorhergesagten Halbmetallizität sowie seiner sehr hohen Curie-Temperatur von 858 K [24].

Auch in der Grundlagenphysik spielen halbmetallische Ferromagnete eine wichtige Rolle. Erst kürzlich wurde von M. Bowen et. al. [5] gezeigt, dass halbmetallisch emittierende Elektroden magnetischen Tunnelkontakten das Potenzial zu spinaufgelöster Spektroskopie verleihen und man mit diesen neue ferromagnetische Materialien, wie verdünnte magnetische Halbleiter, hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur untersuchen könne.

Tunnelkontakte könnten auch als Speicherzelle in einem als MRAM (MRAM = Magnetic Random Access Memory) bezeichneten magnetischen Speicher Anwendung finden. Hierbei wird den Widerstandswerten bzw. der relativen Ausrichtung der Magnetisierung in den Elektroden die Zustände 0 bzw. 1 zugeordnet und so eine Informationseinheit (1 Bit) definiert. Ein wesentlicher Vorteil ist die Beibehaltung des Speicherinhalts ohne Stromzufuhr. Im Gegensatz dazu muss im heute üblichen (DRAM = Dynamic Random Access Memory) der Ladungszustand der Kondensatoren regelmäßig aufgefrischt werden. Zwar gibt es etwa für Digitalkameras nichtflüchtige Flash-Speicher [51] auf der Basis von Halbleitern, allerdings ist deren Datenrate viel kleiner als es mit MRAMs möglich wäre. Im Dezember 2005 kündigten Renesas [44] – die gemeinsame Halbleiter-Sparte von Hitachi und Mitsubishi – und Grandis an, MRAMs in 65 nm-Technologie herstellen zu wollen. Hierbei soll STT (Spin Torque Transfer) [50] als neue Schreibtechnologie eingesetzt werden, bei der die Magnetisierung durch die Injektion eines spinpolarisierten Stroms geschaltet wird. Bei dem herkömmlichen Ansatz, der auf der Erzeugung von Magnetfeldern durch stromdurchflossene Leiterbahnen basiert, tritt ein Skalierungsproblem auf, weil bei Verkleinerung der Strukturgröße die schmäleren Leiterbahnen nicht die erforderlichen Schreibströme transportieren können. Dieses Problem könnte durch STT gelöst werden, so dass die Entwicklung auf dem Gebiet der MRAMs spannend bleibt. Weiterhin gibt es Konzepte frei konfigurierbare Logik aus MRAM-Speicherzellen aufzubauen [35]. Hiermit wären per Software änderbare Prozessorarchitekturen möglich.

In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit des Tunnelmagnetowiderstands von der Geometrie des magnetischen Tunnelkontakts untersucht. Hierzu wurden Vielschichtsysteme aus Magnetit und Cobalt, getrennt durch eine isolierende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere hergestellt. In einem aufwändigen Prozess wurden aus diesen magnetische Tunnelkontakte unterschiedlicher Form, Orientierung und Kontaktierung gefertigt. Deren Magnetotransporteigenschaften wurden untersucht und mit Simulationen basierend auf finiten Elementen erklärt.

In Kapitel 2 werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Magnetit beschrieben. Anschließend werden in Kapitel 3 Theorien zu magnetischen Tunnelkontakten vorgestellt. Inhalt von Kapitel 4 ist eine Einführung in die experimentellen Techniken und verwendeten Apparaturen. Danach folgen die Herstellung der Vielschichtsysteme und deren Charakterisierung in Kapitel 5. Die Fertigung magnetischer Tunnelkontakte aus den Schichtsystemen ist Thema von Kapitel 6. In Kapitel 7 werden die Transporteigenschaften der Tunnelkontakte diskutiert und die Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Geometrie untersucht. Mit Finiten-Elemente-Simulationen werden in Kapitel 8 divergierende TMR-Effekte erklärt. Kapitel 9 beinhaltet schließlich eine Zusammenfassung der Arbeit.

### **Kapitel 2**

# Chemische und physikalische Eigenschaften von Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Obwohl Magnetit der Menschheit als erstes magnetisches Material schon lange bekannt ist, sind seine komplexen Eigenschaften, bei denen Phänomene der Vielteilchenphysik eine bedeutende Rolle spielen, Gegenstand aktueller Forschung. Im Folgenden werden seine chemischen, strukturellen, magnetischen und den elektronischen Transport betreffenden Eigenschaften beschrieben.

### 2.1 Chemische Eigenschaften

Magnetit, auch unter dem Namen Magneteisenstein bekannt, kommt in der Natur als schwarzes Mineral vor (siehe Abbildung 2.1). Es ist das Erz mit dem größten Eisengehalt und dient als Ausgangsstoff in der Stahlherstellung. Neben Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) gibt es als Oxide des Eisens noch Fe<sub>1-x</sub>O (Wüstit), welches nur oberhalb 560 °C stabil ist und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Roteisenstein), das in drei Modifikationen vorkommt. Die elektrische Leitfähigkeit von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist millionenfach höher als die von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ferromagnetisch) entsteht durch Oxidation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei 250 bis 300 °C [45]. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C wandelt es sich in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit, antiferromagnetisch) um, welches bei 1000 °C im Vakuum, bzw. bei 1400 °C an Luft, wieder in Magnetit unter Sauerstoffabspaltung übergeht. Andererseits wandelt sich  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 200 °C im Vakuum wieder in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> um [24]. Folgendes Reaktionsdiagramm stellt die Übergänge von und zu Magnetit dar:

$$\frac{2}{3}\operatorname{Fe_3O_4} \xrightarrow{\operatorname{Vakuum} 200^{\circ}\mathrm{C}}_{-\frac{1}{6}\mathrm{O_2}} \gamma_{-}\operatorname{Fe_2O_3} \xrightarrow{300^{\circ}\mathrm{C}}_{-\frac{1}{6}\mathrm{O_2}} \alpha_{-}\operatorname{Fe_2O_3} \xrightarrow{\frac{1400^{\circ}\mathrm{C}}{-\frac{1}{6}\mathrm{O_2}}} \frac{2}{3}\operatorname{Fe_3O_4}$$
(2.1)



Abbildung 2.1: Magnetit bzw. Magneteisenstein aus Hargreavis, Brasilien [32].

Magnetit ist chemisch beständig gegenüber Säuren, Basen und Chlor [45], was sich günstig für technologische Anwendungen auswirkt.

### 2.2 Struktur

Die chemische Summenformel  $Fe_3O_4$  zeigt wegen der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs die Gemischtvalenz des Eisens in Magnetit an: Zwei Eisenionen pro Formeleinheit sind dreiwertig ( $Fe^{3+}$ ) und eines ist zweiwertig ( $Fe^{2+}$ ). Aufgrund der gemischten Valenz in Magnetit ergeben sich interessante magnetische und elektrische Eigenschaften.

Magnetit kristallisiert in einer kubischen inversen Spinell-Struktur (Raumgruppe Fd3m [22]) oberhalb der Verwey-Temperatur (T<sub>V</sub>  $\approx$ 120 K [23]). In Abbildung 2.2 wird diese Struktur veranschaulicht. Die Sauerstoffionen bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter. In den von Sauerstoff tetraedrisch koordinierten A-Plätzen findet die eine Hälfte der Fe<sup>3+</sup>-Ionen Platz. Die restlichen Fe<sup>3+</sup>-Ionen sowie die Fe<sup>2+</sup>-Ionen verteilen sich auf die oktaedrisch koordinierten B-Plätze. Die symmetrische kubische Einheitszelle enthält acht Formeleinheiten Magnetit. Die Gitterkonstante beträgt a = b = c = 0.8396 nm [23].



Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Magnetit

#### 2.3 Magnetismus und elektronische Eigenschaften

Innerhalb des A- bzw. B-Untergitters liegt jeweils eine ferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente vor. Die Kopplung zwischen dem A- und B-Gitter hingegen ist antiferromagnetisch, so dass sich die magnetischen Momente der Fe<sup>3+</sup>-Ionen gegenseitig kompensieren. Die Fe<sup>2+</sup>-Ionen tragen ein magnetisches Moment von 4  $\mu_B$  ( $\mu_B$  = Bohr'sches Magneton). Daher handelt es sich bei Magnetit um einen Ferrimagneten mit einer maximalen Magnetisierung von 4  $\mu_B$  pro Formeleinheit. Die Curie-Temperatur beträgt 858 K [24], darüber wird Magnetit paramagnetisch.

Die physikalischen Ursachen des Magnetismus in Magnetit werden in einem einfachen Modell veranschaulicht: Betrachtet man Abbildung 2.2, so erkennt man in der Kristallstruktur Ketten von B-Plätzen, auf denen sich Fe<sup>3+</sup>- und Fe<sup>2+</sup>-Ionen abwechseln. Die elektronischen Konfigurationen der beteiligten Eisenionen lauten: Fe<sup>2+</sup> [Ar]3d<sup>6</sup> und Fe<sup>3+</sup> [Ar]3d<sup>5</sup> und sind in Abbildung 2.3 gezeigt. Bei Fe<sup>2+</sup> sind die zwei 4s-Elektronen, bei Fe<sup>3+</sup> zusätzlich ein 3d-Elektron zu Sauerstoffatomen bei der Bildung der ionischen Bindung übergegangen. Fe<sup>3+</sup> trägt den Spin S=5/2 und Fe<sup>2+</sup> S=2, was direkt aus den bekannten Hund'schen Regeln folgt. Die energetisch tieferliegenden, abgeschlossenen, inneren Schalen sind weder für den Magnetismus noch den elektronischen Transport relevant.



Abbildung 2.3: Elektronenkonfiguration von Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen



Abbildung 2.4: Verbotener Hüpfprozess: Gemischtvalenz wird erhalten, nicht aber der Spinzustand.



Abbildung 2.5: Erlaubter Hüpfprozess: Durch die Delokalisation des 3d-Lektrons wird die Energie abgesenkt und die magnetischen Momente ordnen ferromagnetisch.

Es gibt nun Hüpfprozesse von Elektronen zwischen den einzelnen Ionen unter bestimmten Voraussetzungen. Da die Valenzzustände II und III des Eisens erhalten sind, d.h. es aus energetischen Gründen keine ein- und vierwertigen Eisenionen in Magnetit gibt, kann nur ein Elektron von Fe<sup>2+</sup> zum Fe<sup>3+</sup> übergehen. Hierbei muss im Gegensatz zu anderen Hüpfprozessen keine zusätzliche Coulombenergie aufgebracht werden, wie es bei den virtuellen Hüpfprozessen im Rahmen eines Superaustausches der Fall wäre. Neben der Erhaltung der Valenzzustände schränkt die Erhaltung der beteiligten Spinzustände die möglichen Hüpfprozesse weiter ein. In Abbildung 2.4 ist gezeigt, dass durch Hüpfen eines 3d-<sup>↑</sup>-Elektrons ein neuer Spinzustand S=3/2 entstände, dieser ist aber aufgrund der Hund'schen Kopplung energetisch ungünstig. Insgesamt ergibt sich, dass das 3d-1-Elektron des Fe<sup>2+</sup>-Ions hüpfen darf (siehe Abbildung 2.5), und das auch nur, wenn der Spin des Zielions (Fe<sup>3+</sup>) parallel zum Ausgangsion steht, also in der Kette die Spins in einer ferromagnetischen Konfiguration vorliegen. Andernfalls ist der Hüpfprozess aufgrund des Pauli-Verbots ausgeschlossen. Durch die Delokalisation von Elektronen durch Hüpfprozesse kann das System seine Energie absenken und favorisiert daher die ferromagnetische Ausrichtung der Spins auf den B-Plätzen. Dieser ferromagnetische Kopplungsmechanismus wird Doppelaustausch [38] genannt. Die Bewegung von Elektronen nur einer Spinsorte führt zu einer halbmetallischen Zustandsdichte am Ferminiveau.

Die Spins auf den A-Plätzen sind antiferromagnetisch durch den Superaustausch [38] über Sauerstoffionen mit den Spins auf den B-Plätzen gekoppelt.

Eine einfache Beschreibung der Hüpfvorgänge erhält man mit folgendem Hamiltonian, der in ähnlicher Form von Cullen und Callen [11] in ihrer Theorie zum Metall-Halbleiterübergang in Magnetit verwendet wurde:

$$H = H_{hopping} + H_{e-Korrelation} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_i^{\dagger} c_j + c_j^{\dagger} c_i) + V \sum_{\langle i,j \rangle} \widehat{n}_i \widehat{n}_j$$
(2.2)

Aufgrund der festen Spinordnung wurde der Spinfreiheitsgrad aus dem Hamiltonoperator entfernt. Die Vernichtungs- (c) und Erzeugungsoperatoren ( $c^{\dagger}$ ) beziehen sich auf die Minoritätsladungsträger,  $\hat{n}_i$  ist der Teilchenzahloperator und t bezeichnet die Hüpfamplitude, die ein Maß für die Hüpfrate ist. Die Summation findet über benachbarte Gitterplätze statt. Während der erste Term zu einer Energieabsenkung durch die Delokalisation sich bewe-

gender Elektronen führt, beschreibt der zweite Term eine Erhöhung der Energie durch die Coulombabstoßung sich nahekommender Elektronen und konkurriert somit mit dem ersten Term. Bei hohen Temperaturen gewinnt der Hopping-Term die Oberhand und Magnetit ist ein mäßig guter Leiter. Stöchiometrische Einkristalle besitzen einen spezifischen Widerstand von  $5 \cdot 10^{-5} \Omega m$  [10] bei Raumtemperatur. Kupfer leitet im Vergleich dazu ca. tausendmal besser.

In der Nähe der Verwey-Temperatur wird der ordnende Einfluss des zweiten Terms bedeutsamer: Die Coulombenergie wird dadurch minimiert, dass die Elektronen einen möglichst großen Abstand voneinander einnehmen. Daher tritt unterhalb der Verwey-Temperatur Ladungsordnung auf und es entsteht eine Ladungs-Dichte-Welle. Die Leitfähigkeit sinkt aufgrund zunehmender Unterdrückung des Elektronenhoppings exponentiell um zwei Größenordnungen. Dieser Metall-Isolator-Übergang wird Verwey-Transition genannt.

Das erste Modell, das den elektrischen Transport in Magnetit beschreibt, wurde von Verwey et. al. [54, 55, 56] aufgestellt und sieht als Ursache Unordung auf den B-Plätzen sowie einen Hoppingmechanismus. Anderson betrachtete das Wechselspiel zwischen kurz- und langreichweitigen Coulombwechselwirkungen auf den B-Gitterplätzen genauer [1]. Hingegen beschreiben Mott, Yamada und Chakraverty [33, 59, 8] den Transport und die Verwey-Transition unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die Polaronen und Bipolaronen verursacht. Unterstützung erlangt dieses Modell durch Raman-Spektroskopie Untersuchungen von Gasparov [14]. Neuere Ergebnisse der NMR-Spektroskopie von Novák [36] oder der resonanten Röntgenstreuung von García [15, 16] widersprechen den bekannten Modellen, indem sie jegliche Ordnung auf den B-Plätzen auch unterhalb der Verwey-Temperatur ausschließen.

Die Verwey-Transition ist auch mit einer strukturellen Änderung hin zu einer orthorhombischen bzw. monoklinen Phase verbunden. Die genaue Struktur von Magnetit unterhalb der Verwey-Temperatur sowie ob dort Ladungsordnung vorliegt ist noch umstritten.

### 2.4 Bandstruktur

Eine herausragende Eigenschaft von Magnetit wurde oben schon angedeutet: Bandstrukturrechnungen beschreiben das Phänomen, dass die ↓-Spins eine endliche Zustandsdichte an der Fermikante besitzen, während es dort im ↑-Spinband eine Energielücke gibt. Es wird demnach vorhergesagt, dass es sich bei Magnetit um ein Halbmetall mit einer negativen, vollständigen Spinpolarisation handelt. Nach Jeng et. al. [25] wird die Energielücke im Majoritätsspinband durch Verspannungen der Kristallstruktur reduziert.

Die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen sind jedoch zu hinterfragen, weil dabei von einem unendlich ausgedehnten, idealen Kristall ausgegangen wird. Gerade bei magnetischen Tunnelkontakten spielen aber Grenzflächen hin zu anderen Materialien eine entscheidende Rolle, welche auch die Bandstruktur beeinflussen können. Ergebnisse der Berechnungen von Zhang et. al. [60] basierend auf der LSDA-Näherung (Local Spin Density Approximation) unter Verwendung von Linear Muffin Tin Orbitals (LMTO) zeigt Abbildung 2.6.



Abbildung 2.6: Berechnete Bandstruktur von Magnetit nach Zhang et. al. [60]



Abbildung 2.7: Berechnete Bandstruktur von Magnetit nach Jeng et. al. [25]

Es ist deutlich die Energielücke im Majoritätsladungsträgerband im Bereich der Fermienergie, sowie die endliche Zustandsdichte am Ferminiveau im darunter dargestellten Minoritätsband zu sehen. Diese wird von Ladungsträgern aus den  $t_{2g}$ -Orbitalen von Eisenionen auf den B-Plätzen gebildet. Des Weiteren erkennt man die energetische Aufspaltung der d-Orbitale in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale aufgrund des Kristallfelds. Betrachtet man die  $t_{2g}$ -Niveaus der Eisenionen auf den B-Plätzen, so sieht man, dass die magnetische Austauschwechselwirkung die  $t_{2g}$ -Niveaus im Majoritätsband energetisch abgesenkt und im Minoritätsband angehoben hat. Für die Niveaus der Eisenionen auf A-Plätzen geht die Verschiebung aufgrund der antiferromagnetischen Ausrichtung der Spins im Vergleich zu denen auf B-Plätzen in die entgegengesetzte Richtung.

Die in Abbildung 2.7 dargestellten neueren Rechnungen von Jeng [25] berücksichtigen skalar-relativistische Terme und unterscheiden sich nur im Detail, aber nicht im Wesentlichen von Zhangs Ergebnissen: Auch hier wird eine 100-prozentige Spinpolarisation der Ladungsträger vorausgesagt.

Theoretische Modelle müssen sich immer einer Überprüfung durch das Experiment unterziehen. Dedkov und Mitarbeiter [12] führten Untersuchungen mittels spinaufgelöster UV-Photoemission an epitaktischen Magnetitfilmen mit (111)-Orientierung durch. In Abbildung 2.8 sind die Intensitäten der Photoemission sowie der Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Bindungsenergie eines dünnen Magnetitfilms aufgetragen. In der Nähe des Ferminiveaus beträgt sie -(80 $\pm$ 5)% bei Raumtemperatur.



Abbildung 2.8: Spinaufgelöste UV-Photoemission an einem (111)-orientierten, epitaktischen Magnetitfilm [12]. Die Kreise in a) stellen die Gesamtinitensität und die nach oben bzw. unten zeigenden Dreiecke die Intensität der jeweiligen Spin-Richtung dar. Das Teilbild b) zeigt die zugehörige Spin-Polarisation.

### **Kapitel 3**

## Theoretische Beschreibung des Tunnelmagnetowiderstandseffekts

In diesem Kapitel wird zunächst das Tunneln von Elektronen quantenmechanisch behandelt und im Anschluss auf Metall-Isolator-Metall-Kontakte eingegangen. Mittels des Jullière-Modells wird der Tunnelmagnetowiderstandseffekt (TMR: Tunneling MagnetoResistance) in magnetischen Tunnelkontakten veranschaulicht und mit Erweiterungen dieses Modells vertieft.

#### 3.1 Quantenmechanisches Tunneln

Für Elektronen gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit eine Potenzialbarriere zu durchtunneln, die sie klassisch nicht überwinden könnten. Der Tunnelprozess ist klassisch daher nicht zu verstehen und bedarf einer quantenmechanischen Behandlung. Als einfachstes Modell betrachtet man hierzu die Bewegung in einer Dimension und eine rechteckige Potenzialbarriere. Die Energie der Elektronen soll erhalten sein, so dass man von elastischem Tunneln spricht. Zur Lösung der Wellenfunktion verwendet man die sogenannte Wave-Matching-Methode, bei der die zeitunabhängige Schrödingergleichung (3.1) in Teilgebieten des Potenzials gelöst wird, und die erhaltenen Wellenfunktionen sowie ihre Ableitungen nach dem Ort an den Grenzen jeweils stetig angepasst werden.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z^2}\psi(z) + V(z)\psi(z) = E_z\psi(z)$$
(3.1)

Hierbei ist  $\hbar = h/2\pi$  mit *h* dem Planck'schen Wirkungsquantum.  $E_z$  steht für den Energieeigenwert und *m* die Masse der Elektronen,  $\psi(z)$  ihre Wellenfunktion und V(z) das Potenzial. Abbildung 3.1 zeigt beispielhaft ein rechteckiges Tunnelpotenzial sowie die Lösung der Schrödingergleichung. Links von der Barriere ist die Wellenfunktion eine Superposition aus einer zur Barriere hinlaufenden sowie von ihr reflektierten Welle. Die ungedämpften Oszillationen sind kennzeichnend für eine freie Bewegung in diesem Gebiet. In der Barriere der Dicke *d* und Höhe  $V_0$  ist die Wellenfunktion durch eine Überlagerung aus einer exponentiell abfallenden und einer ansteigenden Funktion gegeben. Allerdings ist der exponentiell wachsende Anteil im Vergleich zum abfallenden Anteil sehr klein und spielt bei hohen oder dicken Barrieren keine Rolle. Rechts von der Barriere läuft die transmittierte Wellenfunktion aus.



Abbildung 3.1: Eindimensionale, rechteckförmige Barriere der Dicke d und Höhe  $V_0$  mit Lösung der stationären Schrödingergleichung. Der Wellenvektor ist mit k bezeichnet.

Durch die Bildung des Verhältnisses von der auslaufenden Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $J_t$  zur einlaufenden  $J_i$  erhält man die Transmissionswahrscheinlichkeit T [46]:

$$T = \frac{J_t}{J_i} = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2}\sinh^2(\kappa d)}$$
(3.2)

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E_z)}{\hbar^2}}$$
(3.3)

und

$$k = \sqrt{\frac{2mE_z}{\hbar^2}} \tag{3.4}$$

Für sehr hohe oder dicke Barrieren  $\kappa d \gg 1$  erhält man folgende Näherung:

$$T = \left(\frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2}\right)^2 e^{-2\kappa d}$$
(3.5)

Dies bedeutet, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit und somit der Tunnelstrom exponentiell mit zunehmender Barrierendicke abnimmt. Die charakteristische Abklinglänge  $1/\kappa$ hängt nach (3.3) von der Wurzel der effektiven Barierrenhöhe  $(V_0 - E)$  ab. Diese liegt typischerweise im eV-Bereich, so dass  $1/\kappa$  weniger als 1 Å beträgt. Die Transmission von Barrieren der Dicke einiger Å ist bereits sehr gering. Auch haben Dickenvariationen der Barriere im Å-Bereich einen großen Einfluss auf den Tunnelstrom. Daher verwendet man in Tunnelkontakten möglichst glatte Barrieren mit einer Dicke von wenigen nm.

Eine Erweiterung auf ein dreidimensionales Modell ist einfach, wenn die Potenzialstufe unabhängig von x und y ist: V(x, y, z) = V(z). Diese Translationsinvarianz bedingt die Erhaltung der zugehörigen Wellenvektoren  $(k_x, k_y) = k_{\parallel}$  beim Tunnelprozess und bedeutet, dass die Bewegung in x- und y-Richtung frei ist. Daher erhält man Lösungen der Form  $\Phi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y)} \psi(z)$ , wobei  $\psi(z)$  die Wellenlösung des eindimensionalen Falls darstellt. Man erkennt (etwa durch Einsetzen in die Schrödingergleichung und Separation der Bewegungsrichtungen), dass die Transmissionswahrscheinlichkeit T nur von der Energie der Bewegung in z-Richtung  $E_z$  und damit bei gegebener Gesamtenergie E indirekt von  $k_{\parallel}$ abhängt. Elektronen, die sich senkrecht auf die Barriere zubewegen, besitzen eine größere kinetische Energie  $E_z$  und damit Transmissionswahrscheinlichkeit als Elektronen, welche unter einem Winkel kleiner 90° auf die Barriere treffen. Daraus resultiert eine Winkelabhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit und nur Elektronen, die in einem engen Kegel auf die Barriere gelangen, tragen nennenswert zum Tunnelstrom bei. Bei der Berechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit pro Flächeneinheit  $T_{tot}$  ist daher über alle  $k_{\parallel}$  einer bestimmten Energie E zu integrieren, was einer Mittelung entspricht.

$$T_{tot} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \int d^2 k_{\parallel} T(k_{\parallel})$$
(3.6)

Um  $T(k_{\parallel})$  zu erhalten ist in (3.3) und (3.4)  $E_z$  durch  $E - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m}$  zu ersetzen.

Im Realfall variiert allerdings die Barrierenhöhe und aufgrund von Grenzflächenrauhigkeiten auch ihre Dicke. Daher wird  $k_{\parallel}$  im Allgemeinen nicht erhalten sein.

### 3.2 WKB-Näherung

Für beliebige Barrierenformen V(z) kann man keine analytischen, exakten Lösungen des Problems finden. Für hohe oder dicke Barrieren gibt es im eindimensionalen Fall allerdings eine sehr gute Näherung, die von Wentzel, Kramers und Brillouin entwickelt wurde. Diese WKB-Methode basiert auf einer Entwicklung der stationären Schrödingergleichung in  $\hbar$  als kleine Größe und ist somit eine semiklassische Näherung.

Damit die WKB-Näherung nicht versagt, muss die Änderung des Potenzials im Bereich einer Wellenlänge des Zustands klein sein gegenüber der kinetischen Energie des Teilchens. Dies ist offenbar bei den klassischen Umkehrpunkten nicht der Fall. Allerdings kann man in dem kritischen Bereich das Potenzial mit einer Geraden approximieren, die Wellenfunktion analytisch lösen und mit der WKB-Lösung stetig anpassen [13]. Mit der WKB-Methode kann man die Transmissionswahrscheinlichkeit *T* bis auf Vorfaktoren der Größenordnung 1 abschätzen:

$$T \approx \exp\left(-2\int_{d_1}^{d_2} \kappa(z, E) dz\right) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{d_1}^{d_2} \sqrt{2m(V(z) - E)} dz\right)$$
(3.7)

Die klassischen Umkehrpunkte sind mit  $d_1$  und  $d_2$  bezeichnet und aus Abbildung 3.2 ersichtlich.



Abbildung 3.2: Eindimensionale Barriere beliebiger Form

#### **3.3** Tunneln in Metall/Isolator/Metall-Kontakten

Im Folgenden wird das Tunneln in planaren Metall/Isolator/Metall-Kontakten (MIM) näher betrachtet. Zur Vereinfachung nimmt man an, dass die Elektroden aus dem gleichen Metall bestehen und mit dem freien Elektronengasmodell beschrieben werden können. Die Elektronen sollen elastisch durch die vom Isolator gebildete Energiebarriere tunneln, wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Durch das Anlegen einer positiven Spannung soll die rechte Elektrode energetisch abgesenkt werden (siehe Abbildung 3.3).



Abbildung 3.3: Metall/Isolator/Metall-Kontakt mit einer rechteckförmigen Barriere, die durch die angelegte Spannung U verkippt wird.  $E_C$  bezeichnet die Leitungsbandkante und  $E_V$  die Valenzbandkante des Isolators.

Da nun im statistischen Mittel mehr Elektronen von links nach rechts als umgekehrt tunneln können, erhält man einen Nettotunnelstrom. Eine Stromdichte ist im Allgemeinen durch das Produkt aus Ladung, Geschwindigkeit und Dichte der Ladungsträger gegeben. Basierend hierauf kann die Tunnelstromdichte von links nach rechts dargestellt werden [20] als

$$J_{lr} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \int \int_0^{+\infty} d^2k_{\parallel} dk_z v_z T(E_z) f(E) \left[1 - f(E + eU)\right].$$
(3.8)

Es wird hierbei über alle Zustände des k-Halbraums summiert, die Teilchen repräsentieren, welche sich der Barriere von links nähern. Sie werden mit der Gruppengeschwindigkeit  $v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_z}$  und der Transmissionswahrscheinlichkeit *T* gewichtet. Der Faktor 2 resultiert aus der Spinentartung. Die Fermifunktionen f(E) stellen sicher, dass die Elektronen aus besetzten Zuständen der linken Elektrode stammen und in der rechten Elektrode freie Zustände

vorfinden. Die Nettotunnelstromdichte erhält man als Differenz aus  $J_{lr}$  und dem analogen Ausdruck für den Tunnelstrom von rechts nach links  $J_{rl}$  zu:

$$J = \frac{2e}{2\pi\hbar} \int dE \left[ f(E) - f(E + eU) \right] \frac{1}{(2\pi)^2} \int \int d^2k_{\parallel} T \left( E_z(k_{\parallel}) \right)$$
(3.9)

mit

$$E_z(k_{\parallel}) = E - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m}$$
(3.10)

Hierbei wurde die Integrationsvariable  $dk_z$  durch die Gesamtenergie dE substituiert. Als Näherung von Barrieren mit schwankender Höhe wurde von Simmons [48] die Verwendung der mittleren Barrierenhöhe  $\overline{\Phi}$  vorgeschlagen. Als Energiereferenz dient das Ferminiveau in der linken Elektrode.

$$\Phi(z) = V(z) - E_{F_l} \tag{3.11}$$

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{d_2 - d_1} \int_{d_1}^{d_2} dz \Phi(z)$$
(3.12)

Da in Metallen die Fermienergie in der Größenordnung einiger 10000 eV liegt und somit viel größer ist als 25 meV, was der Raumtemperatur entspricht, können die Fermifunktionen sehr gut durch Stufenfunktionen genähert werden. Durch Auswertung von (3.9) gelangt man zu folgendem Ausdruck für die Tunnelstromdichte [20]:

$$J = \frac{e}{4\pi^2 \hbar d^2} \left[ \bar{\Phi} \exp(-A\sqrt{\bar{\Phi}}d) - (\bar{\Phi} - eU) \exp(-A\sqrt{\bar{\Phi} - eU}d) \right]$$
(3.13)

mit  $A = \sqrt{8m}/\hbar$ . Im Grenzfall kleiner Spannungen  $eU \ll \bar{\Phi}$  erhält man eine lineare Spannungsabhängigkeit.

$$J \propto U \exp(-\frac{\sqrt{8}}{\hbar}\sqrt{m\bar{\Phi}}d)$$
 (3.14)

Charakteristisch ist die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Barrierendicke und der Wurzel aus der mittleren Barrierenhöhe sowie der Masse der Ladungsträger. Anhand von (3.13) erwartet man schon für mittlere Spannungen nichtlineares Verhalten. Bisher wurde der Einfluss der angelegten Spannung auf die Barriere vernachlässigt, die dadurch verkippt wird, so dass die gemittelte Barrierenhöhe spannungsabhängig wird. Hierzu ist  $-\frac{z}{d}eU$ als zusätzlicher Summand im Potenzial zu berücksichtigen. Aus (3.12) erhält man eine Verschiebung der gemittelten Barrierenhöhe um -eU/2. Durch Einsetzen in (3.13) ergibt sich Simmons Ausdruck des Tunnelstroms für  $eU < \overline{\Phi}$ :

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar d^2} \left[ \left(\bar{\Phi} - \frac{eU}{2}\right) \exp\left(-A\sqrt{\bar{\Phi} - \frac{eU}{2}}d\right) - \left(\bar{\Phi} + \frac{eU}{2}\right) \exp\left(-A\sqrt{\bar{\Phi} + \frac{eU}{2}}d\right) \right]$$
(3.15)

Aus der Messung der Tunnelkennlinie kann man somit Informationen über die mittlere Barrierenhöhe  $\overline{\Phi}$  und die effektive Barrierendicke *d* erhalten.

In einem weiteren Modell behandelte Simmons [48] zusätzlich Effekte des Bildpotenzials, das Elektronen in der Barriere aufgrund influenzierter Bildladungen in den Elektroden spüren. Das Mehrfachbildpotenzial  $V_i$  lautet [48]:

$$V_{i}(z) = -\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon} \left\{ \frac{1}{2z} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{nd}{(nd)^{2} - z^{2}} - \frac{1}{nd} \right] \right\}$$
(3.16)

wobei  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Barrierenmaterials und z der Abstand von der linken Elektrode ist. Um analytische Lösungen für den Tunnelstrom zu finden näherte Simmons das Bildpotenzial durch:

$$V_i(z) = -\frac{1,15(\ln 2)e^2}{8\pi\varepsilon d} \frac{d^2}{z(d-z)}$$
(3.17)

Bei der Berechnung der mittleren Barrierenhöhe nach (3.12) ist zu beachten, dass durch den Einfluss des Bildpotenzials eine ursprünglich rechteckig angenommene Barriere an den Rändern abgerundet wird, und sich dadurch die klassischen Umkehrpunkte  $d_1$  und  $d_2$  verschieben. Man erhält sie, indem man die Nullstellen des Gesamtpotenzials  $\Phi(z) = \Phi_0 - eUz/d + V_i(z)$  sucht. Das Bildpotenzial verringert die effektive Barrierendicke  $d_2 - d_1$ am Ferminiveau, wodurch der Tunnelstrom erhöht wird.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Modelle berücksichtigen nicht Materialeigenschaften der Elektroden wie ihre Zustandsdichte, Bandstruktur oder die effektive Masse der Elektronen. In realen Barrieren gibt es ferner Defektzustände, so dass die Energie beim Tunnelprozess nicht erhalten sein muss. Auf dies wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

#### 3.4 Inelastisches Tunneln und Glazman-Matveev-Modell

Bisher wurden nur elastische Tunnelprozesse behandelt, bei denen die Energie der Elektronen erhalten ist. Die Elektronen können aber in der Barriere oder den Elektroden Anregungen des Festkörpers wie Plasmonen, Magnonen, Phononen oder Photonen absorbieren oder erzeugen. Oxidische Barrieren sind in der Realität nie perfekt und es treten Sauerstofffehlstellen auf. Diese bilden in der Barriere lokalisierte elektronische Zustände, über die Elektronen resonant tunneln können. Beim resonanten Tunneln kann die Transmissionswahrscheinlichkeit für Elektronen geeigneter Energien um Größenordnungen gesteigert sein. Als Beispiel dient das in Abbildung 3.4 gezeigte Potenzial. Wären die seitlichen Wände des mittleren Potenzialtopfs sehr dick, so gäbe es in ihm diskrete Bindungszustände mit scharf definierter Energie. Durch die dünnen Barrieren koppeln allerdings diese Zustände an die Elektroden und besitzen nur eine endliche Lebensdauer. Dadurch kann ein Elektron mit geeigneter Energie resonant über einen Zwischenzustand tunneln und besitzt eine Transmissionswahrscheinlichkeit proportional zu  $\exp(-\kappa d)$ . Im Vergleich dazu ist bei einer Tunnelbarriere ohne Defektzustände, welche die gleiche Gesamtdicke besitzt (siehe Abbildung 3.4 rechts) die Transmission mit  $\exp(-2\kappa d)$  stark erniedrigt, da die Elektronen die Barriere direkt durchtunneln müssen. Daher wird bei Barrieren mit lokalisierten Zuständen das resonante Tunneln überwiegen.



Abbildung 3.4: Resonantes Tunneln ist im links dargestellten Potenzial über die Zwischenzustände möglich. Im rechts gezeigten Potenzial ohne Defektzustände müssen die Elektronen eine Barriere gleicher Gesamtdicke direkt durchtunneln. *T* steht für die Transmissionwahrscheinlichkeit.

Bei einer genügend großen Dichte an Defektzuständen ist es wahrscheinlich, dass Elektronen über mehrere energetisch dicht beieinander liegende Defektzustände tunneln. Die Energiedifferenz muss vom elektrischen Feld oder der Umgebung stammen oder an diese abgegeben werden [20]. Dieses Mehrstufentunneln (siehe Abbildung 3.5) wurde von Glazman und Matveev [17] theoretisch untersucht. Sie erhielten, dass der Tunnelstrom mit wachsender Spannung oder Temperatur stark zunimmt. Eine anschauliche Erklärung ist, dass mit größer werdender Spannung oder Temperatur die vorhandene Energie (eU bzw.  $k_BT$ ) steigt und immer mehr inelastische Kanäle zugänglich werden. Der Tunnelstrom I in Abhängigkeit von der Kontaktspannung U bzw. von der Temperatur T kann wie folgt dargestellt werden:

$$I = a_1 U + a_2 U^{7/3} + a_3 U^{7/2} + \dots \qquad \text{für } eU \gg k_B T \tag{3.18}$$

$$I = b_1 + b_2 T^{4/3} + b_3 T^{5/2} + \dots \qquad \text{für } eU \ll k_B T \tag{3.19}$$

Die  $a_n$  und  $b_n$  bezeichnen Konstanten. Der jeweils erste Summand beinhaltet das elastische Tunneln ohne Zwischenzustand sowie das resonante, elastische Tunneln über einen Zwi-

schenzustand, während der zweite und dritte Summand das inelastische Tunneln über zwei bzw. drei Defektzustände beschreibt. Höhere Ordnungen sind hier nicht berücksichtigt.



Abbildung 3.5: Tunneln von Elektronen durch eine isolierende Barriere mit lokalisierten Defektzuständen im Glazman-Matveev-Modell [17]. Mit *n* ist die Anzahl der Defektzustände, die durchtunnelt werden, bezeichnet.

### 3.5 Jullière-Modell

Betrachtet man nun als Tunnelstruktur zwei Ferromagneten getrennt durch eine isolierende Barriere (FIF-Kontakt), so muss man die spinabhängige Aufspaltung der Bandstruktur aufgrund der Austauschwechselwirkung  $\Delta_{Ex}$  berücksichtigen. In Abbildung 3.6 ist stark vereinfacht die d-Zustandsdichte eines 3d-Übergangsmetalls gezeigt.



Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Aufspaltung der Zustandsdichte eines Ferromagneten

Die  $\uparrow$ -Spins sind energetisch abgesenkt und die  $\downarrow$ -Spins wurden angehoben. Dadurch ist die Zustandsdichte für die Majoritäts- ( $\uparrow$ ) und Minoritätsspins ( $\downarrow$ ) beim Ferminiveau verschieden, was zu einer Polarisation der Ladungsträger führt. Eine Definition der Polarisation basiert auf der Zustandsdichte und lautet:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \tag{3.20}$$

Hierbei ist  $N_{\sigma}$  mit  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  die spinabhängige Zustandsdichte am Ferminiveau.

Jullière entwickelte 1975 ein einfaches Modell zur Beschreibung des Tunnelns in FIF-Kontakten. Es basiert auf der Annahme der Spinerhaltung während des Tunnelprozesses sowie darauf, dass die Tunnelleitfähigkeit proportional zur Zustandsdichte am Ferminiveau der jeweiligen Spinrichtung sei. Die Spinerhaltung erlaubt es, den Transport in voneinander unabhängigen getrennten Spinkanälen zu beschreiben. Abbildung 3.7 zeigt links die Situation paralleler Magnetisierungsrichtungen der Elektroden und rechts die der antiparallelen Orientierung. Im ersten Fall steht einer großen Dichte an besetzten  $\downarrow$ -Zuständen in der linken Elektrode rechts eine ebenso große Dichte freier  $\downarrow$ -Zustände gegenüber. Dies führt zu einem hohen Tunnelstrom bei paralleler Ausrichtung der Magnetisierung. Im Fall antiparalleler Magnetisierung vertauschen die Spins in der rechten Elektrode ihre Rollen, so dass die  $\downarrow$ -Spins aus einer großen Zustandsdichte links in eine kleine Dichte freier  $\downarrow$ -Zustände rechts tunneln. Umgekehrtes gilt für die  $\uparrow$ -Spins. Daher erhält man einen kleineren Tunnelstrom als im ersten Fall. Mit dem Bruchteil der Majoritätsladungsträger am Ferminiveau  $a = N_{\uparrow}/(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$  und dem der Minoritätsladungsträger 1 - a lassen sich die Leitfähigkeiten  $G_p$  und  $G_{ap}$  für die parallele bzw. antiparalle Ausrichtung darstellen:

$$G_p \propto a_1 a_2 + (1 - a_1)(1 - a_2) = \frac{1}{2}(1 + P_1 P_2)$$
 (3.21)

$$G_{ap} \propto a_1(1-a_2) + (1-a_1)a_2 = \frac{1}{2}(1+P_1P_2)$$
 (3.22)

Die Indizes 1, 2 beziehen sich auf die jeweilige Elektrode und  $P_i$  steht für ihre Polarisation. Die Größe des Tunnelmagnetowiderstand-Effekts ist definiert als:

$$TMR \equiv \frac{G_p - G_{ap}}{G_{ap}} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p}$$
(3.23)

$$TMR_{Jullière} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \tag{3.24}$$

Für halbmetallische Elektroden, deren Spinpolarisation vollständig ist  $(P_1 = P_2 = 1)$ , divergiert der TMR-Effekt im Jullière-Modell. Aus (3.24) ist ersichtlich, dass man aus der Größe des TMR-Effekts und der Spinpolarisation einer Elektrode auf die Spinpolarisation der anderen Elektrode schließen kann. Allerdings ist dies eine Näherung, da das Jullière-Modell die Realität sehr stark vereinfacht wiedergibt. So berücksichtigt es nicht Eigenschaften des Isolators oder die Bandstruktur im Detail. Im folgenden Abschnitt wird daher auf Verbesserungen des Jullière-Modells eingegangen.



Abbildung 3.7: Schema zur Erklärung des TMR-Effekts mit dem Jullière Modell: Im oberen Teil ist ein FIF-Kontakt gezeigt und die Magnetisierungsrichtung der Elektroden gekennzeichnet, links ist ihre Ausrichtung parallel und rechts antiparallel. In der Mitte ist schematisch die Bandstruktur eines 3d-Übergangsmetalls dargestellt. Die Tunnelwiderstände der einzelnen Spinkanäle sind unten symbolisiert.

### 3.6 Weiterentwicklungen des Jullière-Modells

Es ist darauf hinzuweisen, dass im Jullière-Modell vereinfachend angenommen wurde, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit unabhängig von der Spinrichtung ist. Dies ist im Allgemeinen nicht der Fall, da die Majoritäts- und Minoritätsladungsträger unterschiedlich große Fermiwellenvektoren wegen der Austauschaufspaltung besitzen. Daher muss eine Anpassung der Wellenfunktionen vorgenommen werden. Slonczewski [49] verwendete hierzu die in Abschnitt 3.1 beschriebene Wave-Matching-Methode für eine rechteckförmige Barriere und berücksichtigte bei der Berechnung von (3.6) nur Terme der Ordnung 1/d. Er erhielt als wesentliches Ergebnis, dass die effektive Polarisation  $P_{eff}$  über  $\kappa$  (siehe (3.3)) von der Barrierenhöhe abhängt.

$$P_{eff} = P \cdot \frac{\kappa^2 - k_{\uparrow} k_{\downarrow}}{\kappa^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow}}$$
(3.25)

Bratkovsky [6] berücksichtigte zusätzlich eine effektive Masse der Elektronen, welche die effektive Polarisation beeinflusst.

Während Slonczewski und Bratkovsky Näherungen für den Magnetowiderstand verwendeten, entwickelten MacLaren, Zhang und Butler [30] einen exakten Ausdruck für den Magnetowiderstand freier Elektronen, die durch eine rechteckige Barriere tunneln. Ihre numerische Auswertung für verschiedene Barrierenhöhen und -dicken zeigte, dass das Jullière-Modell den TMR-Effekt in Abhängigkeit von der Polarisation für alle Dicken nicht gut beschreibt. Hingegen stellt das Modell von Slonczewski eine gute Näherung für dicke und niedrige Barrieren dar [20]. Ein wesentliches Problem dieser Modelle ist die vereinfachende Annahme einer parabolischen Bandstruktur. Wird die Wave-Matching-Methode angewendet, so müssen die Wellenfunktionen berechnet werden und eine Erweiterung auf komplexe Bandstrukturen ist sehr schwierig. Abhilfe schaffen Linear-Response-Theorien, die den Kubo/Landauer-Ansatz verwenden [31]. Im Realfall besitzen die ferromagnetischen Elektroden eine multiorbitale Bandstruktur. Die lokalisierten d-Zustände besitzen eine hohe Zustandsdichte am Ferminiveau und bestimmen damit die Polarisation nach der Zustandsdichtedefinition (3.20). Sie können allerdings aufgrund ihrer hohen Masse, laut (3.5), viel schlechter die Barriere durchtunneln, so dass die leichteren s-Elektronen den Hauptteil des Tunnelstroms bilden. Ihre Polarisation ist daher für die Größe des TMR-Effekts maßgebend. Folglich wird oft eine andere Definition der Polarisation verwendet, die nicht nur die Zustandsdichte am Ferminiveau, sondern auch eine Gewichtung mit der Geschwindigkeit der Elektronen enthält. Sie wird als Tunnelpolarisation  $P_T$  bezeichnet und lautet [20]:

$$P_T = \frac{\langle N v_z^2 \rangle_{\uparrow} - \langle N v_z^2 \rangle_{\downarrow}}{\langle N v_z^2 \rangle_{\uparrow} + \langle N v_z^2 \rangle_{\downarrow}}$$
(3.26)

Hierbei bezeichnet  $\langle Nv_z^2 \rangle_{\uparrow}$  die Mittelung des Geschwindigkeitsquadrats der  $\uparrow$ -Spins über die Fermifläche multipliziert mit ihrer Zustandsdichte am Ferminiveau.

### **Kapitel 4**

### **Experimentelle Techniken**

Die verwendete UHV-Anlage (Abbildung 4.1) integriert verschiedene Methoden der Dünnfilmherstellung sowie *in situ* Analyse. An eine zentrale Hauptkammer sind verschiedene Prozess- und Analysekammern und die Probenschleuse angeflanscht. Mit einem mechanischen Manipulator können Proben zwischen den Kammern unter Beibehaltung des Ultra-Hoch-Vakuums ( $p \approx 10^{-9}$  mbar) getauscht werden. Die dünnen Filme wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels gepulster Laserdepositon und Elektronenstrahlverdampfung hergestellt.



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Anlage [34].

Zur Charakterisierung diente ein Vier-Kreis-Röntgendiffraktometer sowie ein SQUID-Magnetometer. Durch mehrstufige Lithographieprozesse wurden aus den Vielschichtsystemen magnetische Tunnelkontakte hergestellt und ihr Transportverhalten gemessen.

### 4.1 Gepulste Laserdeposition

Bei der gepulsten Laser Deposition (PLD: Pulsed Laser Deposition) trifft ein UV-Laserstrahl  $(\lambda = 248 \text{ nm})$  auf ein rotierendes, polykristallines, stöchiometrisches Target, wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Durch die hohe Energiedichte am Target, welche durch eine Teleskopoptik und Einstellung der Pulsenergie des KrF-Excimerlasers (Compex 201 von Lambda Physik) vorgewählt werden kann, wird die Targetoberfläche aufgeschmolzen, Material wird verdampft und teilweise ionisiert. Es entsteht eine sogenannte Plasma-Plume oberhalb des Targets. Das Material lagert sich auf einem Substrat ab, welches mit Leitsilber auf einem Kanthalträger aufgeklebt und oberhalb des Targets positioniert ist.



Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition [2].

Die Regelung der Substrattemperatur geschicht über einen Eurotherm-Controller, der seine Temperaturinformation von einem Pyrometer außerhalb der Prozesskammer erhält und daraus durch Vergleich mit dem Temperatursollwert über eine PID-Regelung (Proportional Integral Differential-Regelung) die Ausgangsleistung des Infrarot-Dioden-Heizlasers (LH90 von Surface) steuert. Dessen Strahlung ( $\lambda = 940$  nm) wird über eine optische Faser zu
einem Fenster in der Prozesskammer geleitet und durch eine Optik auf den Kanthalträger fokussiert. Die Ausgangsleistung beträgt bis zu 100 W und es sind Temperaturen bis ca. 900 °C mit den verwendeten Haltern möglich. Da gegenüber einer resistiven Heizung keine größeren Teile erwärmt werden, ist der Hintergrunddruck besser. Ein wesentlicher Vorteil der PLD gegenüber anderen Dünnfilmherstellungsmethoden ist die mögliche Übertragung der Stöchiometrie des Targets auf die gewachsenen Schichten. Daher ist die PLD insbesondere für oxidische Materialien geeignet und zeichnet sich durch gute Kontrolle der Wachstumsbedingungen aus. Wichtige Parameter zum Erhalt epitaktischen Wachstums sind die Energiedichte am Target, die Pulsfrequenz der Laserstrahlung, das Prozessgas, dessen Druck, die Targethöhe für eine scharfe Abbildung des Laserstrahls und die Substrattemperatur. Der epitaktische Wachstumsprozess wurde *in situ* durch ein RHEED-System überwacht, welches Thema des nächsten Abschnitts ist.

### 4.2 **Reflection High Energy Electron Diffraction**

Das verwendete RHEED-System ist durch eine differentiell gepumpte Elektronenkanone für den Einsatz bei hohen Drücken geeignet. Von einem glühenden Filament werden Elektronen emittiert und durch eine Spannung von 15 kV beschleunigt. Sie treffen unter streifendem Einfall auf die Substrat- bzw. Filmoberfläche, werden von dieser gestreut und gelangen auf einen Fluoreszenzschirm. Das entstandene charakteristische Beugungsbild wird von einer CCD-Kamera (CCD = Charged Coupled Device) aufgenommen und in ein Computermesssystem eingespeist, welches die zeitliche Entwicklung der Intensität einzelner Beugungsreflexe in Echtzeit zu untersuchen erlaubt. Für die Einstellung des RHEED-Bildes kann das Substrat gedreht, geneigt und seine vertikale Position geändert werden.

Oszillationen in der Intensität eines Beugungsreflexes, sogenannte RHEED-Oszillationen sind charakteristisch für epitaktisches Wachstum im Lage-für-Lage-Modus. Ist eine Monolage des Films vollständig gewachsen, so ist sie glatt und die Intensität des Beugungsreflexes groß. Bei der folgenden unvollständigen Bedeckung treten Stufen auf, an denen Elektronen diffus gestreut werden, was zu einer verringerten Intensität des Reflexes führt. Diese nimmt wieder zu, wenn die Oberfläche glatter wird und sich schließt. Die Anzahl der RHEED-Oszillationen ist proportional zur Zahl der gewachsenen Monolagen, so dass daraus die Schichtdicke bestimmt werden kann. Bei anderen Wachstumsmoden, wie dem Insel- oder Stufenwachstum (Step-flow-Modus), treten keine RHEED-Oszillationen auf.

Für eine detaillierte Beschreibung der Methode sowie der verschiedenen Wachstumsmoden sei auf die Dissertation von J. Klein [27] verwiesen.

## 4.3 Elektronenstrahlverdampfung

Von einer Glühkathode werden Elektronen emittiert und mit 8,5 kV beschleunigt. Sie werden durch eine Anordnung aus Permanentmagneten und Spulen abgelenkt, treffen direkt auf das zu verdampfende Material und deponieren dort ihre kinetische Energie. Über den Strahlstrom (typ. 30 bis 300 mA) wird die Heizleistung geregelt. Der Elektronenstrahlverdampfer hat den Vorteil sehr lokal hohe Temperaturen zu erreichen, welche für das Aufschmelzen und Verdampfen von Metallen (Al, Co, Au) oder Isolatoren wie SiO<sub>2</sub> benötigt werden, ohne dass umgebene Teile den hohen Temperaturen ausgesetzt sind, wie es bei einer resistiven Heizung der Fall wäre. Dies wirkt sich positiv auf den Druck und Restgasgehalt aus. Da der Elektronenstrahlverdampfer an der Transferkammer angeschlossen ist, können Barrieren und Grenzflächen hoher Reinheit ohne Verlassen des Vakuums hergestellt werden. Ein Schichtdickencontroller dient in Verbindung mit einem Schwingquarz und pneumatischem Shutter zur Ratenmessung und der Schichtdickensteuerung.

#### 4.4 Röntgenstreuung

Die Struktur von Materialien beeinflusst entscheidend ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Bei Magnetit ist die Verwey-Transition, ein struktureller Phasenübergang von einer kubischen Struktur bei hohen Temperaturen zu einer monoklinen Struktur bei tieferen Temperaturen, mit einer stark ausgeprägten Erhöhung des elektrischen Widerstands verbunden. Die Analyse der Struktur der gewachsenen Filme dient auch der nachträglichen Qualitätskontrolle des Wachstumsprozesses.

Zur Untersuchung der kristallinen Eigenschaften wurde ein hochauflösendes Vier-Kreis-Diffraktometer von Bruker AXS, das D8 Discover, verwendet. Im Folgenden wird der Aufbau der Röntgenanlage kurz beschrieben:

Die Röntgenstrahlung wird in einer wassergekühlten Cu-Röntgenröhre erzeugt. Betriebsparameter hierbei waren 40 kV Beschleunigungsspannung und 40 mA Strom. Die Röntgenstrahlung der Röhre enthält neben den charakteristischen Linien auch ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum. Ein Göbelspiegel kollimiert die strichförmig emittierte Strahlung und besitzt nur in einem engen Wellenlängenbereich um die Cu<sub>Kα</sub>-Linien eine hohe Reflektivität, so dass die Intensität der Cu<sub>Kα</sub>-Linien ca. verzehnfacht wird, gegenüber einem Aufbau ohne Göbelspiegel. Dieser besteht aus einem Mehrfachschichtsystem auf einem parabolisch geformten Substrat. In dem Strahlengang schließt sich ein Vierfach-Monochromator aus vier Ge-Kristallen an, der die Cu<sub>Kα1</sub>-Wellenlänge ( $\lambda = 0.154056$  nm) auswählt und Cu<sub>Kα2</sub>-Strahlung blockiert. Eine gute Monochromatisierung ist Voraussetzung, um scharfe und trennbare Röntgenreflexe zu erhalten.

#### 4.4 Röntgenstreuung

Die Probe befindet sich durch Vakuum gehalten auf einem Teller, der durch eine Eulerwiege in den drei Raumrichtungen verfahren sowie um drei Winkel gedreht werden kann (siehe Abbildung 4.3). Die von der Probe gebeugte und gestreute Röntgenstrahlung gelangt in einen Kollimator, wird bei Bedarf von einem motorisierten Absorber abgeschwächt und von einem Halbleiterdetektor erfasst. Dieser befindet sich auf einem um den Winkel 2 $\theta$  drehbaren Arm. Verschiedene Blenden im Kollimator sorgen dafür, dass die 2 $\theta$ -Winkelauflösung ca. 0.001° beträgt.



Abbildung 4.3: Schema des Röntgendiffraktometers [2]

#### 4.4.1 Diffraktometrie

Mittels HRXRD (High Resolution X-Ray Diffraction) lassen sich die Gitterkonstanten der Filme, ihre Phasenreinheit und kristalline Qualität bestimmen. Wesentlich hierbei ist die Bragg-Bedingung:  $2 \cdot d \cdot sin(\theta_B) = n \cdot \lambda$ . Der Abstand zwischen Netzebenen ist mit *d* bezeichnet. Der Einfallswinkel bezüglich der Netzebenen ist gleich dem Ausfallswinkel. Der Bragg-Winkel  $\theta_B$  ist der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene. Wenn der Gangunterschied der an verschiedenen Netzebenen gestreuten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches *n* der Wellenlänge  $\lambda$  ist, so tritt konstruktive Interferenz auf und man erhält ein Maximum der Intensität. Nach der Bragg-Gleichung müsste dieses den Verlauf einer  $\delta$ -Funktion besitzen. Im realen Fall ist jedoch der Kristall endlich, was auch bei exakt monochromatischer Strahlung zu einer endlichen Breite des Maximums führt.

Zur Untersuchung der kristallinen Qualität wird ein Beugungsreflex des Films eingestellt

und bei feststehendem Detektor die Probe um den Winkel  $\omega$  gedreht. Dieser  $\omega$ -Scan wird auch als Rockingkurve bezeichnet. Bei einem realen Film gibt es Bereiche, in denen die Netzebenenscharen um einen kleinen Winkel gegen die ideale Richtung verkippt sind, man spricht von Welligkeit bzw. Mosaizität. Jedem Bereich kann ein  $\omega$  zugeordnet werden, mit dem die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Aufgrund der Verteilung der Verkippungswinkel ergibt sich eine gaußförmige Abhängigkeit der gebeugten Intensität vom Winkel  $\omega$ . Eine geringe Halbwertsbreite bedeutet, dass die Verkippungswinkel im Mittel klein sind und somit die Mosaizität gering ist.

#### 4.4.2 Kleinwinkelstreuung

Die Dicken der einzelnen Filme bei Vielschichtproben sowie die Grenzflächenrauigkeiten wurden durch Röntgenreflektometrie (Kleinwinkelröntgenstreuung) bestimmt. Es handelt sich um einen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan in einem  $2\theta$ -Winkelbereich von  $0,3^{\circ}$  bis 5°. Die Röntgenstrahlung wird an den Grenzflächen reflektiert, da die Schichten aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte für Röntgenstrahlen verschiedene Brechungsindizes besitzen. Durch Interferenz der Röntgenstrahlen erhält man Maxima in der Intensität. Mit Hilfe des Fit-Programms Leptos von Bruker AXS erhält man aus dem Intensitätsverlauf Schichtdicken und Grenzflächenrauigkeiten. Je kleiner der Winkelabstand zwischen den Maxima ist, desto größer ist die Schichtdicke. Der Verlauf der Amplitude der Intensitätsoszillationen ist mit der Grenzflächenrauigkeit verknüpft. Bei einer rauen Grenzfläche sind die Oszillationen stärker gedämpft und die Intensität fällt schon bei kleineren Winkeln ab als bei einer glatten Grenzfläche.

#### 4.5 Magnetometrie

Zur magnetischen Charakterisierung der Proben diente ein SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Inteference Device) der Firma Quantum Design (Modell: MPMS XL-7). Das Magnetfeld in einer Höhe von bis zu 7T wird von einer mit flüssigem Helium gekühlten, supraleitenden Spule erzeugt. Es liegt bei den Messungen in der Filmebene. Die Temperatur der Probe kann in einem Bereich von 2K bis 400K variiert werden, wobei die Probe thermisch über einen Heliumgasstrom angekoppelt ist.

Die Messung der Magnetisierung geschieht durch Auf- und Abbewegen der Probe in einer supraleitenden Spulenanordnung, einem Gradiometer 2. Ordnung, das in Abbildung 4.4 gezeigt ist. Der dabei induzierte elektrische Strom wird durch einen Flusstransformator in ein hochempfindliches RF-SQUID (Radio-Frequency-SQUID) eingekoppelt. Dieser Detektor wandelt die Flussänderungen in ein Spannungssignal um, welches von einem computergestützten Messwerterfassungssystem verarbeitet wird. Eine genauere Behandlung eines SOUIDs findet sich in [7]. Die Auflösungsgrenze des Geräts liegt bei etwa  $10^{-8}$  emu (cgs-System) =  $10^{-11}$  J/T (SI-System). Wichtig hierbei ist die Unterdrückung des Einflusses externer Felder, zum einen durch die Abschirmwirkung des supraleitenden Messrohres und zum anderen durch das Gradiometer 2. Ordnung, welches den Gradienten zweiter Ordnung des Feldes misst. Das Feld eines magnetischen Dipols fällt mit  $r^{-3}$ , sein Gradient zweiter Ordnung mit  $r^{-5}$  ab. Daher erzeugt die nahegelegene Probe am Messort einen deutlich stärkeren Feldgradienten als die Ouelle eines entfernten Störfeldes. Der Strohhalm, in den die Probe eingeklebt ist, führt zu keinem Signal, da er innerhalb des Gradiometers homogen bezüglich der Feldachse ist. Bei Dünnschichtproben trägt nur ein sehr kleiner Volumenteil der Proben die interessierende magnetische Information. Die in dieser Arbeit verwendeten MgO-Substrate sind diamagnetisch, wodurch das kleine Signal des Films durch eines vom Substrat überlagert wird. Durch Abzug einer Geraden, die durch die Magnetisierungsdaten bei hohen Feldern (wo die Filmmagnetisierung bereits sättigt) bestimmt wird, lässt sich das ferromagnetische Signal des Films vom Untergrund trennen. Es ist darauf hinzuweisen, dass in diesem Magnetometer der hinsichtlich des angelegten Magnetfelds parallele Anteil der Magnetisierung bestimmt wird.



Abbildung 4.4: Gradiometer 2. Ordnung

## 4.6 Magnetotransport

Magnetotransportmessungen fanden in einem Kryostatsystem von Oxford statt. Das von einem supraleitenden Magneten erzeugte Feld erreicht bis zu 8 T. Die Temperatur des Messstabes kann durch resistives Heizen bzw. durch Kühlung in einem Heliumgasstrom in einem Bereich von 1,4 K und 375 K variiert werden. Die verwendeten CERNOX-Temperatursensoren zeigen keine Magnetfeldabhängigkeit. R(H) Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 150 K bis 350 K durchgeführt. Das Magnetnetzteil besitzt für Felder unterhalb von ca. 0,4 T einen High Precision Modus, der rauschärmere Messungen erlaubt und daher immer verwendet wurde. Alle Messungen wurden in Vierpunktmesstechnik realisiert.

## **Kapitel 5**

# Schichtwachstum und Charakterisierung

Im Folgenden wird auf die Herstellung der Schichtsysteme mittels gepulster Laserdeposition und Elektronenstrahlverdampfung eingegangen. Es schließt sich eine Diskussion ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften an, die mittels Röntgendiffraktometrie, Kleinwinkelstreuung und SQUID-Magnetometrie untersucht wurden.

## 5.1 Wachstum der Vielschichtsysteme

Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau der verwendeten Mehrlagensysteme. Die unterste Schicht auf dem MgO-Substrat bildet ein Film aus Titannitrid, welches eine metallische Leitfähigkeit besitzt und als Zuleitung dient. Die untere ferromagnetische Lage aus Magnetit wird durch eine isolierende Tunnelbarriere aus Aluminiumoxid von der ferromagnetischen Gegenelektrode aus Cobalt getrennt. Bei einigen Proben schützt eine abschließende Goldschicht das Cobalt vor Oxidation an der Oberfläche.



Abbildung 5.1: Schichtsystem

#### 5.1.1 Substrate

Als Träger für die epitaktischen Schichten aus TiN und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dienten einkristalline MgO-Substrate der Firma CrysTec. Sie sind  $5x5x1 \text{ mm}^3$  groß, isolierend, (001)-orientiert und einseitig poliert. Ihre typische Oberflächenrauigkeit ist kleiner als 0,35 nm rms. Abbildung 5.2 zeigt die NaCl-Struktur von MgO (Raumgruppe 225, Symmetrie Fm3m). Die kubische Gitterkonstante beträgt a=0,4212 nm [29] und ist damit ungefähr halb so groß wie die von Magnetit (siehe Kapitel 2.2). Um epitaktisches Wachstum zu erhalten, sollte die Gitterfehlanpassung zwischen Film und Substrat möglichst klein sein, da sich sonst Verspannungen aufbauen und der Film bei Überschreitung einer kritischen Dicke unter Bildung von Versetzungen relaxiert. Die Gitterfehlanpassung beträgt für TiN auf MgO 0,64%, so dass der TiN-Film in der Ebene leicht kompressiv verspannt ist. Tabelle 5.1 fasst die Gitterkonstanten und Gitterfehlanpassung der Filme zusammen.

Die Substrate wurden für jeweils 30 s in Aceton und Isopropanol des Reinheitsgrads pro analysis (p. a.) im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden sie mit Isopropanol p. a. abgespült und mit  $N_2$  getrocknet. Anschließend wurde das Substrat mit einem Tropfen Isopropanol p.a. benetzt und mit einem um einen Objektträger gewickelten, weichen Papiertuch abgezogen. Auf diese Weise lassen sich kleine Partikel entfernen. Unter einem optischen Mikroskop wurde die Oberfläche kontrolliert und gegebenenfalls der letzte Schritt wiederholt. Zuletzt wurden zwei Substrate auf einen Kanthalträger mit Leitsilber geklebt und ausgeheizt. Dabei ist zu beachten, dass kein Leitsilber aufgrund der Kapillarwirkung zwischen beiden Substraten aufsteigt und die Substratoberfläche kontaminiert.



Abbildung 5.2: NaCl-Struktur von MgO

Material	Gitterkonstante	Gitterfehlanpassung
MgO (Substrat)	$a = 0,4212\mathrm{nm}$	
TiN	$a = 0,4239\mathrm{nm}$	+0,64 % auf MgO
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$a/2 = 0,4198 \mathrm{nm}$	-0,33 % auf MgO
		-0,97 % auf TiN

Tabelle 5.1: Gitterkonstanten und Gitterfehlanpassungen der epitaktischen Filme

#### 5.1.2 Wachstum der epitaktischen Filme

Vor Beginn des PLD-Prozesses betrug der Druck ca.  $4 \cdot 10^{-8}$  torr. Mit Hilfe eines Flow-Controllers wurden 25 ccm/min Ar eingelassen, so dass sich ein Druck von  $2,8 \cdot 10^{-3}$  torr ergab. Das Edelgas Ar ist inert und reagiert daher nicht bei der Abscheidung der Schichten. Es dient der Einstellung eines Hintergrunddrucks während des Prozesses, der entscheidend die mittlere freie Weglänge der Teilchen und den Wachstumsmodus beeinflusst. Sie liegt bei diesem Druck bei wenigen Zentimetern im Vergleich zu Kilometern im  $10^{-8}$  torr-Bereich. Daher führen Teilchen der Plasmaplume, die Energien bis zu einigen 10 eV besitzen, Stöße auf ihrem Weg zum Substrat aus und werden moderiert.

Der KrF-Laser wurde eingeschossen bis die interne Energieregelung eine konstante Energie von 448 mJ pro Puls erreicht hatte. Dies entspricht einer Energiedichte am Target von ca.  $2,5 \text{ J/cm}^2$ .

Das RHEED wurde bei Raumtemperatur und 300 °C eingestellt. Beim Aufheizen auf die Wachstumstemperatur von TiN in Höhe von 600 °C, verschiebt sich das RHEED-Bild etwas wegen der thermischen Ausdehnung der Halterung. Abbildung 5.3a zeigt das RHEED-Bild eines MgO-Substrats. Es sind deutlich die Kikuchi-Linien aufgrund inelastischer Streuung sowie die drei RHEED-Reflexe als Punkte zu sehen. Charakteristisch ist die Rautenform, welche die Kikuchi-Linien unterhalb des zentralen (0,0)-Reflexes bilden.

Zur Bestimmung der Temperatur zielte das Pyrometer auf den Kanthalträger nahe des Substrats, da die Anzeige auf den spezifischen Emissionskoeffizienten von Kanthal kalibriert ist. Allerdings ändert sich der Emissionskoeffizient durch Materialdeposition auf dem Träger während des Wachstums. Daher wurde vor der Deposition eine konstante Heizleistung, die zur gewünschten Temperatur führt, eingestellt und die Regelung deaktiviert.

Bei der Targetvorablation wurde das Target mit insgesamt ca. 1000 Pulsen auf drei benachbarten Spuren gereinigt. Währenddessen war das Substrat durch einen Shutter geschützt. Der TiN-Film wurde mit 1600 Pulsen in Paketen zu ca. 200 Pulsen mit einer Laserfrequenz von 2,0 Hz aufgewachsen. Da keine RHEED-Oszillationen beobachtet wurden, kann man daraus schließen, dass kein Wachstum im Lage-für-Lage-Modus vorliegt. Eine nähere Beschreibung der einzelnen Wachstumsmodi findet sich in der Dissertation von J. Klein [27]. Somit kann bei TiN das RHEED-System nicht zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden. Da auch Material am Laserfenster deponiert wird, nimmt dessen Transparenz und damit die Energiedichte am Target ab. Dies senkt den Materialfluss pro Puls und daher sind die TiN-Filme nicht bei allen Proben gleich dick.

Während des Wachstums der TiN-Schicht gibt es auf dem RHEED-Schirm keine neuen Reflexe. Dies ist ein Anzeichen für epitaktisches Wachstum. Jedoch vergrößern sich die Beugungspunkte des MgO hin zu Linien wie in Abbildung 5.3 zu sehen.



(a) MgO bei 600  $^\circ C$  vor Deposition

(b) Nach 230 Pulsen TiN



(c) Nach 800 Pulsen TiN(d) Nach 1600 Pulsen TiNAbbildung 5.3: RHEED Bilder aufgenommen während des PLD-Prozesses



(a) TiN-Oberfläche bei 300  $^\circ \mathrm{C}$ 

(b) 2,5 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>





Als Vorbereitung des Wachstums der Magnetitschicht wurde das Substrat auf 300°C abgekühlt, erneut mit dem Shutter geschützt und das stöchiometrische, polykristalline Magnetittarget vorablatiert, so dass mögliche Verunreinigungen durch den Prozess zuvor entfernt wurden. Die Vorablation des Targets direkt vor dem Wachstum des entsprechenden Films hat den Vorteil, dass die richtigen Wachstumsbedingungen für Material vorliegt, welches trotz des Shutters auf die Probenoberfläche gelangt. Nach Feineinstellungen des RHEED-Bilds wurde der Magnetitfilm mit einer Laserfrequenz von 2,0 Hz gewachsen. Hierbei treten nach wenigen Pulsen neue RHEED-Reflexe zwischen denen auf, die zuvor schon bei der MgO- bzw. TiN-Oberfläche beobachtet wurden. Da die kubische Einheitszelle von Magnetit ungefähr doppelt so groß ist wie die von TiN, ergibt sich im reziproken Raum eine Halbierung der Abstände zwischen den Linien. Des Weiteren erkennt man in den RHEED-Bildern nach 9,6 nm und 19,9 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Abbildung 5.4(c) und (d)) Streifen schwacher Intensität, die zwischen den zuvor beschriebenen Reflexen liegen. Nach Voogt [57] bedeutet dies eine  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45° Rekonstruktion der Oberfläche. Der RHEED-Strahl fiel entlang einer [100]-Richtung auf das Substrat ein, was laut Voogt eine Voraussetzung ist, um die zusätzlichen Streifen zu sehen. Betrachtet man die Kristallstruktur von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Abbildung 2.2) in c-Achsenrichtung, so erkennt man sich abwechselnde Ebenen, die entweder nur aus Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf A-Plätzen oder aus O<sup>2-</sup>-Ionen und den gemischtvalenten Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf B-Plätzen bestehen. Die Ladung in einer A-Ebene pro Einheitszelle ist +6, die einer B-Ebene -6. Daher ist die (100)-Oberfläche von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> polar und muss durch eine Rekonstruktion energetisch stabilisiert werden [57]. Anhand der RHEED-Bilder ist festzuhalten, dass die Oberfläche kristallin geordnet und, da keine Anzeichen für Durchstrahlung auftraten, glatt ist.

Während des Wachstums von Magnetit wurden immer RHEED-Oszillationen beobachtet, was kennzeichnend für das Wachstum im Lage-für-Lage-Modus ist. In Abbildung 5.5 ist die zeitliche Entwicklung der Intensität des (0,0)-Reflexes gezeigt. Aus der Anzahl der RHEED-Oszillationen wurde die Schichtdicke bestimmt und so kontrolliert ein 20 nm dicker Film gewachsen. Die Formel 5.1 gibt den Zusammenhang zwischen der Schichtdicke d und den RHEED-Oszillationen wieder:

$$d = \frac{\Delta N_O}{\Delta t} \frac{N_L}{f_L} \frac{1}{F_s} c \tag{5.1}$$

 $\Delta N_O/\Delta t$  ist die Frequenz der RHEED-Oszillationen,  $f_L$  die Pulsrate des Lasers (in Hz), c die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung und  $N_L$  die Gesamtzahl an Laserpulsen. Der sogenannte Sub-Unit-Cell-Faktor  $F_s$  trägt der Tatsache Rechnung, dass eine kristallographische Einheitszelle beim Wachstum aus  $F_s$  Lagen aufgebaut wird, die jede für sich eine RHEED-Oszillation bewirken. Bei Magnetit beträgt der Sub-Unit-Cell-Faktor  $F_s = 4$  [43], so dass eine Einheitszelle aus vier ladungsneutralen Schichten, bestehend jeweils aus einer A- und einer B-Ebene, aufgebaut wird, und man dabei vier RHEED-Oszillationen erhält.



Abbildung 5.5: RHEED-Oszillationen beim Wachstum von Magnetit

Da die Oszillationen gedämpft sind, wurde nach einigen Oszillationen dem Film in einer ca. einminütigen Wachstumspause Gelegenheit gegeben zu relaxieren. Dabei kann sich die Oberfläche ordnen und die RHEED-Intensität nimmt zu. In den Wachstumspausen wurden RHEED-Bilder aufgenommen. Auch bekommt man aus der Anzahl der Laserpulse die pro RHEED-Oszillation benötigt werden, Information über den Materialtransport pro Puls und somit über den Transmissionsgrad des Laserfensters. Für eine RHEED-Oszillation wurden 12,5 Laserpulse benötigt, was einer Wachstumsrate des Magnetits von ca. 60 Pulsen pro nm entspricht.

#### 5.1.3 Herstellung der Tunnelbarriere und Gegenelektrode

Zur Herstellung der weiteren Schichten wurde die Probe nach dem Abkühlen und Ablassen des Prozessgases in den Elektronenstrahlverdampfer unter Beibehaltung des Ultrahochvakuums transferiert. Als Barriere dient  $Al_2O_{3-x}$ , da es in einer Untersuchung verschiedener Barrierenmaterialien (MgO, SiO<sub>2</sub>,  $Al_2O_{3-x}$ , NdGaO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>), durchgeführt von Reisinger [42], zum höchsten TMR-Effekt führte. Allerdings können keine epitaktischen Filme als Gegenelektrode verwendet werden, da die hergestellte  $Al_2O_{3-x}$  Schicht polykristallin ist. Ein 1,4 nm (Einstellung an der Schichtdickensteuerung) dicker Al-Film wurde aufgedampft und anschließend oxidiert. Da bei der Oxidation ein Druck oberhalb des Einsatzbereichs der Turbomolekularpumpe verwendet wurde, koppelt man diese vom System über ein Plattenventil ab und verwendet stattdessen eine Scrollpumpe über einen Bypass. Vor dem Öffnen des Bypasses wurde über den Flow-Controller Sauerstoff der Reinheit 6N (99.999 %) bis zu einem Druck oberhalb des Enddrucks der eingesetzten Scrollpumpe eingelassen. So konnte verhindert werden, dass Stickstoff und andere Verunreinigungen in die Kammer gesaugt wurden. Die Oxidation der Al-Schicht zu Al<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> fand bei einem Druck von  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar und Raumtemperatur mit einer Dauer von 45 min statt. Hierbei nimmt das Volumen der Schicht zu, so dass eventuell vorhandene kleine Lücken geschlossen werden und die Barriere dichter wird. Abpumpen des Gases bis auf ca.  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar beendete die Oxidation. Die Barriere wurde nicht durch wiederholtes Aufdampfen und Oxidieren von Al hergestellt, da Qureshi [41] kein sauber getrenntes Schalten der Magnetisierung bei Proben erhielt, deren Barrieren mehrstufig präpariert wurden.

Nach der Herstellung der Barriere wurde die zweite ferromagnetische Schicht aus Co mit einer Dicke von ca. 17 nm aufgedampft.

Bei einer Probenserie wurde als oberste Schicht noch 20 nm Gold abgeschieden, um einerseits das Co vor einer möglichen Oxidation in Luft oder in den für die Lithographie verwendeten Chemikalien zu schützen und andererseits den Kontaktwiderstand zu erniedrigen.

## 5.2 Charakterisierung der Vielschichtsysteme

#### 5.2.1 Hochaufgelöste Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung der kristallinen Eigenschaften der Filme wurden  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans (siehe Kapitel 4.4.1) in einem 2 $\theta$ -Winkelbereich von 10° bis 110° durchgeführt. In Abbildung 5.6 ist ein solcher Scan gezeigt. Man erkennt die zwei markanten (002)- und (004)-Peaks des MgO-Substrats sowie einen kleineren Peak. Dieser kann eindeutig der schützenden Goldschicht dieser Probe zugeordnet werden, da er zum einen nur bei mit Gold bedampften Proben auftritt und zum anderen seine Winkelposition sehr gut mit dem erwarteten Wert für Gold übereinstimmt. Da auch bei Vergrößerung keine weiteren Röntgenreflexe bis auf die zu Magnetit gehörenden zu sehen sind, kann man im Rahmen der Messgenauigkeit Fremdphasen ausschließen.

In einer Vergrößerung um den (002)-Substratpeak (Abbildung 5.7) zeigt sich der (004)-Peak von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und der (002)-Peak von TiN als rechte Schulter des MgO-Substratpeaks. Sie liegen so dicht beieinander, dass sie nicht getrennt werden können. Das epitaktisch gewachsene TiN und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> besitzt die gleiche c-Achsen-Kristallorientierung wie das Substrat. Dies lässt sich aus der Tatsache schließen, dass in den (00*l*)-Scans bezüglich der Substratoberfläche nur (00*l*)-Peaks des TiN und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu sehen sind. Im Inset von Abbildung 5.7 ist die Rocking-kurve des (004)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und (002)-TiN-Filmpeaks dargestellt. Die Halbwertsbreite (FWHM: Full Width at Half Maximum) beträgt 0,046° und weist auf eine geringe Mosaizität und damit gute kristalline Qualität der TiN- und Magnetitschicht hin.

Neben dem Filmpeak sind Laue-Oszillationen zu sehen, welche nur bei Filmen höchster kristalliner Qualität auftreten. Sie entstehen durch eine kohärente Streuung der



Abbildung 5.6:  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan eines Schichtsystems

Röntgenstrahlung durch das epitaktische Filmvolumen. Hierzu muss der Film homogen sein. Die endliche Filmdicke wirkt wie eine Fensterfunktion und erzeugt eine zur Beugung am Spalt in der Optik analoge Intensitätsverteilung. Dass die Laueoszillationen links vom Filmpeak kaum sichtbar sind, kann zum einen an einer Überdeckung durch die hohe Intensität des Substratpeaks oder zum anderen an den unterschiedlichen Materialien liegen, die an den Film angrenzen.

Bei der höheren Beugungsordnung (Abbildung 5.8) ist der Magnetitpeak vom Substratpeak besser zu unterscheiden und man erhält die c-Gitterkonstante des Films zu 0,838 nm. Diese stimmt mit dem Literaturwert von Magnetit [23] bis auf -0,18 % überein.



Abbildung 5.7: Vergrößerung des Bereichs um den (002)-Substratpeak des  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans aus Abbildung 5.6. Das Inset zeigt eine Rockingkurve des (004)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Filmpeaks.



Abbildung 5.8: Vergrößerung des Bereichs um den (004)-Substratpeak des  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans aus Abbildung 5.6.

#### 5.2.2 Röntgenreflektometrie

Für die Strukturierung der Schichtsysteme zu Tunnelkontakten sowie die Auswertung von Magnetisierungsmessungen ist es sehr wichtig, die Schichtdicken der einzelnen Filme zu kennen. Hierzu wurde Röntgenreflektometrie angewendet und die Daten mit dem auf dynamischer Streutheorie basierenden Leptos-Fit-Programm ausgewertet. Fitparameter waren die Filmdicke und Rauigkeit. Abbildung 5.9 zeigt die Messkurve in blau eines Schichtsystems mit Gold, die durch eine Fitkurve in rot angenähert wird. In Tabelle 5.2 sind die aus dem Fit erhaltenen Schichtdicken und Rauigkeiten wiedergegeben. Für die Rauigkeiten der Barriere und der Magnetitschicht wurden unrealistisch kleine Werte erhalten. Erhöht man diese Parameter manuell, so ändert sich der Fit kaum.

Aufgrund der hohen Zahl von Parametern ist das Anfitten von Reflektometriedaten der Vielschichtsysteme schwieriger als bei einem einzelnen Film oder einer Bi-Lage. Daher war es hilfreich Anhaltspunkte für die Schichtdicken aus den RHEED-Oszillationen oder vom Schichtdicken-Controller zu kennen und die Parameterbereiche entsprechend einzugrenzen. Für tieferliegende Schichten, wie das TiN, oder die sehr dünne Tunnelbarriere ist die Reflektometrie wenig sensitiv und die gemessenen Kurven werden von den oberen Schichten dominiert. Dies erkennt man an Simulationen bei Änderung der zugehörigen Parameter.



Abbildung 5.9: Röntgenreflektometrie eines Vielschichtsystems. Die Messkurve ist in blau und die Fitkurve in rot dargestellt

Material	Schichtdicke/nm	Rauigkeit/nm
Au	18,94	0,39
Со	22,04	0,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,32	0,01
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20,57	0,02
TiN	23,00	0,20
MgO-Substrat		0,42

Tabelle 5.2: Ergebnisse des Fits der Reflektometriemessung eines Vielfachschichtsystems

#### 5.2.3 SQUID-Magnetometrie

Zum Teil wurden die Vielschichtsysteme im SQUID-Magnetometer (siehe Kapitel 4.5) auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht, wobei das Magnetfeld innerhalb der Filmebene und entlang einer [001]-Richtung des MgO lag. Dazu wurden Hysteresekurven bei 300 K aufgenommen. Bei der Berechnung der Magnetisierung aus dem gemessenen magnetischen Moment wurde das Gesamtvolumen der ferromagnetischen Schichten verwendet. Abbildung 5.10 zeigt ein typisches M(H)-Diagramm. Man erkennt zwei überlagerte Hysteresekurven. Die eine, welche die kleineren Koerzitivfelder in Höhe von ca. 4,0 mT und den größeren Magnetisierungshub von ca. 2804 emu/cm<sup>3</sup> (1 emu/cm<sup>3</sup> =  $10^{-3}$  J/cm<sup>3</sup>) besitzt, gehört zu der ferromagnetischen Co-Elektrode. Der Magnetisierungshub wird so definiert, dass er die Änderung des magnetischen Moments, die bei der Umkehr der Magnetisierungsrichtung der Schicht auftritt, normiert auf das Schichtvolumen wiedergibt. Die Koerzitivfelder wurden an der Stelle des halben Magnetisierungshubes bestimmt. Zur Trennung der Hysteresekurven wurden die Wendepunkte zwischen ihnen benutzt. Die Magnetitschicht hingegen besitzt Koerzitivfelder von ca. 27,1 mT und schaltet deutlich runder in einem größeren Magnetfeldbereich als die Co-Schicht. Der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Magnetisierungshub beträgt 640 emu/cm<sup>3</sup>. Die Sättigungsmagnetisierung des Schichtsystems bei Raumtemperatur und einem Feld von 7 T beträgt 872 emu/cm<sup>3</sup>. Unter der Annahme, dass die Co-Schicht schon bei den kleinen Feldern von ca. 10 mT sättigt, kann man aus der gesamten Sättigungsmagnetisierung und den Filmdicken die Sättigungsmagnetisierung des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Films zu ca. 465 emu/cm<sup>3</sup> abschätzen, was  $3.7 \,\mu_{\rm B}$  pro Formeleinheit entspricht. Die Annahme wird dadurch unterstützt, dass der halbe Magnetisierungshub der Co-Schicht in Höhe von 1402 emu/cm<sup>3</sup> gut mit dem Literaturwert der Sättigungsmagnetisierung von Cobalt, 1440 emu/cm<sup>3</sup> [37], übereinstimmt. In Abbildung 5.11 ist die Hysteresekurve eines 29,7 nm dicken Co-Films auf einem Si-Substrat dargestellt. Die Schaltfelder betragen ca. 1 mT und sind somit um einen Faktor 4 kleiner als im Schichtsystem. Dies deutet auf eine leichte, ferromagnetische Kopplung der beiden Schichten durch

die dünne Barriere hin. Ursache der Kopplung könnten kleine Pinholes in der Barriere sein oder aber Grenzflächenrauigkeiten, die zu einem magnetischen Dipolmoment am Interface führen (Orange-Peel-Kopplung)[20]. Ferner sieht man an dem Co-Test-Film, dass die Magnetisierung schon bei einem kleinen Feld von -12mT 96 % ihrer Sättigungsmagnetisierung, gemessen bei 7 T, erreicht.

Das durch die Magnetisierungsmessungen nachgewiesene getrennte Schalten der Magnetisierung der zwei ferromagnetischen Schichten ist eine wesentliche Voraussetzung für die Realisierung entgegengesetzter Magnetisierungsausrichtungen in den Elektroden. Andernfalls kann kein TMR-Effekt gemessen werden.



Abbildung 5.10: Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfelds eines Mehrschichtsystems



Abbildung 5.11: Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfelds eines 29.7 nm dicken Co-Films

# Kapitel 6

# Herstellung von Tunnelkontakten

Aus den Vielschichtsystemen wurden magnetische Tunnelkontakte mittels optischer Lithographie, Ionenstrahlätzen, Elektronenstrahlverdampfung, Sputtern und Lift-Off-Prozessen hergestellt. Um die Geomtrieabhängigkeit des TMR-Effekts untersuchen zu können wurden TMR-Kontakte verschiedener Form und Orientierung gefertigt. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung einer TMR-Struktur, dem Ziel der im Folgenden beschriebenen Prozesse.



Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der TMR-Struktur

## 6.1 Herstellung des Mittelstegs und der Bondpads

Im ersten Schritt wurde ein Mittelsteg, aus dem später vier Tunnelkontakte gefertigt wurden, sowie die senkrecht dazu liegenden Zuleitungen mit dazu gehörigen Bondpads definiert. Abbildung 6.2 zeigt Maskenvorlagen, die in diesem Schritt für ringförmige (a) bzw. rechteckige Tunnelkontakte (b) verwendet wurden. Die Breite des Mittelstegs beträgt im ersten Fall 45  $\mu$ m und im zweiten 120  $\mu$ m. Die Maße beziehen sich auf die gewünschte Strukturgröße. Die Maskenvorlage wird bei der Herstellung der Filmmasken invertiert, so dass die dunklen Stellen der Vorlage in der Dia-Maske Licht durchlassen. Beim Entwickeln des im Positiv-Modus verwendeten AZ5214E-Photolacks wird der belichtete Lack abgelöst.



Abbildung 6.2: Maskenvorlagen für den ersten Strukturierungsschritt: (a) wurde für ringförmige und (b) für rechteckige TMR-Kontakte verwendet.

Die Lithographie wurde im institutseigenen Klasse-1000-Reinraum durchgeführt. Zunächst wurden die Proben mit Ultraschallpulsen in Aceton p.a. und Isopropanol p.a. gereinigt und mit reinem Stickstoff abgeblasen. In einem Spincoater wurde AZ5214E-Photolack bei 4000 Upm 40 s lang aufgeschleudert. Durch einen Backschritt bei 107 °C mit einer Dauer von 70 s wurde Lösungsmittel aus dem Lack entfernt und dieser gehärtet. Dies ergibt eine Schichtdicke des Lacks von ca.  $1,4 \,\mu$ m. Die Probe wurde anschließend in einem Belichtungsmikroskop mit UV-Licht im Projektionsverfahren belichtet. Es wurde ein 10x-Objektiv verwendet. Dabei lassen sich bis zu vier Strukturen auf einem Substrat positionieren, so dass auf einer Probe bis zu 16 Tunnelkontakte erstellt werden können. Der Lack wurde in einem 1:1 mit Wasser verdünnten AZ-Developer entwickelt. Dieser Prozess wurde durch Schwenken der Probe in reinem Wasser beendet.

Um die so definierten Strukturen in das Schichtsystem zu übertragen, diente physikalisches Ätzen mit einem Ionenstrahl. Hierbei treffen Ar<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 500 eV auf die Probenoberfläche auf und tragen in einem Sputterprozess die Oberfläche an den ungeschützten Stellen ab. Während des Ionenstrahlätzens wurde die Probe rotiert, um eine hohe Homogenität zu erreichen. Die Ätzzeit betrug meist 12 min. Tabelle 6.1 fasst die verwende-

ten Parameter und Tabelle 6.2 die Ätzraten zusammen. Nach dem Ätzvorgang wurde stets mit einem Waferprober überprüft, dass das Schichtsystem bis zum Substrat durchgeätzt wurde und die Ätzgräben isolierend waren.

Parameter	Wert
Ätzwinkel	30°
Ar-Druck	ca. $7, 5 \cdot 10^{-5}$ mbar
Beam voltage	500 V
Accelerator voltage	350 V
Beam current	12 mA
Discharge voltage	55 V

Tabelle 6.1: Verwendete Parameter beim Ionenstrahlätzen. Der Ätzwinkel ist von der Normalen der Probenoberfläche zum Ionenstrahl gemessen.

Material	Ätzrate (nm/min)
Au	50-100
Со	15-30
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11-15
TiN	3-10
MgO	11-15

Tabelle 6.2: Ätzraten unter Verwendung der Standardparameter aus Tabelle 6.1.

Schließlich wurde die Probe vom Photolack in heißem Aceton p.a. und unter Verwendung von Ultraschall befreit. Abbildung 6.3 zeigt eine Mikroskopaufnahme einer Probe nach diesem ersten Strukturierungsschritt. Zum Teil ließ sich der Lack nicht vollständig entfernen. Daher wurden Belichtungs- und Entwicklungsserien mit belackten Si-Substraten durchgeführt, um den Einfluss dieser Parameter auf die Lackentfernung nach dem Ionenätzen herauszufinden. Es zeigte sich, dass bei den längeren Entwicklungszeiten der Lift-Off-Vorgang kürzer war. Mit der neuen Entwicklungszeit gab es bei den folgenden Proben keine Probleme mehr. Dass sich der Lack bei den Si-Substraten generell leichter entfernen ließ als bei den Vielschichtsystemen kann zum einen daran liegen, dass die dünnen halbleitenden Substrate eine bessere Wärmeleitung gegenüber den dreimal so dicken, isolierenden MgO-Substraten besitzen. Dadurch wird die vom Ionenstrahl auf der Probe deponierte Wärme besser abgeführt, und der Lack erwärmt sich nicht so stark. Somit gibt es keine Quervernetzung der Polymere, die ein Lösen des Lacks erschwerte. Andererseits kann auch die Lackhaftung auf Silizium schlechter als auf Cobalt sein.



Abbildung 6.3: Probe nach erstem Strukturierungsschritt

### 6.2 Strukturierung der TMR-Kontaktflächen

Im zweiten Schritt wurden aus dem Mittelsteg Tunnelkontakte geätzt und mit isolierendem SiO<sub>2</sub> umgeben. Abbildung 6.4 zeigt die hierbei verwendeten Masken und die Tabellen 6.3 und 6.4 fassen die charakteristischen Maße zusammen. Die Rechtecke besitzen zwei unterschiedliche Aspektverhältnisse von 1:20 bzw. 1:5 und sind jeweils parallel oder senkrecht zum Mittelsteg orientiert. Zum anderen wurden erstmals ringförmige Strukturen verwendet, da sie eine hohe Symmetrie und eine andere Topologie gegenüber vollständig gefüllten Objekten wie Rechtecken besitzen. Auch kann man mit ihnen verschiedene Aspektverhältnisse bei konstanter Fläche realisieren, was mit gefüllten Kreisen nicht möglich ist. Das Aspektverhältnis der Ringe wurde als das Verhältnis aus Ringbreite zum mittleren Umfang definiert und beträgt 1:10 bzw. 1:20. Alle Strukturen wurden so entworfen, dass ihre Fläche 500  $\mu$ m<sup>2</sup> beträgt.

Die optische Lithographie wurde wie im ersten Strukturierungsschritt, allerdings mit einem 20x-Objektiv durchgeführt. Beim anschließenden Ionenstrahlätzen ist es wichtig zum einen bis unterhalb der Barriere zu ätzen, zum anderen aber nicht zu tief, da sonst die unteren Zuleitungen zerstört werden. Hierzu wurde aus den mittels Röntgenreflektometrie ermittelten Schichtdicken sowie aus den Unter- und Obergrenzen der Ätzraten ein sicherer Bereich für die Ätzzeit errechnet.

Um die Strukturen vor Kurzschlüssen im letzten Metallisierungsschritt zu schützen, wurden die weggeätzten Bereiche mit SiO<sub>2</sub> im Elektronenstrahlverdampfer aufgefüllt. Die strukturierte Lackschicht, die zuvor als Ätzmaske diente, wurde hierbei für einen Lift-Off-Prozess verwendet und schützt die Tunnelkontakte vor der Deposition von SiO<sub>2</sub>. Überschüssiges SiO<sub>2</sub> wurde bei der Lackentfernung in heißem Aceton p.a. angehoben und mit dem Lack beseitigt, daher die Bezeichnung Lift-Off. In der Mikroskopaufnahme (Abbildung 6.5) erkennt man die Isolation als schwarze Schicht, welche die Ringe innen und außen umgibt.





Abbildung 6.4: Maskenvorlagen für den zweiten Strukturierungsschritt

	•	0
Außenradius des Rings (r <sub>a</sub> )	12,96 µm	18,42 μm
<b>Innenradius des Rings</b> (r <sub>i</sub> )	2,96 µ m	13,42 μm
Aspektverhältnis	1:10	1:20
$(r_a - r_i) : 2\pi \frac{r_a + r_i}{2}$		
Fläche	$500 \mu { m m}^2$	$500 \mu { m m}^2$

Tabelle 6.3: Abmessungen der ringförmigen Tunnelkontakte

		I
Маве	100 µm x 5 µm	50 μm x 10 μm
Aspektverhältnis	1:20	1:5
Fläche	$500 \mu\mathrm{m}^2$	$500\mu\mathrm{m}^2$
Orientierung zum Steg	parallel bzw. senkrecht	parallel bzw. senkrecht

Tabelle 6.4: Abmessungen der rechteckigen Tunnelkontakte



Abbildung 6.5: Probe nach dem zweiten Strukturierungsschritt

## 6.3 Erstellung der oberen Zuleitungen

Im letzten Schritt wurden die oberen Zuleitungen mittels Sputtern von Gold und einem Lift-Off-Prozess erstellt. Abbildung 6.6 zeigt die verwendeten Masken für (a) Bondpads, (b) getrennte, (c) durchgehende und (d) um  $90^{\circ}$  gedrehte Zuleitungen.



Abbildung 6.6: Maskenvorlagen für die Erstellung der oberen Zuleitungen

Bei der Belichtung ist die Ausrichtung der Kontaktstrukturen zu den bereits strukturierten Geometrien entscheidend. Auch bei exakter Ausrichtung gibt es einen Versatz zwischen der im Lack belichteten Struktur und der zuvor gesehenen Maske. Dieser resultiert aus der optischen Dispersion der Mikroskoplinsen, da zum Ausrichten rotes Licht und zum Belichten viel kurzwelligeres UV-Licht verwendet wird. Das 20x-Objektiv wurde benutzt, da der damit auftretende vertikale Versatz kleiner als beim 10x-Objektiv ist, und die Ausrichtung aufgrund der Vergrößerung erleichtert ist. Außerdem wurde dasselbe Objektiv in Schritt 2 verwendet, so dass eventuelle Verzerrungen, die zu Abstandsänderungen zwischen

den Strukturen führen, nicht ins Gewicht fallen. Da allerdings der Belichtungsbereich des 20x-Objektivs nicht ausreicht, um auch die Bondpads auszuleuchten, wurde die Maske aufgeteilt. Die feinen Strukturen wie die ca. 1  $\mu$ m breite Linie, welche die oberen Zuleitungen der Rechteckstrukturen trennt und im 5  $\mu$ m breiten Rechteck zentriert sein muss (siehe Abbildung 6.9), wurden mit dem 20x-Objektiv belichtet. Die größeren Strukturen (siehe Abbildung 6.6a) wurden mit dem 10x-Objektiv belichtet, da ein Versatz hierbei nicht kritisch ist. Vor der Belichtung der eigentlichen Probe wurde eine Belichtungsreihe durchgeführt. Die Belichtungszeit ist für den schmalen Lackstreifen, der die parallel zum Mittelsteg ausgerichtete Rechteckstruktur teilt, ein entscheidender Parameter. Ist die Zeit zu groß, so biegt sich der Streifen nach dem Entwickeln durch oder reißt ganz ab. Bei zu kurzen Zeiten hingegen ist der Streifen zu breit und die Struktur wird nicht richtig kontaktiert.

Die obere Zuleitung wurde durch Sputtern von Gold in die von Lack unbedeckten Flächen hergestellt. Die dabei verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Beim sich anschließenden Lift-Off-Prozess hat es sich bewährt die Probe in 45 °C heißes Aceton p.a. zu legen. Man sieht dabei, dass sich das Gold an den Stellen, wo es auf dem Lack liegt, leicht aufwölbt. Es kann dann mit wenigen Ultraschallpulsen zusammen mit dem Lack entfernt werden.

Parameter	Wert
Druck vor Prozess	$p_0 \approx 3 \cdot 10^{-5}  \text{mbar}$
Prozessdruck	$p_{Ar} = 5, 0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$
I <sub>S</sub>	45 mA
Dauer	150 s bzw. 285 s
Dicke	71 nm bzw. 135 nm

Tabelle 6.5: Parameter beim Sputtern von Gold

Nach dem zweiten und dritten Strukturierungsschritt wurden von den Proben mit einem optischen Mikroskop digitale Aufnahmen erstellt. Die Abbildung 6.7 zeigt eine fertig strukturierte Probe mit ringförmigen Tunnelkontakten. In Abbildung 6.8 ist der zentrale Bereich einer Probe mit rechteckigen TMR-Kontakten mit getrennten Zuleitungen zu sehen. Bei höherer Vergrößerung ist in Abbildung 6.9 ein rechteckiger, zum Mittelsteg parallel orientierter TMR-Kontakt gezeigt. Es ist die sehr gute Ausrichtung zwischen dem TMR-Kontakt und seinen Zuleitungen zu erkennen. Die Breite des Spalts zwischen den Zuleitungen beträgt ca.  $1,6 \,\mu$ m.



Abbildung 6.7: Fertig strukturierte Probe mit ringförmigen TMR-Kontakten



Abbildung 6.8: Zentraler Bereich einer Probe mit rechteckigen TMR-Kontakten



Abbildung 6.9: Rechteckförmiger Kontakt mit 50x-Objektiv aufgenommen. Erkennbar ist die sehr gute Ausrichtung des Spaltes zwischen den oberen Zuleitungen und dem Türmchen. Für Transportmessungen wurden die Proben zusammen mit Platinen auf einen Cu-Halter mit GE Varnish befestigt. Mit Hilfe eines Ultraschall-Bonders wurden die Bondpads mit den Cu-Flächen der Platine durch einen 30  $\mu$ m dünnen Aluminiumdraht verbunden. Hierbei wird der Al-Draht durch einen Ultraschallstoss mit der Filmoberfläche verschweißt. Dies zerstört die sehr dünne Tunnelbarriere unterhalb des Bonds, so dass die unteren Zuleitungen gut kontaktiert werden. Abbildung 6.10 zeigt eine gebondete Probe.



Abbildung 6.10: Gebondete Probe

# **Kapitel 7**

## Transportmessungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Transportmessungen an magnetischen Tunnelkontakten vorgestellt. Um die Tunnelkontakte zu charakterisieren wurden Messungen von R(T), U(I) und R(H) durchgeführt. Zuerst werden die verschiedenen Messmethoden besprochen und im Anschluss die Abhängigkeit des TMR-Effekts von Temperatur, Spannung, Geometrie und Kontaktierung diskutiert. Um die einzelnen Strukturen zu kennzeichnen werden Abkürzungen mit dem in Abbildung 7.1 gezeigten Aufbau verwendet.



Abbildung 7.1: Definition der Strukturabkürzungen

Um in einem Messdurchgang verschiedene Tunnelstrukturen automatisiert charakterisieren zu können, wurde ein Probenumschaltsystem (34970A von Agilent) verwendet. Mit ihm können alle vier Messleitungen des jeweiligen TMR-Kontakts mit der Keithley K2400-

Stromquelle und dem Keithley K2010-Spannungsmessgerät verbunden werden. Es lassen sich bis zu 6 TMR-Kontakte in Vier-Punkt-Technik nacheinander vermessen. Die zur Steuerung verwendeten LabView-Programme wurden angepasst, so dass beim Umschalten von einer Struktur zur nächsten die Struktur stromlos geschaltet wird und die Stromzuführungen und Spannungsabgriffe kurzgeschlossen werden. Hierdurch wird sichergestellt, dass beim Umschalten keine Spannungsspitzen auftreten, welche die Tunnelkontakte beeinträchtigen könnten. Ströme größer gleich 0,5 mA wurden von Null schrittweise auf ihren Wert erhöht, da die Keithley-Stromquelle bei direkter Ausgabe des vollen Stromwerts einen Spannungsstoss erzeugt.

Das Magnetfeld war parallel zur Substratoberfläche, d.h. in der Filmebene angelegt. In Abbildung 7.2 sind der Stromfluss durch die Struktur und die Spannungsabgriffe verdeutlicht.



Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des Stromflusses durch die Struktur

### 7.1 Spannungs-Strom-Kennlinien

Um Informationen über die Tunnelbarriere zu erhalten, wurden Spannungs-Strom-Kennlinien aufgenommen. Zu Beginn wurde die Probe auf 150 K im Nullfeld abgekühlt, um mögliche Effekte beim Abkühlen im Feld ausschließen zu können. Damit der Magnetisierungszustand der Elektroden während der Messungen definiert ist, wurde das Magnetfeld auf 2 T erhöht, wodurch die Magnetisierung der Elektroden parallel ausgerichtet wird. Das Magnetfeld wurde sodann auf 0,3 T reduziert, da dieser Wert bei der Messung von R(H)als Referenz für die parallele Konfiguration dient. Bei der Erniedrigung des Feldes wurde in drei Schritten die Rate, mit der das Feld geändert wird, von 1 T/min auf 0,1 T/min verringert, um den Wert von 0,3 T präzise zu erreichen. Der supraleitende Magnet wurde über einen Heat-Switch vom Netzteil getrennt, d.h. persistent geschaltet. Dies spart Helium und schließt Feldschwankungen aus. Der Strom wurde auf einen Wert von 1 mA bis 6 mA begrenzt, da sonst bei tiefen Temperaturen zu hohe Spannungen auftreten, welche die Tunnelkontakte gefährden. In Abbildung 7.3 ist die Stromdichte J gegen die Spannung U eines rechteckigen Tunnelkontakts mit einem Aspektverhältnis von 1:5 und getrennten Zuleitungen bei Temperaturen im Bereich von 150 K bis 350 K dargestellt. Aufgrund des Tunnelns von Elektronen erwartet man für genügend große Spannungen eine nichtlineare Kennlinie (siehe Kapitel 3.3). Bei tiefen Temperaturen ist deutlich die Nichtlinearität zu sehen, was auf das Tunneln von Elektronen hindeutet. Mit wachsender Temperatur nimmt die Steigung der Kennlinien und damit die Leitfähigkeit des Tunnelkontakts zu. Wegen der Strombegrenzung liegen die Spannungen bei 300 K mit einigen 10 meV weit unterhalb der Barrienhöhe, so dass man sich im linearen Bereich der Kennlinie befindet.



Abbildung 7.3: J(U) eines rechteckigen Tunnelkontakts in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Tunnelkontakt besitzt ein Aspektverhältnis von 1:5 und ist senkrecht zum Mittelsteg orientiert, seine oberen Zuleitungen sind getrennt.

Mit nichtlinearen Fits nach dem Simmons-Modell (Gleichung 3.15 in Kapitel 3.3) wurden Werte für effektive Barrierenhöhe  $\Phi$  und -dicke *d* ermittelt. Abbildung 7.4 zeigt Kennlinien verschiedener Temperatur eines rechteckigen (links) und eines ringförmigen (rechts) TMR-Kontakts in schwarz sowie die Fitkurven in rot. In Tabelle 7.1 sind die erhaltenen Barrierendicken und Barrierenhöhen für den rechteckigen Tunnelkontakt aufgeführt.



Abbildung 7.4: J(U) eines rechteckigen (links) und eines ringförmigen Tunnelkontakts (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur. Beide Tunnelkontakte befinden sich auf der gleichen Probe mit *in situ* Goldschutzschicht.

Die effektive Barrierendicke *d* nimmt mit der Temperatur monoton ab und die Barrierenhöhe zu (siehe Abbildung 7.5). Anschaulich lässt sich die Abnahme der Barrierendicke mit dem Glazman-Matveev-Modell erklären. Mit wachsender Temperatur werden durch die zur Verfügung stehende, größere Energie immer mehr inelastische Transportkanäle zugänglich. Wie in Kapitel 3.4 behandelt, ist beim resonanten Tunneln die Tunnelwahrscheinlichkeit stark erhöht, was durch eine Reduktion der effektiven Barrierendicke beschrieben werden kann (siehe Abbildung 3.4).

Die Simmons-Fits liefern Barrierendicken in der gleichen Größenordnung wie die Röntgenreflektometrie. Bei 300 K ist die aus den J(U)-Kennlinien ermittelte Barrierendicke ca. 12% größer als der durch Reflektometrie bestimmte Wert. Da die effektive Barrierenhöhe im Fall des rechteckigen Tunnelkontakts mit der Temperatur ansteigt und beim ringförmigen Tunnelkontakt leicht abnimmt, sind die Ergebnisse der Simmons-Fits nur als Richtwerte zu sehen, weil dieses einfache Modell die realen Prozesse in der Barriere nur unzureichend abbildet. So kann eine inhomogene Stromverteilung in der Struktur, die durch das Verhältnis des Barrierenwiderstands zu den Widerständen der ferromagnetischen Elektroden von der Temperatur abhängt, zu verfälschten Barrierendicken und -höhen führen.

<i>T</i> / K	<i>d</i> / nm	$\Phi/eV$
150	2,2255	0,31125
175	2,1305	0,3072
200	1,9138	0,35736
225	1,6454	0,47411
250	1,555	0,51352
275	1,5105	0,52973
300	1,4841	0,53837
325	1,4668	0,54399
350	1,4542	0,54848

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Simmons-Fits der J(U)-Kurven aus Abbildung 7.3



Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit der Barrierendicke d und der Barrierenhöhe  $\Phi$ . Die rote Linie kennzeichnet den mittels Röntgenreflektometrie ermittelten Wert für die Dicke.

## 7.2 Widerstands-Temperatur-Messungen

Vor der Messung von R(T) wurde die Probe auf 90 K im Nullfeld abgekühlt und danach die Magnetisierung der Elektroden bei 2 T parallel ausgerichtet. Das persistente Feld betrug aus dem gleichen Grund wie bei der U(I)-Messung 0,3 T (siehe Abschnitt 7.1). Um auf der nichtlinearen U(I)-Kennlinie am gleichen Punkt wie bei der R(H)-Messung den Widerstand zu bestimmen wurde der gleiche Stromwert verwendet. Bei der Messung wird die Temperatur mit konstanter Rate mittels eines automatischen Reglers innerhalb von zwei Stunden auf 355 K erhöht. Für jeden Messwert auf der R(T)-Kurve wird der Strom umgepolt und aus der Differenz der zwei erhaltenen Spannungswerte der Widerstand bestimmt. Hierdurch wird der Einfluss von Thermospannungen eliminiert.

In Abbildung 7.6 ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstands von verschiedenen rechteckigen Tunnelkontakten dargestellt. Zum Vergleich wurde der spezifische Widerstand von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [42] vertikal verschoben aufgetragen, so dass bei 90 K die Widerstände übereinstimmen. Erniedrigt man die Temperatur der Tunnelkontakte, so ist zu erkennen, dass der Widerstand bereits bei höheren Temperaturen als bei der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Referenzschicht stark ansteigt. Dies ist auf die Tunnelbarriere zurückzuführen.

Die Abbildung 7.7 vereint R(T) von rechteckigen Tunnelkontakten als kontinuierliche Linien mit durch Quadrate gekennzeichneten Messwerten des Widerstands R(0,3T) aus R(H)-Messungen. Es ist die sehr gute Übereinstimmung zu erkennen.



Abbildung 7.6: R(T) von rechteckigen Tunnelkontakten mit unterschiedlichem Aspektverhältnis und Orientierung. Der spezifische Widerstand eines 45 nm dicken Magnetitfilms [42] wurde zum Vergleich so verschoben aufgetragen, dass sein Widerstand mit dem der Tunnelkontakte bei 90 K übereinstimmt.


Abbildung 7.7: Vergleich von R(T) (kontinuierliche Linie) mit Widerstandswerten (Quadrate) aus der R(H)-Messung bei 0,3 T

## **7.3** Messungen von R(H)

Zur Bestimmung des TMR-Effekts wurde der Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld in einem Temperaturbereich von 150 K bis 350 K gemessen. Das Magnetfeld wird hierzu im Bereich von  $\pm 2$  T in einer bestimmten Sequenz variiert und dabei der Strom durch den TMR-Kontakt, sein Zweipunkt- und Vierpunktspannungsabfall, die Temperatur der Probe sowie das Magnetfeld aufgezeichnet. Der Betrag des Stroms ist konstant und besitzt einen Wert von 20  $\mu$ A bzw. 100  $\mu$ A. Seine Polarität wird laufend geändert, so dass, wie bei den R(T)-Messungen (Kapitel 7.2), mögliche Thermospannungen eliminiert werden.

Zu Beginn einer Messsequenz wird die Magnetisierung in den Elektroden parallel ausgerichtet, indem das Magnetfeld auf 2T erhöht wird. Anschließend wird es auf 0,31 T, dem Ausgangspunkt für die R(H)-Messung, gefahren. Somit ist sichergestellt, dass bei jeder R(H)-Messung die Probe die gleiche magnetische Vorgeschichte besitzt. Im Feldbereich von  $\pm 0,31$  T findet die eigentliche R(H)-Messung bei einer Magnetfeldrate von 100 mT/min statt. Im interessanten Schaltbereich der Struktur von 30 bis -70 mT wird die Magnetfeldrate auf 25 mT/min beschränkt, so dass man genügend Datenpunkte erhält, auch wenn sich der Widerstand rasch mit dem Magnetfeld ändert. Im Anschluss wird eine analoge Messsequenz von -2 T zu positiven Feldern ausgeführt.

In Abbildung 7.8 ist der Zusammenhang zwischen der Ausrichtung der Magnetisierung in den Elektroden des TMR-Kontakts und seinem Widerstand idealisiert gezeigt. Beginnt man bei positiven Feldern (rote Kurve), so ist die Magnetisierung parallel ausgerichtet und man erhält nach dem Jullière-Modell (siehe Kapitel 3.5) einen kleinen Widerstand. Wird das Ma-

gnetfeld unter das Koerzitivfeld der magnetisch weicheren Elektrode (in diesem Fall Co) erniedrigt, so dreht sich deren Magnetisierung um. Dadurch hat sich eine antiparallele Konfiguration der Elektrodenmagnetisierungen eingestellt, was zu einem hohen Widerstand führt. Erst wenn das Feld das Koerzitivfeld der magnetisch harten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Elektrode erreicht, richtet sich deren Magnetisierung parallel zur weichmagnetischen Elektrode aus und man erhält wieder einen kleinen Widerstandswert. Ändert man das Magnetfeld in umgekehrter Richtung ergibt sich die in Abbildung 7.8 gezeigte blaue Kurve, welche symmetrisch zur roten Kurve ist.



Abbildung 7.8: Idealisierte Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung M und des Widerstands R eines magnetischen Tunnelkontakts. Die schwarzen Pfeile stehen für die Magnetisierungsrichtungen der Elektroden.

Zu einem Maß für die Sensitivität gelangt man durch die Normierung des Widerstandshubs auf den Wert des Widerstands der parallelen Konfiguration  $R_p$ . Dies führt auf folgende Definition des TMR-Effekts in Abhängigkeit vom Magnetfeld *H*:

$$TMR(H) = \frac{R_{ap} - R(H)}{R_p}$$
(7.1)

Die Indizes p und ap beziehen sich auf die paralle bzw. die antiparallele Konfiguration der Magnetisierungsrichtungen in den Elektroden.

Für die Auswertung der gemessenen Daten wurde ein Skript in der Origin Programmiersprache LabTalk erstellt. Es führt die Daten der Magnetfeldsequenzen zusammen und ordnet sie nach den einzelnen TMR-Strukturen und Temperaturen. Der Widerstand  $R_p$  besitzt durch seine skalierende Wirkung einen großen Einfluss auf die Werte des TMR-Effekts und sollte daher nicht auf nur einem Messwert basieren. Daher führt das Skript automatisch lineare Regressionen in Intervallen um  $\pm 0,3$  T der Länge 0,02 T getrennt für die Hin- und Rückrichtung durch. Daraus ermittelt es Werte für den Widerstand bei einem Magnetfeldbetrag von  $|\mu_0 H| = 0,3$  T, welche schließlich gemittelt werden. Auf diese Weise werden viele Messwerte für die Bestimmung von  $R_p$  herangezogen, was die Reproduzierbarkeit des TMR-Effekts verbessert und den statistischen Fehler gering hält.

Abbildung 7.9 zeigt den TMR bei 300 K eines ringförmigen Tunnelkontakts, der ein Aspektverhältnis von 1:20 und durchgehende Zuleitungen besitzt. Die steilen, inneren Flanken stammen von der Co-Eektrode und die äußeren, flacheren Flanken von der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Elektrode. Die Schaltfelder stimmen gut mit den aus der Magnetometrie erhaltenen überein. Für eine genauere Diskussion wird auf Abschnitt 7.6 verwiesen. Hervorzuheben ist das reproduzierbare, sehr symmetrische Schalten.



Abbildung 7.9: TMR(H) eines ringförmigen Tunnelkontakts bei einer Temperatur von 300 K.

### 7.4 Temperaturabhängigkeit des TMR-Effekts

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des TMR-Effekts wurden R(H)-Kurven im Temperaturbereich von 150 K bis 350 K im Abstand von 25 K aufgenommen. Die Daten wurden, wie im oberen Abschnitt beschrieben ausgewertet und der maximale TMR-Effekt gegen die Temperatur aufgetragen. In Abbildung 7.10 ist TMR(T) für einen rechteckigen Tunnelkontakt mit einem Aspektverhältnis von 1:5 und getrennten Zuleitungen dargestellt. Der TMR-Effekt durchläuft ein Maximum, welches bei einer Temperatur zwischen 300 K und 325 K auftritt. Um die Entstehung des Maximums zu erkären ist in Abbildung 7.10 links der Widerstand der Parallelkonfiguration  $R_p$  und rechts der Widerstandshub  $\Delta R$  gezeigt.



Abbildung 7.10: Temperaturabhängigkeit des TMR-Effekts und des Widerstands  $R_p$  (links) sowie des Widerstandshubs  $\Delta R$  (rechts) eines rechteckigen Tunnelkontakts.

Im Allgemeinen erwartet man für den TMR-Effekt eine Abnahme mit der Temperatur, da mit steigender Temperatur die Spinpolarisation in den ferromagnetischen Elektroden reduziert wird. Eine weitere Ursache für die erwartete Abnahme des TMR-Effekts wäre, dass mit zunehmender Temperatur mehr Energie für inelastische Transportprozesse zur Verfügung steht (siehe Kapitel 3.4), so dass der Anteil des Tunnelns über inelastische Kanäle zunimmt. Da bei diesen Prozessen der Spinzustand nicht erhalten ist, kann man das in Kapitel 3.5 behandelte Jullière-Modell um einen spinunabhängigen Kanal erweitern und man erhält folgenden Ausdruck für den TMR [20]:

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \cdot \frac{G_{el}^{ap}}{G_{el}^{ap} + G_{su}} = \frac{\Delta R}{R_p}$$
(7.2)

Der elastische Beitrag zur Tunnelleitfähigkeit für antiparallele Magnetisierungsausrichtung ist mit  $G_{el}^{ap}$  und der des spinunabhängigen Kanals mit  $G_{su}$  bezeichnet. Der erste Faktor in (7.2) ist der bekannte Ausdruck für das Zweikanal Jullière-Modell. Der zweite Faktor führt zu einer Verkleinerung des TMR für  $G_{su} \neq 0$ . Somit lässt sich die in Abbildung 7.10 rechts dargestellte Änderung des Widerstandshubs  $\Delta R = R_{ap} - R_p$  durch eine Abnahme der Spinpolarisation bzw. durch eine Erhöhung der Leitfähigkeit im spinunabhängigen Kanal erklären. Bei 350 K beträgt der Widerstandhub 43 % seines Werts bei 150 K. Da die Abnahme des Tunnelwiderstands  $R_p$  mit der Temperatur bei tiefen Temperaturen allerdings stärker als die Verringerung von  $\Delta R$  ist, ergibt sich insgesamt ein Anstieg des TMR-Effekts. Für höhere Temperaturen flacht der Verlauf des Widerstands  $R_p$  ab und die Abnahme von  $\Delta R$  wird dominant, so dass der TMR-Effekt ein Maximum aufweist. Nicht alle Tunnelkontakte zeigen ein Maximum des TMR-Effekts im untersuchten Temperaturbereich, sondern ein monoton ansteigendes Verhalten. Es ist aber aus dem sich abflachenden Anstieg des TMR mit der Temperatur bei diesen Kontakten anzunehmen, dass ein Maximum für größere Temperaturen erreicht wird.

## 7.5 Strom- und Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts

Bei konstanter Temperatur wurden R(H)-Kurven bei verschiedenen Strömen im Bereich von 10  $\mu$ A bis 20 mA aufgenommen. Abbildung 7.11 stellt die Strom- und Spannungsabhängigkeit eines ringförmigen Tunnelkontakts mit einem Aspektverhältnis von 1:20 und durchgehenden Zuleitungen bei einer Temperatur von 300 K dar. Als Spannung wurde der Spannungsabfall in der parallelen Magnetisierungskonfiguration aufgetragen.



Abbildung 7.11: Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts eines ringförmigen Tunnelkontakts bei 300 K.

Die Ursache für das Auftreten der Spitze des TMR-Effekts bei einem Strom von 1 mA ist unklar. Die R(H)-Kurve für diesen Punkt wurde im gleichen Messdurchgang wie die benachbarten Stromwerte aufgenommen.

Der TMR-Effekt beträgt bei einer Spannung von  $30 \,\mu V$  17,2 % und verringert sich auf 15,3 % bei einer Spannung von 48 mV. Das Inset in Abbildung 7.11 stellt die geringe Spannungsabhängigkeit auf einer Skala von 0 bis 18 % dar. Diese ist von großer Relevanz für eine technische Nutzung.

Aufgrund der starken Abnahme des Widerstandshubs  $\Delta R$  würde man eine stärkere Reduktion des TMR-Effekts erwarten. Jedoch nimmt auch der Widerstand  $R_p$  spürbar ab. Dies ist mit einem thermischen Effekt erklärbar. Durch die hohen Ströme wird der Mittelsteg, an dem ein viel größerer Spannungsabfall als am Tunnelkontakt auftritt, geheizt. Anhand der R(T)-Kurve (nicht gezeigt) erkennt man, dass der Widerstand des Tunnelkontakts monoton mit steigender Temperatur sinkt. Des Weiteren sieht man in Abbildung 7.12 ab einem Strom von ca. 1 mA einen Effekt an den Stellen, wo R(H)-Kurven der Teilsequenzen aneinandergefügt wurden.



Abbildung 7.12: Heizeffekt bei hohen Strömen. Dargestellt ist eine R(H)-Kurve, die bei einem Strom von 20 mA und einer Temperatur von 300 K gemessen wurde. An den Stellen, an denen Teilsequenzen aneinandergefügt wurden, ist ein Sprung im Widerstand mit exponentieller Abnahme zu erkennen. Im Inset ist der mittlere Bereich vergrößert.

Dort wird vom Programm der Strom schrittweise auf Null erniedrigt und auf seinen alten Wert wieder erhöht. Dieses Verhalten dient zum Schutz der Tunnelkontakte, wenn automatisch auf einen anderen Tunnelkontakt umgeschaltet wird. Das Runter- und Rauffahren des Stroms dauert ca. eine Minute. Dadurch wird der Tunnelkontakt abgekühlt und sein Widerstand erhöht sich, was sich als Sprung bei Beginn der nächsten Teilsequenz bemerkbar macht. Der Widerstand nähert sich dann der R(H)-Kurve, die man ohne diesen Effekt erwarten würde und erreicht sie, wenn sich erneut ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Dies dauert ca. 14s. Im Bereich von  $\pm 30$  mT ist aufgrund der geringeren Magnetfeldrate das Gleichgewicht in einem engeren Magnetfeldbereich erreicht als im äußeren Gebiet. Dem Widerstandssprung bei Beginn der Rückrichtung kann mittels der R(T)-Messung eine Temperaturdifferenz von 0,5 K zugeordnet werden. Dies ist eine Untergrenze für die wirkliche Temperaturdifferenz zwischen den Zuständen Stromfluss an bzw. aus, da die Einstellung des thermischen Gleichgewichts schneller ist als das schrittweise Raufsetzen des Stroms und daher der Widerstandssprung zu klein ausfällt. Insgesamt lässt sich hieraus schließen, dass die Spannungsabhängigkeit von  $R_p$  hauptsächlich durch einen Heizeffekt verursacht ist. Die Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts wird durch den skalierenden Einfluss von  $R_p$  verringert, so dass eher  $\Delta R$  die Spannungsabhängigkeit wiedergibt.

Die Strom- bzw. Spannungsabhängigkeit wurde auch bei einer Temperatur von 150 K untersucht, da bei dieser Temperatur im Gegensatz zu 300 K die U(I)-Kennlinie nichtlinear ist. Betrachtet man R(U) = U/I(U), so nimmt der Widerstand des Tunnelkontakts mit der Spannung ab. Allerdings ist in den R(H)-Kurven bei einem Strom von 1 mA der oben beschriebene Heizeffekt sichtbar, so dass bei der U(I)-Kennlinie die Nichtlinearität teilweise durch einen Temperaturanstieg verursacht sein kann. In Abbildung 7.13 ist die Spannungsabhängigkeit des TMR und von  $\Delta R$  gezeigt. Da  $R_p$  stärker mit der Spannung abnimmt als  $\Delta R$ , steigt der TMR-Effekt an. Untersucht man die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta R$  (siehe Abschnitt 7.4) bei einem Strom von 100  $\mu$ A, bei dem kein Heizeffekt feststellbar ist, müsste sich die Temperatur von 150 K um ca. 37 K erhöhen, um die gleiche Reduktion hervorzurufen. Dies erscheint aber als ein zu hoher Wert für die Temperaturdifferenz zwischen Temperatursensor des Messstabs und dem Tunnelkontakt, so dass die Reduktion von  $\Delta R$  auch auf eine Spannungsabhängigkeit zurückzuführen ist.



Abbildung 7.13: Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts bei 150 K.

Die Reduktion des Widerstandshubs ist phänomenolgisch wie die Temperaturabhängigkeit des TMR-Effekts im Dreikanal Jullière-Modell zu erklären. Durch die höhere zur Verfügung stehende Energie *eU* werden inelastische Tunnelprozesse wahrscheinlicher, so dass die spinunabhängige Leitfähigkeit zunimmt.

### 7.6 Schaltverhalten

In Abbildung 7.14 ist die Magnetisierung eines Schichtsystems sowie die TMR(H)-Kurve eines ringförmigen Tunnelkontakts dargestellt, um den Zusammenhang zwischen elektrischen und magnetischen Eigenschaften aufzuzeigen. Definiert man die Schaltfelder des Tunnelkontakts als die Werte, bei denen die Änderung des Widerstands mit dem Feld maximal ist, so kann man sie durch Differenzieren der TMR(H) Kurve und Ermittlung der Extrema erhalten (siehe Abbildung 7.15). Das Schaltfeldfeld der Co-Schicht liegt bei ca. 5 bis 6 mT und das der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht bei ca. 33 mT. Für das Schichtsystem wurden Koerzitivfelder von 4 mT für den Co-Film und 27 mT für die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht ermittelt (siehe Kapitel 5.2.3). Die höheren Koerzitivfelder des Tunnelkontakts gegenüber denen des Schichtsystems könnten an der unterschiedlichen Auswertmethode oder an Demagnetisierungsfeldern der kleinen Ringstruktur liegen.



Abbildung 7.14: M(H) eines Schichtssystems (blau) und TMR(H) eines ringförmigen Tunnelkontakts (rot)

In Abbildung 7.16 ist der TMR normiert auf seinen Maximalwert gegen das Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen von 150 K bis 300 K im Abstand von 50 K aufgetragen. Bei Temperaturen oberhalb von 200 K sind die Schaltfelder nahezu identisch und die Kurven liegen aufeinander. Bei 150 K ist die Kurve breiter, so dass der Schaltprozess in einem größeren Magnetfeldbereich stattfindet. Offensichtlich handelt es sich um eine Überlagerung eines relativ kleinen TMR-Effekts in der Tunnelbarriere mit einem negativen Magnetowiderstand der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Elektrode.



Abbildung 7.15: Ableitung der R(H)-Kurve aus Abbildung 7.14 nach dem Magnetfeld. Bei der roten Kurve wird das Magnetfeld von positiven zu negativen Feldern geändert, bei der blauen in umgekehrter Richtung.



Abbildung 7.16: R(H)-Kurven eines Tunnelkontakts bei verschiedenen Temperaturen

Bei der näheren Betrachtung von R(H)-Kurven rechteckiger Tunnelkontakte im Feldbereich um das Schalten erkennt man, dass dieses unterschiedliche Formen in Abhängigkeit von der Orientierung der langen Rechtecksachse zum Feld annimmt. In Abbildung 7.17 sind TMR(H)-Kurven von rechteckigen Tunnelkontakten mit einem Aspektverhältnis von 1:20 gezeigt. Im linken Diagramm ist das Rechteck parallel zum Mittelsteg und zum Feld orientiert, während rechts die senkrechte Konfiguration vorliegt. Die untersuchten Tunnelkontakte befinden sich auf dem gleichen Mittelsteg und unterscheiden sich daher nur in ihrer Orientierung, nicht aber in anderen Eigenschaften, wie Filmdicken der Elektroden oder der Barriere.



Abbildung 7.17: Schaltverhalten von TMR-Kontakten in Abhängigkeit von der Orientierung zum Feld. Die lange Rechtecksachse ist links parallel und rechts senkrecht zum Feld ausgerichtet.

Im Folgenden werden die roten Kurven besprochen, bei denen das Magnetfeld von positiven zu negativen Feldern geändert wurde. Die umgekehrte Richtung ist in blau gezeigt, um auf die sehr hohe Symmetrie hinzuweisen. Im Fall der parallelen Konfiguration strebt der TMR nahezu linear seinem Maximum entgegen, nachdem bei negativem Feld das Koerzitivfeld von Co unterschritten wurde. Der Schnittpunkt beim Nullfeld liegt viel tiefer als für das Rechteck mit der senkrechten Orientierung zum Feld. Bei diesem ist deutlich zu erkennen, dass der Schaltvorgang schon bei positiven Feldern beginnt. In einem hohen Magnetfeld sind die Magnetisierungen der Elektroden parallel ausgerichtet. Bei Wegnahme des Felds schaltet der TMR-Kontakt quasi von selbst ein Stück, da sich durch die sehr hohen Demagnetisierungsfelder bei Magnetisierung entlang der kurzen Achse die Domänenstruktur ändert. Diese braucht laut Gupta [21] in der oberen und unteren ferromagnetischen Elektrode nicht übereinstimmen. Somit erhält man Bereichen, wo im Überlapp unterschiedlicher Domänen in der Top- und Bottom-Elektrode eine andere als die parallele Ausrichtung vorliegt, was zu einer Erhöhung des Widerstands führt. Die TMR(H)-Kurve weist mehrere Knicke auf, die Bereiche trennen, in denen sich der TMR-Effekt unterschiedlich stark mit dem Feld ändert. Aufgrund des stufigen Anstiegs des TMR, bevor er das Maximum erreicht, erscheint dieser Schaltvorgang runder als im Fall der parallelen Orientierung.

Normiert man die TMR(H)-Kurven auf den maximalen TMR-Effekt so erkennt man in Abbildung 7.18, dass die Magnetitelektrode bei der Orientierung der langen Rechtecksseite senkrecht zum Feld ein größeres externes Feld zum Umschalten benötigt als im anderen Fall, was an einem höheren Demagnetisierungsfaktor liegt.

Das gleiche Verhalten findet man auch bei rechteckigen Kontakten mit dem Aspektverhältnis 1:5. Des Weiteren spielt es keine Rolle, ob die oberen Zuleitungen getrennt oder durchgehend sind.



Abbildung 7.18: Vergleich des Schaltvorgangs von zwei rechteckigen Tunnelkontakten mit unterschiedlicher Orientierung zum Feld.

#### 7.7 Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Geometrie

Für die Untersuchung der Geometrieabhängigkeit des TMR-Effekts ist es vorteilhaft die verschiedenen Geometrien alle auf derselben Probe zu realisieren. Da die Kontakte aus demselben Schichtsystem bestehen und auch die Lithographie- und Ätzschritte gemeinsam durchlaufen haben, kann man den Einfluss von Schwankungen der Prozessparameter, wie unterschiedlich dicke Tunnelbarrieren, auf den TMR-Effekt ausschließen. Unterschiedliches Verhalten der TMR-Kontakte lässt sich daher auf ihre Geometrie zurückführen. Die im Folgenden besprochenen Ergebnisse stammen von einer Probe mit *in situ* Goldschutzschicht. Von den 16 Tunnelkontakten zeigten 15 einen positiven TMR-Effekt mit symmetrischem, reproduzierbaren Schalten. Der 16. Kontakt (Rp20s) war defekt. Die Widerstände zwischen den oberen Zuleitungen betragen ca.  $20 \Omega$ , was auf eine gute Kontaktierung hinweist. Im Folgenden wird zunächst die Abhängigkeit von der Geometrie von rechteckigen und ringförmigen Kontakten mit durchgehenden oberen Zuleitungen miteinander verglichen und dann der Einfluss von getrennten Zuleitungen vorgestellt.

#### 7.7.1 Vergleich von rechteckigen Tunnelkontakten

In Abbildung 7.19 ist links der Widerstand  $R_p$  der Parallelkonfiguration und rechts der Widerstandshub  $\Delta R$  in Abhängigkeit von der Temperatur für rechteckige Tunnelkontakte unterschiedlichen Aspektverhältnisses und Orientierung dargestellt. Betrachtet man  $R_p(T)$  für konstantes Aspektverhältnis, so liegt der Widerstand der Rechtecke mit einer senkrechten Orientierung der langen Achse zum Mittelsteg höher als bei der parallelen Ausrichtung. Dies deutet auf eine inhomogene Stromverteilung hin, da die Flächen der Rechtecke gleich sind. Für jeweils konstantes Aspektverhältnis ist der Widerstandshub  $\Delta R$  für die senkrechte Ausrichtung größer als für die parallele. Besonders deutlich ist dies für die parallele Orientierung bei einem Aspektverhältnis von 1:20. Hier ist der Widerstandshub stark reduziert und beträgt bei 300 K nur ca. 60 % des Hubs, der für die senkrechte Orientierung ermittelt wurde. Da die Abhängigkeit des Widerstandshubs und des Widerstands  $R_p$  in ähnlicher Weise von der Geometrie abhängen, kann nur durch Berechnung der TMR-Werte deren Abhängigkeit von der Geometrie veranschaulicht werden. Eine Reduktion von  $R_p$  könnte nämlich durch eine Verringerung von  $\Delta R$  gerade kompensiert werden, so dass der TMR-Effekt nicht von der Geometrie abhinge. Dies ist aber, wie Abbildung 7.20 zeigt, nicht der Fall. Für den TMR-Effekt lässt sich anders als bei  $R_p$  bzw.  $\Delta R$  kein gleicher Zusammenhang zwischen Wert und Orientierung feststellen. So ist bei dem Aspektverhältnis von 1:5 der TMR-Effekt für die parallele Orientierung höher als für den senkrechten Fall. Für das Aspektverhältnis von 1:20 ist es gerade umgekehrt.

Für jeweils gegebene Orientierung ist der Widerstand  $R_p$  sowie der Widerstandshub  $\Delta R$  für das Aspektverhältnis 1:5 größer als für das Aspektverhältnis 1:20. Insgesamt erhält man für das größere Aspektverhältnis einen höheren TMR, so dass der Einfluss der Abhängigkeit von  $R_p$  dominiert. In Abbildung 7.20 ist auch zu erkennen, dass für tiefe Temperaturen die Abhängigkeit vom Aspektverhältnis die entscheidende Rolle spielt, da dort die Kurven kaum eine Abhängigkeit von der Orientierung zeigen und aufeinander liegen. Erst ab ca. 200 K spalten die zwei Äste in vier auf. Bei 300 K und senkrechter Orientierung ist der TMR für das Aspektverhältnis von 1:20 im Vergleich zu einem von 1:5 knapp doppelt so groß.



Abbildung 7.19: Vergleich des Widerstands  $R_p(T)$  und des Widerstandshubs  $\Delta R(T)$  für rechteckige Tunnelkontakte verschiedenen Aspektverhältnisses und Orientierung



Abbildung 7.20: Vergleich des TMR-Effekts für rechteckige Tunnelkontakte verschiedenen Aspektverhältnisses und Orientierung

#### 7.7.2 Vergleich von ringförmigen Tunnelkontakten

Auf einem anderen Mittelsteg der gleichen Probe befinden sich vier ringförmige Tunnelkontakte mit ebenfalls durchgehenden oberen Zuleitungen. Es wurden zwei Aspektverhältnisse von 1:10 und 1:20 (Definition siehe Kapitel 6.2) realisiert, so dass jeweils zwei Tunnelkontakte die gleiche Geometrie aufweisen, um die Reprodzierbarkeit der Ergebnisse prüfen zu können.

Die Abbildung 7.21 gibt die Temperaturabhängigkeit von  $R_p$  (links) und  $\Delta R$  (rechts) wieder. Für das Aspektverhältnis von 1:10 ist  $R_p$  stets größer als für das Verhältnis von 1:20. Gleiches gilt für den Widerstandshub  $\Delta R$ . Ferner sieht man die gute Übereinstimmung der  $R_p$ - und  $\Delta R$ -Werte für Strukturen mit jeweils gleicher Geometrie.



Abbildung 7.21: Vergleich des Widerstands  $R_p(T)$  und des Widerstandshubs  $\Delta R(T)$  für ringförmige Tunnelkontakte verschiedenen Aspektverhältnisses

Der TMR-Effekt ist in Abbildung 7.22 dargestellt. Wie bei den rechteckigen Tunnelkontakten gilt auch hier, dass die Kontakte mit dem größeren Aspektverhältnis den größeren TMR-Effekt liefern. Bei 300 K ist der TMR eines Rings mit dem Aspektverhältnis von 1:20 ca. 1,4 mal so groß wie der eines 1:10-Rings. Im Vergleich zu den Rechtecken zeigen die Ringe einen deutlich größeren TMR-Effekt. Tabelle 7.2 fasst die TMR-Werte der unterschiedlichen Geometrien mit durchgehenden oberen Zuleitungen bei 300 K zusammen.



Abbildung 7.22: Vergleich des TMR-Effekts für ringförmige Tunnelkontakte verschiedenen Aspektverhältnisses

Form	Aspektverhältnis	Orientierung zum Mittelsteg	<i>TMR</i> (%) bei 300 K
Rechteck	1:5	senkrecht	4,83
Rechteck	1:5	parallel	5,29
Rechteck	1:20	parallel	7,58
Rechteck	1:20	senkrecht	9,35
Ring	1:10		12,09
Ring	1:20		17,27

Tabelle 7.2: Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Geometrie bei 300 K.

#### 7.7.3 Einfluss der Kontaktierung auf den TMR-Effekt

Neben den in 7.7.1 und 7.7.2 besprochenen 8 Tunnelkontakten mit durchgehenden Zuleitungen wurden auf der gleichen Probe 8 Tunnelkontakte mit getrennten oberen Zuleitungen realisiert. Durch die Aufspaltung der oberen Zuleitung wird ein möglicher Kontaktwiderstand zwischen dem gesputterten Gold der Zuleitungen und der obersten Schicht des Mehrlagensystems (hier *in situ* aufgedampfte Goldschutzschicht) durch die Vier-Punkt-Messung eliminiert. Ein weiterer Vorteil besteht in der größeren Aussagekraft der Kontaktwiderstände. Bei der Messung des Widerstands zwischen aufgespalteten oberen Zuleitungen muss der Strom durch die Elektrode des Tunnelkontakts gehen, so dass man sofort erkennt, wie gut diese mit den Zuleitungen verbunden ist. In diesem Abschnitt wird untersucht, was die Aufteilung der oberen Zuleitung bewirkt.

In Abbildung 7.23 ist links der Widerstand  $R_p$  der Parallelkonfiguration und rechts der Widerstandshub  $\Delta R$  in Abhängigkeit von der Temperatur für rechteckige Tunnelkontakte mit getrennten Zuleitungen gezeigt. Man erhält für den Widerstand  $R_p$  eine zu Abbildung 7.19 gleiche Anordnung in Bezug auf das Aspektverhältnis und der Orientierung. Bei 300 K ist  $R_p$  bei den Rechtecken mit senkrechter Orientierung um 15 % (1:20) bzw. 18 % (1:5) kleiner als im Fall durchgehender Zuleitungen, während für das 1:5-Rechteck mit paralleler Orientierung der Widerstand nur um 2 % reduziert ist. Der Widerstandshub  $\Delta R$  des Rechtecks mit dem Aspektverhältnis von 1:20 und senkrechter Orientierung zum Mittelsteg liegt unterhalb des  $\Delta R$  der rechteckigen Kontakte mit einem Aspektverhältnis von 1:5 und nicht zwischen den Widerstandshüben dieser Kontakte, wie es bei den durchgehenden Zuleitungen (Abbildung 7.19) der Fall ist.



Abbildung 7.23: Vergleich des Widerstands  $R_p(T)$  und des Widerstandshubs  $\Delta R(T)$  für rechteckige Tunnelkontakte mit getrennten Zuleitungen

Die Abbildung 7.24 beinhaltet den TMR-Effekt für geteilte Zuleitungen, gekennzeichnet mit offenen Symbolen und gepunkteten Linien. Im gleichen Diagramm sind die TMR-Werte der Tunnelkontakte mit durchgehenden Zuleitungen mit gefüllten Symbolen und durchgehenden Linien aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Abhängigkeit des TMR-Effekts vom Aspektverhältnis unabhängig von der Kontaktierung ist. Jedoch liefern die Kontakte mit getrennten Zuleitungen die genau umgekehrte Abhängigkeit des TMR von der Orientierung der langen Rechtecksachse zum Mittelsteg. Dies kann möglicherweise aus einer durch die getrennten Kontakten anderen Stromverteilung resultieren oder ein Hinweis darauf sein, dass der TMR nicht mit der Orientierung korreliert ist. Der TMR-Effekt liegt bei getrennten Zuleitungen für die gleiche Geometrie über den Werten, die mit durchgehenden Zuleitungen erhalten wurden.



Abbildung 7.24: Vergleich des TMR-Effekts für rechteckige Tunnelkontakte in Abhängigkeit von der Kontaktierung

Für ringförmige TMR-Kontakte mit getrennten Zuleitungen ist in Abbildung 7.25  $R_p$  und  $\Delta R$  dargestellt. Die Abbildung 7.26 vereint die TMR-Werte von ringförmigen TMR-Strukturen mit verschiedener Kontaktierung. Wie bei den Ringen mit durchgehenden Zuleitungen ist auch bei getrennten Top-Kontakten  $R_p$  und  $\Delta R$  für das größere Aspektverhältnis kleiner. Auch besitzt der TMR die gleiche Abhängigkeit vom Aspektverhältnis wie bei den Kontakten mit durchgehenden Zuleitungen: Für das größere Aspektverhältnis ist der TMR höher. Während der TMR für 1:10-Ringe durch die Aufspaltung der Zuleitungen kaum gesteigert wird, ist beim Aspektverhältnis von 1:20 eine deutliche Vergrößerung zu erkennen. Der TMR beträgt in diesem Fall bei Raumtemperatur 20 %. Dies ist eine Steigerung des TMR-Effekts um einen Faktor 4 gegenüber einem 1:5-Rechteck mit senkrechter Orientierung zum Mittel-

steg und durchgehenden Zuleitungen. Eine mögliche Ursache hierfür könnte auf verschiedenen, geometrieabhängigen Stromverteilungen basieren, die in Kapitel 8 genauer betrachtet werden. Im Fall des Rings ist die Stromverteilung sehr inhomogen, so dass der Widerstand  $R_p$  sehr stark reduziert wird. Hieraus resultieren unterschiedlich große TMR-Effekte.



Abbildung 7.25: Vergleich des Widerstands  $R_p(T)$  und des Widerstandshubs  $\Delta R(T)$  für ringförmige Tunnelkontakte mit getrennten Zuleitungen



Abbildung 7.26: Vergleich des TMR-Effekts für ringförmige Tunnelkontakte in Abhängigkeit von der Kontaktierung

## 7.8 Sehr große und negative TMR-Effekte

Es wurden auch Proben ohne in situ Goldschutzschicht hergestellt. Bei diesen ist der Widerstand zwischen getrennten Top-Kontakten mit 50 –  $100 \Omega$  höher als bei TMR-Strukturen mit in situ Gold. Dies deutet daraufhin, dass hier das Cobalt an der Oberfläche oxidiert ist und es eine zusätzliche Tunnelbarriere zwischen den Goldkontakten und der Cobalt-Elektrode gibt. Ihr Widerstand wird allerdings bei der Vierpunktmessung nicht erfasst, wenn man die oberen Zuleitungen trennt. Bei rechteckigen Tunnelkontakten findet man nicht immer den bei Kontakten mit in situ Gold beobachteten Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis und Größe des TMR-Effekts. Jedoch ist bei ringförmigen Kontakten stets der TMR-Effekt bei größerem Aspektverhältnis höher. Einige TMR-Kontakte mit getrennten oberen Zuleitungen, vor allem ringförmige, zeigen einen sehr hohen TMR-Effekt, der sogar divergieren kann. Dies resultiert aus der Normierung durch den Widerstand  $R_p$ . In Abbildung 7.27 sind Werte von  $R_p$  aus R(H)-Messungen eines ringförmigen TMR-Kontakts mit einem Aspektverhältnis von 1:20 dargestellt. Man erkennt, dass  $R_p$  mit steigender Temperatur immer kleiner wird, schließlich durch Null geht und sein Vorzeichen wechselt. Der Widerstand ist hierbei als der Quotient aus gemessener Vierpunktspannung durch den Strom definiert, so dass er formal negative Werte annimmt, wenn die Vierpunktspannung ihr Vorzeichen wechselt. Im Inset ist zu sehen, dass  $R_p$  im vergrößerten Bereich fast linear verläuft.



Abbildung 7.27: Vorzeichenwechsel des Widerstands  $R_p$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Inset ist der Bereich um den Nulldurchang von  $R_p$  vergrößert.

Als Ursache für die Vorzeichenumkehr können Thermospannungen ausgeschlossen werden, da für jeden Kurvenpunkt der Strom umgepolt wurde. Die in Abbildung 7.27 rechts aufgetragene Spannung resultiert daher aus zwei Messwerten bei positivem und negativen Strom: U = (U(+I) - U(-I))/2. Eine mögliche Erklärung, die auf inhomogenen Stromverteilungen basiert, wird in Kapitel 8 vorgestellt.

Abbildung 7.28 zeigt R(H)-Kurven, die im Temperaturbereich von 298 K bis 301 K im Abstand von 0,5 K aufgenommen wurden. Man sieht deutlich, dass sich die gesamte R(H)-Kurve mit steigender Temperatur zu negativen Widerständen verschiebt. Das in dieser Messung höhere Rauschen ist durch das geringere Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund des kleinen Messstroms von 20  $\mu$ A verursacht.



Abbildung 7.28: R(H)-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur wird die R(H)-Kurve zu negativeren Widerständen verschoben.

Bemerkenswert ist, dass bei geeigneter Temperatur (T = 305 K) durch das Magnetfeld das Vorzeichen der Spannung umgeschaltet werden kann (siehe Abbildung 7.29 links). Im Fall paralleler Magnetisierung beträgt sie -2,3  $\mu$ V und bei antiparalleler Ausrichtung +2,2  $\mu$ V. In Abbildung 7.29 rechts wird deutlich, dass sich bei einer Temperatur von 325 K die gesamte R(H)-Kurve im negativen Bereich befindet.

Der TMR-Effekt in Abbildung 7.30 weist bei  $T \approx 299,7$  K eine Divergenz auf und wird für höhere Temperaturen durch  $R_p$  negativ. Die Temperatur, bei der die Divergenz auftritt, ist eine individuelle Eigenschaft eines TMR-Kontakts. Bei 275 K beträgt der TMR-Effekt 36 % und bei 325 K -45 %. In Abbildung 7.31 ist der Bereich um die Divergenz vergrößert und



Abbildung 7.29: Links ist das Umschalten des Vorzeichens der gemessenen Spannung durch das Magnetfeld bei einer Temperatur von 305 K dargestellt. Bei 325 K liegt die gesamte R(H)-Kurve im negativen Bereich (rechts).

zusätzlich der Widerstandshub  $\Delta R$  aufgetragen. Dieser ist im abgebildeten Temperaturintervall konstant, sein Mittelwert beträgt 0,231  $\Omega$  mit einer Standardabweichung von 0,003  $\Omega$ . Daher sind die kleinen Schwankungen statistischer Natur und nicht mit dem Nulldurchgang von  $R_p$  korreliert.



Abbildung 7.30: Divergierender TMR in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist der Widerstand  $R_p$  aufgetragen. Dieser wechselt bei  $T \approx 299,7$  K sein Vorzeichen.



Abbildung 7.31: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von TMR-Effekt und Widerstandshub im Bereich der Divergenz des TMR. Der Widerstandshub  $\Delta R$  ist im dargestellten Temperaturintervall konstant.

## **Kapitel 8**

## Simulationen

In diesem Kapitel werden Simulationen basierend auf der Finiten Elemente Methode (FEM) vorgestellt. Zunächst wird das verwendete Simulationsprogramm und die FEM kurz beschrieben. Dann werden simulierte Potenzial- und Stromverteilungen in ringförmigen Tunnelstrukturen diskutiert. Abschließend wird die Konvergenz der Simulationen untersucht.

### 8.1 Einführung in FEMLAB

Um eine anschauliche Erklärung für die Spannungsumkehr zu finden, wurden Simulationen mit dem Programm FEMLAB 3.1 von COMSOL erstellt, das auf der FEM basiert. Dieses numerische Verfahren ist zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen (PDG) auch bei unsymmetrischen Objekten anwendbar, für die sich keine analytischen Lösungen finden lassen. Ringförmige Elektroden besitzen, für sich betrachtet, eine sehr hohe Symmetrie, diese wird aber durch die rechteckigen Kontakte und vor allem durch das Anlegen einer Spannung aufgehoben. Bei der FEM wird ein kontinuierliches Objekt in kleine Bereiche einfacher Form und endlicher Ausdehnung durch ein Gitter zerlegt. Zusammen mit einer Menge von zugehörigen Ansatzfunktionen wird ein Gitterelement finites Element genannt. Diese Ansatzfunktionen dienen dazu, den Verlauf einer physikalischen Größe, deren Verhalten auf dem Kontinuum zu bestimmen ist, auf den Elementen der diskreten Näherung nachzubilden. Die Physik in einem Element wird genähert durch eine endliche Anzahl von Freiheitsgraden beschrieben. Jedem finiten Element wird hierzu ein Satz von charakteristischen Gleichungen zugeordnet. Die Gleichungen aller Elemente bilden ein Gleichungssystem, welches gelöst werden muss, um das Verhalten des Objekts vorherzusagen. Für eine detaillierte Einführung in die Grundlagen der FEM sei auf Fachliteratur [9, 4] verwiesen.

FEMLAB vereint unter einer graphischen Benutzerschnittstelle Module, die für eine Simulation benötigt werden, wie Geometrieerstellung, Gittererzeugung, Löser und Visualisierungswerkzeuge. Nützlich ist die Vielzahl sogenannter Physik-Modi, die für verschiedene Bereiche der Physik Vorlagen enthalten. In diesen sind partielle Differentialgleichungen, eine Auswahl von Randbedingungen und Dialogfenster für Materialparameter definiert. Die im Folgenden behandelten Simulationen basieren auf dem "Conductive Media DC"-Anwendungsmodus, der es erlaubt stationäre Strom- und Spannungsverteilungen zu untersuchen. Hierbei wird das ohmsche Gesetz in seiner lokalen Form angewendet:

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E} + \mathbf{J}_{\mathbf{e}} \tag{8.1}$$

Die lokale Stromdichte **J** ist linear über den Leitfähigkeitstensor  $\sigma$  mit dem elektrischen Feld **E** verknüpft. **J**<sub>e</sub> ist eine extern erzeugte Stromdichte, die bei den Simulationen gleich Null war. Die stationäre Kontinuitätsgleichung, welche die Stromerhaltung garantiert, lautet:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\nabla \cdot (\sigma \nabla V - \mathbf{J}_{\mathbf{e}}) = 0 \tag{8.2}$$

Um ein eindeutig formuliertes Problem zu erhalten, ist diese lineare PDG noch um Randbedingungen zu ergänzen. An der Grenzfläche zwischen Material 1 und 2 muss  $n_2 \cdot (J_1 - J_2) = 0$  gelten, wobei  $n_2$  der nach außen gerichtete Normalenvektor von Material 2 ist. Elektrische Isolation bedeutet daher  $n \cdot J = 0$  auf der betreffenden Oberfläche. Für die Eindeutigkeit des Problems ist es notwendig, das Potenzial durch eine Dirichlet-Randbedingung zumindest an einem Punkt festzulegen.

Bei einer Simulation werden folgende Schritte durchlaufen:

- 1. Erstellung der Geometrie mittels CAD (Computer Aided Design)
- 2. Festlegung der Materialeigenschaften
- 3. Definition von Randbedingungen
- 4. Erzeugung eines Gitters
- 5. Lösung des Problems durch die FEM
- 6. Visualisierung der Ergebnisse

Bei der Gittererzeugung wird automatisch die Geometrie in kleinere Elemente unterteilt. Dieser Vorgang kann durch eine Reihe von Parametern beeinflusst werden, die etwa die größte Elementausdehnung oder das Anwachsen von kleinen zu größeren Elementen beschreiben. Für Tunnelkontakte ist es allerdings schwierig ein gutes Gitter zu finden, da die Kontaktstruktur laterale Abmessungen im Bereich einiger 10 bis 100  $\mu$ m besitzt, während ihre Höhe nur ca. 100 nm beträgt, und somit ca. 3 Größenordnungen kleiner als die laterale Ausdehnung ist. Die automatische Gittererzeugung mit voreingestellten Parametern führt

zu einem Modell mit zu vielen Elementen, so dass die Gittererzeugung bzw. die sich anschließenden Lösungsalgorithmen aufgrund von Speichermangel abbrechen. Abhilfe schafft nur eine Skalierung der Struktur senkrecht zur Filmebene vor der Gittererzeugung. Hiermit erhält man ein Gitter mit einer angemessenen Anzahl von Elementen, die allerdings selbst ein sehr hohes Aspektverhältnis besitzen. Hierdurch wird die Konvergenz des linearen, iterativen Lösungsverfahren stark beeinträchtigt und die Simulation wird sehr zeitaufwändig. Da dies zusätzlich mit Schwierigkeiten bei der Darstellung verbunden ist, wurden in den Simulationen vertikale Abmessungen im  $\mu$ m-Bereich verwendet.

## 8.2 Potenzialverteilung

Abbildung 8.1 zeigt eine berechnete Potenzialverteilung für einen ringförmigen Tunnelkontakt im Fall einer geringen Barrierenleitfähigkeit von  $10^4 (\Omega m)^{-1}$ . Diese ist zwei Größenordnungen kleiner als in den angrenzenden Elektroden. Die Tabelle 8.1 enthält die verwendeten spezifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Materialien.

Material	Leitfähigkeit $\sigma (\Omega^{-1}m^{-1})$
rechteckige Zuleitung aus TiN	$9, 1 \cdot 10^{6}$
untere Ringelektrode aus Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$2, 2 \cdot 10^{6}$
Barriere hochohmig	104
Barriere niederohmig	10 <sup>6</sup>
obere Ringelektrode aus Co	$1,79 \cdot 10^{7}$
Zuleitungen aus Gold	$4,85\cdot 10^7$

Tabelle 8.1: Für Simulationen verwendete Leitfähigkeiten der verschiedenen Materialien

Als Randbedingungen dienen die Festlegung des Potenzials an den mit  $I_1$  (50 mV) bzw.  $I_2$  (0 V) bezeichneten Kontaktflächen sowie die elektrische Isolation an den anderen Oberflächen. Der Strom fließt von Kontakt  $I_1$  durch die Barriere zum Kontakt  $I_2$ . Der Unterschied von 5 mV in den Spannungswerten an den Kontakten  $U_1$  und  $I_1$  ist auf eine leicht inhomogene Stromverteilung zurückzuführen, welche bei höheren Barrierenwiderständen nicht auftritt, so dass dort die Spannungswerte bei  $U_1$  und  $I_1$  gleich sind. Die gemessene Vierpunktspannung U ist positiv und beträgt 36 mV. Zum Vergleich kann man den Spannungsabfall an der Barriere im homogenen Fall zu 38,8 mV berechnen. Den gleichen Wert erhält man, wenn man an den Grenzflächen zwischen Barriere und Elektroden das Potenzial über die Barrierenfläche mittelt und die Differenz bildet. Gegenüber dem homogenen Fall ist die gemessene Vierpunktspannung um 7% reduziert.



Abbildung 8.1: Simulierte Potenzialverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei hochohmiger Barriere. Für ihre Leitfähigkeit wurde ein Wert von  $10^4 \, (\Omega m)^{-1}$  angenommen.



Abbildung 8.2: Simulierte Potenzialverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei niederohmiger Barriere. Ihre Leitfähigkeit beträgt  $10^6 (\Omega m)^{-1}$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass der Goldkontakt  $U_1$  ein geringeres Potenzial besitzt als der Mittelstegkontakt  $U_2$ . Dies bedeutet eine Umkehr des Vorzeichens der Vierpunktspannung.

Erhöht man die Temperatur des Tunnelkontakts, sinkt der Barrierenwiderstand aufgrund inelastischer Tunnelprozesse. Für solch eine niederohmige Barriere, deren Leitfähigkeit mit  $10^6 (\Omega m)^{-1}$ , etwa halb so groß wie in der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Elektrode, angenommen wurde, ergibt sich eine völlig andere Potenzialverteilung (siehe Abbildung 8.2). Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessene Vierpunktspannung ihr Vorzeichen umgekehrt hat, da das Potenzial am Spannungsabgriff  $U_1$  mit 33 mV kleiner ist als beim Kontakt  $U_2$  mit 36 mV. Dies ist auch dann der Fall, wenn man den Mittelsteg verbreitert oder verlängert. Die Potenzialverteilung im Ring ist sehr inhomogen. Bei einer mittleren Barrierenleitfähigkeit von  $10^5 (\Omega m)^{-1}$  ist die gemessene Vierpunktspannung noch positiv, aber bereits deutlich gegenüber dem homogenen Fall verkleinert. Hieraus resultiert ein reduzierter gemessener Vierpunktwiderstand, der zu einem höheren TMR-Wert führt.

Eine Umkehr des Vorzeichens einer Vierpunktspannung findet man auch bei Josephson-Kontakten im normalleitenden Fall, wenn die Zuleitungen Widerstände im Bereich des Barrierenwiderstands besitzen. Davon motiviert entwickelte Pedersen [39] für eine Struktur, bei der die obere und untere Zuleitung parallel verlaufen und in einem rechteckigen Bereich durch die Tunnelarriere getrennt sind, ein eindimensionales analytisches Modell. Bei der sogenannten "Cross-Strip-Geometrie", die häufig mittels Schattenbedampfung hergestellt wird, ist die obere Zuleitung senkrecht zur unteren ausgerichtet und im Kreuzungsbereich durch eine Barriere von ihr getrennt. Die Stromverteilung in dieser Geometrie untersuchten Van de Veerdonk et. al. [53] mit der zweidimensionalen FEM. Sie zeigten, dass durch eine inhomogene Stromverteilung der Vierpunktwiderstand erniedrigt wird und der TMR-Effekt divergieren kann. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erstellten dreidimensionalen Simulationen, welche auf einer komplexeren Geometrie basieren.

#### 8.3 Stromverteilung

Um die Potenzialverhältnisse besser verstehen zu können, ist es ist hilfreich die Stromverteilung in der Barriere zu untersuchen. Hierzu ist in Abbildung 8.3 und 8.4 die Stromverteilung in der vertikalen Mitte der Barriere für den hochohmigen bzw. niederohmigen Fall dargestellt. Die Stromdichte wurde zum besseren Vergleich auf den Wert normiert, der bei exakt homogener Stromverteilung vorläge. Die Farbskalen sind in Abbildung 8.3 und 8.4 gleich. Bei exakt homogener Stromverteilung würde man auf der gesamten Barrierenfläche einen Wert von 1 erwarten. Bei der hochohmigen Barriere ist dies nahezu erfüllt, die Stromdichte weicht weniger als  $\pm 8\%$  vom homogenen Wert ab. Anders stellt sich die Situation in der niederohmigen Barriere dar. Hier ist die Stromverteilung sehr inhomogen und es gibt Bereiche, in denen die Stromdichte bis zu 250% höher liegt als bei einer homogenen Verteilung. Besonders groß ist sie im Bereich zwischen den stromführenden Kontakten links unten. Auf der gegenüberliegenden Seite fließt kaum Strom durch die Barriere.



Abbildung 8.3: Simulierte Stromverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei hochohmiger Barriere. Man blickt von oben auf die TMR-Struktur. Die Rechtecke kennzeichnen die Kontakte. Die Stromdichte ist auf die Dichte normiert, die bei exakt homogener Stromverteilung vorläge. Zum Vergleich mit dem niederohmigen Fall (siehe unten) wurde die gleiche Farbzuordnung verwendet.



Abbildung 8.4: Simulierte Stromverteilung eines ringförmigen Tunnelkontakts bei niederohmiger Barriere. Die Stromverteilung ist sehr inhomogen und weicht vom homogenen Fall bis über das Doppelte ab, bei dem überall die normierte Stromdichte 1 beträgt.

## 8.4 Konvergenz der Simulationen

Bei numerischen Simulationen ist es wichtig, die Konvergenz zu untersuchen, indem man prüft, ob die Ergebnisse bei einer Verfeinerung der Diskretisierung reproduziert werden können. Hierzu wurde die Simulation zunächst mit dem in Abbildung 8.5 links gezeigten Gitter mit 37465 Elementen durchgeführt. In einem weiteren Simulationslauf wurde ein feineres Gitter mit 213211 Elementen verwendet, wobei die Rechenzeit auf das zwanzigfache steigt. In beiden Fällen tritt die Spannungsumkehr auf und die entsprechenden Spannungswerte der beiden Simulationen an den Kontakten stimmen sehr gut überein. Die Abweichung beträgt gerademal 0,2%, so dass das Modell konsistent ist.



Abbildung 8.5: Verwendete Gitter zur Prüfung der Konvergenz der Simulation. Das linke Gittermodell besteht aus 37465 und das rechte aus 213211 Elementen.

## **Kapitel 9**

# **Zusammenfassung und Ausblick**

Magnetit ist aufgrund der vorhergesagten Halbmetallizität [60, 25] und wegen seiner sehr hohen Curie-Temperatur von 858 K [24] ein interessantes Material für die Spinelektronik. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es daher als Elektrode in magnetischen Tunnelkontakten verwendet.

Mittels gepulster Laserdeposition wurde die Zuleitungsschicht aus TiN und die untere ferromagnetische Elektrode aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epitaktisch gewachsen. Dieser Prozess wurde *in situ* durch RHEED überwacht. Aus den bei Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> immer beobachteten RHEED-Oszillationen konnte zudem die Schichtdicke des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Films sehr gut kontrolliert werden. In einem Elektronenstrahlverdampfer wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> als Tunnelbarriere, Co als Gegenelektrode und bei einigen Proben auch eine schützende Goldschicht aufgebracht. Bei der Charakteriserung der Vielschichtsysteme mit Röntgendiffraktometrie konnte die sehr gute kristalline Qualität der epitaktischen Schichten nachgewiesen werden. Magnetisierungsmessungen zeigten immer ein deutlich getrenntes Schalten der beiden ferromagnetischen Schichten. Dies sind ideale Voraussetzungen, um in einem aufwändigen Prozess aus den Schichtsystemen magnetische Tunnelkontakte zu fertigen.

Für Tunnelkontakte verschiedener Form, Orientierung und Kontaktierung wurden Masken entworfen und die Lithographieprozesse optimiert.

Viel Wert wurde auf eine ausführliche Charakterisierung der Tunnelkontakte hinsichtlich ihres Transportverhaltens gelegt. Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen bei tiefen Temperaturen deutlich nichtlineares Verhalten, was auf das Tunneln von Elektronen hindeutet. Die aus Simmons-Fits erhaltenen Barrierendicken stimmen gut mit den Werten aus der Röntgenreflektometrie überein. Auch in R(T)-Messungen ist der Einfluss der Tunnelbarriere zu erkennen. Im Magnetotransport zeigten die Tunnelkontakte ideal symmetrisches, reproduzierbares Schalten mit TMR-Effekten bis zu 27 % bei ringförmigen Strukturen mit einem Aspektverhältnis von 1:20, *in situ* Goldschicht und getrennten Zuleitungen. Der TMR- Effekt steigt mit der Temperatur an und durchläuft ein Maximum bzw. ist monoton wachsend im gemessenen Temperaturbereich. Bei der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts wurde nur eine leichte Reduktion mit zunehemender Spannung festgestellt, was teilweise an einem bei hohen Strömen auftretenden Heizeffekt liegt. Durch optimierte Magnetfeldsequenzen konnten Unterschiede im Schaltverhalten von rechteckigen Tunnelkontakten in Abhängigkeit von der Orientierung zum Feld aufgezeigt werden. Hierbei wäre es interessant, die magnetische Struktur während des Schaltprozesses zu kennen, was man mit Magnetkraftmikroskopie oder Elektronenholographie untersuchen könnte.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Geometrie durch Vergleich der Temperaturabhängigkeiten des TMR, des Widerstandshubs und des Widerstands in der Parallelkonfiguration diskutiert. Bei ringförmigen Kontakten wurde immer beobachtet, dass Ringe mit dem größeren Aspektverhältnis auch den größeren TMR-Effekt besitzen. Der gleiche Zusammenhang wird bei rechteckigen Kontakten mit *in situ* Goldschutzschicht unabhängig von einer Aufspaltung der oberen Zuleitung beobachtet. Die rechteckigen Kontakte zeigen zwar eine Abhängigkeit des TMR von der Orientierung ihrer langen Achse zum Mittelsteg bzw. Feld, es konnte aber keine gleiche Abhängigkeit für getrennte und durchgehende Zuleitungen gefunden werden.

Bei Proben ohne *in situ* Goldschutzschicht treten zum Teil sehr große und divergierende TMR-Effekte auf, was durch eine Vorzeichenumkehr der gemessenen Vierpunktspannnung mit der Temperatur verursacht wird. Der Widerstandshub  $\Delta R$  ist in der Nähe der Divergenz konstant. Eine anschauliche Erklärung für die Spannungsumkehr wurde in Finite-Elemente-Simulationen gefunden. Mit steigender Temperatur nimmt der spezifische Widerstand der Barriere ab, da mehr Energie für inelastische Transportprozesse zur Verfügung steht. Wenn der Barrierenwiderstand in die Größenordnung des Widerstands der Zuleitungen kommt, wird die Potential- und Stromverteilung so inhomogen, dass sich die Spannung zwischen den Abgriffen umkehrt. Wenn man den intrinsischen TMR-Effekt, etwa zur Bestimmung der Spinpolarisation eines Materials, messen möchte, ist darauf zu achten, dass die Zuleitungen viel besser als die Barriere leiten, da sonst der Barrierenwiderstand durch inhomogene Stromverteilungen verfälscht wird.

Im Hinblick auf zukünftige Experimente mit Tunnelkontakten aus Magnetit ist es sicher interessant, dass spinaufgelöste UV-Photoemission für (111)-orientierte epitaktische Magnetitfilme eine Spinpolarisation von  $(80 \pm 5)$  % bei Raumtemperatur ergab [12]. Daher könnte man auch aus (111)-orientierten, epitaktischen Magnetitschichten magnetische Tunnelkontakte fertigen und sie direkt mit jenen aus (100)-orientierten Magnetitfilmen vergleichen. Die Herstellung noch kleinerer Tunnelkontakte mittels Elektronenstrahllithographie würde es erlauben, eindomänige Tunnelkontakte und das Skalierungsverhalten des Geometrieeffekts zu untersuchen.

# Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Anderson, Phys. Rev. 102, 1008 (1956).
- [2] A. Boger, Diplomarbeit, TU München (2004).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [4] K.-J. Bathe, Finite-Elemente-Methoden, Springer, 2. Auflage (2002).
- [5] M. Bowen, A. Barthélémy, M. Bibes, E. Jacquet, J.-P. Contour, A. Fert, F. Ciccacci, L. Duò, and R. Bertacco, Phys. Rev. Lett. 95, 137203 (2005).
- [6] A. M. Bratkovsky, Phys. Rev. B 56, 2344 (1997).
- [7] W. Buckel, Supraleitung, VCH Verlagsgesellschaft, 5. Auflage (1994).
- [8] B. K. Chakraverty, Solid State Comm. 15, 1271 (1974).
- [9] Z. Chen, Finite Element Methods and Their Applications, Springer (2005).
- [10] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker, Appl. Phys. Lett. 72, 734 (1998).
- [11] J. R. Cullen, and E. Callen, J. Appl. Phys. 41, 879 (1970).
- [12] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, Phys. Rev. B. 65, 064417 (2002).
- [13] T. Fließbach, Quantenmechanik, Spektrum Akademischer Verlag, 3. Auflage (2000).
- [14] L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, and L. Forró, Phys. Rev. B 62, 7939 (2000).
- [15] J. García, G. Subías, M. G. Proietti, J. Blasco, H. Renevier, J. L. Hodeau, and Y. Joly, Phys. Rev. B 63, 054110 (2001).

- [16] J. García, G. Subías, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sánchez, and J. F. Bérar, Phys. Rev. Lett. 85, 578 (2000).
- [17] L. I. Glazman, and K. A. Matveev, Sov. Phys. JETP 67, 1276 (1988).
- [18] A.-M. Haghiri-Gosnet, and J.-P. Renard, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, R127 (2003).
- [19] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [20] R. Gross und A. Marx, Skript zur Vorlesung Magnetoelektronik, TU München (2004).
- [21] A. Gupta, and J. Z. Sun, J. Magn. Magn. Mater. 200, 24 (1999).
- [22] T. Hahn, International Tables for Crystallography, Vol. A, Kluwer Academic Publishers Group (1987).
- [23] W. C. Hamilton, Phys. Rev. 110, 1050 (1958).
- [24] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, 101. Auflage (1995).
- [25] H. T. Jeng, and G. Y. Guo, Phys. Rev. B 65, 094429 (2002).
- [26] K. P. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, Phys. Rev. Lett. 59, 2788 (1987).
- [27] J. Klein, Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [28] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Nature 395, 677 (1998).
- [29] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 77th Edition (1996).
- [30] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, Phys. Rev. B 56, 11827 (1997).
- [31] J. Mathon, Phys. Rev. B 56, 11810 (1997).
- [32] Mineralienkabinett, Universität Bremen, http://www.min.uni-bremen.de/kabinett/ (2005).
- [33] N. F. Mott, Phil. Mag. B 42, 327 (1980).
- [34] K.-W. Nielsen, Diplomarbeit, TU München (2003).
- [35] A. Ney, C. Pampuch, R. Koch, and K. H. Ploog, Nature 425, 485 (2003)
- [36] P. Novák, H. Štepánková, J. Englich, J. Kohout, and V. A. M. Brabers, Phys. Rev. B 61, 1256 (2000).

- [37] R. O'Handley, Modern Magnetic Materials, Wiley (2000)
- [38] M. Opel, Skript zur Vorlesung Magnetismus, TU München (2005).
- [39] R. J. Pedersen, and F. L. Vernon, Jr., Appl. Phys. Lett. 10, 29 (1967).
- [40] J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprägs, M. Opel, A. Erb, L. Alff, and R. Gross, Acta Phys. Pol. A 105, 7 (2004).
- [41] S. Qureshi, Master Thesis, TU München (2004).
- [42] D. Reisinger, Dissertation, TU München (2004).
- [43] D. Reisinger, P. Majewski, M. Opel, L. Alff, and R. Gross, Appl. Phys. Lett. 85, 4980 (2004).
- [44] Renesas Technology, Pressemitteilung, http://www.renesas.com > News & Events – > Press Releases (Dezember 2005)
- [45] E. Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, 4. Auflage (1999).
- [46] P. Ring, Skript zur Vorlesung Theoretische Physik II Quantenmechanik, TU München (2002).
- [47] M. B. Salamon, and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. 73, 583 (2001).
- [48] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. 34, 1793 (1963).
- [49] J. C. Slonczewski, Phys. Rev. B 39, 6995 (1989).
- [50] J. Z. Sun, D. J. Monsma, T. S. Kuan, M. J. Rooks, D. W. Abraham, B. Oezyilmaz, A. D. Kent, R. H. Koch, J. Appl. Phys. 93, 6859 (2003).
- [51] S. M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology, Wiley, 2nd Edition (2002).
- [52] C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, J. Appl. Phys. 86, 6239 (1999).
- [53] R. J. M. van de Veerdonk, J. Nowak, R. Meservey, J. S. Moodera, and W. J. M. de Jonge, Appl. Phys. Lett. 71, 2839 (1997).
- [54] E. J. W. Verwey, Nature 144, 327 (1939).
- [55] E. J. W. Verwey, and P. W. Haayman, Physica 8, 979 (1941).
- [56] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, J. Chem. Phys. 15, 181 (1947).
- [57] F. C. Voogt, T. Fujii, P. J. M. Smulders and L. Niesen, M. A. James, and T. Hibma, Phys. Rev. B 60, 11193 (1999).

- [58] R. Waser, Nanoelectronics and Information Technology, Wiley-VCH (2003).
- [59] Y. Yamada, Phil. Mag. B 42, 377 (1980).
- [60] Z. Zhang, and S. Satpathy, Phys. Rev. B 44, 13319 (1991).
## Danksagung

Prof. Dr. Rudolf Gross sei für die Möglichkeit gedankt, am Walther-Meißner-Institut eine Diplomarbeit anfertigen zu dürfen. Die Diskussionen waren immer informativ und hilfreich.

Bei Dr. Matthias Opel möchte ich mich für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit bedanken. Für Probleme hatte er jederzeit ein offenes Ohr und hat mich mit Rat und Tat unterstützt.

Auch Andrea Boger hat mich bestens betreut und mir mit Anregungen und Diskussionen geholfen.

Suleman Qureshi sei für die Einführung in die Dünnfilmtechnologie und die Lithographie gedankt.

Petra Majewski danke ich für die Einweisung in die Kryostattechnik und interessante Diskussionen.

Vielen Dank an Karl-Wilhelm Nielsen für Hilfe bei Problemen, welche die PLD betrafen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Thomas Brenninger, der immer hilfsbereit und gelassen technische Probleme exzellent löste.

Tobias Heimbeck sei für die Unterstützung bei der Instandhaltung des Elektronenstrahlverdampfers und beim Materialtausch gedankt.

Bei Frau Görblich möchte ich mich für die Herstellung vieler Lithographiemasken bedanken.

Vielen Dank an Michaela Entfellner, Matthias Kath, Maike Lübbe, Sebastian Bauer und Simone Bago. Sie haben zu einer sehr guten, heiteren Arbeitsatmosphäre in unserem Büro beigetragen.

Allen anderen Diplomanden, Doktoranden und Mitarbeitern des Walther-Meißner-Instituts danke ich für die erfahrene Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Zuletzt möchte ich meinen lieben Eltern ganz herzlichen Dank aussprechen, die mir durch ihre Unterstützung in jeder Hinsicht das Studium der Physik ermöglicht haben.