Lehrstuhl E23 für Technische Physik
Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

Magnetit - ein Material für die Spinelektronik

Andrea Nielsen

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: .....

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof Dr. Rudolf Gross

2. .....

Die Dissertation wurde am .....2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am ..... angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation und Überblick **1**

2 Magnetotransport und magnetische Anisotropie **5**
2.1 Normaler Hall-Effekt 5
2.2 Anomaler Hall-Effekt 6
2.3 Magnetische Anisotropie 10
2.4 Anisotroper Magnetwiderstand 12
2.5 Widerstand in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung 13

3 Magnetit **17**
3.1 Strukturelle und magnetische Eigenschaften 17
3.2 Antiphasengrenzen 19
3.3 Verwey-Übergang und Transportmechanismus 20

4 Magnetische Tunnelkontakte **23**
4.1 Grundlagen des Tunnelprozesses 23
4.2 Simmons-Modell 24
4.3 Julliere-Modell 25
4.4 Tunneln durch AlO_x- und MgO-Barrieren 28
4.5 Tunnelkontakte mit Magnetitelektroden 30
4.6 Bestimmung von magnetischen Anisotropiekonstanten 32

5 Experimentelle Techniken **33**
5.1 Methoden der Schichtherstellung 33
5.2 Rasterkraftmikroskopie 37
5.3 Röntgenstreuung 38
5.4 SQUID-Magnetometer 40
5.5 Ferromagnetische Resonanz 41
5.6 Magnetotransport 43

5.7 Transmissionselektronenmikroskopie 43

6 Schichtwachstum und Lithografie 45
6.1 Schichtwachstum 45
6.2 Lithografie 47

7 Strukturelle Charakterisierung 51
7.1 Reflektometrie 51
7.2 Magnetitfilme in (001)- und (110)-Orientierung auf MgO-Substraten 52
7.3 Magnetitfilme in (111)-Orientierung 55
7.3.1 Magnetit auf ZnO 55
7.3.2 Magnetit auf Al_2O_3 61
7.4 Magnetit/ZnO-Heterostrukturen 63
7.5 Mehrlagenproben zur Realisierung von Tunnelkontakten 66

8 Magnetismus und Widerstand der Magnetitfilme 73
8.1 Magnetische Eigenschaften bei Raumtemperatur 73
8.2 Temperaturabhängigkeit von Magnetisierung und Widerstand 83

9 Anomaler Hall-Effekt in Magnetit 89
9.1 Magnetotransport und Skalierungsverhalten 89
9.2 Diskussion des Skalierungsverhaltens 100

10 Anisotropiebestimmung aus winkelabhängigem Magnetotransport 109

11 $Fe_3O_4/AlO_x/Co$ - Tunnelkontakte 121
11.1 Magnetische Eigenschaften und ihr Einfluss auf den Tunnelmagnetwiderstand 121
11.2 Anisotropiebestimmung mit Hilfe des Tunnelmagnetwiderstandes 128

12 Spininjektion von Magnetit in ZnO 143
12.1 Magnetische Eigenschaften von Magnetit/ZnO-Heterostrukturen 144
12.2 $Fe_3O_4/ZnO/AlO_x/Co$ - Tunnelkontakte 150
12.2.1 Magnetische Eigenschaften 151
12.2.2 Transporteigenschaften 155

13 Zusammenfassung 167

Literaturverzeichnis 174

Dank 192

Abbildungsverzeichnis

2.1 Beispiel eines spezifischen Hallwiderstandes zur Bestimmung der Hallkoeffizienten 7
2.2 Schematische Darstellung von Strom- und Magnetisierungsrichtung relativ zur Probe 14

3.1 Kubische Einheitszelle von Magnetit 18
3.2 Schematische Darstellung der für Antiphasengrenzen verantwortlichen Gittertranslationen 19
3.3 Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen von Fe_3O_4-Filmen auf MgO-Substraten zur Illustration von Antiphasengrenzen 20

4.1 Rechteckige Potenzialbarriere zwischen zwei metallischen Elektroden . . . 25
4.2 Bandschema zweier halbmetallischer Ferromagnete im Julliere-Modell . . . 26
4.3 Widerstand und Magnetisierung einer Ferromagnet-Isolator-Ferromagnet-Tunnelstruktur 27
4.4 Vergleich des Tunnelns durch eine AlO_x- und eine MgO-Barriere 29

5.1 Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Anlage 34
5.2 Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition 35
5.3 Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops 37
5.4 Aufbau eines Röntgendiffraktometers 38
5.5 Beugung von Röntgenstrahlung. 39
5.6 Messprinzip eines Gradiometers zweiter Ordnung 41
5.7 Definition der Polarkoordinaten zur Beschreibung der Magnetisierungsorientierung 42
5.8 Transmissionselektronenmikroskop CM300 UT FEG von Philips 44

6.1 Intensitätsverlauf der RHEED-Oszillationen beim Wachstum von Magnetit auf einem (001)-orientiertem MgO-Substrat 46

6.2 Mehrlagenprobe zur Herstellung magnetischer Tunnelkontakte 47
6.3 Masken zur Lithografie von Standardmessbrücken 48
6.4 Fertig strukturierte Standardmessbrücke 49
6.5 Masken zur Lithografie von Tunnelkontakten 49
6.6 Fertig strukturierte TMR-Kontakte. 50

7.1 Röntgenreflektometriemessung und Fitkurve eines Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat 52
7.2 $\omega - 2\theta$-Messung von Magnetitfilmen auf MgO(001)-Substrat und auf MgO(110)-Substrat 53
7.3 Rasterabbildung des reziproken Raums von Magnetitfilmen auf (001)- und (110)-orientiertem MgO-Substrat 54
7.4 $\omega - 2\theta$-Messung eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat 56
7.5 Einheitszelle eines kubischen Materials mit den Netzebenen und Netzebenenabständen 57
7.6 φ-Messung eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat . . . 60
7.7 Rasterkraftmikroskopieaufnahme eines Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat. . 60
7.8 $\omega - 2\theta$-Messung und φ-Messung eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf Al_2O_3-Substrat 61
7.9 $\omega - 2\theta$-Messung eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat der Magnetit(111) bis (555)-Reflexe 64
7.10 HRTEM Aufnahme einer Magnetit/ZnO-Heterostruktur 65
7.11 HRTEM Aufnahmen von Mehrlagenproben auf Saphirsubstraten 66
7.12 Reflektometrie einer Mehrlagenprobe 67
7.13 Röntgendaten einer Mehrlagenprobe, bestehend aus TiN, Magnetit, ZnO, AlO_x, Co und Au auf MgO(001)-Substrat 68
7.14 Röntgendaten einer Mehrlagenprobe, bestehend aus TiN, Magnetit, ZnO, AlO_x, Co und Au auf MgO(110)-Substrat. 70
7.15 $\omega - 2\theta$-Messung einer Mehrlagenprobe auf Al_2O_3-Substrat 71

8.1 FMR-Signal und die Resonanzfelder mit zugehöriger Simulation eines (001)-orientierten Magnetitfilmes 75
8.2 Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes eines (001)-orientierten Magnetitfilmes 76
8.3 FMR-Signal und die Resonanzfelder mit zugehöriger Simulation eines (110)-orientierten Magnetitfilmes 78
8.4 Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes eines (110)-orientierten Magnetitfilmes 79

8.5 Resonanzfelder und Simulation eines (111)-orientierten Magnetitfilmes . . 80
8.6 Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes (111)-orientierter Magnetitfilme 81
8.7 Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes, normiert auf ihren Wert bei -7 T, für drei unterschiedlich orientierte Magnetitfilme 82
8.8 Remanente Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Magnetfeld von 0 T für verschieden orientierte Magnetitfilme 84
8.9 Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedlich orientierte Magnetitfilme 84
8.10 Ableitung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedlich orientierte Magnetitfilme 85
8.11 Spezifische Längswiderstände von (001)-, (110)- und (111)-orientierten Magnetitfilmen in Abhängigkeit von $1/T^{0,25}$ 86

9.1 Magnetwiderstand in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für verschiedene Temperaturen, gemessen an (001), (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen. 91
9.2 Magnetwiderstand in Abhängigkeit des magnetischen Feldes bei kleinen Magnetfeldern für verschiedene Temperaturen, gemessen an (001), (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen. 92
9.3 Spezifischer Querwiderstand in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für verschiedene Temperaturen, gemessen an (001), (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen. 94
9.4 Negativer spezifischer Querwiderstand und Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes bei einer Temperatur von 300K, gemessen an (001), (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen 95
9.5 Spezifischer Längswiderstand und Betrag des spezifischen anomalen Hallwiderstandes in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen an (001), (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen. 96
9.6 Betrag des spezifischen anomalen Hallwiderstandes in Abhängigkeit des spezifischen Längswiderstandes, gemessen an (001), (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen 97
9.7 Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an (001), (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen 98
9.8 Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an (110) und (111)-orientierten Magnetitfilmen mit jeweils unterschiedlich orientierten Strompfaden. 100

9.9 Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an $Zn_xFe_{3-x}O_4$-Filmen. 101
9.10 Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an (001)-orientierten Magnetitfilmen mit unterschiedlichen Schichtdicken 102
9.11 Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$-Filmen 103
9.12 Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der Längsleitfähigkeit für verschiedene halbleitende und metallische Materialien 104
9.13 Temperaturangaben enthaltende, vergrößerte Darstellung des Betrags der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der Längsleitfähigkeit verschieden orientierter Magnetitfilme 105
9.14 Longitudinales Widerstandsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur eines Magnetiteinkristalls und Proben mit abweichender Stöchiometrie 106

10.1 Winkeldefinitionen der verwendeten Polarkoordinaten für Magnetisierung und Magnetfeld 111
10.2 Spezifischer Längs- und Querwiderstand und zugehörige Simulationen in Abhängigkeit des Drehwinkels bei einer Drehung innerhalb der kristallinen (110)-Ebene 113
10.3 Spezifischer Längs- und Querwiderstand und zugehörige Simulationen in Abhängigkeit des Drehwinkels bei einer Drehung innerhalb der kristallinen $(1\bar{1}0)$-Ebene 115
10.4 Spezifischer Längs- und Querwiderstand und zugehörige Simulationen in Abhängigkeit des Drehwinkels bei einer Drehung innerhalb der kristallinen (001)-Ebene 118

11.1 Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur eines TiN-Filmes auf (001)-orientiertem MgO-Substrat 122
11.2 Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für Mehrlagenproben mit unterschiedlich orientierter Magnetitelektrode 123
11.3 Vergleich von Magnetisierung und TMR in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für Mehrlagenproben mit unterschiedlich orientierter Magnetitelektrode 126
11.4 Qualitative Skizze von Widerstand und Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für eine Tunnelstruktur mit Elektroden aus Co und (110)-orientiertem Fe_3O_4 128
11.5 Co-Resonanzfelder und Simulation einer (110)-orientierten Mehrlagenprobe 130

11.6 Fe_3O_4-Resonanzfelder und Simulation einer (110)-orientierten Mehrlagenprobe . . . 131
11.7 Winkeldefinitionen für Magnetisierungs- und Magnetfeldrichtung eines zweidimensionalen uniaxialen Systems. . . . 133
11.8 Widerstandsmessungen bei Drehung des magnetischen Feldes innerhalb der Filmebene eines *TMR*-Kontaktes . . . 135
11.9 *TMR* in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung bei einem Magnetfeld von 15 mT und zugehörige Simulation. . . . 137
11.10 *TMR* in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung bei Magnetfeldern von 40 mT, 50 mT und 75 mT und zugehörige Simulationen. . . . 138
11.11 *TMR* in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung bei Magnetfeldern von 225 mT, 0,5 T und 1,5 T und Simulationen. . . . 139
11.12 Vergleich der Differenz von gemessenem *TMR* und dessen Simulation mit winkelabhängigen Längswiderstandsmessungen eines einfachen (110)-orientierten Magnetitfilmes. . . . 140
11.13 Finite-Elemente-Simulation der qualitativen Strom- und Spannungsverteilung eines *TMR*-Kontaktes aus TiN/Fe_3O_4/AlO_x/Co/Au. . . . 141

12.1 Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes einfacher Magnetitfilme sowie von Magnetit/ZnO-Bilagen auf Saphir-Substrat und auf TiN-Filmen, die ebenfalls auf Saphir-Substraten gewachsen wurden . . . 145
12.2 Vergleich der Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes eines einfachen Magnetitfilmes mit einer ZnO/Magnetit-Bilage auf ZnO-Substrat 147
12.3 Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes einfacher Magnetitfilme sowie Schichtkombinationen aus Magnetit und ZnO auf ZnO- und Saphirsubstraten . . . 148
12.4 Remanente Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur eines 29 nm dicken Magnetitfilmes und einer Magnetit(28 nm)/ZnO(11 nm)-Heterostruktur auf Saphirsubstraten . . . 151
12.5 Bei Raumtemperatur gemessene Magnetisierungskurven in Abhängigkeit des magnetischen Feldes von Mehrlagenproben mit und ohne ZnO-Schicht 152
12.6 Magnetitmagnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes von Mehrlagenproben mit und ohne ZnO-Schicht, verglichen mit einer Magnetit/ZnO-Heterostruktur . . . 154
12.7 Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes einer Mehrlagenprobe mit ZnO bei Temperaturen zwischen 300 K und 5 K . . . 155

12.8 Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur eines Magnetitfilmes, eines undotierten ZnO-Filmes und eines mit 3% Al dotierten Filmes aus ZnO (18 nm), alle auf Saphir-Substraten 156
12.9 Stromdichte-Spannungskennlinien von Mehrlagenproben mit und ohne ZnO-Schicht und mit Hilfe des Simmons-Modells erstellte Fitkurven 158
12.10 Stromdichte-Spannungskennlinien von Mehrlagenproben mit undotierter und mit 3% Al dotierter ZnO-Schicht und mit Hilfe des Simmons-Modells erstellte Fitkurven 160
12.11 Mit Hilfe des Simmons-Modells bestimmte effektive Barrierendicken und -höhen in Abhängigkeit der realen Barrierendicke verschiedener Mehrlagenproben 161
12.12 Vergleich des Produktes aus differentiellen Widerständen und Querschnittsflächen von *TMR*-Kontakten verschiedener Mehrlagenproben in Abhängigkeit der realen Barrierendicke 162
12.13 Magnetfeldabhängige Widerstandsmessungen für je eine Mehrlagenprobe ohne und mit ZnO bei Temperaturen zwischen 300 K und 70 K 163

Tabellenverzeichnis

4.1 In der Literatur zu findende TMR-Effekte von auf Magnetit basierenden Tunnelkontakten. 31

7.1 Orientierung, Filmdicken, Netzebenenabstände, Verspannungen und Halbwertsbreiten der Rocking Kurven von auf MgO-Substraten gewachsenen Fe_3O_4-Filmen 55
7.2 Filmdicken, Netzebenenabstände, Verspannungen und Halbwertsbreiten der Rocking Kurven von auf ZnO-Substrat gewachsenen Fe_3O_4-Filmen 57
7.3 Filmdicken, Netzebenenabstände, Verspannungen und Halbwertsbreiten der Rocking Kurven von auf Al_2O_3-Substrat gewachsenen Fe_3O_4-Filmen . . . 62

10.1 Widerstandsparameter der Simulationen von Längs- und Querwiderständen aus Magnetitfilmdrehungen im konstanten Magnetfeld 119

Kapitel 1

Motivation und Überblick

Die Computertechnologie basiert auf halbleitenden Materialien und profitiert davon, dass sich deren elektrische Eigenschaften durch Dotierung lokal in weiten Bereichen manipulieren lassen. Um unsere Computer leistungsfähiger zu machen, versucht die Spinelektronik, zusätzlich zu der Ladung der Elektronen auch deren Spin als weiteren Freiheitsgrad zu verwenden [204, 217]. Aus diesem Grund sucht man nach Materialien, die zum einen halbleitend, zum anderen ferromagnetisch sind.

Ein Ansatz hierfür ist die Dotierung von Halbleitern mit Übergangsmetallen, wobei (Ga,Mn)As eines der am intensivsten untersuchten Materialsysteme ist. Allerdings tritt hier das Problem auf, dass ferromagnetisches Verhalten nur bei tiefen Temperaturen ($\leq 172\,\mathrm{K}$ [125]) beobachtet wird. Noch immer wird nach magnetischen Halbleitern gesucht, die auch bei Raumtemperatur Ferromagnetismus zeigen und sich damit für Anwendungen eignen.

Eine Alternative ist die Injektion von spinpolarisierten Ladungsträgern in gewöhnliche Halbleiter durch direkten Kontakt mit einer ferromagnetischen Elektrode. Hierfür eignen sich Materialien mit einer hohen Spinpolarisation. Die größte Spinpolarisation ist in Halbmetallen zu finden, zu denen neben der Gruppe der Doppelperowskite, den Heusler-Verbindungen und dem CrO_2 auch das in dieser Arbeit untersuchte Magnetit (Fe_3O_4) zählt. Theoretisch wird für dieses eine Spinpolarisation von -100% erwartet [213], und experimentell wurden durch spinaufgelöste Fotoelektronenspektroskopie hohe Werte bis zu $-(80 \pm 5)\%$ bei Raumtemperatur detektiert [37, 50]. Zusätzlich besitzt Magnetit mit 860 K eine sehr hohe Curie-Temperatur [181], die es für mögliche Raumtemperaturanwendungen besonders interessant macht.

Ein weiterer Vorteil von Magnetit ist, dass es gegenüber herkömmlichen ferromagnetischen Übergangsmetallen einen größeren spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur besitzt ($\approx 10^{-4}\,\Omega\mathrm{m}$), der dem eines Halbleiters näher ist. Dadurch reduziert sich das bei der diffusen Spininjektion aus metallischen Materialien bekannte Problem der

Leitfähigkeitsfehlanpassung [157].

Somit ist Magnetit auf Grund seiner hohen Curie-Temperatur in Kombination mit einer hohen Spinpolarisation und einem zur Spininjektion in einen Halbleiter geeigneten spezifischen Widerstand ein vielversprechendes Material für die Spinelektronik.

Der Nachweis einer Spininjektion erfolgt im Allgemeinen durch optische oder durch Transportphänomene [48, 158]. In dieser Arbeit wird versucht, eine mögliche Spininjektion über einen *TMR*-Effekt (*TMR* = Tunneling Magnetoresistance) nachzuweisen. Dabei soll ein Halbleiter auf Grund des direkten Kontaktes mit einer Fe_3O_4-Schicht eine endliche Spinpolarisation aufweisen und somit als ferromagnetische Elektrode eines *TMR*-Elementes dienen, das schließlich folgenden Aufbau besitzt: (Fe_3O_4/)Halbleiter/Barriere/Ferromagnet.

Für ein besseres Materialverständnis, wird zunächst mit dem Transportverhalten einfacher Magnetitfilme begonnen, indem deren anomaler Hall-Effekt (AHE) und ihr Verhalten für beliebig orientierte Magnetfelder untersucht wird. Im nächsten Schritt werden einfache Fe_3O_4/Barriere/Ferromagnet *TMR*-Kontakte mit unterschiedlich orientierter Magnetitelektrode behandelt, und ebenfalls das Verhalten in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung diskutiert. Anschließend werden die Eigenschaften von Magnetit/Halbleiter-Heterostrukturen und Transportmessungen von (Fe_3O_4/)Halbleiter/Barriere/Ferromagnet-Kontakten zur Spininjektion in einen Halbleiter vorgestellt.

Ein interessantes und immer noch ungelöstes Problem ist das genaue Verständnis des in nahezu allen ferromagnetischen Materialien beobachtbaren AHE. Es gibt verschiedene Theorien des AHE, die die Abhängigkeit der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit σ_{Hall} von der spezifischen Längsleitfähigkeit σ_{xx} durch ein Skalierungsgesetz der Form $\sigma_{\mathrm{Hall}} \propto \sigma_{\mathrm{xx}}^{\beta}$ mit einem Skalierungsexponenten β beschreiben. Etablierte Modelle sind das Skew Scattering ($\beta = 1$) [93, 130], das Side Jump Scattering ($\beta = 0$) [11] und die Berry Phase ($\beta = 0$) [12]. Untersuchungen an Einkristallen aus Magnetit [181] ergaben $\beta = 3/2$, während polykristalline Filme zu $\beta = 5/3$ oberhalb und zu $\beta = 4/3$ unterhalb des Verwey-Übergangs [190, 191] führten [47], so dass sich hier keine der soeben genannten Theorien anwenden lässt.

In dieser Arbeit wird nun auch auf das Skalierungverhalten von einkristallinen dünnen Magnetitfilmen eingegangen, und in wie weit dieses von spezifischen Probeneigenschaften abhängt. Dazu werden Magnetitfilme mit den drei unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen (001), (110) und (111) untersucht. Obwohl sich diese in ihren magnetischen Eigenschaften wie der Sättigungsmagnetisierung, dem Koerzitivfeld und ihrer magnetischen Anisotropie sowie auch in ihrer spezifischen Leitfähigkeit unterscheiden, erweist sich ihr Skalierungsverhalten tatsächlich als universell. Selbst eine Dotierung von Magnetit mit Zn, die eine Variation der Probenleitfähigkeit über vier Größenordnungen hinweg bewirkt, ändert nichts an dem Skalierungsverhalten [193]. Alle Proben lassen sich durch einen Skalierungs-

exponenten von $\beta = 1,69 \pm 0,08$ beschreiben, was die universelle Gültigkeit des Skalierungsverhaltens belegt. Dieses Ergebnis wird im Hinblick auf kürzlich veröffentlichte Theorien diskutiert, die ebenfalls einen Skalierungsexponenten von $\beta = 1,6$ vorhersagen, und zum einen für ferromagnetische Metalle mit hoher Leitfähigkeit [137, 138] zum anderen für Quanten-Hall-Isolatoren [148] entwickelt wurden. Da hier jeweils ein diffuser Ladungsträgertransport zu Grunde liegt, ist es erstaunlich, dass das Hoppingtransport aufweisende Magnetit das gleiche Skalierungsverhalten wiedergibt.

Zur Anwendung in der Spinelektronik ist die Kenntnis des Transportverhaltens von Magnetit auch für ein beliebig orientiertes Magnetfeld von Vorteil. W. Limmer *et al.* [96, 97] haben am Beispiel von (Ga,Mn)As ein phänomenologisches Modell vorgestellt, dass sowohl den Längs- als auch den Querwiderstand in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung beschreibt. Da diese von der magnetischen Anisotropie des Materials abhängt, können aus Simulationen der Widerstandsmessungen magnetische Anisotropiekonstanten bestimmt werden. In dieser Arbeit wird die Anwendbarkeit des Modells auf Magnetit als erstes weiteres Material untersucht und auf die Eignung der Methode zur Bestimmung magnetischer Anisotropiekonstanten als Alternative zur ferromagnetische Resonanz (FMR) eingegangen.

Da letztlich eine Spininjektion über einen *TMR*-Effekt nachgewiesen werden soll, wird nach der Diskussion von einfachen Magnetitfilmen nun im nächsten Schritt auf Mehrlagenproben mit *TMR*-Kontakten der Form Fe_3O_4/Barriere/Ferromagnet eingegangen, die zunächst noch keine halbleitende Schicht enthalten.

Der *TMR*-Effekt wird in der Spinelektronik aber auch verwendet, um Informationen zu speichern, wie es zum Beispiel in sogenannten MRAMs (Magnetic Random Access Memories) der Fall ist. Dafür sind möglichst große Signalhübe wünschenswert, welche bei der Verwendung von Elektroden mit hoher Spinpolarisation erwartet werden [71]. Da an (111)-orientiertem Magnetit mit $-(80 \pm 5)\%$ im Vergleich zur (001)-Orientierung mit $-(55 \pm 10)\%$ eine höhere Spinpolarisation gemessen wurde [37, 50], ist hier der größere Effekt zu erwarten. Um dies zu überprüfen, werden in dieser Arbeit *TMR*-Kontakte mit (001)-, (110)- und (111) orientierter Magnetitelektrode verglichen.

Da Bauelemente der Spinelektronik, wie oben bereits erläutert wurde, auf der Nutzung der magnetischen Eigenschaften der Materialien aufbauen, ist eine Kenntnis ihrer magnetischen Anisotropie und deren Einfluss auf das Transportverhalten erforderlich. Zu diesem Zweck werden auch an auf Magnetit basierenden *TMR*-Kontakten Transportmessungen in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung durchgeführt und gezeigt, dass hiermit ebenfalls eine Bestimmung von den magnetischen Anisotropiekonstanten des Magnetits möglich sind. Ein Vorteil der Methode ist, dass direkt auf die magnetische Anisotropie der Magnetitelektrode im *TMR*-Element geschlossen werden kann, deren Materialmenge für herkömmliche volumensensitive Messmethoden wie FMR oder SQUID-Magnetometrie (SQUID = Super-

conducting Quantum Interference Device) nicht ausreichend wäre.

Zuletzt werden Magnetit/ZnO-Heterostrukturen behandelt, deren Besonderheit ist, dass es sich dabei theoretisch um eine Halbmetall-Halbleiter-Kombination handelt, welche von großem Interesse für eine mögliche Spininjektion sein könnte. Bisher untersuchte Magnetit/Halbleiter Heterostrukturen zeigten, dass es sowohl für Gruppe IV als auch für Gruppe III-V Halbleiter schwierig ist, Magnetitfilme in hoher kristalliner Qualität bei gleichzeitiger Vermeidung einer Fremdphasenbildung an der Grenzfläche auf einem Halbleiter zu deponieren [79, 151, 98, 200, 17]. Mit dem Wachstum strukturell hochwertiger Magnetitfilme auf ZnO wird in dieser Arbeit erstmals die Kombination mit einem II-VI Halbleiter realisiert [127]. Die (111)-Orientierung des Magnetits erscheint für eine mögliche Spininjektion besonders geeignet zu sein, da hier die höchste in Magnetit bestimmte Spinpolarisation gemessen wurde [37, 50]. Ein Vorteil beim Design zur Spininjektion bestimmter Bauelemente ist, dass sich auch ZnO-Filme auf Magnetit wachsen lassen.

Nach der Charakterisierung von Magnetit/ZnO-Heterostrukturen werden die Eigenschaften von Mehrlagenproben mit *TMR*-Kontakten der Form (Fe_3O_4/)ZnO/Barriere/Ferromagnet vorgestellt, um schließlich eine Spininjektion in das ZnO realisieren.

Diese Arbeit beginnt mit einen Überblick über die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Theorien über das Transportverhalten und die magnetische Anisotropie von Magnetit (Kapitel 2) und über magnetische Tunnelkontakte (Kapitel 4). Nach den verwendeten Techniken (Kapitel 5) und der Beschreibung der Schichtherstellung sowie der durchgeführten Lithographieschritte (Kapitel 6), werden die Proben in Kapitel 7 strukturell durch hochauflösende Röntgenstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert, wonach ihre durch ferromagnetische Resonanz und SQUID-Magnetometrie bestimmten magnetischen Eigenschaften in Kapitel 8 vorgestellt werden. Kapitel 9 behandelt die Ergebnisse des anomalen Hall-Effektes verschieden orientierter Magnetitfilmen. Das Widerstandsverhalten in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung wird anschließend in Kapitel 10 diskutiert. In Kapitel 11 werden *TMR*-Messungen von Proben mit unterschiedlich orientierter Magnetitelektrode verglichen und gezeigt, wie aus *TMR*-Messungen in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung auf die magnetischen Anisotropiekonstanten des Magnetits geschlossen werden kann. Schließlich werden in Kapitel 12 Magnetit/ZnO-Heterostrukturen sowie darauf aufbauende Experimente zur Spininjektion behandelt. Kapitel 13 beinhaltet schließlich eine Zusammenfassung der Arbeit.

Kapitel 2

Magnetotransport und magnetische Anisotropie

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Transportphänomenen, die für einfache Magnetitfilme relevant sind. Hierzu zählt zum einen der Hall-Effekt mit dem normalen und dem anomalen Anteil, durch den Rückschlüsse auf den vorliegenden Transportmechanismus möglich sind, sowie der anisotrope Magnetwiderstand. Zum anderen liefern Widerstandsmessungen in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung Informationen über die magnetische Anisotropie des zu untersuchenden Materials.

2.1 Normaler Hall-Effekt

Die Lorentzkraft lenkt Ladungsträger eines Metalls mit Ladung q und Geschwindigkeit v ab, die sich in einem zu ihrer Bewegungsrichtung senkrecht angelegten Magnetfeld der magnetischen Flussdichte B befinden. Dadurch kann es in einem dünnen Film mit senkrecht zur Filmebene angelegtem Magnetfeld zu einer einseitigen Anhäufung von Ladungsträgern kommen, wodurch sich ein elektrisches Feld $\overrightarrow{E}_{xy,\mathrm{Hall}}$ aufbaut. Dieses übt wiederum auf die Ladungsträger die Kraft $\overrightarrow{F}_{xy,\mathrm{Hall}} = q \cdot \overrightarrow{E}_{xy,\mathrm{Hall}}$ aus, die im stationären Fall die Lorentzkraft $\overrightarrow{F}_{\mathrm{L}} = q \cdot \overrightarrow{v} \times \overrightarrow{B}$ kompensiert. Das hat zur Folge, dass bei einem longitudinalen Strom I_{xx} der Stromdichte J_{xx}, der in einem dünnen Film der Schichtdicke d mit senkrecht zur Filmebene angelegtem Magnetfeld fließt, eine transversale Spannung $U_{xy,\mathrm{Hall}}$ auftritt. Der transversale Widerstand $R_{xy,\mathrm{Hall}}$ und damit auch der spezifische transversale Widerstand $\rho_{xy,\mathrm{Hall}}$ sind proportional zu B, wobei die Proportionalitätskonstante R_{n} als normaler Hallkoeffizient bezeichnet wird, und es gilt

$$\rho_{xy,\mathrm{Hall}} = \frac{E_{xy,\mathrm{Hall}}}{J_{xx}} = \frac{U_{xy,\mathrm{Hall}} \cdot d \cdot b}{I_{xx} \cdot b} = R_{xy,\mathrm{Hall}} \cdot d = R_\mathrm{n} \cdot B, \tag{2.1}$$

wobei b die Länge des Strompfades ist. Der spezifische longitudinale Widerstand ρ_{xx} berechnet nach

$$\rho_{xx} = \frac{E_{xx}}{J_{xx}} = \frac{U_{xx} \cdot A}{I_{xx} \cdot b}, \tag{2.2}$$

wobei E_{xx} das longitudinal anliegende elektrische Feld, U_{xx} die Längsspannung und A die senkrecht vom Strom durchflossene Fläche ist.

Für eine ausführliche Theorie des Hall-Effektes mit allgemeiner Herleitung aus der Boltzmanngleichung im Ein- und Zweibandmodell sei auf [58] und [133] verwiesen.

2.2 Anomaler Hall-Effekt

Die durch die Magnetisierung M eines ferromagnetischen Materials verursachte magnetische Flussdichte $\mu_0 M$ ($\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$Vs/Am = Permeabilität des Vakuums) kann bei kleinen äußeren Magnetfeldern H großen Einfluss auf das Verhalten des Hallwiderstandes haben. Nach Karplus und Luttinger [78] erweitert sich der spezifische transversale Widerstand um den Beitrag des anomalen Hall-Effektes $\rho_{xy,\mathrm{AHE}} = R_\mathrm{a} \cdot \mu_0 M$ mit dem anomalen Hallkoeffizienten R_a, so dass folgende Gleichung gilt:

$$\rho_{xy}(H) = \rho_{xy,\mathrm{Hall}} + \rho_{xy,\mathrm{AHE}} = R_\mathrm{n} \cdot \mu_0 H + R_\mathrm{a} \cdot \mu_0 M. \tag{2.3}$$

Sowohl normaler also auch anomaler Hallkoeffizient können nach diesem Modell auf einfache Weise bestimmt werden. Abbildung 2.1 zeigt exemplarisch eine Messkurve des spezifischen Hallwiderstandes in Abhängigkeit des Magnetfeldes. Bei hohen Feldern sättigt M auf den Wert der Sättigungsmagnetisierung M_S und der normale Anteil dominiert in Form einer direkten Magnetfeldabhängigkeit. Durch die Proportionalität von R_n und dem Magnetfeld kann so aus der linearen Hochfeldsteigung der normale Hallkoeffizient extrahiert werden. Extrapoliert man diese Steigung zum Nullfeld, ergibt sich der Achsenschnittpunkt zu $R_\mathrm{a}\mu_0 M_\mathrm{S}$, wodurch bei Kenntnis der Sättigungsmagnetisierung der anomale Hallkoeffizient gewonnen werden kann. Allerdings ist bei dieser einfachen Koeffizientenbestimmung nicht berücksichtigt, dass der anomale Hallkoeffizient keine Konstante ist, sondern in der Regel vom Längswiderstand abhängt, der wiederum meist magnetfeldabhängig ist.

Eine mögliche Ursache des anomalen Hall-Effektes ist neben der Berry Phase [12], auf die am Ende dieses Kapitels eingegangen wird, eine asymmetrische Streuung von Ladungsträgern auf Grund von endlicher Spin-Bahn-Kopplung. Für den Bahndrehimpuls $\overrightarrow{L}$ eines

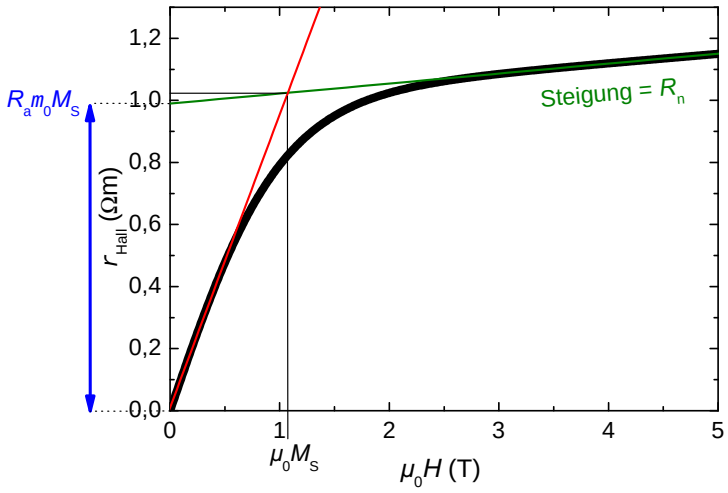

Abbildung 2.1: Beispiel eines spezifischen Hallwiderstandes in Abhängigkeit des Magnetfeldes zur veranschaulichten Bestimmung der Hallkoeffizienten R_o und R_s.

Ladungsträgers mit Ortsvektor $\vec{r}$ und Impuls $\vec{p}$ gilt $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, wodurch sich die Spin-Bahnkopplung $\vec{L} \cdot \vec{s}$ wie folgt darstellen lässt:

$$\vec{L} \cdot \vec{s} = (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{s} \propto \vec{r} \cdot (\vec{p} \times \vec{M}) \propto \vec{r} \cdot (\vec{v} \times \vec{M}), \tag{2.4}$$

wobei $\vec{s}$ der Spindrehimpuls ist. Hieraus ist ersichtlich, dass sich die mikroskopische Ursache des anomalen Hall-Effektes analog zu der für den normalen Hall-Effekt verantwortlichen radialen Komponente der Lorentzkraft $\vec{r} \cdot (\vec{v} \times \vec{B})$ verhält. Der Unterschied ist, dass hier anstelle von B die Magnetisierung M wirkt. Da die Ladungsträger einen Spindrehimpuls $\vec{s}$ und einen Bahndrehimpuls $\vec{L}$ haben, sind verschiedene Möglichkeiten der Wechselwirkung mit einer Störstelle denkbar. Ist diese unmagnetisch, kann der Spindrehimpuls mit dem Bahndrehimpuls bezüglich der Störstelle wechselwirken. Bei magnetischen Störzentren mit einem Spindrehimpuls $\vec{S}$ dagegen ist eine Interaktion von $\vec{S}$ sowohl mit Spin- als auch mit Bahndrehimpuls möglich. Zu diesen Streuprozessen gibt es zwei etablierte Theorien, das Skew Scattering und das Side Jump Scattering, die im folgenden vorgestellt werden. [58].

Skew Scattering

Das Skew Scattering basiert auf der Spin-Bahn-Kopplung als Ursache der asymmetrischen Streuung. Durch die Bahnbewegung eines Elektrons mit Wellenvektor $\vec{k}$ wird ein magne-

tisches Feld erzeugt, dass mit dem Spindrehimpuls $\vec{s}$ des Elektrons wechselwirkt und dadurch zu einer Translation führt, aus der ein elektrisches Dipolmoment $\vec{p}_{\mathrm{el}} = \lambda_{LS}\,\vec{k} \times \vec{s}$ resultiert, λ_{LS} ist hierbei der Spin-Bahn-Kopplungsparameter. Verursacht ein Streuzentrum ein homogenes elektrisches Feld $\vec{E}$, so ergibt sich die potentielle Energie des betrachteten Dipols zu $-\vec{p}_{\mathrm{el}} \cdot \vec{E}$. Des Weiteren spürt ein Elektron der Elementarladung e die potentielle Energie auf Grund seiner Ladung $-e\vec{r} \cdot \vec{E}$. Ist das elektrische Feld inhomogen, hat also eine inhomogene Potenzialverteilung $V(\vec{r})$, so wirkt auf den Dipol zusätzlich eine translatorische Kraft, die aus der potentiellen Energie $-\lambda_{LS}(\vec{k} \times \vec{s}) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r})$ resultiert. Somit folgt für den Hamiltonoperator:

$$\mathscr{H} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \vec{p}_{\mathrm{el}} \cdot \vec{E} - e\vec{r} \cdot \vec{E} + V(\vec{r}) - \lambda_{LS}(\vec{k} \times \vec{s}) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}), \tag{2.5}$$

wobei m die Elektronenmasse, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ und h das Plancksche Wirkungsquantum ist. Betrachtet man nun einen Streuprozess von einem Zustand $\vec{k}$ in einen Zustand $\vec{k'}$, so gilt für das Übergangsmatrixelement:

$$\langle \vec{k'} | V(\vec{r}) - \lambda_{LS}(\vec{k} \times \vec{s}) \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = V_{kk'}\{1 - i\lambda_{LS}(\vec{k} \times \vec{k'}) \cdot \vec{s}\}. \tag{2.6}$$

Nach Fermis Goldener Regel und unter Annahme eines kurzreichweitigen, δ-förmigen Potenzials V_0 des Streuzentrums, formuliert sich die normierte Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand $\vec{k}$ nach $\vec{k'}$ wie folgt:

$$W_{kk'} = V_{kk'}\{1 + \frac{2\pi}{\hbar}\lambda_{LS} V_0(\vec{k} \times \vec{k'}) \cdot \vec{s}\}. \tag{2.7}$$

Der erste Term basiert auf der Potenzialstreuung, während sich der zweite Teil aus der Spin-Bahn-Kopplung ergibt. Das Vorzeichen dieses zweiten Terms wird zum einen von V_0 bestimmt, zum anderen durch die Richtung, in die gestreut wird. Wird somit ein Elektron, dass einen Spin und ein aus der Spin-Bahn-Kopplung resultierendes elektrisches Dipolmoment besitzt, an einer Ladungsverteilung gestreut, führen die Wellenvektoren nach einer Streuung nach links bzw. nach rechts zu jeweils unterschiedlichem Vorzeichen des zweiten Terms in Gleichung (2.7). Das bedeutet, dass die Übergangswahrscheinlichkeit nach links bzw. rechts unterschiedlich groß ist. Dieser Streumechanismus wird als Skew Scattering bezeichnet. Voraussetzung für den Erhalt einer Querspannung bei longitudinalem Stromfluss auf Grund von asymmetrischer Streuung ist allerdings, dass es unter den Spins eine Vorzugsrichtung gibt. Gibt es diese nicht, mittelt sich die Streuasymmetrie heraus. Da die Spinpolarisation eines Bandferromagneten proportional zu seiner Magnetisierung M ist, erwartet man, dass der Querwiderstand linear mit M skaliert. Der beschriebene Streumechanismus tritt gleichermaßen bei transversaler wie auch bei longitudinaler Ladungsträgerbewegung auf, wodurch der

durch das Skew Scattering erzeugte spezifische anomale Hallwiderstand proportional zum spezifischen Längswiderstand ist. Somit gilt hier:

$$\rho_{xy,\mathrm{AHE}} \propto \rho_{xx} \cdot M. \tag{2.8}$$

Ausführliche Diskussionen des Skew Scatterings finden sich in [58, 93, 130].

Side Jump Scattering

Im Gegensatz zur linearen Skalierung von Quer- und Längswiderstand des Skew Scatterings sagt das Side Jump Scattering eine quadratische Abhängigkeit voraus. Hier erfährt das Elektron beim Streuprozess zusätzlich eine Ablenkung in der Größenordnung von $10^{-14} - 10^{-10}$ m, die vorzugsweise in eine bestimmte Richtung erfolgt. Dies geschieht auf Grund der Energieerhaltung vor und nach dem elastischen Stoß. Die kinetische Energie des Elektrons bleibt dabei unverändert, also $\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k'}^2}{2m}$, aber die Bewegungsrichtung ändert sich. Da das elektrische Dipolmoment immer senkrecht zu $\vec{k}$ bzw. $\vec{k'}$ steht, und des Weiteren die potentielle Energie das gestreuten Dipols von dem Winkel zwischen dem Dipol und dem elektrischen Feld abhängt, ändert sich die potentielle Energie des Dipols $-\vec{p} \cdot \vec{E}$ durch den Stoß. Um dies auszugleichen, wird das Elektron im Potenzial $V(\vec{r})$ der Störstelle verschoben, um die Energieerhaltung zu gewährleisten. Wie beim Skew Scattering ist der Streumechanismus sowohl bei transversaler wie auch bei longitudinaler Ladungsträgerbewegung zu erwarten, was eine lineare Abhängigkeit zwischen Längs- und Querwiderstand verursacht. Des Weiteren ist die zusätzliche Verschiebung des Elektrons auf Grund des Side Jump Scatterings proportional zum angelegten elektrischen Feld, welches ebenfalls linear mit dem Längswiderstand skaliert. Für die Magnetisierungsabhängigkeit sind die Überlegungen analog zum Skew Scattering, somit erhält man im Side Jump Modell folgende Abhängigkeit:

$$\rho_{xy,\mathrm{AHE}} \propto \rho_{xx}^2 \cdot M. \tag{2.9}$$

Natürlich können Skew Scattering und Side Jump Scattering auch gemeinsam auftreten, woraus sich die folgende Skalierung ergibt:

$$\rho_{xy,\mathrm{AHE}} \propto (a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2) \cdot M, \tag{2.10}$$

wobei a und b Skalierungsfaktoren sind. In der Regel dominiert das Skew Scattering bei tiefen Temperaturen, während bei höheren Temperaturen vorwiegend Side Jump Scattering zu erwarten ist. [11, 58]

Berry Phase

Auch die Theorie der Berry Phase (auch Pancharatnam Phase oder geometrische Phase) sagt eine quadratische Beziehung zwischen Quer- und Längswiderstand wie beim Side Jump Scattering voraus. Sie tritt auf, wenn Quantenzustände einer zyklischen adiabatischen Phase unterworfen sind und resultiert aus den geometrischen Eigenschaften des Parameterraums des Hamiltonoperators. Theoretisch lässt sich die Berry Phase immer beobachten, wenn eine äußere Kontrolle über mindestens zwei Parameter vorliegt, die eine Welle beeinflussen, also z. B. ihre Amplitude oder Phase ändern. Beide Parameter müssen gleichzeitig sehr langsam (adiabatisch) verändert werden, was in der Quantenmechanik zu Rotationen oder Translationen von Teilchen führen kann. Bei dem anomalen Hall-Effekt wird die Phase eines Bloch-Elektrons modifiziert, das sich in einer sich adiabatisch ändernden magnetischen und elektrischen Feldumgebung bewegt, was eine Translation des Elektrons herbeiführt. Das Modell der Berry Phase basiert auf einem quantenmechanischen Effekt und nicht auf der Spin-Bahn-Kopplung. [12]

2.3 Magnetische Anisotropie

Die magnetische Anisotropie führt dazu, das die Magnetisierung eines eindomänigen ferromagnetischen Materials im energetisch günstigsten Zustand nicht zwingend parallel zum extern angelegten magnetischen Feld ist. Die Orientierung der Magnetisierung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, die sich am besten mit Hilfe der freien Energie pro Einheitsvolumen F_{tot} des Materials beschreiben lassen:

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{stat}} + F_{\text{demag}} + F_{\text{aniso}}. \tag{2.11}$$

F_{stat} ist der magnetostatische oder Zeeman Beitrag, F_{demag} beruht auf der Entmagnetisierung, welche von der Probengeometrie abhängt, und F_{aniso} basiert schließlich auf der Kristallsymmetrie des Materials. Die Richtung, in die die Magnetisierung zeigt, ergibt sich aus der Minimierung der freien Energie.

Magnetostatischer oder Zeeman Beitrag

Dem magnetostatischen oder Zeeman Beitrag nach ist es energetisch am günstigsten für die Magnetisierung M, sich parallel zum externen magnetischen Feld $\mu_0 H$ auszurichten:

$$F_{\text{stat}} = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}. \tag{2.12}$$

Entmagnetisierung

Um die Energie einer Probe zu minimieren, ordnen sich deren magnetischen Momente so an, dass möglichst wenig Streufelder erzeugt werden. Diesen Effekt nennt man Entmagnetisierung, und er lässt sich als Beitrag zur freien Energie wie folgt darstellen:

$$F_{\text{demag}} = \frac{\mu_0}{2}\overrightarrow{M}\cdot\widehat{N}\cdot\overrightarrow{M} = \frac{\mu_0}{2}N_{\text{xx}}M_{\text{x}}^2 + \frac{\mu_0}{2}N_{\text{yy}}M_{\text{y}}^2 + \frac{\mu_0}{2}N_{\text{zz}}M_{\text{z}}^2. \tag{2.13}$$

$\widehat{N}$ ist dabei der Entmagnetisierungstensor, der sich aus der Probengeometrie ergibt. Für die Spur dieses Tensors muss gelten: $N_{\text{xx}}+N_{\text{yy}}+N_{\text{zz}} = 1$. Bei einem ausgedehnten dünnen Film der Schichtdicke d ist der senkrecht zur Filmebene (z - Richtung) liegende Anteil $N_{\text{zz}} \approx 1$ und entsprechend gilt $N_{\text{xx}} = N_{\text{yy}} \approx 0$. Daher erhält man für einen dünnen Film unter Vernachlässigung von N_{xx} und N_{yy} folgenden Beitrag zur freien Energie:

$$F_{\text{demag, Film}} \approx \frac{\mu_0}{2}N_{\text{zz}}M_{\text{z}}^2, \tag{2.14}$$

wobei M_{z} die z - Komponente der Magnetisierung ist.

Kristallsymmetrie

Die Kristallsymmetrie ist zum einen durch die dem betrachteten Material eigene Kristallstruktur gegeben, wie im Fall von Magnetit durch die kubische Symmetrie, die im Beitrag F_{c} zur freien Energie enthalten ist. Zum anderen können eventuell vorhandene Verspannungen meist durch einen zusätzlichen uniaxialen Beitrag F_{u} dargestellt werden. Somit erhält man:

$$F_{\text{aniso}} = F_{\text{c}} + F_{\text{u}}. \tag{2.15}$$

Unter Verwendung des Einheitsvektors $\overrightarrow{m}$ der Magnetisierung $\overrightarrow{M}$ mit

$$\overrightarrow{M} = M\overrightarrow{m} = M\begin{pmatrix} m_{\text{x}} \\ m_{\text{y}} \\ m_{\text{z}} \end{pmatrix} \tag{2.16}$$

kann der kubische Beitrag folgendermaßen geschrieben werden [133]:

$$F_{\text{c}} = K_{\text{c1}}(m_{\text{x}}^2m_{\text{y}}^2 + m_{\text{y}}^2m_{\text{z}}^2 + m_{\text{z}}^2m_{\text{x}}^2) + K_{\text{c2}}(m_{\text{x}}^2m_{\text{y}}^2m_{\text{z}}^2) + ..., \tag{2.17}$$

wobei K_{c1} und K_{c2} die kubischen Anisotropiekonstanten sind. Ist zusätzlich eine, zum Beispiel durch eine Verspannung bedingte, uniaxiale Anisotropie in Richtung des Einheitsvektors $\overrightarrow{e}$ vorhanden, so stellt sich der daraus resultierende Energiebeitrag wie folgt dar:

$$F_{\mathrm{u}} = K_{\mathrm{u}}(\overrightarrow{e} \cdot \overrightarrow{m})^2. \tag{2.18}$$

Totale freie Energie eines dünnen Filmes

Fasst man schließlich alle Beiträge der freien Energie eines dünnen Filmes zusammen, erhält man unter Einführung des Einheitsvektors $\overrightarrow{h}$ in Richtung von $\overrightarrow{H}$ mit $\overrightarrow{H} = H\overrightarrow{h}$ folgenden Ausdruck für die totale freie Energie:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{tot}} = &-\mu_0 HM(\overrightarrow{h} \cdot \overrightarrow{m}) + \tfrac{\mu_0}{2} N_{\mathrm{zz}} M^2 m_{\mathrm{z}}^2 + K_{\mathrm{c1}}(m_{\mathrm{x}}^2 m_{\mathrm{y}}^2 + m_{\mathrm{y}}^2 m_{\mathrm{z}}^2 + m_{\mathrm{z}}^2 m_{\mathrm{x}}^2) \\ &+ K_{\mathrm{c2}}(m_{\mathrm{x}}^2 m_{\mathrm{y}}^2 m_{\mathrm{z}}^2) + K_{\mathrm{u}}(\overrightarrow{e} \cdot \overrightarrow{m})^2. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Sind Richtung und Betrag des magnetischen Feldes $\mu_0 H$ gegeben, erggeben sich die Orientierung der Magnetisierung und damit auch die Werte von m_{x}, m_{y} und m_{z} aus dem energetisch günstigsten Zustand, also dem Minimum von F_{tot}.

2.4 Anisotroper Magnetwiderstand

In ferromagnetischen Materialien hängt der Widerstand in der Regel von dem Winkel Θ zwischen Magnetisierung M und Stromdichte J ab. Die Ursache hierfür ist die Spin-Bahn-Kopplung der am Transport teilnehmenden Ladungsträger, die dazu führt, dass die Wellenfunktionen der Orbitale nicht kugelsymmetrisch sind. Ihre Asymmetrie ist mit dem Spin und dadurch mit der Magnetisierung korreliert. Somit gibt es relativ zur Magnetisierungsorientierung Richtungen, in denen ein Ladungsträgertransport auf Grund von größerer oder geringerer Orbitalüberlappung begünstigt bzw. erschwert ist. Anders formuliert hängt der Streuquerschnitt der Leitungselektronen und damit ihr Widerstand von Θ ab. [58, 29, 41] Diesen Effekt bezeichnet man als anisotropen Magnetwiderstand (AMR), der sich durch das allgemein formulierte Ohmsche Gesetz ($\overrightarrow{E} = \widehat{\rho} \cdot \overrightarrow{J}$) darstellen lässt:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & -\rho_{xy} \\ \rho_{xy} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}, \tag{2.20}$$

E_x und J_x bzw. E_y und J_y sind hierbei das elektrische Feld und die Stromdichte parallel bzw. senkrecht zur in der Filmebene liegenden Magnetisierung.

Nun soll ein dünner Film betrachtet werden, dessen Magnetisierung ausschließlich innerhalb der Filmebene liegt, so dass kein normaler Hall-Effekt auftritt. Die Diagonalelemente ρ_{xy} bzw. $-\rho_{xy}$ des Widerstandstensors $\widehat{\rho}$ führen bei einem Winkel Θ mit $\Theta \neq 0^\circ$ und $\Theta \neq 90^\circ$ bei longitudinalem Stromfluss zu einem transversalen elektrischen Feld, dass sich in einer transversalen Spannung widerspiegelt. Obwohl hier, verglichen mit dem normalen Hall-Effekt, eine gänzlich andere Ursache vorliegt, spricht man bei diesem Effekt dennoch von dem Planaren Hall-Effekt (PHE). Ist $\rho_{\parallel}$ bzw. $\rho_{\perp}$ der spezifische Widerstand mit parallel ($\Theta = 0^\circ$) bzw. senkrecht ($\Theta = 90^\circ$) dazu orientierter Magnetisierung, so lässt sich für den spezifischen longitudinalen (ρ_{xx}) und transversalen Widerstand (ρ_{xy}) in Abhängigkeit von Θ schreiben [133]:

$$\rho_{xx} = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})\cos^2(\Theta) \tag{2.21}$$

$$\rho_{xy} = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})\frac{1}{2}\sin(2\Theta). \tag{2.22}$$

Diese Beziehungen sind eigentlich nur für polykristalline Materialien korrekt, da diese keine magnetische Anisotropie aufweisen. Der einkristalline Fall wird im folgenden Kapitel behandelt.

2.5 Widerstand in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung

In diesem Kapitel wird ausgehend von dem Stoner-Wolfarth-Modell [171] das Widerstandsverhalten einkristalliner Proben in Abhängigkeit ihrer Magnetisierungsorientierung diskutiert. Vorausgesetzt wird hierbei, dass sich das untersuchte Material eindomänig verhält, Multidomäneneffekte (wie z. B. Domänennukleation, Domänenwandverschiebung) also eine zu vernachlässigende Rolle spielen. Sind $\overrightarrow{m}$ und $\overrightarrow{j}$ die Einheitsvektoren der Magnetisierung $\overrightarrow{M}$ und der Stromdichte $\overrightarrow{J}$, lässt sich schreiben:

$$\overrightarrow{M} = M\overrightarrow{m} \text{ und } \overrightarrow{J} = J\overrightarrow{j}. \tag{2.23}$$

Des Weiteren wird der Einheitsvektor der Oberflächennormalen $\overrightarrow{n}$ benötigt, sowie der in der Filmebene senkrecht zur Stromrichtung liegende Vektor $\overrightarrow{t} = \overrightarrow{n} \times \overrightarrow{j}$. Die Anordnung der Vektoren $\overrightarrow{j}$, $\overrightarrow{n}$ und $\overrightarrow{t}$ und der Magnetisierung $\overrightarrow{M}$ relativ zur Probe können Abbildung 2.2 entnommen werden.

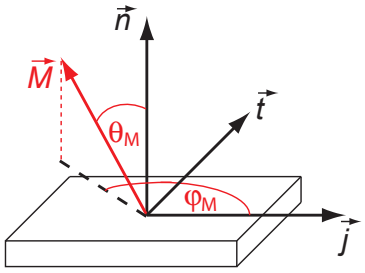

Abbildung 2.2: Anordnung der Vektoren $\vec{j}$, $\vec{n}$ und $\vec{t}$ und der Magnetisierung $\vec{M}$ relativ zur Probe.

Mit $E_{long} = \vec{j} \cdot \vec{E}$ und $E_{trans} = \vec{t} \cdot \vec{E}$ als longitudinal bzw. transversal zur Stromrichtung orientierten Komponenten des elektrischen Feldes ergibt sich ausgehend vom Ohmschen Gesetz $\vec{E} = \hat{\rho} \cdot \vec{J}$ für den longitudinalen bzw. transversalen spezifischen Widerstand:

$$\rho_{\mathrm{long}} = \frac{E_{\mathrm{long}}}{J} = \vec{j}\,\hat{\rho}\,\vec{j} \tag{2.24}$$

$$\rho_{\mathrm{trans}} = \frac{E_{\mathrm{trans}}}{J} = \vec{t}\,\hat{\rho}\,\vec{j} \tag{2.25}$$

Der Widerstandstensor $\hat{\rho}$ hängt für viele ferromagnetische Materialien von der Magnetisierungsorientierung relativ zu den kristallographischen Achsen ab. Ziel ist es nun, eine universelle mathematische Beziehung zwischen ρ_{long} und ρ_{trans} und den Richtungskosinussen m_{i} der Magnetisierung zu erhalten. Nach dem Ansatz von Birss und Muduli *et al.* [120] kann der Widerstandstensor nach der Einsteinschen Summenkonvention als

$$\rho_{\mathrm{ij}} = a_{\mathrm{ij}} + a_{\mathrm{kij}} m_{\mathrm{k}} + a_{\mathrm{klij}} m_{\mathrm{k}} m_{\mathrm{l}} + \cdots \tag{2.26}$$

geschrieben werden. Bei kubischer Symmetrie verschwinden die meisten Beiträge der Vorfaktoren a_{ij}, a_{kij}, ... und man erhält unter Berücksichtigung von Termen bis zur vierten Ordnung [97]:

$$\hat{\rho}^{\mathrm{kubisch}} = A \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + B \begin{pmatrix} 0 & m_{\mathrm{z}} & -m_{\mathrm{y}} \\ -m_{\mathrm{z}} & 0 & m_{\mathrm{x}} \\ m_{\mathrm{y}} & 0 & -m_{\mathrm{x}} \end{pmatrix}$$
$$+ C_1 \begin{pmatrix} m_{\mathrm{x}}^2 & 0 & 0 \\ 0 & m_{\mathrm{y}}^2 & 0 \\ 0 & 0 & m_{\mathrm{z}}^2 \end{pmatrix} + C_2 \begin{pmatrix} 0 & m_{\mathrm{x}} m_{\mathrm{y}} & m_{\mathrm{x}} m_{\mathrm{z}} \\ m_{\mathrm{x}} m_{\mathrm{y}} & 0 & m_{\mathrm{y}} m_{\mathrm{z}} \\ m_{\mathrm{x}} m_{\mathrm{z}} & m_{\mathrm{y}} m_{\mathrm{z}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$+D\begin{pmatrix} 0 & m_z^3 & -m_y^3 \\ -m_z^3 & 0 & m_x^3 \\ m_y^3 & 0 & -m_x^3 \end{pmatrix} + E_1 \begin{pmatrix} m_x^4 & 0 & 0 \\ 0 & m_y^4 & 0 \\ 0 & 0 & m_z^4 \end{pmatrix}$$

$$+E_2 \begin{pmatrix} m_y^2 m_z^2 & 0 & 0 \\ 0 & m_x^2 m_z^2 & 0 \\ 0 & 0 & m_x^2 m_y^2 \end{pmatrix} + E_3 \begin{pmatrix} 0 & m_x m_y m_z^2 & m_x m_y^2 m_z \\ m_x m_y m_z^2 & 0 & m_x^2 m_y m_z \\ m_x m_y^2 m_z & m_x^2 m_y m_z & 0 \end{pmatrix}, \tag{2.27}$$

wobei die Vorfaktoren A, B, C_1, C_2, D, E_1, E_2 und E_3 Linearkombinationen von a_{ij}, a_{kij}, ... sind. Auf Grund von Verspannung, zum Beispiel durch epitaktisches Wachstum auf einem Substrat mit abweichender Gitterkonstante, können eigentlich kubische Materialien wie Magnetit auch in tetragonaler Symmetrie vorliegen. In diesem Fall muss noch ein weiterer Beitrag $\Delta\widehat{\rho}^{tetra}$ zum Widerstandstensor hinzu addiert werden:

$$\widehat{\rho}^{\text{tetra}} = \widehat{\rho}^{\text{kubisch}} + \Delta\widehat{\rho}^{\text{tetra}}. \tag{2.28}$$

$\Delta\widehat{\rho}^{\text{tetra}}$ lässt sich unter Berücksichtigung von Termen bis zur vierten Ordnung wie folgt darstellen:

$$\Delta\widehat{\rho}^{\text{tetra}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & bm_z & 0 \\ -bm_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$+ \begin{pmatrix} c_1 m_z^2 & c_2 m_x m_y & 0 \\ c_2 m_x m_y & c_1 m_z^2 & 0 \\ 0 & 0 & c_3 m_z^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & d_1 m_z^3 & -d_2 m_y m_z^2 \\ -d_1 m_z^3 & 0 & d_2 m_x m_z^2 \\ d_2 m_y m_z^2 & -d_2 m_x m_z^2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$+ \begin{pmatrix} e_1 m_x^2 m_z^2 + e_2 m_y^2 m_z^2 + e_3 m_z^4 & e_4 m_x m_y m_z^2 & e_7 m_x^3 m_z + e_8 m_x m_z^3 \\ e_4 m_x m_y m_z^2 & e_2 m_x^2 m_z^2 + e_1 m_y^2 m_z^2 + e_3 m_z^4 & e_7 m_y^3 m_z + e_8 m_y m_z^3 \\ e_7 m_x^3 m_z + e_8 m_x m_z^3 & e_7 m_y^3 m_z + e_8 m_y m_z^3 & e_5(m_x^4 + m_y^4) + e_6 m_z^4 \end{pmatrix}. \tag{2.29}$$

Die Vorfaktoren a, b, c_1, c_2, c_3, d_1, d_2, e_1 ... e_8 sind ebenfalls Linearkombinationen von a_{ij}, a_{kij}, usw..

Durch das Einsetzen der sich aus der Probengeometrie ergebenden Vektoren $\overrightarrow{j}$ und $\overrightarrow{t}$ in die Gleichungen (2.24) und (2.25) und des soeben hergeleiteten Ausdrucks $\widehat{\rho}^{\text{tetra}}$, der an Stelle von $\widehat{\rho}$ verwendet wird, können nun Widerstandsmessungen in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung simuliert werden. Letztere ergibt sich aus den Minima der totalen freien Energie (Gleichung (2.19)), also aus der magnetischen Anisotropie der Probe. W. Limmer *et al.* [96] zeigten an GaMnAs-Filmen, dass die Bestimmung von Anisotropiekonstanten als

Alternative zur ferromagnetischen Resonanz (FMR, Kapitel 5.5) auch durch Magnetotransportmessungen möglich ist. Die Methode soll Zugang zur magnetischen Anisotropie kleiner Strukturen ermöglichen, deren magnetisches Gesamtmoment zu gering ist, um durch FMR detektiert zu werden. In dieser Arbeit wurden winkelabhängige Widerstandsmessungen in konstanten externen Magnetfeldern zur Anisotropiebestimmung erstmals auch an Magnetitfilmen durchgeführt. Auf die Proben wurden Standardmessbrücken strukturiert, an welchen gleichzeitig longitudinaler und transversaler Widerstand gemessen werden konnte. Bei unterschiedlich hohen Magnetfeldstärken wurden zwei verschiedene Drehachsen untersucht. In der ersten Konfiguration lag das magnetische Feld innerhalb der Filmebene, wodurch $\overrightarrow{h} \perp \overrightarrow{n}$ galt mit $\overrightarrow{n}$ als Drehachse. In der zweiten Variante, nämlich $\overrightarrow{h} \perp \overrightarrow{t}$ mit $\overrightarrow{t}$ als Drehachse, stand die Magnetfeldrichtung senkrecht zu dem in der Feldebene liegenden und senkrecht zur Stromrichtung orientierten Vektor $\overrightarrow{t}$. Hier liegen somit Drehungen des magnetischen Feldes von parallel zu senkrecht zur Filmebene vor. In Kapitel 10 wird das Verfahren der Anisotropiebestimmungen durch winkelabhängigen Magnetotransport am Beispiel eines (110)-orientierten Filmes auf Magnetit diskutiert.

Kapitel 3

Magnetit

In diesem Kapitel werden die strukturellen und magnetischen Materialeigenschaften von Magnetit vorgestellt. Zudem werden die für dieses Material typischen Antiphasengrenzen, dessen Verwey-Übergang [190, 191] und Transportmechanismus behandelt.

3.1 Strukturelle und magnetische Eigenschaften

Die acht Formeleinheiten (F.E.) umfassende kubische Einheitszelle von Magnetit ist in Abbildung 3.1 dargestellt, dessen Gitterkonstante $a_{Fe_3O_4} = 8{,}3963$ Å [56] beträgt. Für die Bindung des Eisens in das blau dargestellte Sauerstoffgitter finden sich zwei Varianten. Tetraedrisch gebundenes Eisen befindet sich auf A-Plätzen, während man bei einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung von B-Plätzen spricht. Von den drei Eisenatomen einer Formeleinheit liegen zwei als Fe^{3+} ($3d^5$) und eines als Fe^{2+} ($3d^6$) vor. Ein Fe^{3+}-Ion belegt dabei einen A-Gitterplatz, während sich das übrige Fe^{3+}-Ion und das Fe^{2+}-Ion auf B-Plätzen befinden. Innerhalb einer Gitterart ordnen die magnetischen Eisenmomente ferromagnetisch, wobei sich A- und B-Gitter entgegengesetzt zueinander ausrichten. Folglich ist Magnetit ein Ferrimagnet, dessen Curie-Temperatur 860 K beträgt [181]. Innerhalb einer Formeleinheit kompensieren sich die beiden Fe^{3+}-Ionen gegenseitig, und übrig bleibt nur das magnetische Moment von $4\mu_B$ des Fe^{2+}-Ions, wobei $1\mu_B = 9{,}2741 \cdot 10^{-24}$ Am^2 das Bohrsche Magneton ist. [70]

Elektronischer Austausch

Der elektronische Austausch kann durch reale Hüpfprozesse über den ferromagnetisch koppelnden Superaustausch [139] zwischen den Fe^{3+} ($3d^5$)- und den Fe^{2+} ($3d^6$)-Ionen innerhalb der B-Plätze über das sich dazwischen befindende Sauerstoffion erfolgen. Zudem

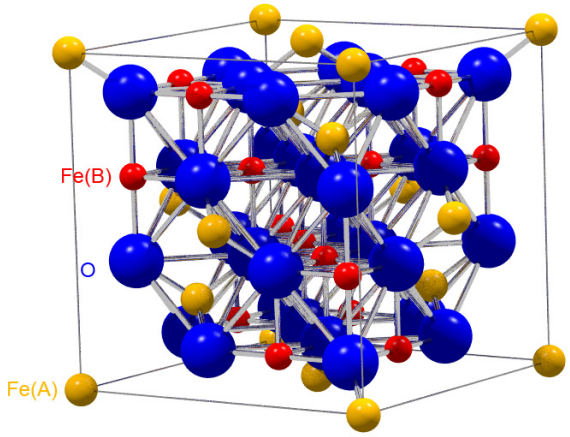

Abbildung 3.1: Kubische Einheitszelle von Magnetit. [109]

ist der antiferromagnetisch koppelnde langreichweitige Superaustausch [139] zwischen den Fe^{3+} ($3d^5$)-Ionen auf A-Plätzen und den Fe^{2+} ($3d^6$)-Ionen der B-Plätze möglich, der auf virtuellen Elektronenhüpfprozessen über dazwischen liegende Sauerstoffionen basiert.

Magnetische Anisotropie

Wie in Kapitel 2.3 diskutiert, gibt es auf Grund der magnetischen Anisotropie in magnetischen Materialien energetisch bevorzugte Richtungen der Magnetisierung. Die Kristallsymmetrie führt in ausgedehnten Einkristallen aus Magnetit dazu, dass die Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld entlang der [111]-Richtung liegt, was diese zu einer magnetisch leichten Achse macht. Energetisch ungünstig ist dagegen die [100]-Richtung, die demnach als harte Achse bezeichnet werden kann. [13, 203, 75]

In einem dünnen Film wirkt zusätzlich die Formanisotropie, die ohne äußeres Magnetfeld eine parallel zur Filmebene ausgerichtete Magnetisierung bevorzugt (vgl. Kapitel 2.3). Auch Verspannungen dünner Magnetitfilme haben Einfluss auf die magnetische Anisotropie und ihr Beitrag wird als magnetoelastische Anisotropie bezeichnet. Um diese für die verschiedenen Orientierungen berechnen zu können, benötigt man die magnetoelastischen Konstanten für Magnetit $c_{11} = 275 \cdot 10^{11}$ N/m^2, $c_{12} = 104 \cdot 10^{11}$ N/m^2 und $c_{44} = 95{,}5 \cdot 10^{11}$ N/m^2 [62] sowie $\lambda_{100} = -19{,}5 \cdot 10^{-6}$ und $\lambda_{111} = 77{,}6 \cdot 10^{-6}$ [90]. In Analogie zu D. Sander *et al.* [155] werden die magnetoelastischen Anisotropien durch die magnetoelastischen Konstanten B_1 und B_2 ausgedrückt, für die bei kubischer Symmetrie gilt: $B_1 = -3/2 \cdot (c_{11} - c_{12})\lambda_{100}$ und $B_2 = -3c_{44}\lambda_{111}$ [82]. In Kapitel 8.1 werden die magnetoelastischen Anisotropiebeiträge für

unterschiedlich orientierte Magnetitfilme berechnet.

3.2 Antiphasengrenzen

Antiphasengrenzen (APB) haben erheblichen Einfluss auf das magnetische Verhalten von Magnetitfilmen. APB sind wachstumsbedingte Defekte und finden sich nur in dünnen Filmen aus Magnetit, nicht in Einkristallen. Ihre Entstehung ist zum Beispiel dadurch zu erklären, dass ein Film an verschiedenen Bereichen der Substratoberfläche zu wachsen beginnt, die beim Zusammentreffen allerdings im Bezug auf die Kristallstruktur von Magnetit nicht zusammenpassen. Dadurch wird die Regelmäßigkeit des Kristalls gestört, und es entstehen APB, was bevorzugt an Stufenkanten des Substrates geschieht. Anders formuliert ist an einer APB ein Bereich des Kristalls durch eine Translation gegenüber einem benachbarten Bereich des Kristalls versetzt, wobei der Translationsvektor zur 1/4 [110]-Familie oder zu einer ihrer Linearkombinationen gehört [9]. In Abbildung 3.2 sind verschiedene Gittertranslationen illustriert. Aus den unterschiedlichen APB resultieren verschiedene dort stattfinden-

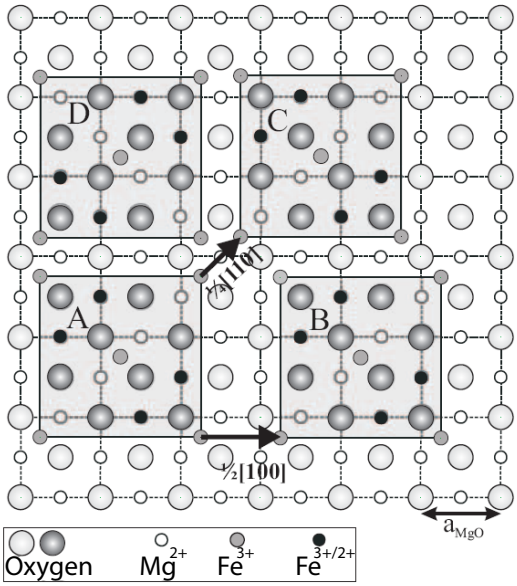

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der für Antiphasengrenzen verantwortlichen Gittertranslationen. Zu sehen sind die ersten Monolagen von Fe_3O_4-Einheitszellen auf MgO-Substrat die relativ zu Referenz (A) um 1/2[100] (B) und um 1/4[110] (C) innerhalb der Filmebene verschoben sind. Im Fall (D) ist die Fe_3O_4-Monolage rotiert, so dass eine Translation senkrecht zur Filmebene entstehen kann. [33]

de Fe-O-Fe-Wechselwirkungen, die von den teilnehmenden Eisenionen (Fe^{2+} oder Fe^{3+}, A- oder B-Platz) und dem Bindungswinkel abhängen [9, 149, 173]. Obwohl auch ferromagnetisch koppelnde APB existieren, dominieren jene mit antiferromagnetischer Kopplung (z. B. Fe^{3+} - O - Fe^{3+} [9]), die am stärksten ist, je näher der Bindungswinkel bei 180° liegt [173]. Sie wird über das dazwischen liegende O-Ion über stark antiferromagnetischen Superaustausch vermittelt [84]. Somit handelt es sich bei APB nicht nur um strukturelle Defekte, sondern auch um magnetisch erheblich gestörte Bereiche. Die Dichte der Antiphasengrenzen nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, wie die Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen unterschiedlich dicker Magnetitfilme auf MgO-Substraten zeigen.

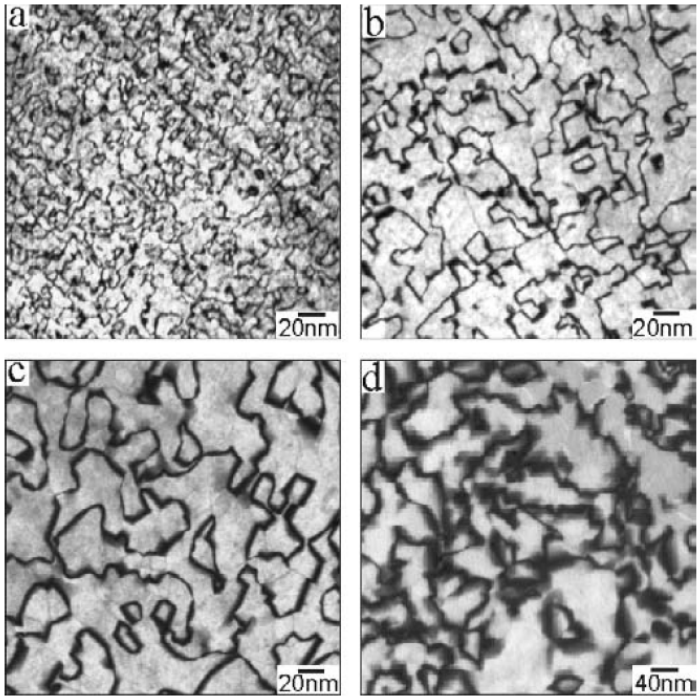

Abbildung 3.3: Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen von a) 6 nm, (b) 12 nm (c) 25 nm und (d) 50 nm dicken Fe_3O_4-Filmen auf MgO-Substraten zur Illustration von Antiphasengrenzen. [33]

3.3 Verwey-Übergang und Transportmechanismus

Eine für Magnetit charakteristische Eigenschaft ist der Verwey-Übergang [190, 191], der sich in verschiedenen physikalischen Messmethoden zeigt. E. J. W. Verwey beobachtete bei Messungen des spezifischen Widerstandes, dass dieser zu tiefen Temperaturen hin bei etwa

125 K stark ansteigt. Eine einfache Vorstellung zum Widerstandsanstieg mit sinkender Temperatur am Verwey-Übergang ist das Eintreten einer Ladungslokalisierung, die die mögliche Anzahl freier Ladungsträger zum Transport reduzieren könnte [198]. Allerdings sind die in der Literatur zu findenden Aussagen zu der Existenz einer Ladungsordnung kontrovers. Während zum Beispiel hochauflösende Neutron- und Synchrotron-Pulver-Diffraktometrie-Messungen [205] für eine Ladungsordnung sprechen, konnte eine solche in Experimenten der NMR-Spektroskopie (von engl. nuclear magnetic resonance) [129] sowie in der Röntgenstreuung [53] nicht beobachtet werden. Bei Photoemissionsmessungen wurde eine Bandlücke von 0,07 eV beobachtet, die sich beim Überschreiten der Verwey-Temperatur T_V vollständig schließt [26, 27]. Dagegen wird auch für $T < T_V$ von einer Bandlücke von 0,14 eV berichtet, die sich am Übergang um 0,05 eV verringert [143, 144].

Beim Verwey-Übergang ändern sich auch thermische Eigenschaften, wie die spezifische Wärme [111, 198], sowie die Kristallstruktur, die von der bei Raumtemperatur vorliegenden kubischen Phase in eine monokline übergeht [1, 209, 75]. Da es verschiedene Möglichkeiten gibt, welche der kubischen Achsen zur monoklinen *a*- oder *b*-Achse wird, bilden sich dabei im Magnetitkristall viele Kristallite. Einphasiges Magnetit kann durch die Abkühlung in einem externen magnetischen Feld [60, 75, 28] oder unter äußerer Druckeinwirkung gewonnen werden [1]. Des weiteren ist in Einkristallen aus Magnetit auch eine plötzliche Abnahme der Magnetisierung mit dem Unterschreiten der Verwey-Übergangstemperatur verbunden [94].

Zum in Magnetit vorliegenden Transportmechanismus existieren je nach Temperaturbereich unterschiedliche Theorien. Zunächst soll die Tieftemperaturphase unterhalb des Verwey-Übergangs behandelt werden. MAE-Messungen (MAE = Magnetic After Effect) ergeben für $4\text{K} < T < 25\text{K}$ thermisch aktivierten Hopping-Transport, während für $25\text{K} < T < 50\text{K}$ intra-ionische Elektronenanregung vorliegt [92, 198]. Für $50\text{K} < T < T_V$ ist der Transport thermisch aktiviert, einer $\exp(c/T^{1/4})$-Proportionalität folgend (c = Konstante), das nach Mott für Variable Range Hopping (VRH) steht [198]. MAE-Messungen deuten in diesem Bereich auf ein Hopping von kleinen Polaronen hin [194, 195, 196, 197, 198].

Oberhalb von T_V wird zum einen von Ladungstransport durch große Polaronen gesprochen, experimentell gefunden aus Transportmessungen ($T_V < T < 250\text{K}$) [181] und Mößbauerspektroskopie ($T < 300\text{K}$) [124]. Zum anderen wurde aus Myon-Spin-Relaxations-Messungen auf ein Phononen-unterstütztes Polaronenhopping in einem schmalen Polaronenband geschlossen [15]. Und schließlich gibt es noch die Vorstellung von einer Überlagerung eines schmalen Polaronenbandes und Hoppingleitfähigkeit für ($100\text{K} < T < 450\text{K}$) [67, 68].

Kapitel 4

Magnetische Tunnelkontakte

In diesem Kapitel wird nach den Grundlagen des Tunnelprozesses das Simmons-Modell vorgestellt, mit dessen Hilfe Stromdichte-Spannungskennlinien von Tunnelkontakten gefittet werden können, um Informationen über effektive Barrierendicke und-höhe zu erhalten. Des Weiteren wird das Julliere-Modell behandelt, das auf das effektive Spinpolarisationsprodukt der tunnelnden Elektronen schließen lässt. Zudem wird auf auf das Tunneln durch epitaktische MgO- und polykristalline AlO_x-Barrieren im allgemeinen und unter der Verwendung von Magnetitelektroden eingegangen. Das Kapitel endet mit einer Beschreibung, wie aus winkelabhängigen TMR-Messungen (TMR = Tunneling Magnetoresistance) die magnetische Anisotropie der Elektroden bestimmt werden kann.

4.1 Grundlagen des Tunnelprozesses

Quantenmechanisches Tunneln zwischen zwei metallischen Ferromagneten durch eine dünne, isolierende Barriere kann mit Hilfe der Schrödingergleichung beschrieben werden [170]. Das Verhältnis der einfallenden Stromdichte J_i zur transmittierten Stromdichte J_t wird als Transmissionskoeffizient T bezeichnet und formuliert sich wie folgt [58]:

$$T = \frac{J_\mathrm{t}}{J_\mathrm{i}} = \frac{1}{1+\frac{(k^2+\kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2}\sinh^2(\kappa d)} \tag{4.1}$$

mit

$$\kappa^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \tag{4.2}$$

und

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \tag{4.3}$$

wobei $\hbar = h/2\pi$ gilt. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse, E die Elektronenenergie, V_0 die Barrierenhöhe und d die Barrierendicke. Unter Verwendung der Näherung $\kappa \gg 1$ für große effektive Barrierenhöhen $(V_0 - E)$ oder Barrierendicken d folgt für T:

$$T = \left(\frac{4k\kappa}{k^2+\kappa^2}\right)^2 e^{-2\kappa d} \tag{4.4}$$

T und damit auch der Tunnelstrom skalieren exponentiell mit der Barrierendicke d, die effektive Barrierenhöhe $(V_0 - E)$ ist in der Abklingrate κ enthalten. Demnach sinkt der Tunnelstrom mit steigender Barrierendicke und wachsender effektiver Barrierenhöhe.

4.2 Simmons-Modell

Das Simmons-Modell bietet die Möglichkeit, aus gemessenen Stromdichte-Spannungskennlinien auf die effektive Barrierendicke d am Ferminiveau und -höhe Φ (= Differenz von Barrierenhöhe und Fermienergie) einer sich zwischen zwei metallischen Elektroden befindenden Tunnelbarriere mit Hilfe folgender Gleichung zu schließen:

$$J = J_0\{\overline{\Phi}\exp(-A\sqrt{\overline{\Phi}}) - (\overline{\Phi}+eU)\exp[-A\sqrt{\overline{\Phi}+eU}]\} \tag{4.5}$$

$$\text{mit} \qquad J_0 = \frac{e}{2\pi h d^2} \tag{4.6}$$

$$\text{und } A = \frac{4\pi d\sqrt{2m}}{h}, \tag{4.7}$$

wobei m die Elektronenmasse, J die Stromdichte, U die angelegte Spannung und h die Plancksche Konstante ist. $\overline{\Phi}$ entspricht einer mittleren Barrierendicke, die sich folgendermaßen definiert:

$$\overline{\Phi} = \frac{1}{d}\int_0^d \Phi(z)dz. \tag{4.8}$$

In dem in Abbildung 4.1 skizzierten Tunnelproblem mit rechteckiger Tunnelbarriere und negativ angelegter Spannung U ergibt sich für die Barrierenhöhe Φ in Abhängigkeit von z unter der Bedingung für mittlere Barrierenhöhen $U < \Phi_0/e$, wobei Φ_0 die Höhe der rechteckigen Barriere ohne extern angelegte Spannung ist:

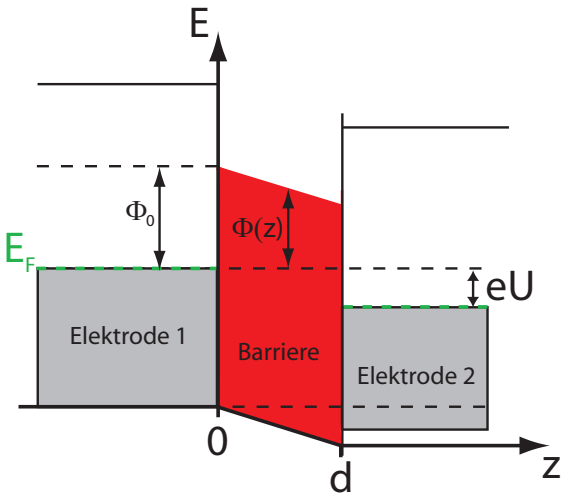

Abbildung 4.1: Rechteckige Potenzialbarriere $\Phi(z)$ der Dicke d zwischen zwei metallischen Elektroden. Φ_0 beschreibt die Höhe der rechteckigen Barriere ohne extern angelegte Spannung und E_F das Ferminiveau. Nach [167].

$$\Phi(z) = \Phi_0 - \frac{z}{d}eU. \tag{4.9}$$

Führt man mit Hilfe von Gleichung 4.9 das Integral aus Gleichung 4.8 aus, so resultiert daraus:

$$\overline{\Phi} = \Phi_0 - \frac{eU}{2}. \tag{4.10}$$

Somit steht nun auch die mittlere Barrierenhöhe $\overline{\Phi}$ zur Verfügung, und experimentell erhaltene Stromdichte-Spannungskennlinien können durch Gleichung 4.5 simuliert werden. Mit Hilfe des Simmons-Modells lassen sich realistische Werte für die effektive Barrierenhöhe und -dicke erzielen. [167]

4.3 Julliere-Modell

Das auf den Berechnungen von Meservey und Tedrow [177] aufbauende Julliere-Modell [71] berücksichtigt auch den Spin der Elektronen. Für diesen wird hier vereinfacht angenommen, dass er beim Tunnelprozess erhalten bleibt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit von Spin↑- und Spin↓-Elektronen sei äquivalent. Der Kern des Modells ist, dass die Tunnelleitfähigkeit der Elektronen proportional zu der am Ferminiveau vorliegenden effektiven Zustandsdichte der jeweiligen Spinrichtung beider Elektroden ist. Zur besseren Veranschaulichung ist

in Abbildung 4.2 nicht das Tunneln zwischen zwei gewöhnlichen Ferromagneten gezeigt, sondern zwischen zwei Halbmetallen (FM1 und FM2), also Ferromagneten mit einer Spinpolarisation von 100%. Auf beiden Seiten der isolierenden Barriere (I) ist jeweils ein vereinfachtes Bandschema der Elektroden zu sehen. In dem auf der linken Seite abgebildeten Fall ist die Magnetisierung der beiden Ferromagnete parallel zueinander ausgerichtet. Beim Tunnelprozess von FM2 nach FM1 steht für die rot dargestellten Spin↓-Elektronen am Ferminiveau eine hohe Anzahl von besetzten Zuständen vielen freien gegenüber. Von den blauen Spin↑-Elektronen gibt es an der Fermienergie weder besetzte Zustände in FM2 noch freie in FM1. Dies führt zu einer hohen Tunnelleitfähigkeit, die ausschließlich durch Spin↓-Elektronen verursacht wird. In dem auf der rechten Seite gezeigten Fall sind die Elektroden antiparallel zueinander magnetisiert. Nun stehen den zahlreichen besetzten Zuständen der Spin↓-Elektronen keine freien mehr gegenüber, in die sie tunneln könnten. Für die Spin↑-Elektronen ist es umgekehrt, so dass kein Elektronentransfer möglich ist, was einem unendlichen Tunnelwiderstand entspricht.

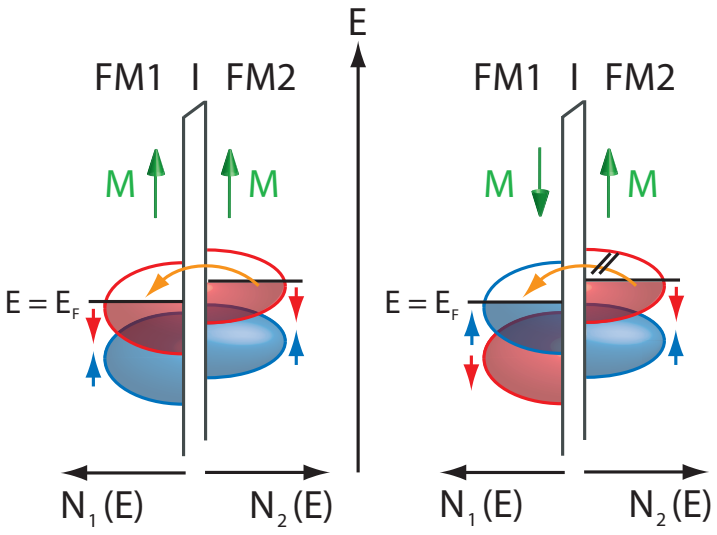

Abbildung 4.2: Vereinfachtes Bandschema zweier halbmetallischer Ferromagnete zur Ableitung des Tunnelmagnetowiderstands im Julliere-Modell. $N_1(E)$ und $N_2(E)$ sind die Zustandsdichten der durch den Isolator I getrennten Ferromagnete FM1 und FM2, der Pfeil neben dem M weist in die Richtung der Magnetisierung, und E_F ist die Fermienergie. Nach [58].

Im Experiment handelt es bei den Elektroden in der Regel um Ferromagnete, die Zustände beider Spinrichtungen in unterschiedlicher Anzahl am Ferminiveau besitzen. Hier ist in beiden Magnetisierungskonfigurationen ein Tunnelwiderstand messbar, der sich allerdings in seiner Größe unterscheidet. Da es sich dabei um ein System mit zwei möglichen Zuständen

handelt, dem hohen und dem niedrigen Widerstand, eignen sich derartige Tunnelkontakte als Speichermodule, wie sie in MRAMs (Magnetic Random Access Memory) Anwendung finden.

In Abbildung 4.3 ist die Magnetisierung M und der Widerstand R in Abhängigkeit des Magnetfeldes H einer solchen Tunnelstruktur zu sehen. Die Magnetisierungsrichtung der Ferromagnete, die unterschiedliche Koerzitivfelder H_{C1} und H_{C2} besitzen, wird durch die grünen bzw. blauen Pfeile im jeweiligen Feldbereich angegeben. Der Verlauf von negativem zu positivem Feld ist rot dargestellt. Bei hohem Feld sind hier die Ferromagnete parallel ausgerichtet und der Widerstand gering, bis das Koerzitivfeld des ersten unterschritten ist, und dieser seine Magnetisierung dreht. Nun ist die antiparallele Konfiguration erreicht, was zu einem hohen Widerstand führt, der bei Erreichen des Koerzitivfeldes des zweiten Ferromagneten wieder auf den niedrigen Wert zurückschaltet. Der Prozess in Gegenrichtung ist schwarz gezeigt und verläuft entsprechend.

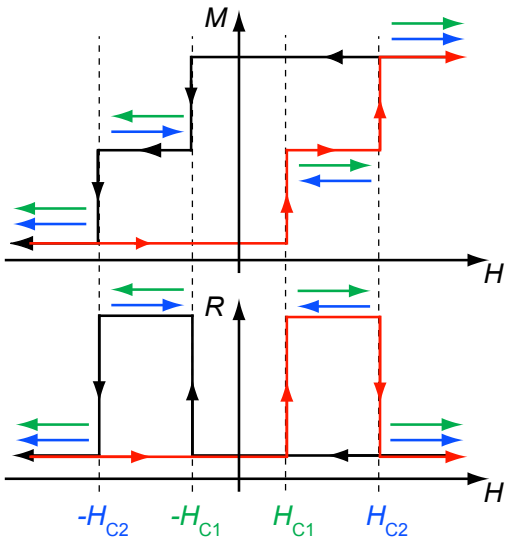

Abbildung 4.3: Widerstand und Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für eine Ferromagnet-Isolator-Ferromagnet-Tunnelstruktur.

Häufig wird in der Literatur anstelle des gemessenen Tunnelwiderstands R der Tunnelmagnetowiderstand TMR angegeben:

$$TMR = \frac{R - R_\mathrm{p}}{R_\mathrm{p}} = \frac{P_1 P_2 (1 - \cos\alpha)}{1 - P_1 P_2 \cos\alpha}, \tag{4.11}$$

wobei R_p der Widerstand der parallelen Magnetisierungskonfiguration ist, P_1 bzw. P_2 die Spinpolarisationen und α der Winkel zwischen den Magnetisierungsrichtungen der beiden

Ferromagneten [71, 58]. Der maximale Effekt wird also für eine antiparallele Magnetisierungskonfiguration der Elektroden erwartet. In diesem noch immer stark vereinfachten Modell lässt sich nun unter Kenntnis der Spinpolarisation eines Ferromagneten die Spinpolarisation der Gegenelektrode aus einer magnetfeldabhängigen Widerstandsmessung bestimmen. Hierbei ist zu beachten, dass sich die aus *TMR*-Experimenten erhaltenen Spinpolarisationen nur auf die tunnelnden Elektronen, also auf den Tunnelstrom beziehen. Es gilt hier also:

$$P = \frac{J\uparrow - J\downarrow}{J\uparrow + J\downarrow}, \tag{4.12}$$

wobei $J\uparrow$ und $J\downarrow$ die Stromdichten der Spin↑- und Spin↓-Elektronen sind.

Im allgemeinen versteht man unter der Spinpolarisation jedoch folgende Definition:

$$P_{\mathrm{DOS}} = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow}, \tag{4.13}$$

wobei $N\uparrow$ und $N\downarrow$ die Zustandsdichten der Spin↑- und Spin↓-Elektronen sind. Für polykristalline Materialien entsprechen die Zustandsdichten einer Mittelung über die gesamte Fermifläche.

Bei einkristallinen Materialien muss dagegen beachtet werden, dass das Matrixübergangselement und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit richtungsabhängig sind, da sie vom Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen abhängen. Hieraus können unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeiten der beiden Spinrichtungen resultieren, was in der folgenden erweiterten Definition von P_{DOS} berücksichtigt wird:

$$P_{\mathrm{DOS}} = \frac{N\uparrow |T\uparrow|^2 - N\downarrow |T\downarrow|^2}{N\uparrow |T\uparrow|^2 + N\downarrow |T\downarrow|^2}. \tag{4.14}$$

wobei $T\uparrow$ und $T\downarrow$ die Matrixübergangselemente der Spin↑- und Spin↓-Elektronen sind. [58]

$P = P_{\mathrm{DOS}}$ gilt nur, wenn die Tunnelwahrscheinlichkeiten beider Spinrichtungen identisch und zudem unabhängig von der Symmetrie der Wellenfunktionen der Elektronen sind. Letztere Annahme ist für polykristalline Barrieren eine gute Näherung. Erst bei der Verwendung von einkristallinen Barrieren ist die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von den Wellenfunktionen der Elektronen von Bedeutung, wie im anschließenden Kapitel diskutiert wird.

4.4 Tunneln durch AlO_x- und MgO-Barrieren

Nach der Entdeckung des *TMR* im Jahr 1975 durch Julliere [71] in Fe/Ge/Co-Kontakten dauerte es einige Zeit, bis die anfangs sehr niedrigen *TMR*-Werte von unter 1% bei Raumtemperatur deutlich überboten wurden. 1991 wurde ein Maximalwert von 2,7% in einem

Ni-Fe/Al-Al_2O_3/Co-System [114] gefunden und dreieinhalb Jahre später ein damals als riesig geltender Effekt von 18% durch Verwendung einer amorphen Al_2O_3-Barriere in Kombination mit Fe-Elektroden [115]. Somit begann intensive Forschung an auf Al_2O_3-Barrieren basierenden Tunnelelementen, bis im Jahr 2004 *TMR*-Werte von etwa 200% bei Raumtemperatur mit einkristallinen MgO-Barrieren und Elektroden aus Fe bzw. aus CoFe publiziert wurden [210, 146]. Ein noch größerer Effekte mit einer MgO-Barriere von 500% wurde 2007 mit CoFeB als Elektrodenmaterial erzielt [89].

Folglich wirkt sich das Barrierenmaterial auf den *TMR*-Effekt aus [40]. Nun ist zu klären, worin der Vorteil einer einkristallinen MgO-Barriere gegenüber einer amorphen Al_2O_3-Barriere besteht. Abbildung 4.4 symbolisiert den Tunnelprozess aus einer Fe-Elektrode, die exemplarisch als 3d-Ferromagnet dient, durch eine Barriere aus Al_2O_3 (links) und durch eine MgO-Barriere (rechts). In den Elektroden sind verschiedene Blochzustände (Δ_i mit $i = 1, 2$ und 5) mit unterschiedlichen Symmetrien und Wellenfunktionen vorhanden, wogegen die amorphe Al_2O_3-Barriere keine kristallografische Symmetrie besitzt. Die Möglichkeit, an Zustände in der polykristallinen Al_2O_3-Barriere zu koppeln, ist für alle Symmetrien der Blochzustände gleich, woraus sich für alle die gleiche Tunnelwahrscheinlichkeit ergibt. Bei der einkristallinen MgO-Barriere gelten auf Grund ihrer hohen Kristallsymmetrie theoretischen Berechnungen zur Folge unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeiten der einzelnen Blochzustände. [25, 107, 211]

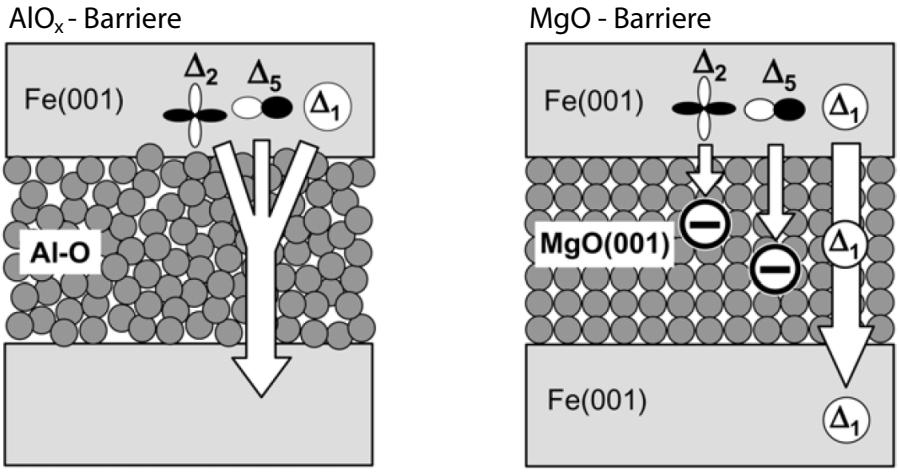

Abbildung 4.4: Vergleich des Tunnelns durch eine amorphe AlO_x- (links) und eine einkristalline MgO-Barriere (rechts) mit Fe-Elektroden. Δ_i mit $i = 1, 2$ und 5 symbolisieren die darin enthaltenen Symmetrien der Blochzustände [211].

In ferromagnetischen Metallen und Legierungen haben Blochzustände mit Δ_1-Symmetrie in der Regel eine große positive Spinpolarisation an der Fermienergie, wogegen Blochzustände

mit Δ_2-Symmetrie dort meist eine negative Spinpolarisation besitzen [25, 121]. Im Fall der Al_2O_3-Barriere tunneln sowohl Blochzustände mit positiver als auch mit negativer Spinpolarisation. Daher ist die effektive Spinpolarisation des gesamten Tunnelprozesses deutlich reduziert im Vergleich zur MgO Barriere, wo nur die Δ_1-Zustände mit großer positiver Spinpolarisation die gesamte Barriere durchtunneln. Mit dieser Vorstellung lassen sich also die mit MgO-Barrieren erzielten hohen *TMR*-Effekte erklären. [211]

Es ist allerdings anzumerken, dass die in Abbildung 4.4 gezeigte Modellvorstellung keiner der beiden Barrieren vollständig gerecht wird. So gibt es beim Fall von MgO auch endliche Tunnelwahrscheinlichkeiten anderer Blochzustände, jedoch dominieren jene mit Δ_1-Symmetrie [13,14]. Das Tunneln durch Al_2O_3-Barrieren wird inzwischen als eine Mischung beider Modelle beschrieben. [211]

Im allgemeinen sind also zum Erhalt hoher *TMR*-Effekte einkristalline Elektroden mit geeigneter Orientierung sowie gezielt eingesetzte selektive einkristalline Barrieren zu empfehlen, aus deren Verwendung ein maximal spinpolarisierter Tunnelstrom resultiert.

4.5 Tunnelkontakte mit Magnetitelektroden

Die vielversprechende Aussage über die theoretisch vorhergesagte vollständige Spinpolarisation von -100% für Magnetit [213] motivierte diverse Arbeitsgruppen zur Herstellung von *TMR*-Kontakten. Im Julliere-Modell (Kapitel 4.3) kann der erwartete *TMR* mit Hilfe von Gleichung (4.11) berechnet werden, wozu die Kenntnis der Spinpolarisationen der beiden Elektroden benötigt wird. Verwendet man für Magnetit einen Wert von $P_{0,Fe_3O_4} = -100\%$, und kombiniert es beispielsweise mit einer Gegenelektrode aus Co, dessen Spinpolarisation experimentell zu $P_{0,Co} = (34 \pm 2)\%$ bestimmt wurde [162], so folgt ein maximaler Betrag des *TMR* von 51% am Temperatur-Nullpunkt. Bei der Verwendung einer polykristallinen Magnetitelektrode in Kombination mit einer Al_2O_3-Barriere und einer Co-Gegenelektrode wurde bei 4,2 K ein *TMR* von 42% gemessen, der sich aber bei 300 K auf nur noch 13% reduzierte [161]. Für eventuelle Anwendungen werden jedoch hohe Effekte bei Raumtemperatur benötigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Spinpolarisation P kann nach C. H. Shang *et al.* [162] durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $P(T) = P_0(1 - \gamma T^{3/2})$, wobei P_0 der Spinpolarisation bei 0 K entspricht und γ eine materialabhängige Konstante ist. Als Ursache der Reduktion der Spinpolarisation mit ansteigender Temperatur wird dabei die Entstehung von thermisch angeregten Spinwellen genannt. Für Co beträgt $\gamma_{Co} = 1\text{-}6 \cdot 10^{-6}\,K^{-3/2}$ und ist somit so klein, dass die Spinpolarisation von Co zwischen 0 K und 300 K nahezu unverändert bleibt. Somit ist die Ursache für den niedrigen Raumtemperatureffekt nicht bei der Co-Elektrode, sondern beim Magnetit zu suchen.

Bisher fanden verschiedene Kombinationen von Gegenelektroden und Barrieren in auf Magnetit basierenden Tunnelkontakten Verwendung, es wurden bei Raumtemperatur jedoch nur Werte unterhalb von 20% erzielt [95, 108, 145, 161, 154]. Tabelle 4.1 gibt Auskunft über die in der Literatur zu findenden Experimente im Hinblick auf die Orientierung der Magnetitschicht, der verwendeten Gegenelektrode und den bei Raumtemperatur erzielten maximalen *TMR*-Effekten.

Magnetitorientierung	Gegenelektrode	Barriere	*TMR*
(001)	$CoCr_2O_4$	MgO	0,5% [95]
(110)	CoFe	AlO_x	10% [108]
polykristallin	NiFe	AlO_x	7% [145]
(001)	CoO	MgO	0,4% [188]
polykristallin	Co	AlO_x	13% [161]
(001)	Ni	AlO_x	5% [154]
(001)	Co	AlO_x	20% [109]

Tabelle 4.1: In der Literatur zu findende *TMR*-Effekte von auf Magnetit basierenden Tunnelkontakten.

Auffällig sind die besonders geringen Effekte bei der Verwendung von MgO-Barrieren. Also mögliche Erklärung dafür wird eine magnetisch inaktive Schicht an der Grenzfläche genannt [63, 188]. Mößbauersprektroskopiemessungen an einer Magnetit/MgO-Grenzfläche deuten darauf hin, dass, falls es sich um einen Grenzflächeneffekt handelt, dieser in der obersten Monolage des Magnetits zu finden sei [77]. Zu geringe *TMR*-Werte lassen zudem vermuten, dass die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen niedriger ist als ausgehend von der vorhergesagten Halbmetallizität [213] erwartet wird. Ein Einfluss von APB auf die insgesamt kleinen *TMR*-Effekte ist auch hier nicht auszuschließen, da diese als magnetisch gestörte Bereiche die Magnetisierung und damit die Spinpolarisation der Ladungsträger lokal beeinflussen. Es sei jedoch nochmals erwähnt, dass sich die in *TMR*-Experimenten sichtbaren effektiven Spinpolarisationen aus dem Tunneln verschiedener Blochzustände mit unterschiedlicher Spinpolarisationen und diverser Tunnelwahrscheinlichkeiten ergeben (vgl. Kapitel 4.4). In Magnetit dominieren in den *TMR*-Experimenten Blochzustände mit positiver Spinpolarisation im Gegensatz zur vorhergesagten negativen Spinpolarisation von -100%, wie folgendes Experiment zeigt.

Auf Grund der gemessenen positiven Spinpolarisationen der Gegenelektroden Co und Ni [162, 117, 118] in Kombination mit den positiven *TMR*-Werten resultiert aus dem Julliere-Modell (Kapitel 4.3, Gleichung (4.11)) auch eine positive Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen des Magnetits. Dagegen zeigte spinpolarisierte Fotoelektronenspektroskopie, dass die Gesamtspinpolarisation negativ ist. Hier wurde eine Spinpolarisation von

$-(55 \pm 10)$ % für eine (100)-Orientierung und $-(80 \pm 5)$ % für (111)-orientiertes Magnetit bei Raumtemperatur gefunden [37, 50]. Diese Unterschiede wecken bereits ein Interesse an einem Vergleich an *TMR*-Kontakten mit unterschiedlich orientierten Magnetitelekroden, wie sie in Kapitel 11.1 vorgestellt werden.

Da trotz der heute bekannten hohen *TMR*-Effekte mit epitaktischen MgO-Barrieren (mit Fe- bzw. CoFe-Elektroden) [210, 146] bei der Verwendung von MgO-Barrieren mit Magnetitelektroden nur *TMR*-Werte von bis zu 0,5% erzielt werden [154, 95, 188] konnten, aber polykristalline AlO_x-Barrieren dagegen mit bis zu 20% [109] die besten Werte lieferten (vergl. Tabelle 4.1), finden im Rahmen dieser Arbeit Barrieren aus AlO_x Verwendung. Als Gegenelektrode dient stets Co, welches ein ferromagnetisches Übergangsmetall mit einer hohen Sättigungsmagnetisierung von 162 emu/g = 1440,2 emu/cm^3 [31] (bei einer Dichte von 8,830 g/cm^3 [170]) ist.

4.6 Bestimmung von magnetischen Anisotropiekonstanten

Auch wenn das Julliere-Modell zur Bestimmung von Spinpolarisationen von Materialien nur begrenzt geeignet ist, wie aus dem vorhergehenden Kapitel ersichtlich ist, so gibt es noch eine andere Verwendungsmöglichkeit. Die in Gleichung (4.11) angegebene Definition des *TMR* enthält zum einen das Spinpolarisationsprodukt P_1P_2, zum anderen den Winkel α zwischen den Magnetisierungsrichtungen der beiden Ferromagnete. Wohin die Magnetisierung eines Systems zeigt, ist durch seine magnetische Anisotropie festgelegt (Kapitel 2.3), bzw. durch die Minima der freien Energie. Letztere kann bei konstantem magnetischen Feld als Funktion von Anisotropiekonstanten und eines Winkels, der die Richtung des Magnetfeldes bestimmt, dargestellt werden. Kennt man die magnetische Anisotropie eines Ferromagneten FM1, so kann aus winkelabhängigen Widerstandsmessungen eines FM1/I/FM2-Systems auf die magnetische Anisotropie und damit auf die entsprechenden Anisotropiekonstanten zurückgeschlossen werden. Der Vorteil gegenüber anderen Messmethoden liegt darin, dass auch sehr kleine Strukturen untersucht werden können. In der ferromagnetischen Resonanz wie auch in der SQUID-Magnetometrie wird ein gewisses Materialvolumen benötigt, um Signale über dem Rauschniveau zu messen. Ein detailliertes Beispiel der Bestimmung von Anisotropiekonstanten durch geeignete *TMR*-Messung wird im Kapitel 11.2 vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 5

Experimentelle Techniken

Im Folgenden werden die verschiedenen Techniken beschrieben, die zur Herstellung und Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Proben dienten. Dünne Schichten unterschiedlicher Materialien konnten mit Hilfe des in Abbildung 5.1 dargestellten Ultrahochvakuumsystems durch gepulste Laserdeposition, Elektronenstrahlverdampfung oder Kathodenzerstäubung aufgebracht und anschließend mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht werden. Der große Vorteil der Anlage ist, dass Proben zwischen den verschiedenen Komponenten hin und her bewegt werden können, ohne das Vakuum ($< 10^{-8}$ mbar) zu verlassen. Des weiteren stand eine separate Anlage zur Schichtherstellung durch Magnetronkathodenzerstäubung zur Verfügung. Die strukturellen Probeneigenschaften wurden mittels hochauflösender Röntgenstreuung bestimmt, wogegen zur magnetischen Charakterisierung sowohl SQUID-Magnetometrie (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device) als auch ferromagnetische Resonanz Verwendung fanden. Messungen des Transportverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen und Magnetfeldern wurden schließlich in Magnetkryostaten durchgeführt.

5.1 Methoden der Schichtherstellung

Die zur Herstellung von dünnen, einkristallinen Filmen verwendete gepulste Laserdeposition, sowie die zum Erhalt polykristalliner Schichten genutzten Methoden der Elektronenstrahlverdampfung und der HF-Magnetronkathodenzerstäubung werden nun kurz vorgestellt.

Gepulste Laserdeposition

Die in Abbildung 5.2 schematisch dargestellte Anlage dient zur Herstellung dünner ein-

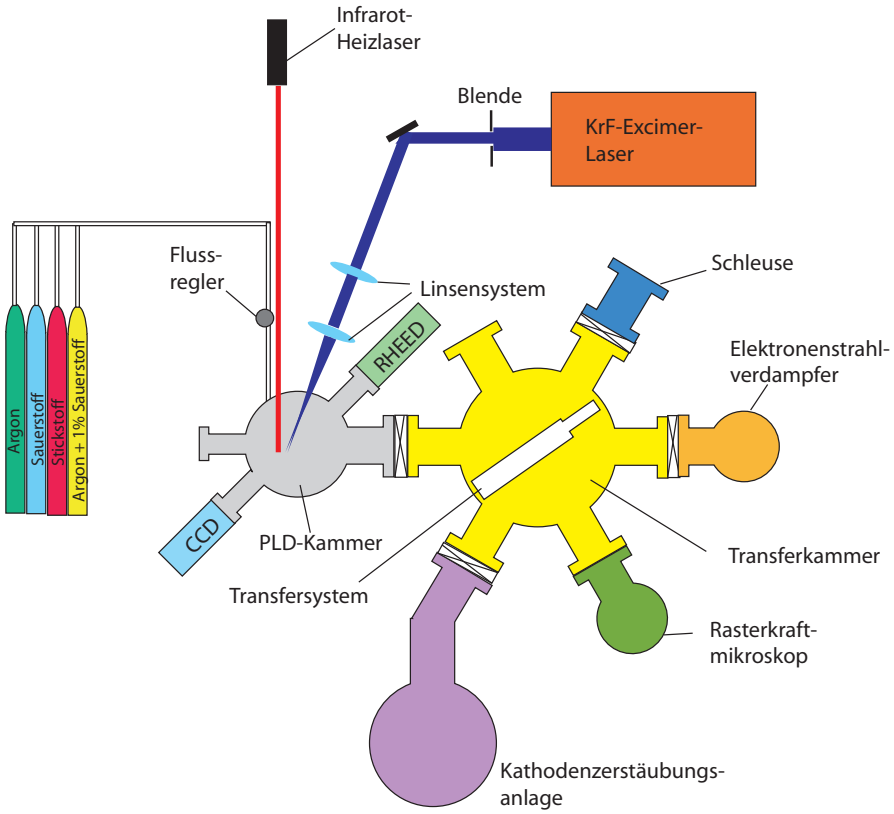

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Anlage.

kristalliner Filme mittels gepulster Laserdeposition (kurz: PLD = Pulsed Laser Deposition) [152, 32]. Diese Methode ist besonders gut dazu geeignet, Substanzen mit einem hohen Schmelzpunkt herzustellen (z.B. Oxide, Nitride). Da das Target, aus dem der Film hergestellt wird, bereits das richtige stöchiometrische Verhältnis besitzt, ist auch das Wachstum komplexer Materialien möglich, wie zum Beispiel Sr_2CrWO_6 [147]. Mittels PLD ist auch ein schneller Wechsel der Depositionsmaterials innerhalb der Depositionskammer durchführbar, weshalb sich auch die Möglichkeit zur Herstellung von Heterostrukturen bietet.

Bei der PLD trifft ein fokussierter gepulster KrF-Excimerlaser (Compex 201 von Lambda-Physik, $\lambda = 248\,\text{nm}$) auf ein polykristallines, stöchiometrisches Targetmaterial. Die hohe Energie der Photonen führt zur Ionisation und damit zur Bildung eines Plasmas, dass auf Grund seiner Erscheinung als Plasmaplume bezeichnet wird. Über dem Target befindet sich ein Substrat, an dessen nach unten weisender Seite bei geeigneter Wahl der Wachstumsparameter ein epitaktischer Film wächst. Wichtig hierbei ist neben einem geeigneten Target-Substratabstand (5 - 10 cm), der Energiedichte am Target (1 - 3 J/cm^2), der Laserpulsfrequenz (1 - 20 Hz), dem Prozessgas (Ar, O_2, N_2 oder Ar + 1%,O_2) und dem Druck (10^{-4} - 1 mbar)

auch die durch ein Pyrometer bestimmbare Temperatur des Substrats, das berührungslos durch einen Infrarotlaser auf bis zu 970°C geheizt werden kann.

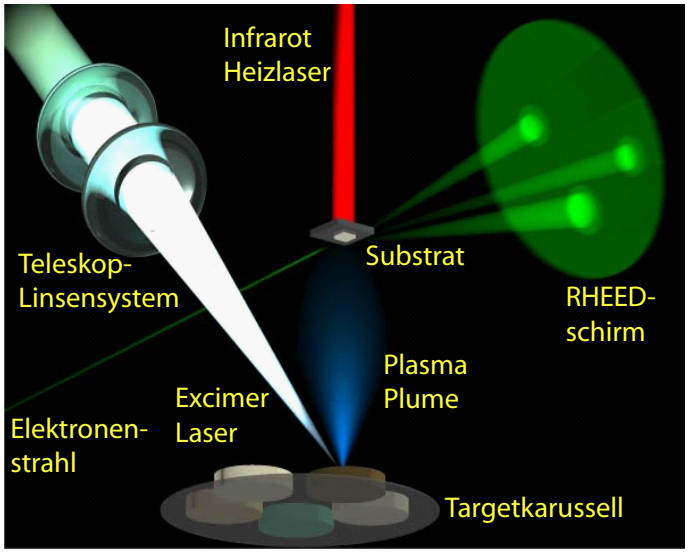

Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der gepulsten Laserablation. [128]

Zur Überwachung des Wachstumsprozesses wurde ein Hochdruck-RHEED-System (RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction) genutzt, wie es ebenfalls in Abbildung 5.2 zu sehen ist [83, 152]. Hierbei werden Elektronen unter einem flachen Winkel (1° - 3°) an der Probenoberfläche gebeugt und deren Beugungsmuster auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Der zeitliche Intensitätsverlauf der Reflexe wird mit einer CCD-Kamera des Typs MX12P von Adimec und detektiert und mit Hilfe der Software ksa400 V4.32B von k-space aufgezeichnet. Hieraus erhält man Aufschluss über die zeitliche Entwicklung der Probenrauigkeit. Ist die Oberfläche sehr glatt, führt dies zu einer hohen Intensität der Reflexe. Liegt ein Lage-für-Lage-Wachstum vor, bei dem immer erst eine Ebene vervollständigt wird, bevor mit der nächst höheren begonnen wird, lässt sich mit dem RHEED-System auch die Filmdicke bestimmen. Eine vervollständigte ladungsneutrale Ebene führt zu hoher Reflexintensität, während unvollständige Ebenen rauer sind und damit zu weniger Intensität führen. Daher treten Oszillationen im zeitlichen Intensitätsverlauf auf, aus denen die Schichtdicke berechnet werden kann. Das Ausbleiben solcher Oszillationen bei gleichbleibender Intensität lässt auf andere Mechanismen wie das Stufen- oder das Inselwachstum schließen, was ebenso zu qualitativ hochwertigen Proben führen kann. Für weiter gehende Informationen über das RHEED-System und den verschiedenen Wachstumsmoden sei auf [83] verwiesen.

Elektronenstrahlverdampfung

Eine weitere Komponente des verwendeten Ultrahochvakuumsystems stellt der Elektronenstrahlverdampfer dar, womit im Rahmen dieser Arbeit Schichten aus Aluminium, Kobalt und Gold hergestellt wurden. Durch einen Elektronenstrahl mit einem Emissionsstrom von etwa 20-400 mA und einer Beschleunigungsspannung von 8,5 kV wird das gewünschte Material verdampft. An der mit der zu bedampfenden Fläche nach unten weisenden Probe lagert es sich als dünner Film ab, dessen Schichtdicke von einem Schwingquarz kontrolliert wird. Ein Shutter schließt sich automatisch und schirmt die Probe ab, wenn die Schichtdicke den zuvor eingestellten Wert erreicht hat. Diese Methode bietet den Vorteil, dass das verdampfte Material im Gegensatz zu den hochenergetischen Ionen bei der PLD nur geringe kinetische Energie besitzt und sich daher langsam an der Probe ablagern kann. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit von Grenzflächenreaktionen und -materialvermischung reduziert, was besonders bei der Herstellung von dünnen Tunnelbarrieren vorteilhaft ist. Die niedrige Teilchenenergie bei der Elektronenstrahlverdampfung führt in der Regel zu polykristallinen Schichten.

HF-Magnetronkathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung werden Atome aus einem als Kathode dienendem Festkörper (Target) durch den Beschuss mit energiereichen Ionen herausgelöst und in die Gasphase versetzt, woraufhin sie auf der sich in der Nähe befindenden Probe kondensieren können. Die Ionen werden durch Stöße der in einem angelegten elektrischen Feld beschleunigten Elektronen mit Atomen des Prozessgases erzeugt. Bei der Magnetronkathodenzerstäubung, für die eine nicht zum UHV-System gehörende, separate Anlage zur Verfügung stand, befindet sich hinter dem Target ein Magnet, so dass die zur Kathode beschleunigten Ladungsträger sowohl ein elektrisches als auch ein senkrecht zum Target angelegtes magnetisches Feld erfahren. Die durch die Lorentzkraft verursachten Kreisbahnen führen zu einer Wegverlängerung und erhöhen damit die Stoßrate der Elektronen mit den Gasatomen, so dass die Ionisationsrate erhöht wird. Wird zudem ein elektrisches Wechselfeld angelegt, spricht man von HF-Magnetronkathodenzerstäubung (HF = Hochfrequenz). Durch das Hochfrequenzfeld werden Ladungsträger abwechselnd in beide Richtungen beschleunigt. Die Elektronen oszillieren im Plasma, wobei sie Stöße mit Gasatomen ausführen und so für den Erhalt des Plasmas sorgen. Ist die Frequenz hoch genug, können die Ionen auf Grund ihrer großen Masse der Feldänderung nicht mehr folgen und bewegen sich durch die DC-Spannung zum Target, um dort Material herauszulösen. Die Hochfrequenzspannungsquelle der zur Verfügungstehenden Anlage war dabei vom Typ PFG 300RF der Firma Hüttinger.

Die Methode bietet die Möglichkeit, bei einer relativ hohen Wachstumsrate polykristalline Filme auf großen Flächen von mehreren cm^2 (je nach Targetgröße) herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten daher bei der Lithografie von magnetischen Tunnelkontakten auf mehreren Proben gleichzeitig isolierende SiO_2 - Schichten aufgebracht werden. Die Filmherstellung fand bei einer Rate von 0,38 nm/s in Ar-Atmosphäre bei einem Prozessdruck von 0,02 mbar statt.

5.2 Rasterkraftmikroskopie

In Abbildung 5.3 ist der Aufbau des sich ebenfalls an der Ultrahochvakuumanlage befindenden Rasterkraftmikroskops (Omicron Vakuumphysik GmbH) skizziert. An einem durch einen Piezoaktor höhenverstellbaren Cantilever ist eine pyramidenförmige Spitze aufgebracht, von der die Probenoberfläche zeilenweise abgerastert wird. Ein an dieser Spitze reflektierter Laserstrahl liefert über einen Vierfeld-Fotodetektor Informationen über die Auslenkung (maximal 10 μm), die durch die mit der Probenoberfläche wechselwirkenden Kräfte beeinflusst wird. Auf diese Weise erhält man ein topographisches Bild der Oberflächenmorphologie mit einer Genauigkeit von bis zu 2 Å auf einer maximal zu untersuchenden Fläche von 5 x 5 μm^2.

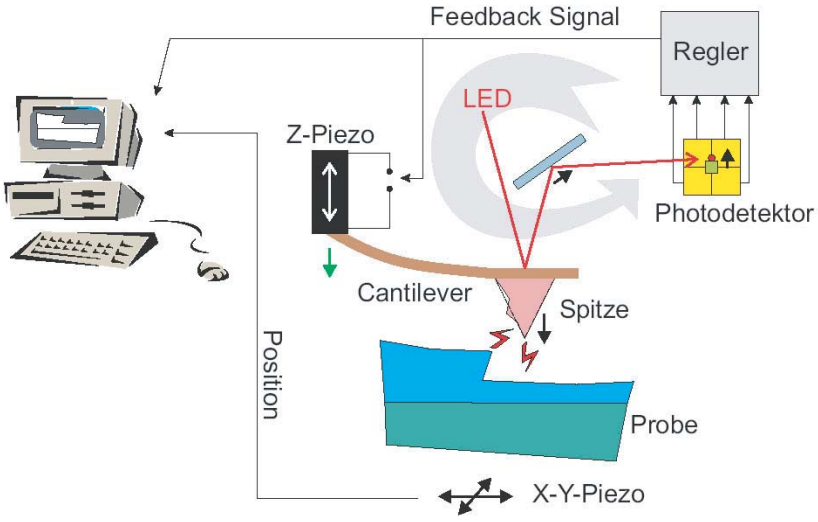

Abbildung 5.3: Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops. [159]

5.3 Röntgenstreuung

Durch hochauflösende Röntgenstreuung erhält man Aufschluss über die Gitterstruktur und -parameter, die Phasenreinheit, die kristalline Qualität sowie die Schichtdicke eines dünnen Filmes. Der Aufbau des verwendeten Vierkreisdiffraktometers ist in Abbildung 5.4 skizziert. Die aus einer 40 kV-Röntgenröhre mit Cu-Anode austretende Röntgenstrahlung trifft zunächst auf einen Göbelspiegel. Das ist ein parabolisches Halbleitersubstrat mit aufgedampften Multilagen, das Strahlung aus einem bestimmten Winkelbereich parallelisiert und nur für die Cu-K_α-Linie eine hohe Reflektivität ausweist. Ein Vierfachmonochromator aus Ge-Kristallen ist so eingestellt, dass nur die Cu-$K_{\alpha 1}$-Linie ($\lambda = 1{,}540562$Å) an der Probe auf dem beweglichen Probenteller ankommt. Die von der Probe reflektierte Strahlung wird von einem Detektor erfasst, vor dem die Anbringung eines Sollerspalts möglich ist, welcher nur parallele Strahlung durchlässt. Im Folgenden werden die verschiedenen Messmethoden vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

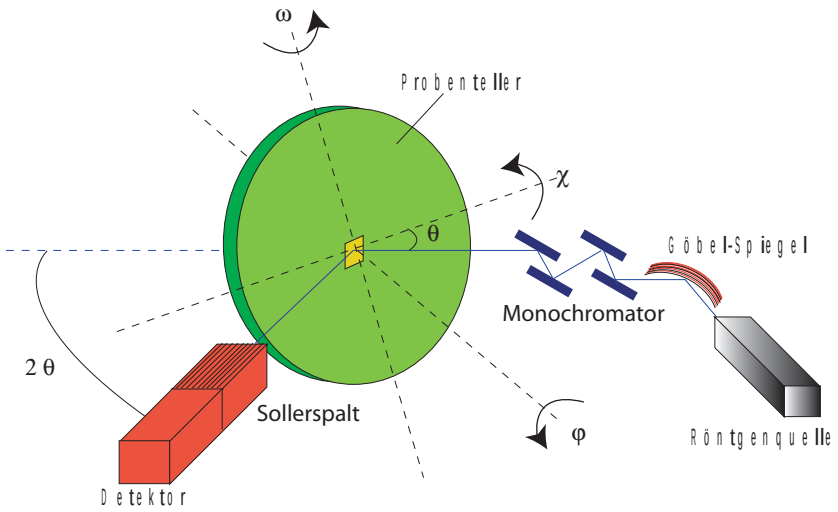

Abbildung 5.4: Aufbau eines Röntgendiffraktometers.

$\omega - 2\theta$-Messung

Bei einer $\omega - 2\theta$-Messung wird die Laue-Bedingung genutzt, die besagt, dass an Gitterpunkten gestreute Röntgenstrahlung genau dann konstruktiv interferiert, wenn die Differenz von einfallendem Wellenvektor $\overrightarrow{k}$ und ausfallendem Wellenvektor $\overrightarrow{k}'$ einem reziproken Gittervektor $\overrightarrow{K}$ entspricht. Also wenn gilt:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}. \tag{5.1}$$

Abbildung 5.5 zeigt, dass $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ durch den Einfallswinkel θ verknüpft sind. Misst man nun, unter der Berücksichtigung, dass Einfalls- und Ausfallswinkel immer gleich groß bleiben, die Intensität I der reflektierten Strahlung in Abhängigkeit dieses Winkels θ, erhält man die Positionen maximaler Intensität und kann über die Laue-Bedingung (Gleichung 5.1) auf die Gitterparameter des zu untersuchenden Materials schließen [82].

Beim Erhalt von mehreren Reflexordnungen ist es sinnvoll, das Nelson-Riley-Verfahren [126] zur Minimierung von systematischen Fehlern für eine möglichst genaue Bestimmung der gesuchten Netzebenenabstände anzuwenden.

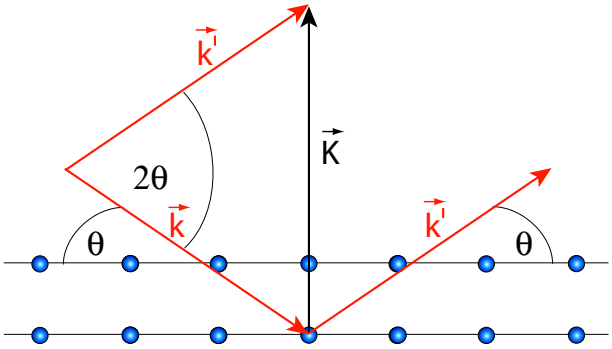

Abbildung 5.5: Beugung von Röntgenstrahlung.

Mit Hilfe einer $\omega - 2\theta$-Messung kann nicht nur auf Netzebenenabstände, sondern auch auf die Schichtdicken d dünner Filme geschlossen werden, wo die Methode als Reflektometrie bezeichnet wird. Hierbei wird die Röntgenstrahlung an Filmober- und unterkante gestreut, in so fern der Dichteunterschied von Film und Substrat groß genug ist. Da die Schichtdicken in der Regel deutlich über den Gitterparametern liegen, sind die Reflexe bei kleineren Winkeln zu erwarten. [82]

Rocking Kurve

Zur Bestimmung der kristallinen Qualität einer Probe wird die Messung einer Rocking Kurve durchgeführt, was an Hand von Abbildung 5.4 beschrieben werden soll. Der Detektor und damit der Winkel 2θ ist so eingestellt, dass er im Intensiätätsmaximum eines Probenreflexes ist. Nun wird die Probe durch Bewegung des ω-Winkels einmal durch die Reflexposition gedreht. Bei ideal parallelen Streuebenen, erhält man nur an der exakten Reflexposition ein scharfes Intensitätsmaximum. Hat man aber viele zueinander leicht verkippte Gitterbereiche, also eine hohe Mosaizität, unterscheiden sich die Maximumpositionen dieser Bereiche.

Dies führt zu einer Verbreiterung der Messkurve $I(\omega)$ (bzw. $I(\theta)$), deren Halbwertsbreite (FWHM) ein Maß für die Probenqualität darstellt. Dieses Prinzip ist auch für den Winkel φ durchführbar, wodurch ebenfalls die Mosaizität entsprechender Filmebenen untersucht werden kann.

Rasterabbildung des reziproken Raumes

Des Weiteren können mit der verwendeten Röntgenanlage Reflexe auch im reziproken Raum abgebildet werden. Bei einem Reciprocal Space Mapping wird dieser zeilen- oder spaltenweise abgerastert. Zur Darstellung des reziproken Raumes werden in der Regel die normierten Streuvektoren $q_\perp$ und $q_\parallel$ und die Einheit rlu $= 4\pi/\lambda$ (rlu = reciprocal lattice unit) verwendet. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass man mit nur einer Messung sowohl die Gitterparameter senkrecht als auch parallel zur Filmebene ($d_\perp$ und $d_\parallel$) über folgende Beziehung bestimmen kann:

$$d_\perp = \frac{\lambda k_\perp}{2q_\perp} \text{ bzw. } d_\parallel = \frac{\lambda k_\parallel}{2q_\parallel}, \tag{5.2}$$

wobei $k_\perp$ bzw. $k_\parallel$ die senkrechte bzw. parallele Komponente des einfallenden und damit auch des gestreuten Wellenvektors ist.

φ-Messung

Durch eine φ-Messung kann die relative Orientierung von Film und Substrat bestimmt werden. Die Winkel θ und 2θ sind dabei auf einen Reflex einer Kristallebene, die nicht senkrecht zur Filmebene verläuft, eingestellt. Nun wird die Intensität in Abhängigkeit des Drehwinkels φ bestimmt (vgl. Abbildung 5.4). Wird dieses Verfahren für einen Film- und einen Substratreflex wiederholt, geht daraus ihre relative Orientierung hervor.

5.4 SQUID-Magnetometer

Zur Messung der Probenmagnetisierung wurde ein SQUID-Magnetometer von Quantum Design (Modell: MPMS XL-7) verwendet. Das Messprinzip des darin enthaltenen Gradiometers zweiter Ordnung ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Die Probe ist mit einem Kleber (Fixogum) in einem diamagnetischen Strohhalm befestigt, der innerhalb von vier Windungen eines supraleitenden Drahtes auf- und ab bewegt wird. Dabei ändert sich der magnetische Fluss durch die Drahtspulen, was einen Strom erzeugt, der von einem RF-SQUID (Radio-Frequency-SQUID) in ein Spannungssignal umgewandelt wird, woraus schließlich die Ma-

gnetisierung berechnet werden kann. Je nach Probeneinbau konnte so die Magnetisierung entlang unterschiedlicher kristallografischer Orientierungen bestimmt werden, wobei sich die Temperatur zwischen 5 K und 400 K und das magnetische Feld bis zu 7 T einstellen ließ. Nach Herstellerangaben beträgt die Auflösungsgrenze des Gerätes 10^{-8} emu, wird aber an Hand der Betriebserfahrung auf 10^{-7} emu geschätzt. Hierbei würde das kleinste nachzuweisende Magnetitvolumen unter der Verwednung einer typischen Sättigungsmagnetisierung von 300 kA/m nur 330 μm^3 betragen. Es sei zudem darauf hingewiesen, dass im Rahmen dieser Arbeit die eigentlich veraltete cgs-Einheit emu verwendet wird (1 emu = 10^{-3} Am), da diese noch immer konventionell in der Literatur gebräuchlich ist.

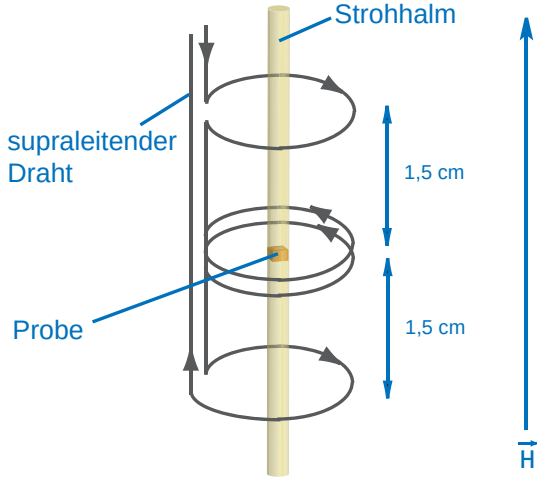

Abbildung 5.6: Messprinzip eines Gradiometers zweiter Ordnung.

5.5 Ferromagnetische Resonanz

Ferromagnetische Resonanz (FMR) gilt als Standardmessmethode zur Untersuchung magnetischer Anisotropie. Sie basiert auf der resonanten Absorption elektromagnetischer Wellen durch gekoppelte magnetische Momente eines Materials in einem externen magnetischen Feld. Klassisch betrachtet präzediert die Magnetisierung um ein effektives magnetisches Feld H_{eff}, das sich aus dem externen magnetischen Feld und dem durch die Austauschwechselwirkung der magnetischen Momente erzeugten internen magnetischen Feld zusammensetzt. Ist die Präzessionsfrequenz gleich der Frequenz des eingestrahlten Mikrowellenfeldes, spricht man von der Resonanzfrequenz ω und die Resonanzbedingung kann allgemein wie folgt formuliert werden:

$$\omega = \gamma \mu_0 H_{\text{eff}}, \tag{5.3}$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist, welches sich unter Verwendung des g-Faktors g zu

$$\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}, \tag{5.4}$$

definiert. Da die Magnetisierungsorientierung in das effektive magnetische Feld $\mu_0 H_{\text{eff}}$ eingeht, lassen sich so durch Bestimmung der Resonanzposition für verschiedene Winkel des externen magnetischen Feldes relativ zur Probe Informationen über die magnetische Anisotropie der Probe gewinnen. Die zugehörige klassische Bewegungsgleichung lautet:

$$\dot{\vec{M}} = -\mu_0 \gamma \vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}}. \tag{5.5}$$

Der hier eingehende Winkel zwischen $\vec{M}$ und $\vec{H}_{\text{eff}}$ ergibt sich aus der magnetischen Anisotropie des zu untersuchenden Materials, die mit Hilfe der totalen Freien Energie F_{tot} beschrieben wird. Bezieht man diese mit ein, kann die Resonanzbedingung unter Verwendung der in Abbildung 5.7 eingeführten Winkel der Polarkoordinaten (und unter Vernachlässigung eines ursprünglich enthaltenen Dämpfungsparameters, der keinen Einfluss auf die für diese Arbeit relevante Resonanzposition hat) folgendermaßen formuliert werden:

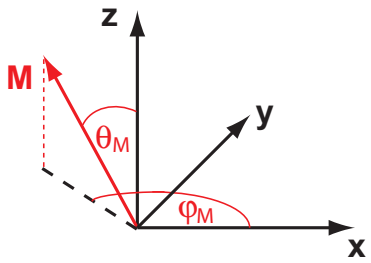

Abbildung 5.7: Definition der Polarkoordinaten zur Beschreibung der Magnetisierungsorientierung.

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2 \sin^2\theta_M}[(\partial^2_{\varphi_M} F_{\text{tot}})(\partial^2_{\theta_M} F_{\text{tot}}) - (\partial_{\varphi_M}\partial_{\theta_M} F_{\text{tot}})^2], \tag{5.6}$$

wobei die Gleichgewichtsposition ($\varphi_{M,0}$, $\theta_{M,0}$) der Magnetisierung aus der Minimierung der Freien Energie resultiert, was durch die Erfüllung von Gleichung (5.7) gewährleistet ist. [55]

$$\partial_{\varphi_M} F_{\text{tot}}|_{\varphi_M=\varphi_{M,0}} = \partial_{\theta_M} F_{\text{tot}}|_{\theta_M=\theta_{M,0}} = 0. \tag{5.7}$$

Zur vollständigen Darstellung der Anisotropieparameter eines dünnen Filmes genügt eine Drehung mit externen magnetischem Feld innerhalb der Filmebene sowie eine weitere mit

dazu senkrecht angelegtem Feld. Die in dieser Arbeit verwendete Messapparatur ist ein Bruker ESP 300 Spektrometer mit einem Elektromagneten, der ein maximales magnetisches Feld von 1 T liefert. Die maximale Leistung der Mikrowellenstrahlung liegt bei 200 mW und der verwendete TE102-Mikrowellenresonator hat eine Resonanzfrequenz von etwa 9,3 GHz. Die gemessenen Spektren werden durch Lock-In-Verstärker-Technik unter Magnetfeldmodulation gemessen, so dass die Ableitung der Mikrowellenabsorption detektiert wird, welche im folgenden als FMR-Signal bezeichnet wird. Eine ausführliche Beschreibung der Methode der ferromagnetischen Resonanz ist in [55] zu finden.

5.6 Magnetotransport

Transportmessungen der Proben fanden in zwei He-Badkryostaten mit supraleitenden Magneten von Oxford Instruments statt, die ein maximales magnetisches Feld von 10 T bzw. 17 T liefern, und deren Temperatur sich zwischen 1,4 K und 400 K variieren lässt. Für die Hall-Messungen, die hohe magnetische Felder benötigen, wurde der 17 T - Kryostat verwendet, während für die TMR-Messungen, bei denen eine hohe Feldgenauigkeit von Bedeutung ist, der 10 T - Kryostat genutzt wurde. Winkelabhängige Raumtemperaturmessungen wurden außerdem mit Hilfe eines computergesteuerten Probenstabs im Feld eines normalleitenden Elektromagneten durchgeführt, dessen Maximalfeld bei dem verwendeten Polschuhabstand bei 3 T lag. Alle Widerstandsmessungen wurden in Vier-Punkt-Messtechnik durchgeführt, wobei als Stromquellen Keithley 2400 Sourcemeter dienten, und für die Spannungsmessungen Keithley 2010 und Keithley 2002 Multimeter Verwendung fanden.

5.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie basiert auf der Beugung von Elektronen beim Durchdringen einer Probe, welche daher nur wenige nm dünn sein darf. Um dies zu erreichen, muss eine aufwendige Probenpräparation durchgeführt werden, wobei ein großer Teil des Probenmaterials abgetragen wird. Aus dem Beugungsbild der Elektronen kann durch Fouriertransformation ein hochaufgelöstes Bild des Kristalls erzeugt werden, auf dem dessen Struktur und auch einzelne Atome zu erkennen sind. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (kurz: HRTEM von High-Resolution Transmission Electron Microscopy) wurde an einer Apparatur des Typs CM300 UT FEG von Philips am Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bonn durchgeführt, welches in Abbildung 5.8 zu sehen ist. Die Energie der zur Beugung verwendeten Elektronen beträgt hier 297 keV.

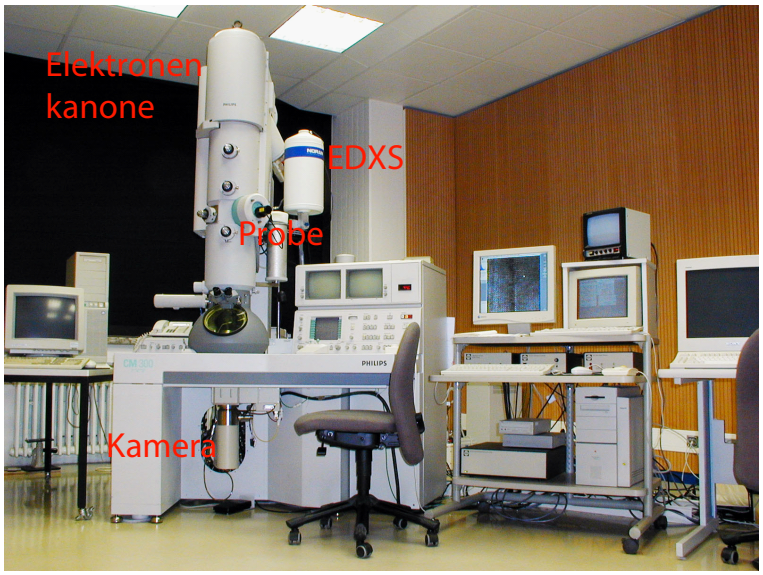

Abbildung 5.8: Transmissionselektronenmikroskop CM300 UT FEG von Philips des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bonn.

Kapitel 6

Schichtwachstum und Lithografie

In diesem Kapitel wird sowohl die Herstellung von Einfach- und Mehrfachschichten als auch deren Lithografieprozess behandelt. Zum einen wurden dünne Filme aus Magnetit (= Fe_3O_4), TiN und ZnO mittels gepulster Laserdeposition gewachsen, zum anderen diente die Elektronenstrahlverdampfung zur Realisierung von Au, Al und Co-Schichten (vgl. Kapitel 5.1). Als Substrate fanden dabei ZnO und α-Al_2O_3, sowie MgO Verwendung.

6.1 Schichtwachstum

Alle durch gepulste Laserdeposition gewachsenen Schichten, die in dieser Arbeit diskutiert werden, wurden in Ar-Atmosphäre bei einem Druck von $3{,}7\times10^{-3}$ mbar mit einer Pulsenergie des Excimer-Lasers von 450 mJ mit einer Energiedichte am Target von etwa 2 J/cm^2 bei einer Schussfrequenz von 2 Hz hergestellt. Direkt vor der Nutzung eines Targets wurde eine Vorablation von etwa 1000 Laserpulsen zur Oberflächenreinigung durchgeführt. Magnetit und ZnO-Filme wurden bei einer Temperatur von 320°C gewachsen, während für TiN 600°C verwendet wurden. [151, 152, 154]

Bei dem Auftreten von RHEED-Oszillationen (siehe Kapitel 5.1) kann während des Wachstumsprozesses die Schichtdicke bestimmt werden. Dies war ausschließlich bei der Herstellung von (001)-orientierten Magnetitfilmen der Fall, bei denen daher der Lage-für-Lage-Wachstumsmodus auftrat. Für die anderen Orientierungen wurden keine Oszillationen beobachtet, die kristalline Qualität ist aber dennoch hoch (Kapitel 7). Eine mögliche Erklärung wäre das Auftreten von Stufenwachstum, das auch zu qualitativ hochwertigen Filmen führt, in der Regel jedoch eher bei höheren Wachstumstemperaturen zu erwarten ist [83]. Ein Beispiel für beim Wachstum von Magnetit auf einem (001)-orientierten MgO-Substrat auftretende RHEED-Oszillationen ist in Abbildung 6.1 zu finden. Die etwa gleich bleibende Intensität vor und nach den Pulspausen deutet auf ein homogenes Filmwachstum mit etwa

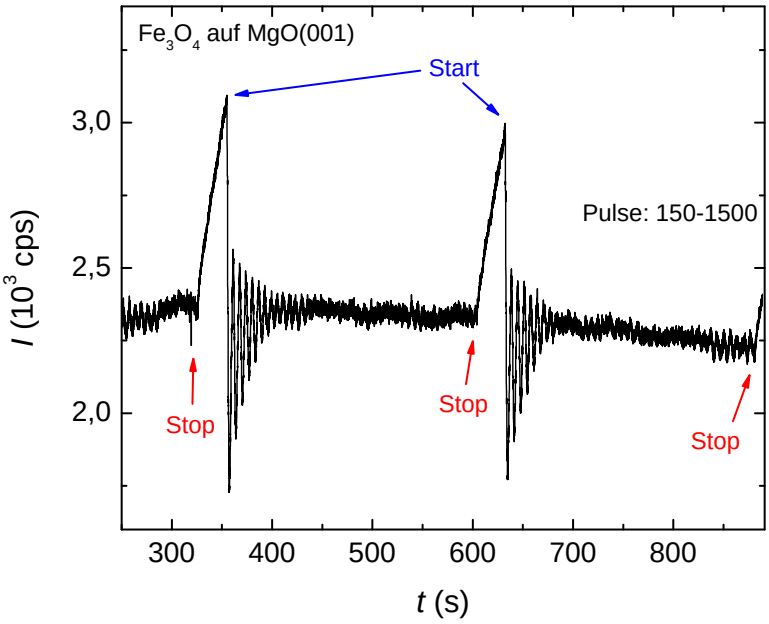

Abbildung 6.1: Intensitätsverlauf der RHEED-Oszillationen in Abhängigkeit der Zeit t beim Wachstum von Magnetit auf einem (001)-orientiertem MgO-Substrat.

konstanter Oberflächenrauigkeit hin.

Des Weiteren wurden Proben in unterschiedlichen Schichtkombinationen aus Magnetit und ZnO hergestellt. Für das Wachstum der ZnO-Schichten wurden jeweils die gleichen Parameter wie für die zuvor oder im Anschluss gewachsenen Magnetitfilme verwendet, was einen zügigen Wechsel zwischen den beiden Materialien ermöglichte.

Der Aufbau der verwendeten Mehrlagenproben zur Herstellung magnetischer Tunnelkontakte ist in Abbildung 6.2 zu sehen, woraus ebenfalls die Größenordnung der Schichtdicken der einzelnen Materialien entnommen werden kann. Das *TMR*-Element besteht aus den ferromagnetischen Materialien Magnetit und Co, zwischen denen sich eine dünne Tunnelbarriere aus AlO_x (= oxidierte Al-Schicht) befindet. Um homogenen Stromfluss durch dieses System zu unterstützen, sind gut leitende Materialien als Zuleitungen nötig. Zu diesem Zweck wurde das *TMR*-Element in Schichten aus TiN und Au eingebettet, wobei letztere zusätzlichen Schutz vor Oxidation der darunter liegenden Co-Lage bietet. Die TiN- und Magnetitschicht wurden nacheinander durch gepulste Laserdeposition gewachsen und anschließend die Probe in den Elektronenstrahlverdampfer gebracht, ohne dabei das Vakuum zu verlassen. Die Barriere wurde durch Aufdampfen von Al-Schichten mit der am Schwingquarz

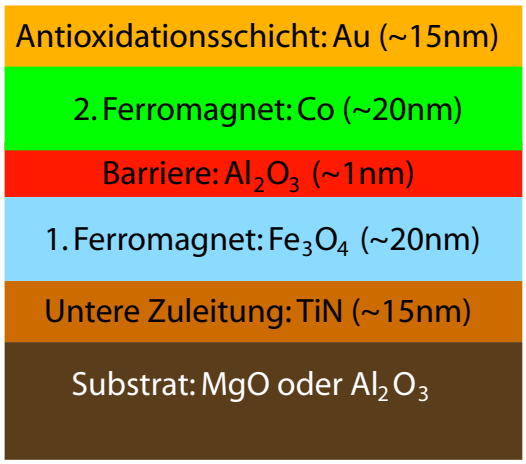

Abbildung 6.2: Mehrlagenprobe zur Herstellung magnetischer Tunnelkontakte.

nominell eingestellten Schichtdicke von 1,4 nm bis 2,5 nm und anschließender Oxidation in Sauerstoff bei 5,7 mbar für 45 Minuten hergestellt. HRTEM-Abbildungen an zwei entsprechenden Schichten zeigten nachträglich, dass die wirklichen Barrierendicken mit 1,5 nm unterhalb der hier nominell eingestellten Al-Dicken von 2,5 nm liegen. Daher wurden die im weiteren Verlauf dieser Arbeit angegebenen Barrierendicken aus dem Vergleich mit diesen HRTEM-Aufnahmen mit Hilfe ihres Al-Dicken-Verhältnisses abgeschätzt. Danach wurde eine Co-Schicht aufgedampft und schließlich von einer Goldschicht bedeckt.

Außerdem wurden Proben hergestellt, die im Vergleich zu dem in Abbildung 6.2 gezeigten Aufbau noch eine ZnO-Schicht zwischen Magnetitfilm und Barriere besitzen. Durch den direkten Kontakt von Magnetit und ZnO sollen in letzteres Spins injiziert und schließlich über einen *TMR*-Effekt nachgewiesen werden.

6.2 Lithografie

Zur späteren Durchführung von Transportmessungen, mussten die Proben in zwei- oder mehrstufigen Lithografieschritten strukturiert werden. Dazu wurde in einem Reinraum mit einem positiv Fotolack (AZ5214E) gearbeitet, der jeweils auf die Probenoberfläche (ca. 1,4 μm dick) aufgeschleudert, anschließend auf einer Wärmeplatte ausgeheizt (107°C, 70 s) und dann mit Hilfe eines Mikroskops durch geeignete Diamasken hindurch mit UV-Licht (400,nm) belichtet wurde. Durch Entwicklung (Entwickler: AZ Developer von Hoechst) des Lacks für 22 s löst sich dieser an den belichteten Bereichen ab. Die Probe wurden nach dem entsprechenden Lithografieschritt entweder durch einen Ionenstrahlätzer (Ar-Ionen, 500 eV) geätzt, oder mit anderen Materialien wie Au oder SiO_x durch (Magnetron-

)Kathodenzerstäubung (Kapitel 5.1) bedeckt. Anschließend wurden die noch vorhandenen Lackreste durch Azeton und den Einsatz von Ultraschall entfernt. Die strukturierbare Probenoberfläche betrug immer $5 \times 5\,\mathrm{mm}^2$, während es sowohl Substrate mit einer Dicke von 1 mm als auch welche mit nur 0,5 mm gab.

Standardmessbrücken

Abbildung 6.3 zeigt die notwendigen Masken, die zur Strukturierung der in dieser Arbeit verwendeten Standardmessbrücken zur Bestimmung von Längs- und Querwiderstand Verwendung fanden. Die mit Lack versehene Probenoberfläche wurde in einem ersten Schritt mit der links im Bild gezeigten Maske belichtet, entwickelt und anschließend im Ionenstrahlätzer geätzt. Die Ätztiefe wird über die Zeitdauer des Prozesses bestimmt, die sich an Hand der Ätzraten der verwendeten Materialien bestimmen lässt, wofür folgenden Werte verwendet wurden: Au 50 - 100 nm/min, Co 15 - 30 nm/min, Fe_3O_4 11 - 15 nm/min, TiN 3 - 10 nm/min, MgO 11 - 15 nm/min, ZnO und Al_2O_3 5 - 30 nm/min. Durch den Ätzvorgang wird der in der Maske weiß dargestellte Bereich vollständig vom Film befreit, so dass dort nur isolierendes Substrat zurückbleibt. Letzteres wird immer nach dem Ätzprozess durch eine Spitzenkontaktwiderstandsmessung überprüft. Die durch Azeton gereinigte und erneut belackte Probe wird in einem zweiten Schritt mit der in Abbildung 6.3 rechts gezeigten Maske belichtet und entwickelt. Nun sind alle später zu kontaktierenden Flächen und die davon ausgehenden Zuleitungen lackfrei. Zur Minimierung der Kontaktwiderstände werden diese Bereiche nun durch Kathodenzerstäubung mit Gold versehen. Danach wird der restliche Fotolack sowie überschüssiges Gold durch Azeton entfernt.

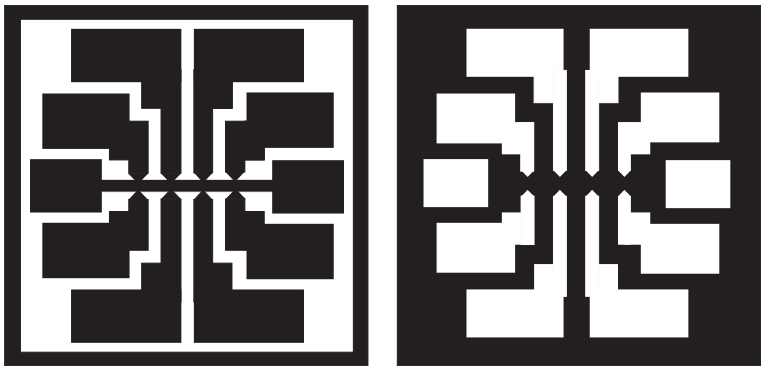

Abbildung 6.3: Masken zur Lithografie von Standardmessbrücken.

In Abbildung 6.4 ist eine fertig strukturierte Messbrücke zu sehen, deren Mittelsteg eine Breite von 45 μm bei einem Abstand der Längsspannungsabgriffe von 350 μm hat.

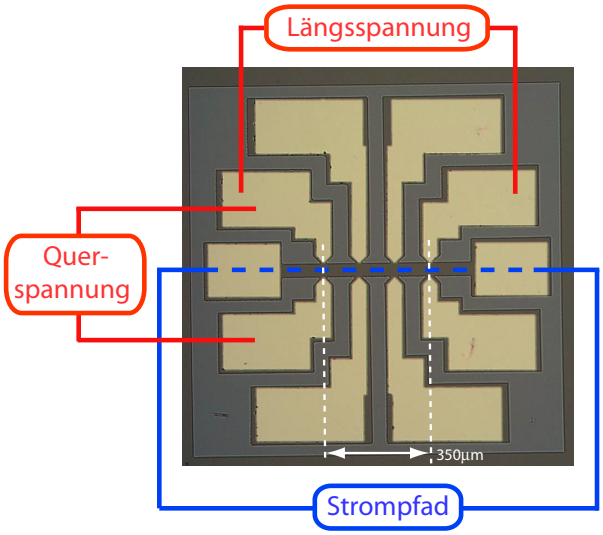

Abbildung 6.4: Fertig strukturierte Standardmessbrücke.

Strukturierung von Tunnelkontakten

Zur Herstellung von *TMR*-Elementen werden Proben benötigt, die der in Abbildung 6.2 gezeigten Schichtfolge entsprechen. Die innerhalb des dreistufigen Lithografieprozesses verwendeten Masken sind in Abbildung 6.5 zu sehen.

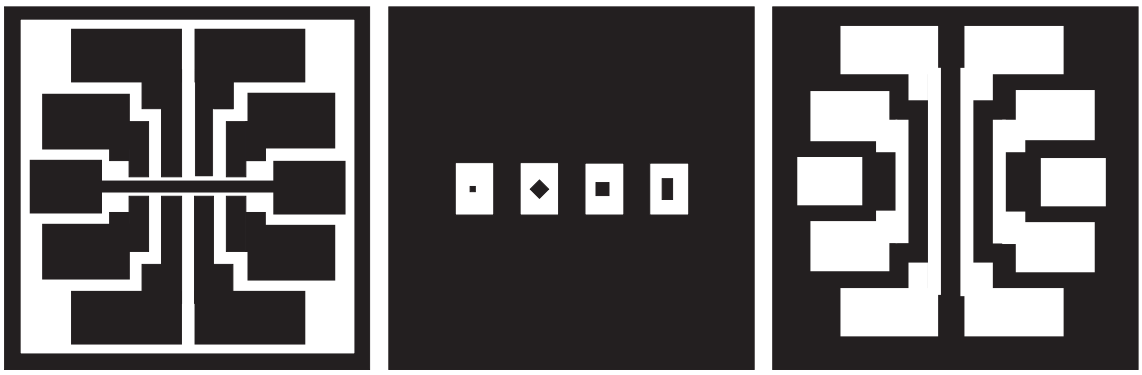

Abbildung 6.5: Masken zur Lithografie von Tunnelkontakten.

Im ersten Schritt wird analog zur Herstellung von Standardmessbrücken der in Abbildung 6.5 links weiß dargestellte Bereich bis in das Substrat hinein geätzt. Zu Beginn des zweiten Schrittes wird die Probe mit 20-facher Verkleinerung, statt wie in allen anderen Schritten mit 10-facher, mit der in der Mitte von Abbildung 6.5 dargestellten Maske belichtet und entwickelt. Im allgemeinen sollte immer die höchst mögliche Vergrößerung zur Belichtung

verwendet werden, da dies zu schärferen Rändern der Struktur führt. Begrenzt ist man hierbei durch die Größe des Probenbereichs, der auf einmal belichtet werden soll. Im nun folgenden Ätzprozess wird die Form der einzelnen *TMR*-Kontakte festgelegt, indem diese bis in die TiN-Zuleitungsschicht hineingeätzt werden. Diese darf aber auf keinen Fall vollständig zerstört werden, da sonst später keine Stromeinspeisung von unten mehr erfolgen kann. Ein unteres Ätzlimit ist dadurch gesetzt, dass unbedingt bis unter die Barrierenschicht in das Magnetit hinein geätzt werden muss, um den Strom durch die Barriere leiten zu können. Noch bevor der Fotolack wieder entfernt wird, werden die geätzten Proben mit einer etwa 100 nm dicken SiO_x-Schicht bedeckt, die durch Magnetronkathodenzerstäubung (Kapitel 5.1) aufgebracht wird. Diese dient dazu, die *TMR*-Kontakte seitlich zu isolieren, damit eine Kontaktierung des *TMR*-Elements durch die im dritten Schritt erstellten oberen Gold-Zuleitungen ermöglicht wird. Zusätzlich füllt das SiO_x den entstandenen Ätzgraben auf, was zu geringeren Höhenunterschieden führt, die die Gold-Zuleitungen überwinden müssen. Zur Herstellung letzter, werden die Proben mit der in Abbildung 6.5 rechts gezeigten Maske belichtet, entwickelt und anschließend durch Kathodenzerstäubung mit Gold bedeckt. Nach dem Entfernen der mit Lack untersetzten Goldbereiche erhält man schließlich eine wie in Abbildung 6.6 gezeigte strukturierte Probe. Nach dem Lithografieprozess noch anhaftendes überschüssiges Gold, wie links oben in der Abbildung zu sehen ist, wird nachträglich mit Hilfe einer eingespannten Nadel unter einem Mikroskop entfernt.

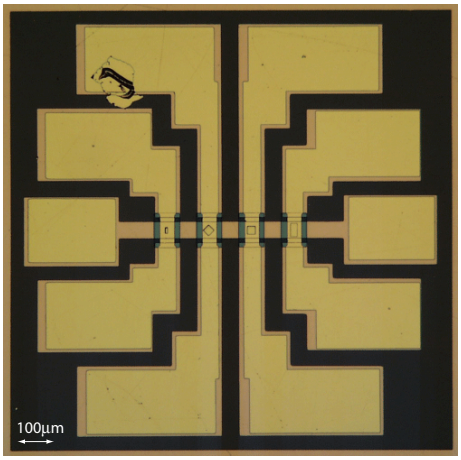

Abbildung 6.6: Fertig strukturierte *TMR*-Kontakte. Nach dem Lithografieprozess anhaftendes Überschüssiges Gold, wie links oben in der Abbildung zu sehen ist, wird nachträglich mit Hilfe einer eingespannten Nadel unter einem Mikroskop entfernt.

Kapitel 7

Strukturelle Charakterisierung

Die verschiedenen Proben dieser Arbeit wurden durch Röntgendiffraktometrie untersucht. Die hiermit beobachteten strukturellen Eigenschaften sowohl von einfachen Magnetitfilmen als auch von Mehrlagenproben werden in diesem Kapitel diskutiert. Das kubische Magnetit kann in (001) bzw. (110)-Orientierung auf ebenso orientierten MgO-Substraten gewachsen werden, während die Verwendung von α-Al_2O_3- und ZnO-Substraten hingegen zu (111) orientiertem Wachstum führt.

7.1 Reflektometrie

Um Informationen über die Schichtdicken der Proben zu erhalten, wurde stets eine Reflektometriemessung durchgeführt, wie sie exemplarisch in Abbildung 7.1 für einen (111)-orientierten Magnetitfilm auf ZnO-Substrat zu sehen ist. Die Messdaten sind hier in schwarz, die zugehörige Fitkurve ist in rot dargestellt. Zusätzlich zur Filmdicke erhält man auch Informationen über die Rauigkeit der Filmoberfläche, sowie der Grenzfläche zwischen Film und Substrat. Bei glatten Grenz- bzw. Oberflächen ist die Reflektivität der Röntgenstrahlung höher als bei rauen, so dass insgesamt eine höhere Intensität detektiert wird, und vorhandene Interferenz in Form von Oszillationen in der Messkurve besser beobachtet werden können. Bei einem sehr rauen Film würde die Intensität bereits bei kleineren Winkeln stark abfallen. Dies ist in dem in Abbildung 7.1 gezeigten Beispiel nicht der Fall. Die Schichtdicke ist an Hand der Oszillationen zu 26 nm gut bestimmbar, und die Rauigkeiten der Fitkurve ergeben sich zu 0,4 nm RMS (RMS = Root Mean Square) für die Filmoberfläche sowie 0,1 nm für das Substrat.

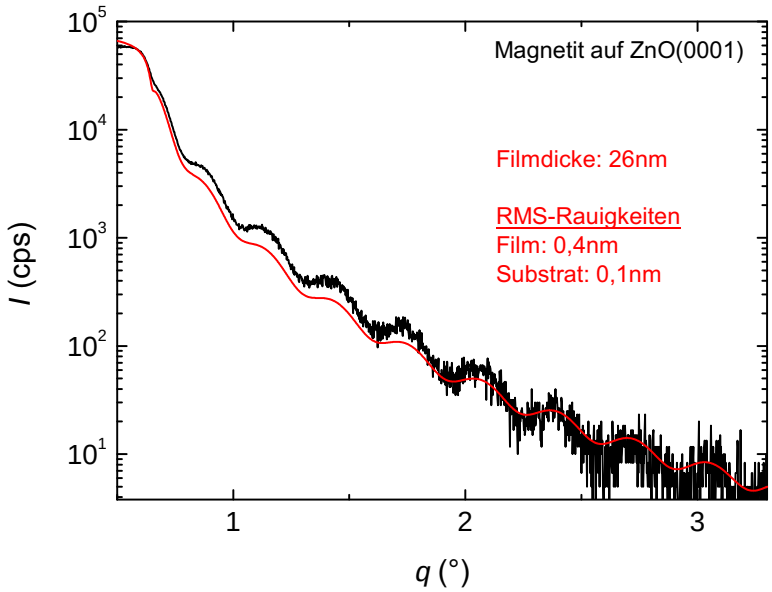

Abbildung 7.1: Röntgenreflektometriemessung und in rot dargestellte Fitkurve eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat

7.2 Magnetitfilme in (001)- und (110)-Orientierung auf MgO-Substraten

Eine $\omega - 2\theta$-Messung (Kapitel 5.3) liefert Auskunft über die kristalline Orientierung der untersuchten Kristallebenen und deren Gitterkonstante. Abbildung 7.2 oben zeigt eine Messung eines 48 nm dicken Magnetitfilmes auf (001)-orientiertem MgO im Bereich von 10° bis 110°. Sichtbar sind zwei Ordnungen von Reflexen bei etwa 44° und 95°, deren Auftreten sich jeweils durch einen Film- und einen Substratanteil erklären lässt. Der rechte Einsatz zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um etwa 44°, wodurch der Magnetit-(004)-Filmreflex auf der rechten Seite des deutlich intensitätsstärkeren MgO (002)-Substratreflexes sichtbar wird. Links von dem MgO-Reflex ist eine Andeutung von Laue-Oszillationen erkennbar, die auf eine homogene Filmdicke schließen lassen. Ihre Ursache liegt wie bei der Reflektometrie an der Interferenz an Filmunterseite und -oberseite reflektierter Röntgenstrahlung. Die MgO-Substrate haben mit $a_{\mathrm{MgO}} = 4,212$Å [35] eine kubische Gitterkonstante, die etwa halb so groß ist, wie die von Magnetit ($a_{\mathrm{Fe_3O_4}} = 8,3963$Å [56]). Durch die geringe Gitterfehlanpassung von nur $-0,3\,\%$ kann Magnetit in guter Qualität auf MgO gewachsen

werden, wobei es die kristalline Orientierung des Substrates übernimmt, und eine Magnetiteinheitszelle jeweils die Fläche von vier MgO-Einheitszellen umspannt. Der linke Einsatz in Abbildung 7.2 oben zeigt, dass die Halbwertsbreite (FWHM) der Rocking Kurve (Kapitel 5.3) des (004)-Magnetitreflexes nur 0,04° beträgt, was einer sehr hohen kristallinen Qualität entspricht und auch zu den besten in der Literatur zu findenden Werten gehört [169, 216, 119]. Zudem ist anzumerken, dass keine Reflexe auftreten, die nicht durch den Film oder durch das Substrat erklärbar sind, also keine Fremdphasen beobachtbar sind.

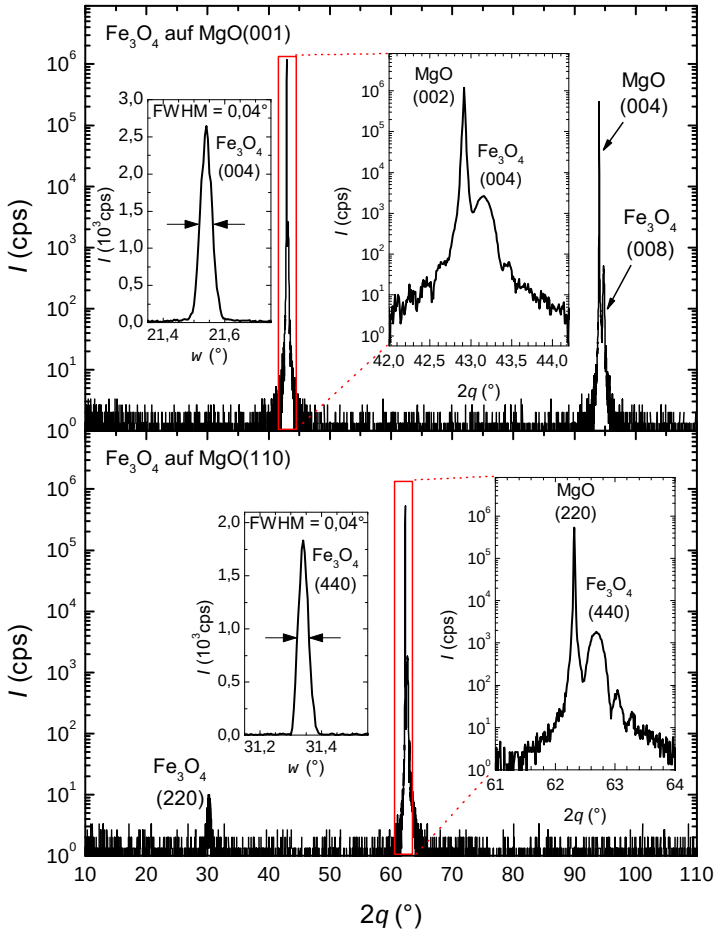

Abbildung 7.2: $\omega - 2\theta$-Messung von Magnetitfilmen auf MgO(001)-Substrat (oben) und auf MgO(110)-Substrat (unten). Der rechte Einsatz im oberen Bild zeigt vergrößert den Bereich um den (004)-Magnetitreflex, dessen Rockingkurve im linken Einsatz zu sehen ist. Im unteren Bild sind entsprechend der Bereich um den (440)-Magnetitreflex und dessen Rockingkurve dargestellt.

Abbildung 7.2 unten zeigt die Messung eines Magnetitfilmes auf einem (110)-orientierten MgO-Substrat mit einer Dicke von 50 nm im gleichen Winkelbereich. Da der (110)-Reflex eines (110)-orientierten kubischen Materials unterdrückt ist, kann bei etwa 30° der (220)-Magnetitreflex ohne Überlagerung eines benachbarten MgO-Reflexes beobachtet werden. Bei etwa 63° treten dann der (220)-MgO-Reflex und der sich rechts davon befindende (440)-Magnetitreflex wieder gemeinsam auf, wie in dem rechten Einsatz zu erkennen ist. Analog zum (001)-orientierten Film ist hier ebenfalls eine Andeutung von Laue-Oszillationen sichtbar. Des Weiteren wurden keine Fremdphasen beobachtet, und die Halbwertsbreite der Rocking Kurve des (440)-Magnetitreflexes liegt bei nur 0,04° (linker Einsatz), was einer hohen kristallinen Filmqualität entspricht.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten parallel und senkrecht zur Filmebene wurden Rasterabbildungen des reziproken Raums (vgl. Kapitel 5.3) erstellt. Abbildung 7.3 links zeigt die Messung des MgO (204)- und des Magnetit (408)-Reflexes einer (001)-orientierten Probe, während in Abbildung 7.3 rechts der MgO (040)- und der Magnetit (080)-Reflex einer (110)-orientierten Probe zu sehen sind.

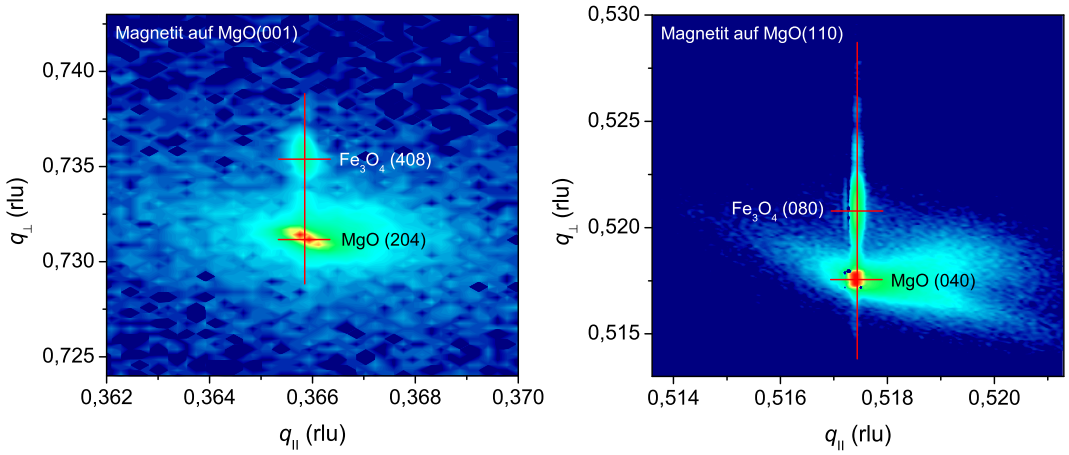

Abbildung 7.3: Rasterabbildung des reziproken Raums von Magnetitfilmen auf MgO(001)-Substrat im Bereich des MgO(204)-Reflexes (links) und auf MgO(110)-Substrat im Bereich des MgO(040)-Reflexes (rechts).

In beiden Fällen liegen Film und Substratreflex bei der selben $q_{\|}$-Position, woraus zu schließen ist, dass die Gitterkonstanten innerhalb der Filmebene übernommen wurden. Da die kubische Gitterkonstante von Magnetit etwas kleiner ist als die zweifache Gitterkonstante von MgO liegt parallel zum Film eine tensile Verspannung vor, während die dazu senkrechte Richtung kompressiv verspannt ist. Für die (001)-orientierte Probe aus Abbildung 7.3 links folgt eine Gitterkonstante von $a_{100} = (8{,}424 \pm 0{,}001)$Å und damit eine Verspannung von -0,33% innerhalb der Filmebene. Senkrecht dazu erhält man $a_{001} = (8{,}373 \pm 0{,}001)$Å, was

einer Verspannung von 0,28% entspricht. Für die (110)-orientierte Probe (Abbildung 7.3) rechts beläuft sich der Netzebenenabstand entlang der parallel zu Filmebene liegenden $[1\bar{1}0]$-Richtung auf $d_{1\bar{1}0} = (5,957 \pm 0,001)$Å, was im Vergleich zum unverspannten Wert von $\frac{\sqrt{2}}{2} a_{Fe_3O_4} = 5,937$Å [56] eine Verspannung von ebenfalls -0,33% zur Folge hat. Für die dazu senkrechte [110]-Richtung erhält man einen reduzierten Netzebenenabstand von $d_{110} = (5,919 \pm 0,001)$Å, wodurch hier eine Verspannung von 0,30% vorliegt.

Die Filmdicken, Netzebenenabstände, Verspannungen und Halbwertsbreite der Rocking Kurven der soeben diskutierten auf MgO gewachsenen Magnetitfilme in (001)- bzw. (110)-Orientierung sind in den Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Orientierung	Filmdicke [nm]	$d_\perp$	$d_\parallel$	$\alpha_\perp$ [%]	$\alpha_\parallel$[%]	FWHM
(001)	48	$d_{001} = 8,373$Å	$d_{100} = 8,424$Å	0,28	-0,33	Fe_3O_4(004): 0,04°
(110)	50	$d_{110} = 5,919$Å	$d_{1\bar{1}0} = 5,957$Å	0,30	-0,33	Fe_3O_4(440): 0,04°

Tabelle 7.1: Orientierung, Filmdicken, Netzebenenabstände ($d_\perp$ und $d_\parallel$) und die Verspannungen($\alpha_\parallel$ und $\alpha_\perp$) jeweils senkrecht und parallel zur Filmebene, die aus dem Vergleich mit unverspanntem Magnetit mit einer Gitterkonstante von 8,3963Å [56] hervorgehen, und die Halbwertsbreiten der Rocking Kurven des (004)- bzw. (440)-Reflexes von auf MgO-Substraten gewachsenen Fe_3O_4-Filmen.

7.3 Magnetitfilme in (111)-Orientierung

(111)-orientiertes Magnetit wurde im Rahmen dieser Arbeit sowohl auf Al_2O_3 als erstmals auch auf ZnO gewachsen, wobei beide Substrate hexagonal und (0001)-orientiert waren. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die Verwendung von (111)-orientierten MgO-Substraten zum Erhalt von (111)-orientierten Magnetitfilmen nicht erfolgsversprechend ist. Die Oberfläche solcher Substrate ist herstellungsbedingt mit einer Vielzahl von kleinen Kratzern versehen, die beim Polierprozess durch an (001)-Kanten herausgebrochene Materialteilchen entstehen.

7.3.1 Magnetit auf ZnO

In diesem Kapitel werden nun Magnetitfilme betrachtet, die auf (0001)-orientierten ZnO-Substraten gewachsen wurden. ZnO besitzt eine hexagonale Kristallstruktur mit Gitterkonstanten von $a_{ZnO} = 3,2495$Å und $c_{ZnO} = 5,2064$Å [69]. Abbildung 7.4 zeigt eine $\omega - 2\theta$-

Messung eines 31,4 nm dicken Magnetitfilmes auf einem ZnO-Substrat. Zusätzlich zu den (0002)- und (0004)-Substratreflexen sind die (111), ... bis (555)-Reflexe des Magnetits erkennbar, die für ein (111)-orientiertes Filmwachstum sprechen. Auf Grund der hohen Anzahl von Filmreflexen wurde hier das Nelson-Riley-Verfahren [126] zur möglichst genauen Bestimmung des Netzebenenabstandes in [111]-Richtung (d_{111}) angewendet. Zur Überprüfung der kristallinen Qualität wurde am (222)-Magnetitreflex eine Rocking Kurve gemessen, deren Halbwertsbreite in dem gezeigten Beispiel bei nur 0,04° liegt. Die Netzebenenabstand in [001]-Richtung (d_{001}) wurden ebenfalls unter Anwendung des Nelson-Riley-Verfahrens durch $\omega - 2\theta$-Messungen des (004)- und des (008)-Reflexes bestimmt. Zur weiteren Qualitätskontrolle wurden auch an den (004)-Magnetitreflexen Rocking Kurven gemessen und ihre Halbwertsbreiten bestimmt.

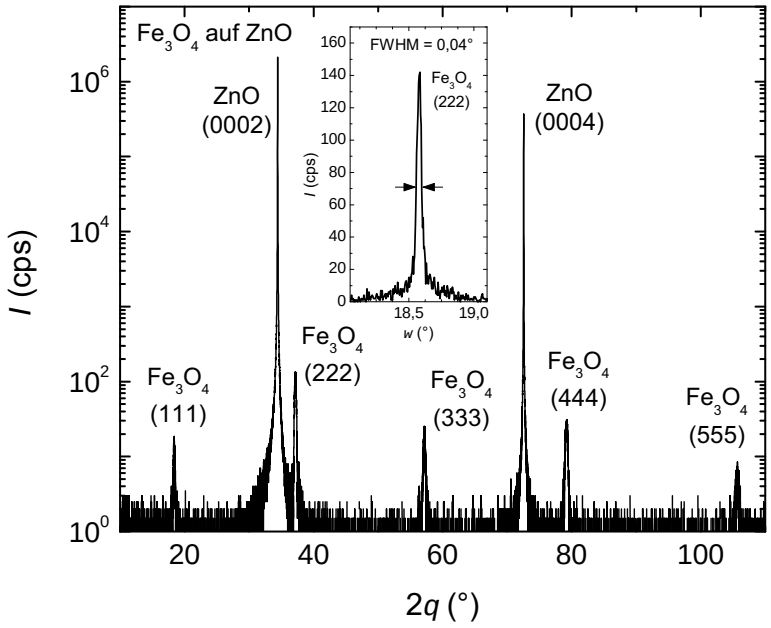

Abbildung 7.4: $\omega - 2\theta$-Messung eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat.

Tabelle 7.2 liefert einen Überblick über die Netzebenenabstände d_{111}, d_{001} und $d_{1\bar{1}0}$ verschiedener auf ZnO gewachsener Magnetitfilme, der Literaturwerte, ihrer Filmdicken, die sich zwischen 26 nm und 31 nm bewegen, sowie der Halbwertsbreiten der (222) und (004)-Reflexe (FWHM Fe_3O_4(222) und FWHM Fe_3O_4(004)).

Die angegebenen Netzebenenabstände d_{111} und d_{001} resultieren aus $\omega - 2\theta$-Messungen

Filmdicke [nm]	d_{111} [Å]	d_{001} [Å]	$d_{1\bar{1}0}$ [Å]	$\alpha_\perp$ [%]	$\alpha_\parallel$ [%]	FWHM Fe_3O_4(222)	FWHM Fe_3O_4(004)
26	4,835	8,405	5,954	0,25	-0,28	0,03°	0,35°
30	4,836	8,400	5,948	0,25	-0,19	0,06°	0,26°
31	4,837	8,395	5,942	0,22	-0,09	0,03°	0,36°
31	4,837	8,404	5,952	0,22	-0,26	0,04°	0,91°
unverspannt, nach [56]	4,8476	8,3963	5,9371	-	-	-	-

Tabelle 7.2: Filmdicken, die Netzebenenabstände d_{111}, d_{001} und $d_{1\bar{1}0}$, die Verspannung parallel und senkrecht zur Filmebene ($\alpha_\parallel$ und $\alpha_\perp$) und die Halbwertsbreiten der Rocking Kurven der (222) und (004)-Reflexe von auf ZnO-Substraten gewachsenen Fe_3O_4-Filmen.

der (111), ...(555) sowie der (004) und (008)-Reflexe unter Anwendung des Nelson-Riley-Verfahrens [126]. Der innerhalb der Filmebene eines (111)-orientierten Filmes liegende Netzebenenabstand $d_{1\bar{1}0}$ kann durch Geometriebetrachtung aus der Kenntnis von d_{111} und d_{001} berechnet werden, wie durch Abbildung 7.5 verdeutlicht werden soll. Hier sind an Hand einer kubischen Einheitszelle die Positionen der verschiedenen Netzebenenabstände angegeben.

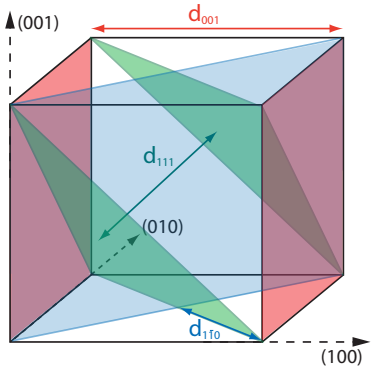

Abbildung 7.5: Einheitszelle eines kubischen Materials mit den Netzebenen der (111) (grün), (001) (rot) und ($1\bar{1}0$) (blau) Reflexe mit zugehörigen Netzebenenabständen d_{111}, d_{001} und $d_{1\bar{1}0}$.

Die Genauigkeit der angegebenen Netzebenenabstände beläuft sich auf $\pm 0,001$Å. Vergleicht man nun d_{111} bzw. $d_{1\bar{1}0}$ mit dem Wert der kubischen Einheitszelle von Magnetit, kann auf die tatsächlich vorliegende Verspannung senkrecht bzw. parallel zur Filmebene (($\alpha_\perp$) bzw. ($\alpha_\parallel$)) geschlossen werden. Der Netzebenenabstand d_{111} ist mit 4,835Å bis 4,837Å etwas niedriger

als der Literaturwert von unverspanntem Magnetit mit 4,8476Å[56], was eine kompressive Verspannung von 0,22% bis 0,25% senkrecht zur Filmebene ergibt. Der Netzebenenabstand $d_{1\bar{1}0}$ befindet sich zwischen 5,942Å und 5,954Å und ist somit größer als der Wert von unverspanntem Magnetit mit 5,9371Å[56]. Hieraus folgt eine tensile Verspannung parallel zur Filmebene von -0,09% bis -0,28%.

Obwohl sich die Gitterparameter nahe am Literaturwert befinden, scheint also eine kleine Verspannung der Filme vorzuliegen, die innerhalb der Filmebene tensil und senkrecht dazu kompressiv wirkt. Eine mögliche Erklärung basiert auf den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Substrat und wird im folgenden näher erläutert. Es wird angenommen, dass der Magnetitfilm bei der Wachstumstemperatur von 593 K vollkommen relaxiert aufwächst. Während des Abkühlens auf Raumtemperatur (ca. 298 K) ist jedoch die Volumenreduktion von Magnetit größer als die von ZnO. Das zwingt den Magnetitfilm, der verglichen mit dem 1 mm dicken Substrat wesentlich dünner ist, in eine tensile Verspannung innerhalb der Filmebene, welche eine kompressive Verspannung senkrecht dazu zur Folge hat.

Die temperaturabhängige Gitterkonstante a_{ZnO} (a-Achse) von ZnO kann mit Hilfe folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{a_{\mathrm{ZnO}}}{\text{Å}} = 3,2468 + 0,623 \times 10^{-5} \frac{T}{\mathrm{K}} + 12,94 \times 10^{-9} \frac{T^2}{\mathrm{K}^2}, \tag{7.1}$$

wobei T die Temperatur in K ist [69]. Mit $a_{\mathrm{ZnO}}(298\,\mathrm{K}) = 3,2498\,\text{Å}$ und $a_{\mathrm{ZnO}}(593\,\mathrm{K}) = 3,2550\,\text{Å}$ folgt ein Unterschied von a_{ZnO} zwischen 593 K und 298 K von $\Delta a_{\mathrm{ZnO}} = -0,0052\,\text{Å}$, was einer prozentualen Änderung von $\Delta a_{\mathrm{ZnO}}/a_{\mathrm{ZnO}}(298\,\mathrm{K}) = -0,16\,\%$ entspricht. Gorton *et al.* [56] hat in Abhängigkeit der Temperatur folgende Werte der Magnetitgitterkonstante $a_{\mathrm{Fe_3O_4}}$ gefunden: $a_{\mathrm{Fe_3O_4}}(298\,\mathrm{K}) = 8,3963\,\text{Å}$, $a_{\mathrm{Fe_3O_4}}(473\,\mathrm{K}) = 8,4135\,\text{Å}$ und $a_{\mathrm{Fe_3O_4}}(673\,\mathrm{K}) = 8,4374\,\text{Å}$. Lineare Interpolation zwischen den letzten beiden Werten liefert eine Gitterkonstante von $a_{\mathrm{Fe_3O_4}}(593\,\mathrm{K}) = 8,4278\,\text{Å}$ bei der Wachstumstemperatur von 593 K. Daher hat der Unterschied von $a_{\mathrm{Fe_3O_4}}$ zwischen 593 K und 298 K den Wert $\Delta a_{\mathrm{Fe_3O_4}} = -0,0315\,\text{Å}$ und entspricht einer prozentualen Änderung von $\Delta a_{\mathrm{Fe_3O_4}}/a_{\mathrm{Fe_3O_4}}(298\,\mathrm{K}) = -0,38\,\%$. Auf Grund der kubischen Symmetrie muss diese Änderung auch für den parallel zur Filmebene liegenden Netzebenenabstand $d_{1\bar{1}0}$ der $[1\bar{1}0]$-Richtung gelten, welcher parallel zur ZnO-a-Achse a_{ZnO} verläuft, also

$$\frac{\Delta d_{1\bar{1}0}}{d_{1\bar{1}0}(298\mathrm{K})} = \frac{\Delta a_{\mathrm{Fe_3O_4}}\sqrt{2}/2}{a_{\mathrm{Fe_3O_4}}\sqrt{2}/2(298\mathrm{K})} = \frac{\Delta a_{\mathrm{Fe_3O_4}}}{a_{\mathrm{Fe_3O_4}}(298\mathrm{K})} = -0,38\%. \tag{7.2}$$

Falls ein auf ZnO gewachsener Magnetitfilm der Änderung der Substratgitterparameter parallel zur Filmebene perfekt folgt, muss die prozentuale Änderung des Magnetitnetzebenen-

abstandes $d_{1\bar{1}0}$ und der ZnO-*a*-Achse a_{ZnO} die gleiche sein. Da das Substrat mit einer Dicke von 1 mm deutlich gegenüber dem nur etwa 30 nm dicken Film dominiert, ist anzunehmen dass diese Änderung näherungsweise der des ZnO entspricht. Folglich muss der Unterschied der prozentualen Änderungen $\Delta a_{\mathrm{Fe_3O_4}}/a_{\mathrm{Fe_3O_4}}(298\,\mathrm{K}) - \Delta a_{\mathrm{ZnO}}/a_{\mathrm{ZnO}}(298\,\mathrm{K}) = -0,21\,\%$ die resultierende tensile Verspannung des Magnetitfilmes innerhalb der Filmebene ($\alpha_{\parallel}$) sein. Dieses Ergebnis liegt nahe an den aus Röntgendiffraktometrie bestimmten Werten zwischen $-0,09\,\%$ und $-0,28$ der untersuchten Proben aus Tabelle 7.2.

Zusätzlich gibt Tabelle 7.2 auch die Halbwertsbreiten der (004)-Reflexe an (FWHM $Fe_3O_4(004)$), die mit 0,26° bis 0,91° etwa eine Größenordnung über denen der (222)-Reflexe (FWHM $Fe_3O_4(222)$) liegen, die Werten zwischen 0,03° und 0,06° entsprechen. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die Relaxation Defekte, wie zum Beispiel Versetzungen, entstehen, die die Mosaizität der senkrecht zur Filmebene stehenden Gitterebenen erhöht, während die sich parallel zur Filmebene befindenden Lagen sehr glatt aufwachsen. Ausschließlich die Qualität letzterer werden in der Rocking Kurve des (222)-Reflexes sichtbar, was zu den geringen Werten der Halbwertsbreiten führt.

Um die relative Orientierung von Film und Substrat zueinander innerhalb der Filmebene zu untersuchen, wurden φ-Messung des ZnO($10\bar{1}0$) und des Magnetit (004)-Reflexes durchgeführt (Kapitel 5.3), wie Abbildung 7.6 zeigt. Beide Reflexe treten auf Grund der 60°-Symmetrie aller Gitterebenen, die parallel zur Magnetit(111) bzw. ZnO(0001)-Ebene sind, auch 60°-periodisch auf, und zwar an der selben Position , was bedeutet, dass die in der Filmebene liegende $[1\bar{1}0]$-Richtung des Magnetits parallel zur ZnO *a*-Achse ($[11\bar{2}0]$-Richtung) ist. Die Halbwertsbreite $\Delta\varphi$ der Magnetit (004)-Reflexe der φ-Messung beträgt 0,8°. Dieser relativ hohe Wert kann hier ebenfalls durch die bereits beschriebene erhöhte Mosaizität der zum Film senkrechten Ebenen erklärt werden.

Um eine Aussage über die Gitterfehlanpassung beider Materialien zu treffen, muss also die ZnO *a*-Achse $a_{\mathrm{ZnO}} = 3,2495$Å [69] oder ein Vielfaches davon mit einer Flächendiagonalen der kubischen Einheitszelle von Magnetit $\sqrt{2}a_{\mathrm{Fe_3O_4}} = 11,874$ Å [56] verglichen werden. Ginge man zum Beispiel davon aus, dass eine Magnetitflächendiagonale vier ZnO-*a*-Achsen überspannt, so würde daraus eine Gitterfehlanpassung von $8,7\%$ resultieren. Hieraus wird ersichtlich, dass keine gute Gitteranpassung vorliegt. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass Magnetit zu einem (111)-orientiertem Wachstum tendiert, sobald eine große Gitterfehlanpassung besteht, auch wenn dabei meist keine Orientierung innerhalb der Filmebene vorliegt [178, 79, 80, 200, 201].

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, dass Rasterkraftmikroskopieaufnahmen eine geringe Rauigkeit von 0,3 nm (root mean square) auf einer Fläche von $0,9 \times 0,9\mu\mathrm{m}^2$ ergaben, wie exemplarisch für einen 31 nm dicken Magnetitfilm auf ZnO-Substrat in Abbildung 7.7 zu sehen ist. Filme geringer Rauigkeit bilden eine wichtige Basis zur Herstellung

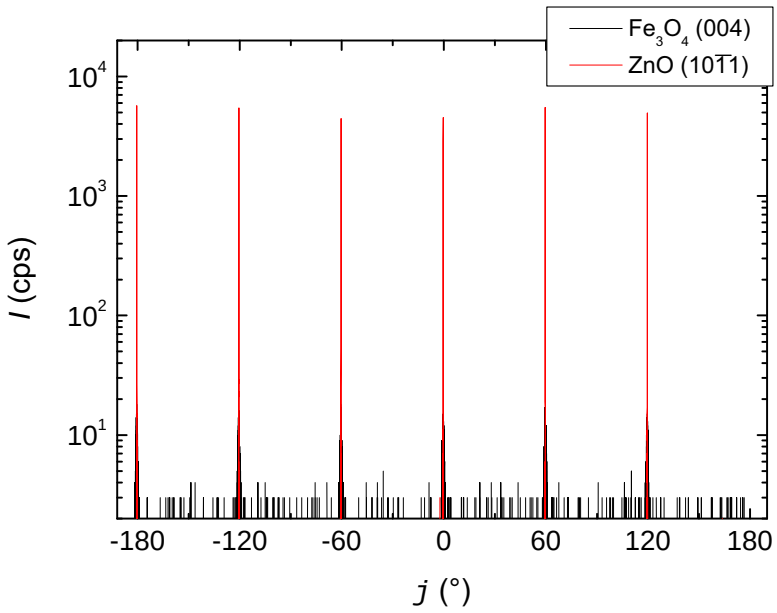

Abbildung 7.6: φ-Messung eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat an den Positionen des Magnetit(004) und des ZnO(10$\bar{1}$1)-Reflexes.

von Bauelementen wie magnetischen Tunnelkontakten, wo Barrieren mit Dicken von etwa 1 nm zum Einsatz kommen. Auch zur Spininjektion sind glatte Filme wünschenswert, um eine eventuelle Spinstreuung an Grenzflächendefekten zu vermeiden.

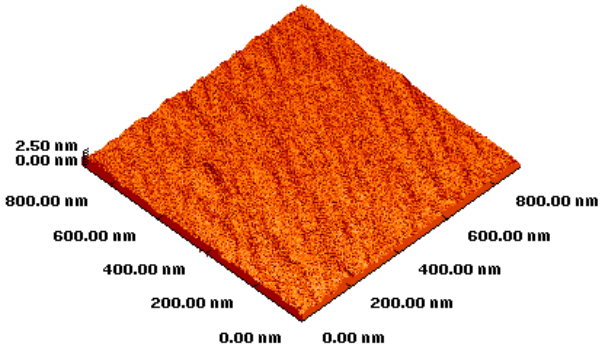

Abbildung 7.7: Rasterkraftmikroskopieaufnahme eines (111)-orientierten Magnetitfilmes mit einer Dicke von 31 nm auf ZnO-Substrat.

Da die verfügbaren ZnO-Substrate schlechte isolierende Eigenschaften besitzen, sind Transportmessungen der darauf gewachsenen Filme nicht sinnvoll. Hier bieten sich Saphirsub-

strate an, auf welchen ebenfalls (111)-orientiertes Magnetitwachstum möglich ist, wie das folgende Kapitel zeigt.

7.3.2 Magnetit auf Al_2O_3

Der große Vorteil der Verwendung von Al_2O_3-Substraten gegenüber ZnO ist, dass diese hoch isolierend sind. Die Substrate bestehen alle aus α-Al_2O_3, wobei innerhalb dieser Arbeit in der Regel nur die Bezeichnung Al_2O_3 oder Saphir Verwendung findet. Abbildung 7.8 oben zeigt eine $\omega - 2\theta$-Messung eines 34 nm dicken Magnetitfilmes auf Al_2O_3. Auch hier liegt (111)-Orientierung des Filmes vor, wie an dem Auftreten der (111)-...-(555)-Reflexe des Magnetits erkennbar ist. Zusätzlich sind die (0006) und (000,12)-Substratreflexe zu sehen. Der Einsatz zeigt eine Rocking-Kurve des Magnetit(222)-Reflexes, der wie auch beim Wachstum auf ZnO eine geringe Halbwertsbreite von nur 0,04° aufweist.

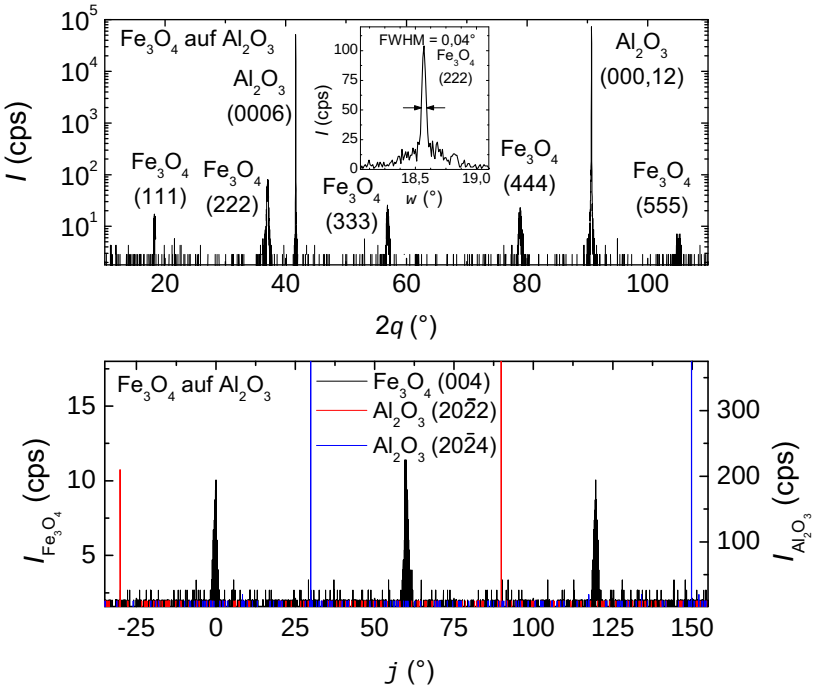

Abbildung 7.8: Röntgendaten eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf Al_2O_3-Substrat: $\omega - 2\theta$-Messung (oben) mit der Rocking Kurve des (222)-Magnetitreflexes und φ-Messung (unten) an den Positionen des Magnetit(004), des $Al_2O_3(20\bar{2}2)$ und des $Al_2O_3(20\bar{2}4)$-Reflexes.

Saphir hat im Gegensatz zu dem rein hexagonalen ZnO eine hexagonal-rhomboedrische Kristallstrukur mit den Gitterkonstanten $a_{Al_2O_3} = 4,763$Å und $c_{Al_2O_3} = 13,003$Å [36]. Die darin enthaltenen Al-Gitterebenen haben dreizählige Symmetrie, weshalb sowohl der $(20\bar{2}2)$- als auch der $(20\bar{2}4)$-Reflex nur im Abstand von 120° beobachtbar sind, wie die φ-Messung aus Abbildung 7.8 unten zeigt. Die Magnetit (004)-Reflexe treten jeweils um 30° verschoben dazu auf, wodurch für die relative Orientierung von Film und Substrat zueinander gilt, dass die Magnetit $[11\bar{2}]$-Richtung parallel zur a-Achse des Al_2O_3 ($[11\bar{2}0]$-Richtung) verläuft. Ausgehend von der Anordnung der Sauerstoffgitter des ZnO und des Al_2O_3, orientiert sich das Magnetit daran in beiden Fällen in gleicher Weise [127]. Auch bei Magnetit auf Al_2O_3-Substraten liegt eine hohe Gitterfehlanpassung von 7,9% vor [132]. Die (111)-Orientierung von Magnetitfilmen auf Al_2O_3 passt zu der in der Literatur bereits beobachteten Tendenz zur (111)-Orientierung von Magnetit auf Substraten mit schlechter Gitteranpassung [178, 79, 80, 200, 201].

In Tabelle 7.3 sind die Netzebenenabstände d_{111} und d_{001} zweier auf Saphir gewachsener Magnetitfilme angegeben, die aus $\omega - 2\theta$-Messungen der (111), ...(555) sowie der (004) und (008)-Reflexe unter Anwendung des Nelson-Riley-Verfahrens [126] hervorgehen. $d_{1\bar{1}0}$ wurde wie im vorhergehenden Kapitel geometrisch aus d_{111} und d_{001} berechnet. Die Fehler der Netzebenenabstände belaufen sich auf $\pm$0,001Å. Zusätzlich sind die entsprechenden Gitterparameter auch für unverspanntes Magnetit angegeben. Wie auch beim Wachstum auf ZnO liegen die Gitterparameter sehr nahe an den unverspannten Werten, jedoch ist d_{111} mit 4,851Å und 4,850Å in diesem Fall größer als der unverspannte Wert von 4,8476Å, und $d_{1\bar{1}0}$ mit 5,938Å und 5,934Å geringfügig niedriger als de Literaturwert von 5,9371Å. Hier verhält sich die Verspannung im Vergleich zu den ZnO-Substraten also gegensätzlich, so dass senkrecht zur Filmebene eine tensile Verspannung von -0,08% bzw. -0,06% vorliegt, während man parallel dazu eine kompressive Verspannung von 0,16% bzw. 0,44% erhält.

Filmdicke [nm]	d_{111} [Å]	d_{001}[Å]	$d_{1\bar{1}0}$ [Å]	$\alpha_\perp$ [%]	$\alpha_\parallel$[%]	FWHM Fe_3O_4(222)	FWHM Fe_3O_4(004)
34	4,851	8,389	5,938	-0,08	0,16	0,04°	0,83°
29	4,850	8,373	5,934	-0,06	0,44	0,05°	0,56°
unverspannt, nach [56]	4,8476	8,3963	5,9371	-	-	-	-

Tabelle 7.3: Filmdicken, Netzebenenabstände (d_{111}, d_{001} und $d_{1\bar{1}0}$), Verspannung parallel und senkrecht zur Filmebene ($\alpha_\parallel$ und $\alpha_\perp$) und Halbwertsbreiten der Rocking Kurven der (222) und (004)-Reflexe von auf Al_2O_3-Substraten gewachsenen Fe_3O_4-Filmen.

Nun soll überprüft werden, ob auch hier eine Erklärung durch die Betrachtung der ther-

mischen Ausdehnungkoeffizienten der beiden Materialien möglich ist. Analog zur Gleichung 7.2 lässt sich die Temperaturabhängigkeit der a-Achse von α-Saphir folgendermaßen formulieren:

$$\frac{a_{Al_2O_3}}{\text{Å}} 4,7569 + 3,3726 \times 10^{-5} \frac{T}{^\circ\text{C}} + 1,037 \times 10^{-9} \frac{T^2}{^\circ\text{C}^2}. \quad [208] \tag{7.3}$$

Daraus folgt eine Gitterkonstante von $a_{Al_2O_3} = 4,7577$Å (298 K) bei Raumtemperatur und $a_{Al_2O_3} = 4,7678$Å (593 K) bei Wachstumstemperatur, was einer prozentualen Änderung von $\Delta a_{Al_2O_3}/a_{Al_2O_3}(298\,\text{K}) = -0,21\%$ entspricht. Dieser Wert ist niedriger, als der für Magnetit berechnete ($\Delta a_{Fe_3O_4}/a_{Fe_3O_4}$(298 K)=-0,38%), was in einer Verspannung innerhalb der Filmebene von $\Delta a_{Fe_3O_4}/a_{Fe_3O_4}(298\,\text{K}) - \Delta a_{Al_2O_3}/a_{Al_2O_3}(298\,\text{K}) = -0,16\,\%$ resultieren sollte. Die untersuchten Magnetitfilme auf Saphirsubstrat (Tabelle 7.3) zeigen dagegen positive Werte (0,16% und 0,44%).

Diese Ergebnis stellt in Frage, der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Ursache der beobachteten Verspannung in den (111)-orientierten Filmen auf ZnO-Substrat ist. Falls es in diesem Fall zutrifft, muss die in den Filmen auf Saphir beobachtete Verspannung entweder anders erklärt werden, oder die verwendeten Substrate entsprechen nicht dem durch Gleichung 7.3 beschriebenen Verhalten. Verspannungen dieser Größenordnung finden sich allerdings auch in der Literatur bei (111)-orientierten Magnetitfilmen die auf Saphir, Si und GaAs gewachsen wurden [178], wo substratinduzierte Verspannung als mögliche Ursache erwähnt, jedoch nicht näher erläutert wird. Die Halbwertsbreiten der rocking-Kurven liegen für den (222)-Magnetit-Reflex in einem kristallin hochwertigen Bereich von 0,04° bis 0,05°. Für den (004)-Reflex erhält man dagegen erneut deutlich höhere Werte von 0,83° bzw. 0,56°. Die Erklärung erfolgt analog zum vorhergehenden Kapitel für die auf ZnO gewachsenen Filme. Insgesamt entspricht die strukturelle Qualität von auf Saphir gewachsenen Magnetitfilmen denen auf ZnO-Substrat.

7.4 Magnetit/ZnO-Heterostrukturen

Nachdem die Eigenschaften von Magnetitfilmen auf Saphir- und auf ZnO-Substraten diskutiert wurden, werden nun auch Schichtkombinationen aus Magnetit- und ZnO-Filmen auf beiden Substratsorten vorgestellt. Ein Vorteil dabei ist, dass sich Magnetit- und ZnO bei identischen Wachstumsparametern herstellen lassen, was die Zeit zwischen den Targetwechseln verkürzt. Sowohl auf ZnO als auch auf Saphirsubstrat wurden Proben hergestellt, bei denen nach der Deposition eines Magnetitfilmes ein zusätzlicher ZnO-Film gewachsen wurde. $\omega - 2\theta$-Messungen solcher Proben sind in Abbildung 7.9 gezeigt, wobei die schwarze Messung der Probe auf ZnO-Substrat und die rote der auf Al_2O_3 entspricht.

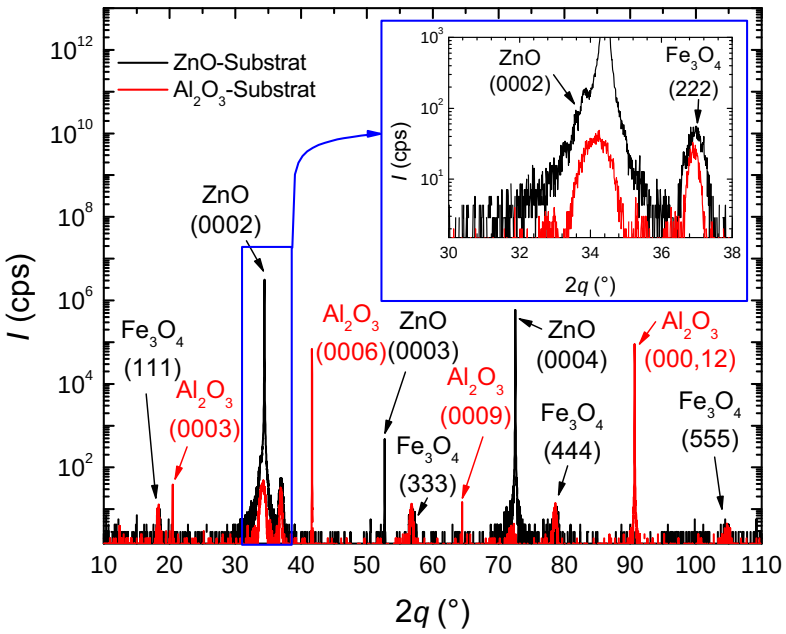

Abbildung 7.9: $\omega - 2\theta$-Messung eines Magnetit/ZnO-Schichtsystems sowohl auf ZnO-Substrat (Fe_3O_4 (18 nm) + ZnO (29 nm)) als auch auf Al_2O_3-Substrat (Fe_3O_4 (28 nm) + ZnO (11 nm)).

Es sind mehrere Substratreflexe von Al_2O_3 (0003), (0006), (0009), (000,12) und von ZnO (0002),(0003),(0004) zu erkennen. Das Auftreten von eigentlich unterdrückten Reflexen Al_2O_3: (0003), (0009) und ZnO: (0003) ist dabei vermutlich durch lokale Inhomogenitäten oder Verspannungen der Substrate bedingt. Des Weiteren treten alle für das Magnetit erwarteten Reflexe (111), ...(555) auf, und auch der ZnO-Film zeigt sich, wie in dem Einsatz zu sehen ist, der den Bereich zwischen 30° und 38° vergrößert darstellt. Bei der Verwendung des ZnO-Substrates sind links am ZnO(0002)-Reflex Anzeichen von Laue-Oszillationen zu erkennen, was die Existenz eines ZnO(0002)-Filmreflexes unterstützt, dessen genaue Position auf Grund des überlagerten Substratreflexes nicht auszumachen ist. Im Gegensatz dazu ist bei der Probe auf Al_2O_3 ein klarer ZnO(0002)-Filmreflex sichtbar, auch die nächst höhere Ordnung ist in der Abbildung bei 72° auszumachen. Unter Anwendung des Nelson-Riley-Verfahrens [126] resultiert hieraus eine c-Achse des ZnO-Filmes von 5,247(±0,001)Å. Dies ist zwar etwas höher als der Literaturwert von 5,2064Å [69], aber bereits bekannt für bei dieser Wachstumstemperatur hergestellte ZnO-Schichten [128], wodurch hier von einem re-

laxierten ZnO-Film ausgegangen werden kann.

Durch eine Halbwertsbreite der Rocking-Kurve des ZnO(0002)-Reflexes von nur 0,06° der Probe auf Al_2O_3-Substrat zeigt sich die hohe kristalline Qualität des ZnO-Filmes. Für die Probe auf ZnO-Substrat kann auf Grund der Überlagerung des Substratreflexes kein Wert für den ZnO-Film angegeben werden.

Dieser ist jedoch in der HRTEM-Aufnahme der Probe auf ZnO-Substrat aus Abbildung 7.10 gut zu sehen. Sowohl der Magnetit- als auch der ZnO-Film sind einkristallin orientiert, wobei durch die Relaxation bedingte Defekte wie Versetzungen und die für Magnetit typischen Antiphasengrenzen (APB) [42, 65, 119, 214] (Kapitel 8.1) zu erkennen sind. Interessanterweise ergaben Elektronenstreuexperimente, dass der ZnO-Film $(000\bar{1})$ orientiert ist, im Gegensatz zum (0001)-orientierten ZnO-Substrat. Dies ist gleichbedeutend damit, dass das polare ZnO mit einer Zn-Lage an das Magnetit grenzt, bzw. dass der Magnetitfilm mit einer Sauerstoffschicht endet, an die sich das Zn anlagert. Diese Anordnung ist aus Sicht der strukturellen Chemie bedeutend für eine stabile Grenzfläche [127]. Die Grenzflächen zwischen Magnetit und Substrat bzw. zwischen den beiden Filmen sind glatt in Übereinstimmung mit der in Kapitel 7.3.1 gezeigten Rasterkraftmikroskopieaufnahme (Abbildung) eines Magnetitfilmes auf ZnO-Substrat, die eine Rauigkeit von 0,3 nm ergab.

Insgesamt wurde also gezeigt, dass orientiertes Wachstum auch von ZnO auf Magnetit möglich ist.

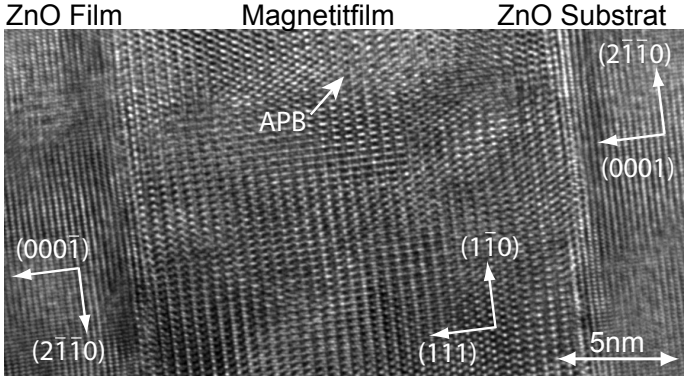

Abbildung 7.10: HRTEM Aufnahme einer Magnetit(18 nm)/ZnO(29 nm)-Heterostruktur auf ZnO-Substrat. Exemplarisch ist eine Antiphasengrenze (APB) gekennzeichnet.

7.5 Mehrlagenproben zur Realisierung von Tunnelkontakten

Nun wird auf die strukturellen Eigenschaften der hergestellten Mehrlagenproben eingegangen. Analog zu dem in Abbildung 6.2 aus Kapitel 6.1 gezeigten System ist die Probe aus Abbildung 7.11 links aufgebaut.

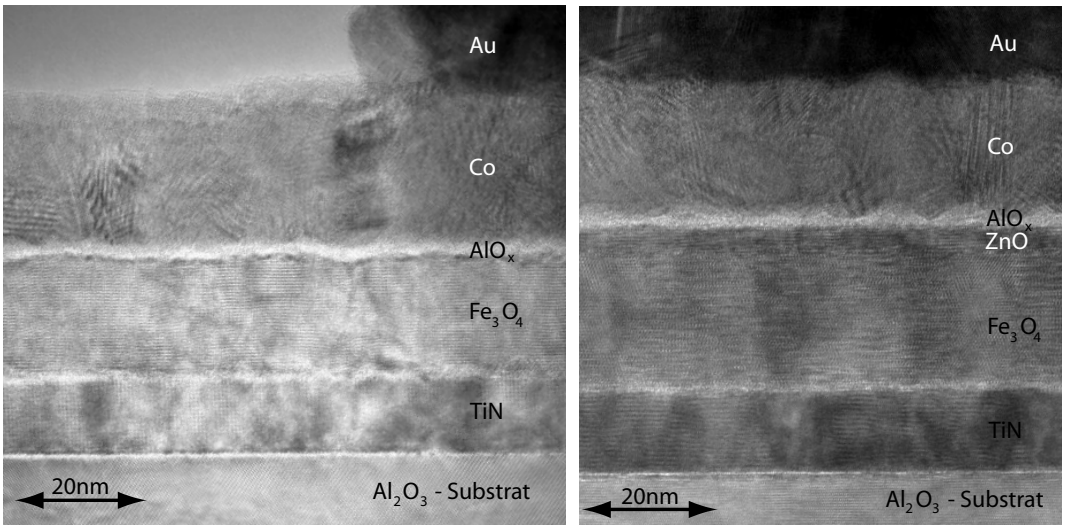

Abbildung 7.11: HRTEM Aufnahmen von Mehrlagenproben auf Saphirsubstraten, bestehend aus TiN (13 nm), Fe_3O_4 (17 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (22 nm) und Au (16 nm) auf der linken und TiN (13 nm), Fe_3O_4 (21 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (21 nm) und Au (15 nm) auf der rechten Seite.

Zu sehen ist eine HRTEM Aufnahme, die aus einem Saphirsubstrat und Schichten aus TiN, Magnetit, AlO_x, Co und Gold besteht. Letzteres ist als Folge der Probenpräparation für die HRTEM Aufnahme nicht mehr vollständig erhalten. Die durch HRTEM bestimmten Schichtdicken sind: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (17 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (22 nm) und Au (16 nm). Analog hierzu zeigt Abbildung 7.11 rechts eine HRTEM Aufnahme einer zur Spininjektion gedachten Probe, die zusätzlich eine ZnO-Schicht zwischen Magnetit und der Barriere besitzt. Die sich daraus ergebenden Schichtdicken sind: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (21 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (21 nm) und Au (15 nm). In beiden Proben ist das geordnete, kristalline Wachstum der TiN und Magnetitschichten zu erkennen, die ZnO Schicht ist ebenfalls kristallin orientiert. TiN ist ein kubisches Material mit einer Gitterkonstante von 0,424 nm [151], die ähnlich zu der von MgO ist. Es eignet sich gut als untere Zuleitung, da es sich wie Magnetit sowohl auf MgO als auch auf Saphir gut wachsen lässt [154, 174] und zudem einen niedrigen spezifischen Widerstand von $1,76 \cdot 10^{-6}\Omega$m bei 300 K besitzt

(vgl. Kapitel 11.1, Abbildung 11.1). Die weißen Linie zwischen TiN und Magnetit deutet auf die Entstehung einer unbekannten Fremdphase entlang der Grenzfläche hin. Die Barriere ist zwar nicht atomar glatt, aber durchgehend und homogen. Das polykristalline Wachstum der Co-Schicht ist in beiden Bildern gut ersichtlich, anhand von Abbildung 7.11 rechts ist auch die Goldschicht als polykristallin zu erkennen.

Abbildung 7.12 zeigt die Reflektometriemessung der bereits aus Abbildung 7.11 links bekannten Probe, worin die zugehörige Fitkurve in rot dargestellt ist. Die daraus resultierenden Schichtdicken sind: TiN (11 nm), Fe_3O_4 (21 nm), AlO_x (1,4 nm), Co (23 nm) und Au (15 nm), was in akzeptabler Übereinstimmung mit den sich aus der HRTEM-Aufnahme ergebenden Werten ist, wo sich folgende Dicken ergaben: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (17 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (22 nm) und Au (16 nm). Die aus der Reflektometrie bestimmten Schichtdicken der unteren Lagen sind mit einem größeren Fehler behaftet, da diese nur einen geringen Einfluss auf die Kurvenform haben. Die aus der Fitkurve folgenden Rauigkeiten mit Al_2O_3-Substrat (0,5 nm), TiN (0,3 nm), Fe_3O_4 (0,2 nm), AlO_x (0,3 nm), Co (0,6 nm) und Au (0,4 nm) bestätigen die Ebenmäßigkeit der Schichten.

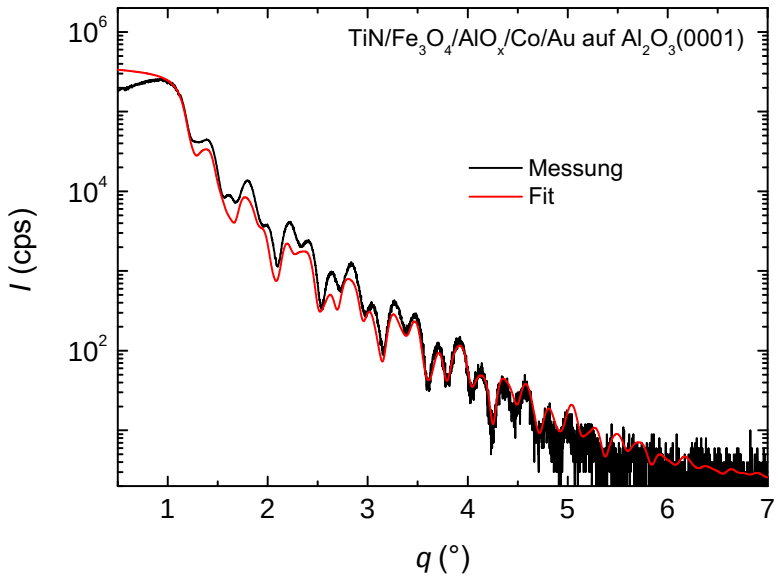

Abbildung 7.12: Reflektometrie einer Mehrlagenprobe, bestehend aus TiN, Magnetit, ZnO, AlO_x, Co und Au auf Al_2O_3-Substrat.

Zur Herstellung der in dieser Arbeit diskutierten Mehrlagenproben wurden Substrate aus MgO(001), MgO(110) und Al_2O_3 verwendet, worauf folgende Schichten aufgebracht wur-

den: TiN (ca. 13 nm), Magnetit (ca. 25 nm), AlO_x (ca. 0,8 nm), Co (20 nm) und Au (15 nm). In Abbildung 7.13 oben ist eine $\omega - 2\theta$-Messung einer Probe mit MgO(001) Substrat zu sehen. Man erkennt einen Au(222)-Reflex bei 38,2° sowie zwei stark ausgeprägte Ordnungen von Reflexen, bei etwa 44° und 95°. Ersterer ist im Einsatz vergrößert dargestellt, wodurch der links vom MgO(002)-Reflex befindliche TiN(002)-Reflex als deutlich ausgeprägte Schulter gut erkennbar ist. Die Halbwertsbreite der Rocking Kurve dieses TiN-Reflexes spricht mit 0,05° für gute kristalline Qualität. Rechts vom (002)-Substratreflex der $\omega - 2\theta$-Messung sollte sich bei kristallinem Wachstum der (004) Magnetitreflex befinden, der vermutlich auf

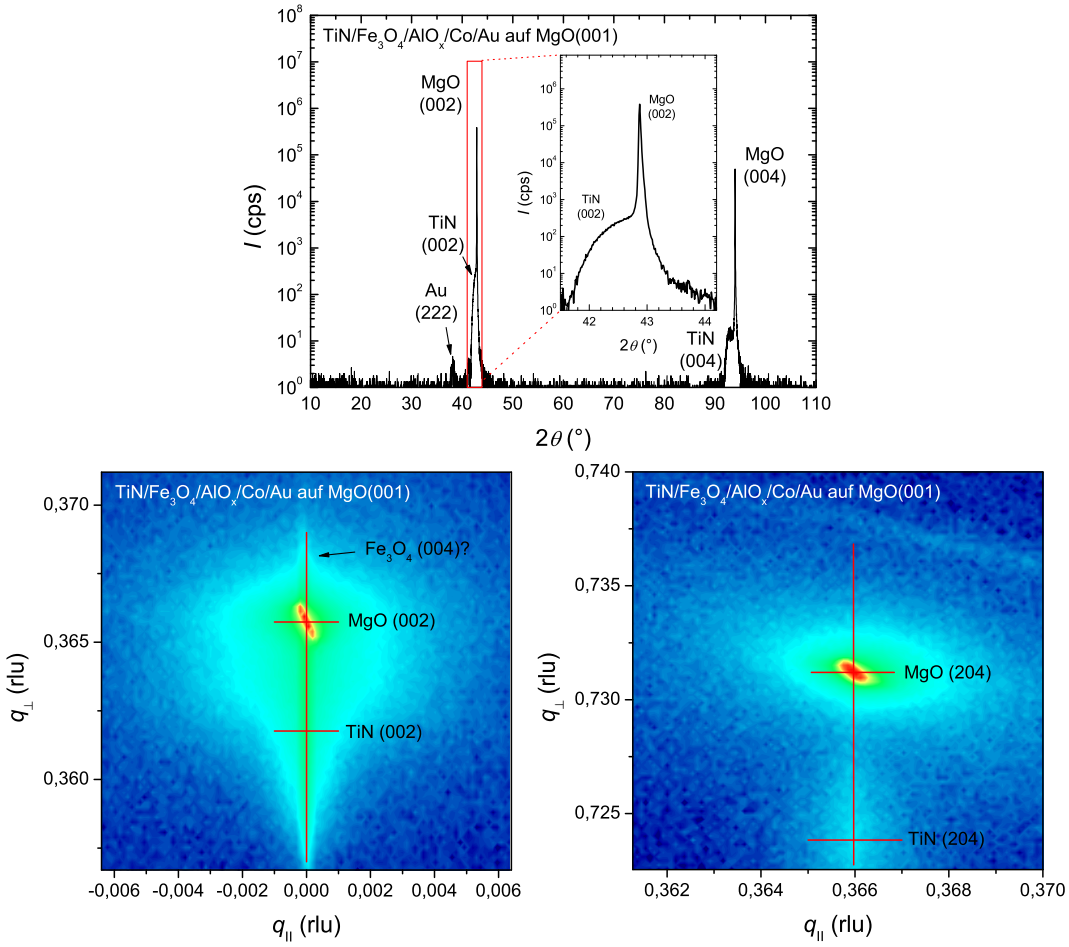

Abbildung 7.13: Röntgendaten einer Mehrlagenprobe, bestehend aus TiN, Magnetit, ZnO, AlO_x, Co und Au auf MgO(001)-Substrat. Oben: $\omega - 2\theta$-Messung einer Mehrlagenprobe, bestehend aus TiN, Magnetit, ZnO, AlO_x, Co und Au auf MgO(001)-Substrat. Unten: Rasterabbildungen des reziproken Raums im Bereich des MgO(002)Reflexes (links) und des MgO(204)Reflexes (rechts).

Grund von geringer Intensität überdeckt ist. Um dies genauer zu untersuchen wurde eine Rasterabbildung des reziproken Raums im Bereich des MgO(002)-Reflexes durchgeführt, dessen Resultat in Abbildung 7.13 unten links zu sehen ist. Auch hier lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob ein Magnetit-Reflex auftritt. Der nach oben reichende Auswuchs über dem MgO-Reflex könnte auch durch einen Ausläufer des Substrat-Reflexes erklärt werden. Abbildung 7.13 unten rechts zeigt den Bereich des reziproken Raums um den MgO(204)-Reflex herum. Direkt unter dem Substratreflex tritt der TiN-Reflex auf, woraus Gitterkonstanten von 4,212($\pm$1)Å parallel 4,258($\pm$1)Å senkrecht zur Filmebene für das TiN folgen, was für verspanntes Wachstum spricht. Der (408)-Magnetitreflex, der sich oberhalb des Substratreflexes befinden sollte, ist nicht zu erkennen. Theoretisch sollte seine Intensität 21% von der des (004)-Reflexes betragen, für den bereits eine geringe Intensität angenommen wurde. Eine weitere Intensitätsverminderung ist wohl durch die auf Grund der Relaxation des Magnetits höhere Mosaizität der senkrecht zur Filmebene stehenden Ebenen gegeben, wie es bereits im Kapitel 7.3.1 an Hand der Halbwertsbreiten entsprechender Rocking-Kurven besprochen wurde. Somit ist es möglich, dass der (204)-Magnetitreflex auf Grund seiner geringen Intensität nicht mehr detektierbar war. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine der durchgeführten Messungen bewiesen hat, dass das Magnetit ebenfalls (001)-orientiert gewachsen ist. Es wird jedoch vermutet, dass dennoch (001)-orientiertes Wachstum vorlag, die Magnetitreflexe jedoch von den Substratreflexen verdeckt werden bzw. unter der Auflösungsgrenze liegen.

Die Verwendung von (110)-orientierten MgO Substraten hat den großen Vorteil, dass hier der Magnetit (220)-Reflex in einem Bereich auftritt, in welchem es keine Reflexe von TiN und MgO gibt. In Abbildung 7.14 links eine $\omega - 2\theta$-Messung einer Mehrlagenprobe auf MgO(110)-Substrat zu gezeigt. Bei etwa 30° ist der bereits erwähnte einzeln stehende Magnetit (220)-Reflex zu erkennen. Bei 38,2° ist auch hier der Au(222) Reflex sichtbar, der von den kristallin (111) orientierten Bereichen innerhalb der Au-Schicht stammt. Der MgO(220)-Reflex wird umrahmt von dem zu seiner Linken auftretenden TiN(220)-Reflex und den auf der rechten Seite befindlichen (440)-Magnetitreflex. Die Halbwertsbreiten der Rocking Kurven, die an diesen Reflexen durchgeführt wurden zeigen, dass das TiN mit 0,05 ° erneut gut gewachsen ist, dass Magnetit dagegen mit 0,4° von schlechterer kristalliner Qualität ist. Magnetit, das direkt auf MgO gewachsen wurde, zeigte Rocking Kurven Breiten im Bereich von 0,04°, wodurch die TiN-Schicht wohl zu einer Qualitätsverminderung der Magnetitschicht des (110)-orientierten Systems führt.

Abbildung 7.14 rechts zeigt die Rasteraufnahme des reziproken Raums der Mehrlagenprobe auf MgO(110)-Substrat, worin der TiN(040)-Reflex gut zu erkennen ist und auf verspanntes Wachstum des TiN schließen lässt. Dessen Netzebenenabstände entlang der parallel zu Filmebene liegenden [1$\bar{1}$0]- und der dazu senkrechten [110]-Richtung ergeben sich hieraus

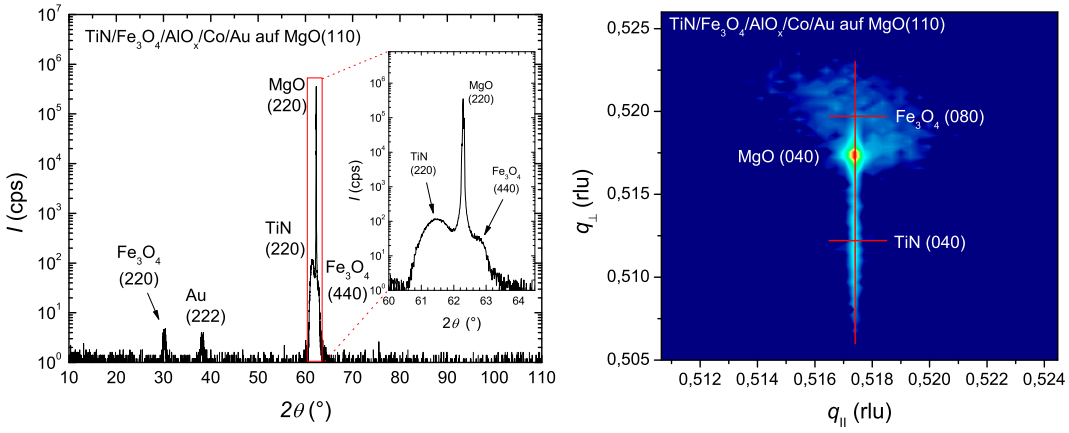

Abbildung 7.14: Röntgendaten einer Mehrlagenprobe, bestehend aus TiN, Magnetit, ZnO, AlO_x, Co und Au auf MgO(110)-Substrat. Links: $\omega - 2\theta$-Messung. Rechts: Rasterabbildung des reziproken Raums im Bereich des MgO(040)-Reflexes.

zu $(2,978 \pm 0,001)$Å und $(3,008 \pm 0,001)$Å. Im Vergleich zum unverspannten Wert von $\frac{\sqrt{2}}{2} a_{\mathrm{TiN}} = 2,998\mathring{A}$ (nach [151]) resultieren daraus Verspannungen von -0,67% und 0,33%. Nur mit schwacher Intensität zeigt sich der Magnetitreflex in Form eines breiten hellen Bereichs oberhalb des Substratreflexes. Seine Position spricht ebenfalls für verspanntes Wachstum. Die aus der Messung folgenden Netzebenenabstände entlang der $[1\bar{1}0]$ und der [110]-Richtung sind $(5,96 \pm 0,01)$Å und $(5,93 \pm 0,01)$Å, die damit verbundenen Verspannungen betragen im Vergleich zum unverspannten Wert von $\frac{\sqrt{2}}{2} a_{\mathrm{Fe_3O_4}} = 5,937\mathring{A}$ (nach [56]) 0,3% und -0,1%. Der letzte Wert ist etwas niedriger als die in einem einfachen (110)-orientiertem Magnetitfilm gefundene Verspannung von -0,30%, was wohl mit der aus der geringen Reflexintensität resultierenden großen Ungenauigkeit des [110]-Netzebenenabstandes verbunden ist.

Auch bei (111)-orientiertem Wachstum besteht der Vorteil, von alleine auftretenden Magnetitreflexen, nämlich dem (111) und dem (333), wie die $\omega - 2\theta$-Messung einer Mehrlagenprobe auf Al_2O_3-Substrat aus Abbildung 7.15 zeigt. Die intensitätsstarken (111) und (222)-TiN-Reflexe überlagern die (222) und (444)-Magnetitreflexe, weshalb in der Nelson-Riley-Methode zur Gitterparameterbestimmung des Magnetits nur die ungeraden Reflexe verwendet wurden. Hieraus folgt ein Netzebenenabstand in [111]-Richtung von $(4,841 \pm 0,04)$Å für Magnetit und von $(2,452 \pm 0,05)$Å für TiN, die im Vergleich mit den unverspannten Werten von 4,8476Å (nach [56]) und 2,448Å (nach [151]) für die Relaxation beider Filme sprechen. Die Halbwertsbreite der am (111)-TiN-Reflex durchgeführten Rocking Kurve zeigt mit 0,04° erneut sehr gutes Wachstum, während für den (333)-Magnetitreflex mit 0,06° ebenfalls ein geringer Wert gefunden werden konnten.

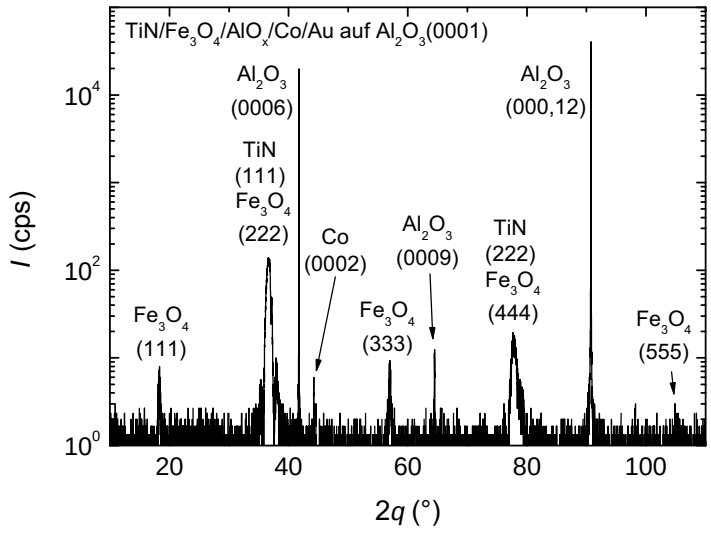

Abbildung 7.15: $\omega - 2\theta$-Messung einer Mehrlagenprobe, bestehend aus TiN, Magnetit, ZnO, AlO_x, Co und Au auf Al_2O_3-Substrat.

Kapitel 8

Magnetismus und Widerstand der Magnetitfilme

In diesem Kapitel werden Magnetitfilme mit den drei unterschiedlichen kristallinen Orientierungen (001), (110) und (111) zum einen im Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften, die mit SQUID-Magnetometrie und FMR bestimmt wurden, verglichen. Zum anderen wird auf die Charakteristik ihres Transportverhaltens in temperaturabhängigen Widerstandsmessungen eingegangen.

8.1 Magnetische Eigenschaften bei Raumtemperatur

Im folgenden soll das magnetische Verhalten bei Raumtemperatur unterschiedlich orientierter Magnetitfilme vorgestellt werden, die durch SQUID-Magnetometrie bzw. durch FMR untersucht wurden.

In Abbildung 8.1 links oben ist das in 5°-Schritten gemessene FMR Signal eines (001)-orientierten Magnetitfilmes mit einer Dicke von 50 nm in Abhängigkeit des magnetischen Feldes zu sehen. Die Drehung fand in der (001)-Ebene, also innerhalb der Filmebene, statt. Die Resonanzpositionen, die aus der Mitte des Minimums und des Maximums des FMR Signals bestimmt wurden, und die zugehörige Simulationskurve sind in Abbildung 8.1 rechts oben in Abhängigkeit des Drehwinkels φ dargestellt. Innerhalb der Filmebene von (001)-orientiertem Magnetit erwartet man theoretisch eine kubische, biaxiale Anisotropie, bei der die [110] und die $[1\bar{1}0]$-Richtung die magnetisch leichten Achsen bilden [2]. Hierfür sind in der gezeigten Messung jedoch keine Anzeichen ersichtlich. Volumenmaterial besitzt eine kubische Anisotropiekonstante von $K_{c1} = -11,2\,\mathrm{kJ/m^3}$ [28]. Unter Verwendung der aus den im Anschluss vorgestellten SQUID-Magnetometriemessungen bestimmten Sättigungsmagnetisierung von $M = 450\,\mathrm{kA/m}$ der (001)-orientierten Probe, ergibt sich dar-

aus $K_{c1}/M = -25\,\mathrm{mT}$. Für (001)-orientierte Magnetitfilme findet man in der Literatur dagegen stark streuende Anisotropiefelder von 2,2 mT [23], $-9,7\,\mathrm{mT}$ und $-13,5\,\mathrm{mT}$ [103] sowie $-17\,\mathrm{mT}$ [64]. Das positive Vorzeichen des zuerst genannten Wertes bedeutet, dass die als magnetisch leichte Achse erwartete [110]-Richtung hier sogar zur harten Achse wird. Eine mögliche Ursache der Diskrepanzen sind APB, die nur in Filmen, nicht in Volumematerial auftreten. Sie schwächen die magnetische Wechselwirkung innerhalb des Materials [140] und stören oder unterdrücken somit vermutlich die kubische Anisotropie, wie in dem hier vorgestellten (001)-orientiertem Magnetitfilm (Abbildung 8.1). Statt einer kubischen Anisotropie zeigt er eine geringe uniaxiale Anisotropie entlang der [010] Richtung in Höhe von $K_u^{010}/M = 0,4\,\mathrm{mT}$ (Abbildung 8.1 rechts oben), wie aus einer numerischen Simulation der Resonanzpositionen hervorgeht. Diese ist wahrscheinlich auf eine Verkippung des Magnetitfilmes auf Grund von nicht perfekter Probenausrichtung oder eines herstellungsbedingten Fehlschliffes zurückzuführen, die Anteile der starken uniaxialen Anisotropie senkrecht zur Filmebene (entlang der [001]-Richtung) auch in der Drehung innerhalb der Filmebene sichtbar macht [23].

Die magnetische Anisotropie senkrecht zur Filmebene wird in einer Drehung der (010)-Ebene deutlich, deren FMR-Signal in Abbildung 8.1 links unten gezeigt ist. Die abgebildete Simulationskurve basiert auf einer rein uniaxialen Anisotropie von $K_u^{001}/M = 184\,\mathrm{mT}$ (Abbildung 8.1 rechts unten), die sich im Bereich der aus der Literatur bekannten Werte von 223 mT [76], 129 mT [64] und 125 mT [23] befindet. Senkrecht zur Filmebene liegt also eine magnetisch harte Richtung vor, was bedeutet, dass die Magnetisierung die in der Filmebene liegenden Richtungen ohne externes magnetisches Feld energetisch bevorzugt. Die auf Grund der Entmagnetisierung erwartete Anisotropie des dünnen Filmes beträgt jedoch $K_{\mathrm{Entmag}}/M = \frac{\mu_0}{2}M = 283\,\mathrm{mT}$. Das gemessene Anisotropiefeld liegt also um 99 mT unterhalb des auf die Entmagnetisierung zurückgehenden Wertes, was zum einen durch die magnetoelastische Verspannung des Filmes auf Grund des gitterangepassten Wachstums verursacht ist. Röntgenuntersuchungen (vgl. Kapitel 7.2) der (001)-orientierten Probe ergaben Verspannungen parallel und senkrecht zur Filmebene von $\alpha_{\parallel} = -0,0033$ und $\alpha_{\perp} = 0,0028$. Die magnetoelastische Anisotropiekonstante berechnet sich damit zu $K_{\mathrm{magel}} = B_1(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) = -30,5\,\mathrm{kJ/m^3}$ [155], was einem der Entmagnetisierung entgegengesetzt wirkenden magnetoelastischen Anisotropiefeld in Höhe von $K_{\mathrm{magel}}/M = -68\,\mathrm{mT}$ entspricht. Des weiteren führen Ober- und Grenzflächenanisotropien auf Grund des dort auftretenden Symmetriebruchs zu uniaxialen Anisotropieanteilen, die ebenfalls den Entmagnetisierungsbeitrag schwächen [23, 63]. Nach P. A. A. van der Heijden *et al.* [63] ergeben sich die Beiträge zu -21 mT für MgO/Magnetit und -12 mT für Magnetit/Luft, was insgesamt einem Anisotropiefeld von $K_{\mathrm{Oberfläche}}/M = -34\,\mathrm{mT}$ entspricht. Ein kubischer Beitrag entfällt [155], da die [100]- und [001]-Richtungen kristallin äquivalenten Achsen entsprechen. Addiert man

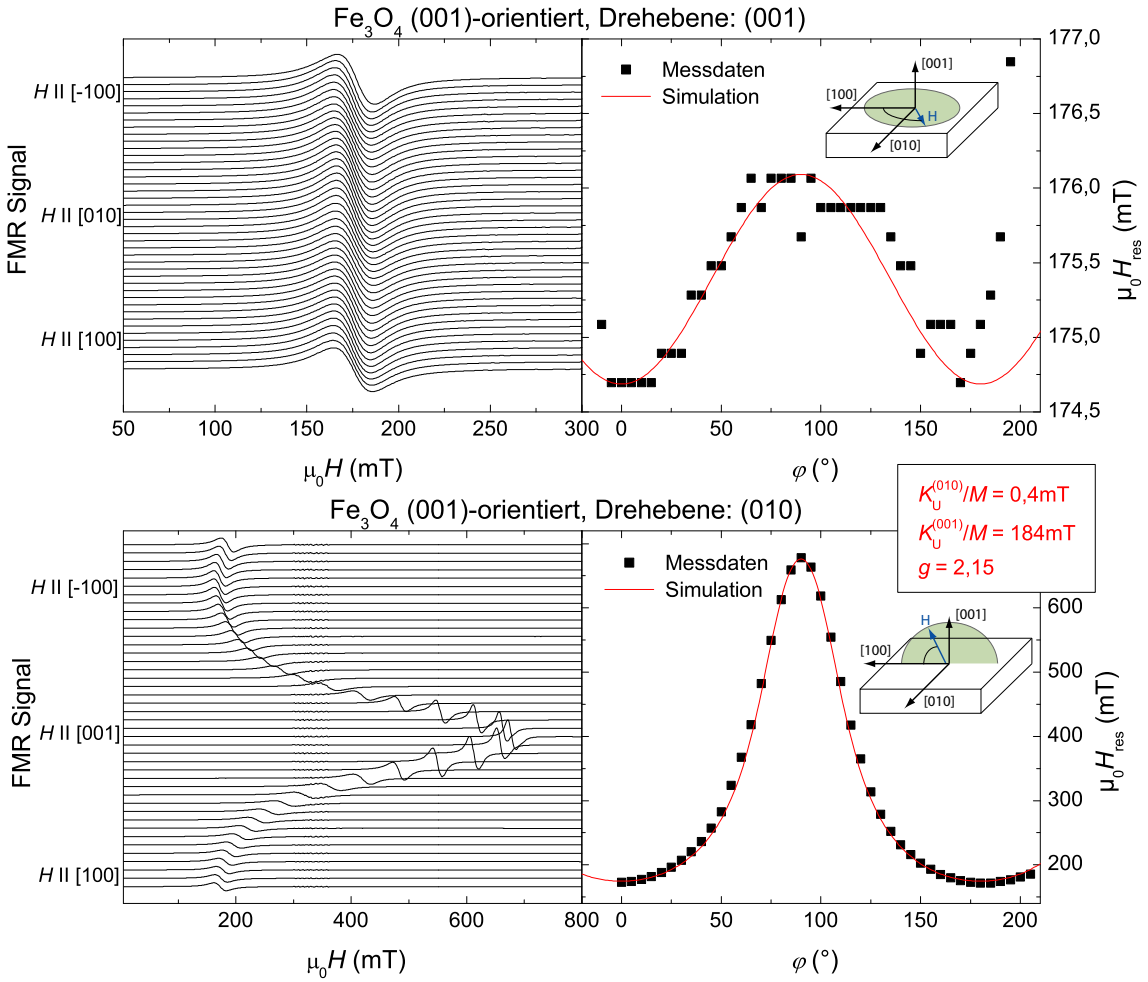

Abbildung 8.1: FMR-Signal (jeweils links) und die Resonanzfelder mit zugehöriger Simulation in Abhängigkeit des Drehwinkels φ (jeweils rechts) eines (001)-orientierten Magnetitfilmes auf MgO(001) für Drehungen innerhalb der (001)-Ebene (oben) und der (100)-Ebene (unten).

nun K_{demag}/M, K_{magel}/M und $K_{\mathrm{Oberfläche}}/M$ erhält man ein effektiv wirkendes uniaxiales Anisotropiefeld in [001]-Richtung von 185 mT, was hervorragend zu dem experimentell gefundenen Wert von 184 mT passt. Für die gezeigten Simulationen fand jeweils ein g-Faktor von 2,15 Verwendung, was mit dem von F. Schreiber *et al.* publizierten Wert von $2,146 \pm 0,02$ übereinstimmt [160].

Abbildung 8.2 zeigt die Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes des (001)-orientierten Magnetitfilmes. Für die schwarze bzw. für die rote Kurve ist das Magnetfeld entlang der [100]- bzw. der [110]-Richtung angelegt und damit in beiden Fällen parallel zur Feldebene. Die zwei Messungen weisen übereinstimmendes Verhalten auf, was

mit den FMR-Messungen vereinbar ist, die innerhalb der Filmebene keine Anzeichen einer kubischen Anisotropie zeigten. Das Koerzitivfeld liegt bei einem Wert von 18 mT bei einer Remanenzmagnetisierung von 2,0 μ_B/F.E., während bei einem Magnetfeld von 7 T eine Magnetisierung von 3,6 μ_B/F.E. vorliegt, was dem theoretisch erwartetem Wert von 4 μ_B/F.E. nahe kommt. Bei der Messung der blauen Kurve war das magnetische Feld entlang der [001]-Richtung, also senkrecht zur Filmebene, ausgerichtet. Ihr im Vergleich zu den anderen beiden Kurven wesentlich flacherer Verlauf passt zu dem Ergebnis der FMR, dass hier eine magnetisch harte Richtung vorliegt. Zwingt man die Magnetisierung eines uniaxialen Systems entlang einer harten Achse das Vorzeichen zu wechseln, so folgt diese dem angelegten magnetischen Feld durch kohärente Rotation, während sie bei dem entsprechenden Beispiel entlang einer magnetisch leichten Achse möglichst lange entlang dieser ausgerichtet sein möchte und dann plötzlich in Form einer Schaltstufe ihr Vorzeichen wechselt. Dies geschieht, wenn das externe Feld die Stärke des Koerzitivfeldes erreicht.

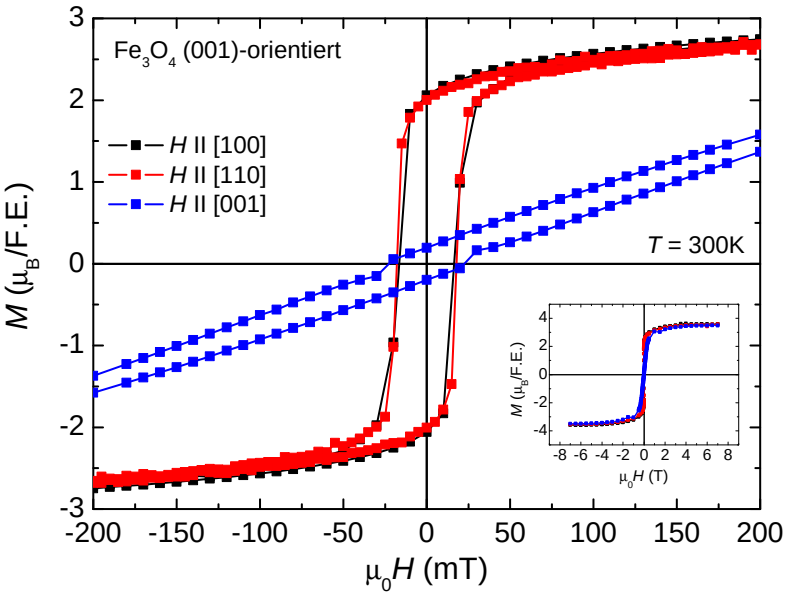

Abbildung 8.2: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes eines (001)-orientierten Magnetitfilmes auf MgO(001).

Die entsprechenden Messungen wurden ebenfalls an einem (110)-orientierten Film mit einer Dicke von 48 nm auf MgO-Substrat durchgeführt, deren bei einer Drehung innerhalb der Filmebene ((110)-Ebene) gemessenes FMR-Signal in Abbildung 8.3 links oben zu se-

hen ist. Hier ist bereits eine starke Variation des Resonanzfeldes erkennbar, welches entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung am kleinsten ist, was diese als magnetisch leichte Richtung auszeichnet. Die extrahierten Resonanzfelder sind in Abhängigkeit des Drehwinkels in Abbildung 8.3 rechts oben gezeigt. Die in rot dargestellte Simulation entspricht einer rein uniaxialen Anisotropie der Größe $K_u^{1\bar{1}0}/M = -48\,\mathrm{mT}$. Sie resultiert einerseits aus der magnetoelastischen Anisotropie, die aus dem verspannten, gitterangepassten Wachstum hervorgeht. Die untersuchte Probe zeigte durch Röntgenmessungen (vgl. Kapitel 7.2) bestimmte Verspannungen von $\alpha_\parallel = -0{,}0033$ und $\alpha_\perp = 0{,}0030$ parallel und senkrecht zur Filmebene, woraus sich die magnetoelastische Anisotropiekonstante zu $K_{\mathrm{magel}} = 0{,}5 \cdot (B_1 - B_2)(\alpha_\parallel - \alpha_\perp) = -85{,}8\,\mathrm{kJ/m^3}$ [155] ergibt. Durch Normierung auf die (aus den später gezeigten SQUID-Magnetometriemessungen bestimmte) Sättigungsmagnetisierung von 332,3 kA/m erhält man daraus ein Anisotropiefeld von $-258\,\mathrm{mT}$. Der Beitrag der kubischen Anisotropie berechnet sich unter Verwendung der in Volumenmaterial gefundenen kubischen Anisotropiekonstanten $K_{\mathrm{c1}} = -11{,}2\,\mathrm{kJ/m^3}$ [28] auf $0{,}25K_{\mathrm{c1}}/M = -8\,\mathrm{mT}$ [155]. Somit verstärkt die kubische Anisotropie die magnetoelastische und sie addieren sich zu insgesamt $-266\,\mathrm{mT}$, was um 218 mT vom experimentell bestimmten K_u^{110}/M abweicht. Die verringerte gemessene Anisotropie wurde in der Literatur an (110)-orientierten Filmen bereits beobachtet [103, 140] und durch APB erklärt. Diese behindern den magnetischen Austausch und liefern somit eine mögliche Erklärung für den geringen gemessenen Wert von K_u^{110}/M.

Eine Drehung in der $(1\bar{1}0)$-Ebene offenbart stark uniaxiales Verhalten, wie bereits in dem FMR-Signal aus Abbildung 8.3 links unten erkennbar ist. Die senkrecht zur Filmebene orientierte [110]-Richtung ist als magnetisch harte Achse zu erkennen. Die entsprechenden Resonanzfelder in Abhängigkeit des Drehwinkels sind Abbildung 8.3 rechts unten zu entnehmen. Die Simulation liefert hier ein uniaxiales Anisotropiefeld von $K_u^{110}/M = 237\,\mathrm{mT}$. Der aus der Entmagnetisierung erwartete Anisotropiebeitrag beträgt $K_{\mathrm{entmag}}/M = 209\,\mathrm{mT}$, was unterhalb des gemessenen Wertes liegt. Im Gegensatz zum (001)-orientierten Film verstärkt der magnetoelastische Beitrag beim kohärent verspannten (110)-Film die Entmagnetisierung und sollte $K_{\mathrm{magel}} = B_2(\alpha_\parallel - \alpha_\perp) = 140{,}0\,\mathrm{kJ/m^3}$ [155] betragen, was ein Anisotropiefeld von $K_{\mathrm{magel}}/M = 421\,\mathrm{mT}$ zur Folge hat. Der kubische Beitrag ergibt sich mit $K_{\mathrm{c1}} = -11{,}2\,\mathrm{kJ/m^3}$ [28] zu $0{,}25K_{\mathrm{c1}}/M = -8\,\mathrm{mT}$ [155]. $(K_{\mathrm{demag}} + K_{\mathrm{magel}} + K_{\mathrm{c1}})/M$ ergeben zusammen 553 mT, was den gemessenen Betrag um 316 mT übersteigt. Bisher wurden noch keine Ober-/Grenzflächenanisotropien berücksichtigt, da für (110)-orientierte Magnetitfilme keine entsprechenden Daten vorliegen. Verglichen mit dem im (001)-orientierten System vorliegenden Wert von $K_{\mathrm{Oberfläche}} = -34\,\mathrm{mT}$ ist es jedoch fraglich, ob die Diskrepanz nur durch Ober- und Grenzflächenanisotropien erklärt werden kann. Vermutlich führen auch hier APB zu einer Schwächung des magnetischen Austauschs und damit zu einer Reduktion der gemessenen Anisotropie. Unklar ist dabei jedoch, warum die (100)-FMR-Drehung der

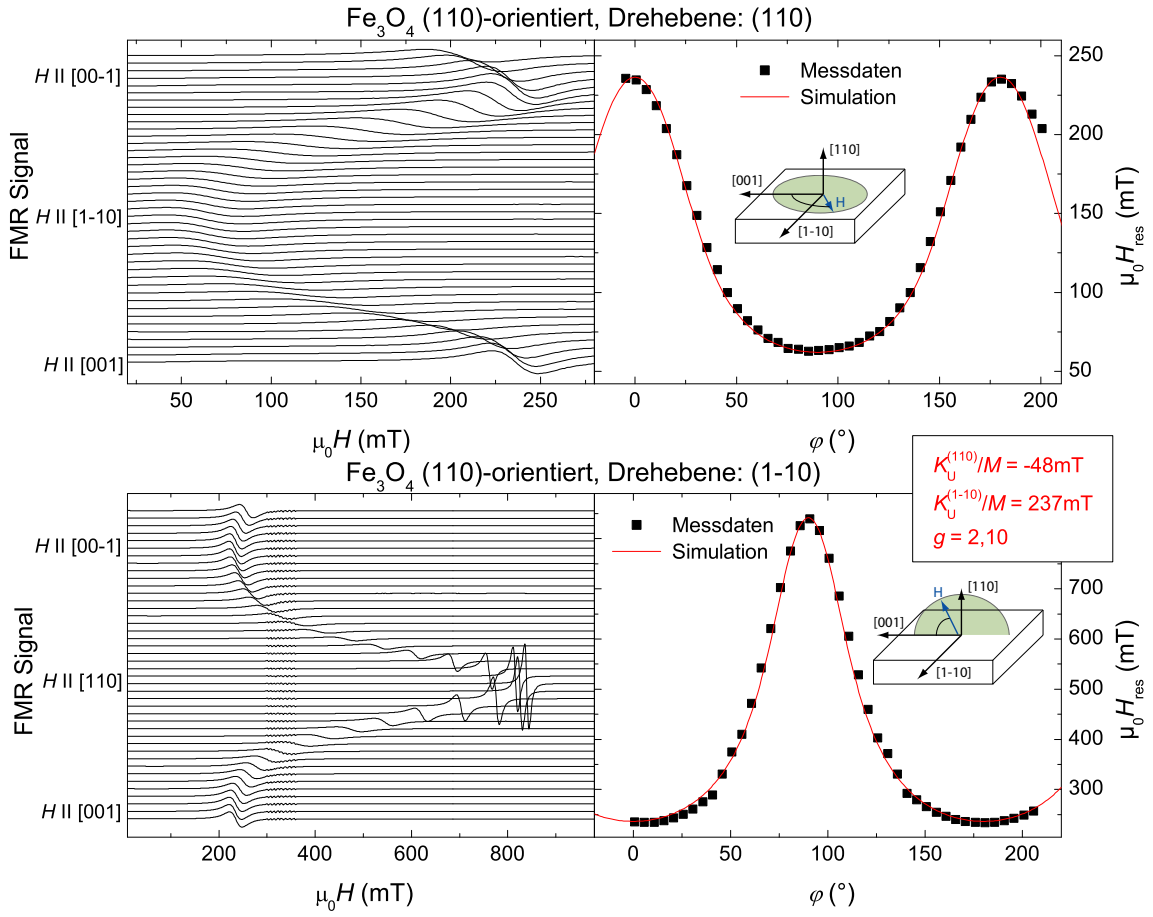

Abbildung 8.3: FMR-Signal (jeweils links) und die Resonanzfelder mit zugehöriger Simulation in Abhängigkeit des Drehwinkels φ (jeweils rechts) eines (110)-orientierten Magnetitfilmes auf MgO(110) für Drehungen innerhalb der (110)-Ebene (oben) und $(1\bar{1}0)$-Ebene (unten).

(001)-orientierten Probe ohne Einfluss von APB vollständig erklärt werden können. Eventuell liegt in der (001)-orientierten Probe eine geringere Dichte von APB vor. Aufschluss darüber könnten TEM-Analysen der Antiphasengrenzendichten geben. Der g-Faktor, der für die FMR-Simulationen des (110)-orientierten Filmes verwendet wurde, beträgt $g = 2,07$, was sich nahe am Literaturwert von $2,146 \pm 0,02$ befindet [160].

In Abbildung 8.4 sind die Magnetisierungsmessungen der (110)-orientierten Probe in Abhängigkeit des magnetischen Feldes entlang verschiedener kristallografischer Achsen zu sehen. Für die schwarze Kurve zeigt das magnetische Feld entlang der innerhalb der Filmebene liegenden leichten $[1\bar{1}0]$-Richtung, wobei ein abruptes Schalten am Koerzitivfeld ersichtlich ist, welches hier bei 47 mT liegt. Die Remanenzmagnetisierung beträgt 1,7 μ_B/F.E.,

während bei einem Magnetfeld von 7 T eine Magnetisierung von 2,7 μ_B/F.E. vorliegt, was niedriger als der theoretisch erwartete Wert von 4 μ_B/F.E. ist. Eine mögliche Erklärung liefern auch hier APB, die eine vollständige Ausrichtung der magnetischen Momente behindern [42, 65, 119, 214, 9]. Wird die gleiche Messung mit immer noch innerhalb der Filmebene liegender, aber um 90° gedrehter Feldorientierung durchgeführt ($H \parallel [100]$), erhält man die rot dargestellte Kurve. Der FMR-Messung nach ist dies die energetisch ungünstigste Richtung, die die Magnetisierung innerhalb der Filmebene annehmen kann, was in Übereinstimmung mit dem im Vergleich zur schwarzen Kurve deutlich abgeflachten Verlauf ist. Die insgesamt härteste Richtung ist allerdings erreicht, wenn das magnetische Feld senkrecht zur Filmebene orientiert ist ($H \parallel [110]$), was der sehr flach verlaufenden blau gezeigten Messung entspricht. Die stark ausgeprägte Anisotropie, sowohl parallel als auch senkrecht zur Filmebene, macht (110)-orientierte Proben besonders interessant für Transportmessungen, die sensitiv auf magnetische Anisotropie sind, wie sie im weiteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert werden.

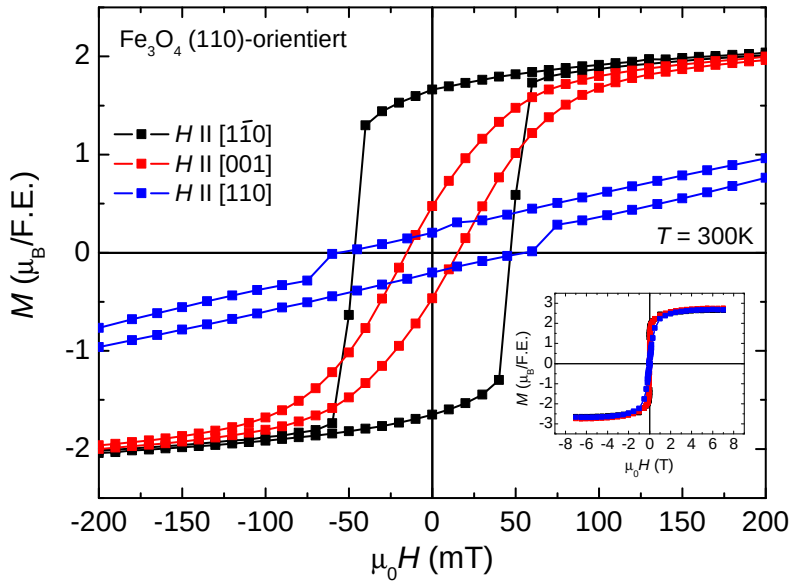

Abbildung 8.4: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes eines (001)-orientierten Magnetitfilmes auf MgO(110).

Ferromagnetische Resonanz Messungen wurden ebenfalls an einem (111)-orientierten Magnetitfilm mit einer Dicke von 31 m auf ZnO durchgeführt, wie Abbildung 8.5 zeigt. Oben ist eine Drehung der (111)-Ebene zu sehen, wobei links oben das FMR-Signal und rechts

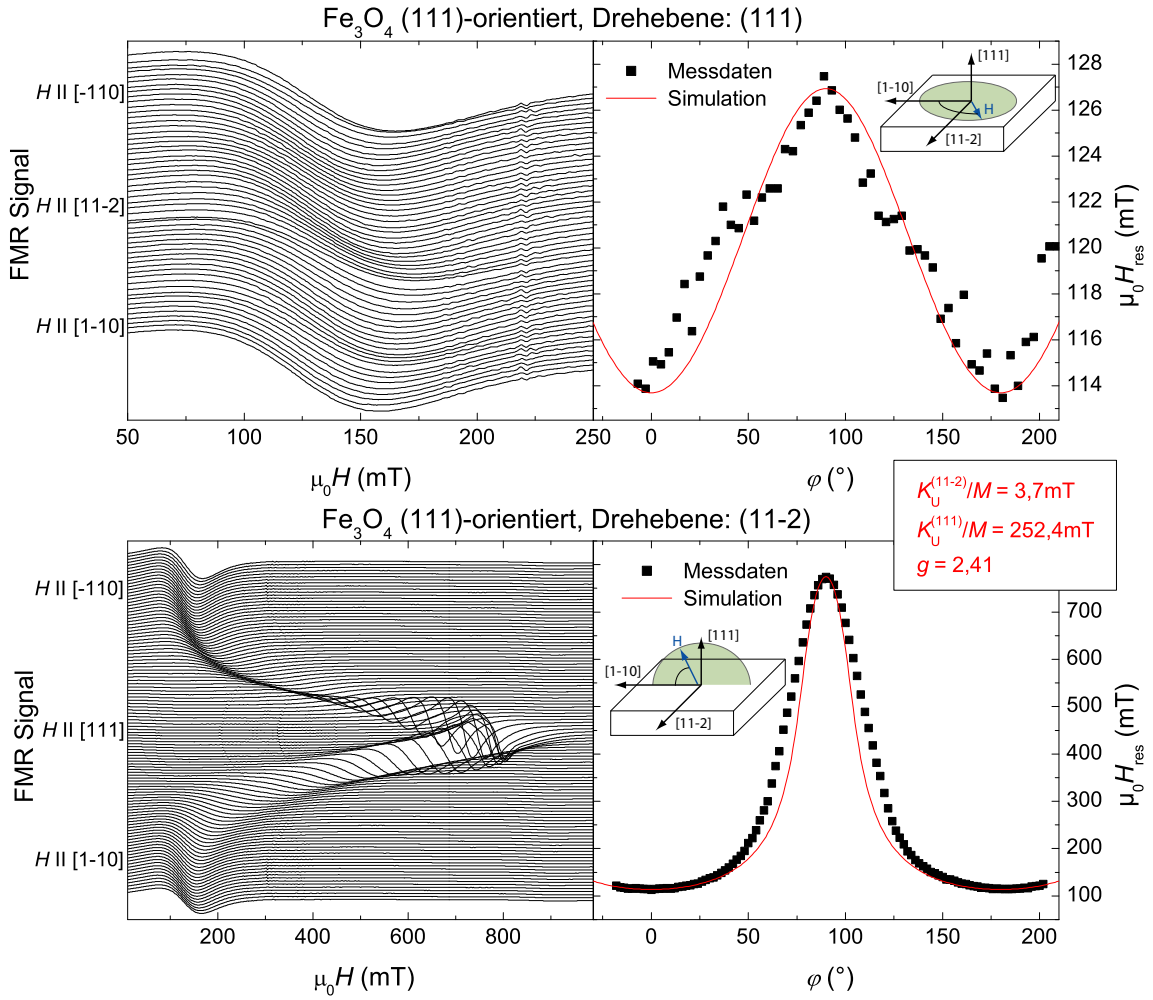

Abbildung 8.5: Resonanzfelder der FMR und deren Simulation in Abhängigkeit des Drehwinkels φ eines (111)-orientierten Magnetitfilmes auf ZnO für Drehungen innerhalb der (111)- und (11$\bar{2}$)-Ebene.

daneben die Resonanzpositionen abgebildet sind. Die Simulation basiert auf einer kleinen uniaxialen Anisotropie in Höhe von 3,7 mT entlang der [11$\bar{2}$]-Richtung. Für einen (111)-orientierten Magnetitfilm ist bei der betrachteten Drehung weder ein magnetoelastischer noch ein magnetokristalliner Beitrag zur magnetischen Anisotropie zu erwarten [155]. Es wird hier wie bei der (001)-orientierten Probe vermutet, dass eine Projektion der uniaxialen Anisotropie senkrecht zur Filmebene auf Grund von einer Probenverkippung verantwortlich ist. Zusätzlich wurden auch FMR-Messungen für eine Drehung innerhalb der (11$\bar{2}$)-Ebene durchgeführt, deren FMR-Signal in Abbildung 8.5 links unten und die entsprechenden Resonanzpositionen rechts daneben dargestellt sind. Für die ge-

zeigte Simulation wurde ein Anisotropiefeld von 252,4 mT entlang der [111]-Richtung verwendet, was diese zur magnetisch harten Richtung macht. Die aus SQUID-Magnetometrie bestimmte Sättigungsmagnetisierung der Probe beträgt 394,4 kA/m, womit sich der Entmagnetisierungsbeitrag zu 245 mT berechnet. Die (111)-orientierte Probe weist durch Röntgenmessungen (vgl. Kapitel 7.3.1) bestimmte Verspannungen von $\alpha_{\parallel} = -0,0009$ und $\alpha_{\perp} = 0,0022$ parallel und senkrecht zur Filmebene auf. Hieraus erhält man eine magnetoelastische Anisotropiekonstante von $K_{\mathrm{magel}} = B_2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) = 68,9\,\mathrm{kJ/m^3}$ [155]. Diese entspricht einem Anisotropiefeld von 175 mT. Eine kubische Anisotropie lässt sich mit der Anisotropiekonstante für Volumenmaterial $K_{\mathrm{c1}} = -11,2\,\mathrm{kJ/m^3}$ [28] zu $1/12 \cdot K_{\mathrm{c1}}/M = -4\,\mathrm{mT}$ [155] abschätzen. Somit erhält man $(K_{\mathrm{demag}} + K_{\mathrm{magel}} + K_{\mathrm{c1}})/M = 416\,\mathrm{mT}$, was den gemessenen Wert um 164 mT übersteigt. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass APB für die Diskrepanz verantwortlich sind. Für die FMR-Simulationen des (111)-orientierten Filmes fand ein g-Faktor von $g = 2,41$ Verwendung, der etwas über dem Literaturwert von $2,146 \pm 0,02$ [160] liegt.

Des weiteren wurden SQUID-Magnetisierungsmessungen an (111)-orientiertem Magnetit durchgeführt, wie in Abbildung 8.6 zu sehen ist. Gezeigt ist einerseits ein 34 nm dicker Film auf ZnO (schwarz), andererseits ein Film auf Al_2O_3-Substrat (rot) mit einer Dicke von

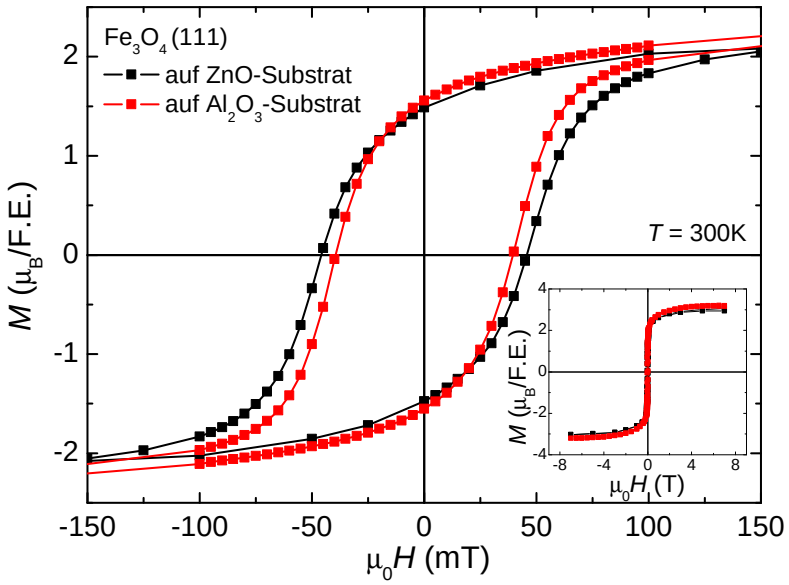

Abbildung 8.6: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes (111)-orientierter Magnetitfilme auf ZnO(0001) (schwarz) und auf Al_2O_3(0001)-Substrat (rot).

31 nm. Das Magnetfeld liegt dabei innerhalb der Filmebene entlang der [1$\bar{1}$0]-Magnetitrichtung. Ihre Magnetisierungen erreichen bei einem Magnetfeld von 7 T einen Wert von 3,0 μ_B/F.E. auf ZnO bzw. 3,2 μ_B/F.E. auf Al_2O_3, wobei die Abweichung von den theoretisch erwarteten 4 μ_B/F.E. erneut durch die Auswirkung von APB erklärt wird. Auch die Remanenzmagnetisierungen M_R und die Koerzitivfelder H_C liegen in einem ähnlichen Bereich. So erhält man für den Film auf ZnO $M_R = 1{,}5\ \mu_B$/F.E. und $H_C = 46$ mT, während der auf Al_2O_3 folgende Werte liefert: $M_R = 1{,}6\ \mu_B$/F.E. und $H_C = 40$ mT. Nachdem aus Kapitel 7.3 bereits hervorging, dass Magnetitfilme, die auf Saphir bzw. auf ZnO gewachsen wurden, ähnliche strukturelle Eigenschaften besitzen, folgt nun, dass auch ihre magnetischen Eigenschaften von auf Saphir und auf ZnO gewachsenen Magnetitfilmen mit Schichtdicken von etwa 30 nm vergleichbar sind.

Bei genauerer Betrachtung der Hochfeldsteigung von feldabhängigen Magnetisierungskurven unterschiedlich orientierter Proben fällt auf, dass keine davon im untersuchten Feldbereich vollständig sättigt. Der diamagnetische Anteil des Substrates, der in Form einer Geraden von den reinen Messdaten abgezogen wird, ist daher nicht exakt bestimmbar. Dieser wurde jeweils so gewählt, dass die Kurven waagrecht auslaufen. Abbildung 8.7 zeigt eine Vergrößerung des Bereichs großer negativer Felder von Filmen mit (001), (110) und (111)-

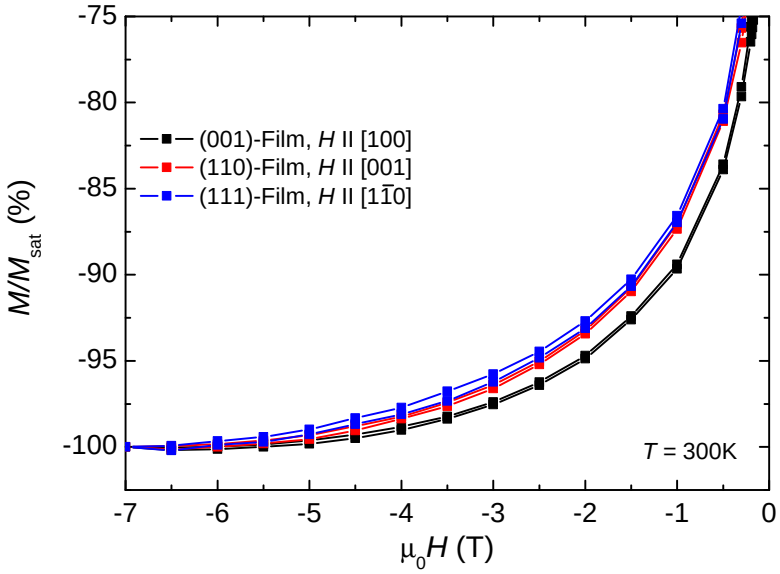

Abbildung 8.7: Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes, normiert auf ihren Wert bei -7 T, für drei unterschiedlich orientierte Magnetitfilme.

Orientierung. Die Magnetisierung wurde durch den Betrag ihres Wertes bei -7 T geteilt, und die Orientierung des magnetischen Feldes ist durch die Angaben in den eckigen Klammern gekennzeichnet. Jede der gezeigten Kurven besitzt bis zu einem Feld von -7 T eine endliche Krümmung. Dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt und wird durch APB erklärt [42, 65, 119, 214, 9]. Die frustrierten magnetischen Momente, die sich entlang einer solchen befinden, können mit den in dieser Arbeit verwendeten Magnetfeldern nicht vollständig ausgerichtet werden [103, 119]. Die Tatsache, dass die Magnetisierungskurven auch bei Magnetfeldern von mehreren Tesla nicht vollständig sättigen, spricht also für die Existenz von APB in den untersuchten Proben. Zudem scheint der (001)-orientierte Film gegenüber den anderen Orientierungen bereits bei kleinerem Magnetfeld in Sättigung zu gehen, was für einen geringeren Einfluss der APB spricht, worauf auch die obige FMR-Analyse hindeutet. Hier lässt sich die magnetische Anisotropie senkrecht zur Filmebene der (001)-orientierten Probe vollständig theoretisch beschreiben, während (110)- und (111)-Orientierung deutlich vom Modell abweichen, was vermutlich durch eine erhöhte Anzahl an APB begründet ist.

8.2 Temperaturabhängigkeit von Magnetisierung und Widerstand

In den temperaturabhängigen Magnetisierungs- und Widerstandsmessung der Magnetitfilme wird der in Kapitel 3.3 eingeführte Verwey-Übergang deutlich sichtbar, wie im folgenden zu sehen ist. Abbildung 8.8 zeigt die remanente Magnetisierung M_R in Abhängigkeit der Temperatur von Magnetitfilmen mit (001), (110)-Orientierung auf MgO bzw. (111)-Orientierung auf Al_2O_3, deren Schichtdicken 48 nm, 50 nm bzw. 29 nm betragen. Das magnetische Feld zeigt dabei entlang der [100]-Richtung für die (001)-orientierte Probe (schwarze Quadrate), entlang $[1\bar{1}0]$ (geschlossene rote Quadrate) und [001] (offene rote Quadrate) für die (110)-orientierte Probe (rot) und schließlich entlang $[1\bar{1}0]$ für die (111)-Orientierung (blaue Quadrate). Der Beginn des zu sinkender Temperatur einsetzenden Abfalls bzw. Anstiegs der Magnetisierung liegt bei 117 K, 120 K bzw. 123 K für (001), (110) bzw. (111)-Orientierung. Die Position und die Form der am Verwey-Übergang auftretenden Signatur der Magnetisierung von Magnetitfilmen, und ob es eine solche überhaupt gibt, hängt empfindlich von verschiedenen Faktoren ab, wie der Verspannung [16, 30, 187], der Anti-Phasen-Grenzendichte [42, 119, 30], Stöchiometrieabweichungen [4, 165, 30] und Verunreinigungen [18]. Die drei gezeigten Proben unterscheiden sich deutlich in ihrer Verspannung. Die auf MgO gewachsenen Filme sind kohärent verspannt (7.2), doch liegt die durch das Substrat bedingte Verspannung in unterschiedlichen Kristallebenen an. Auf Saphir gewachsenes Magnetit ist dagegen auf Grund der hohen Gitterfehlanpassung relaxiert und besitzt daher eine hohe Anzahl

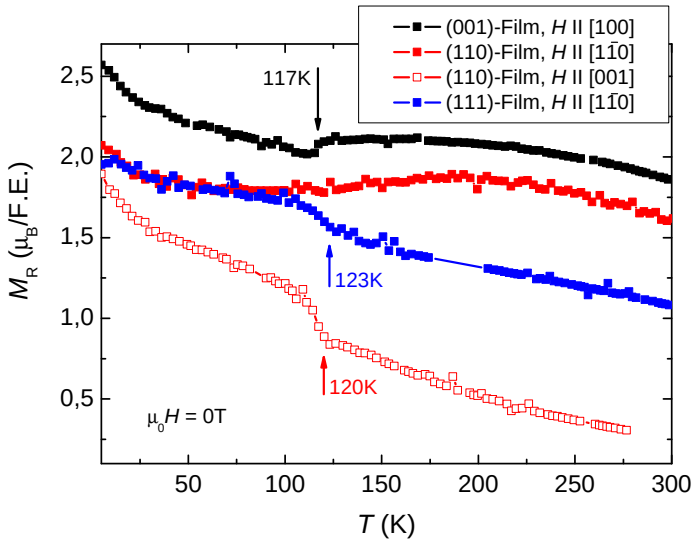

Abbildung 8.8: Remanente Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Magnetfeld von 0 T für verschieden orientierte Magnetitfilme.

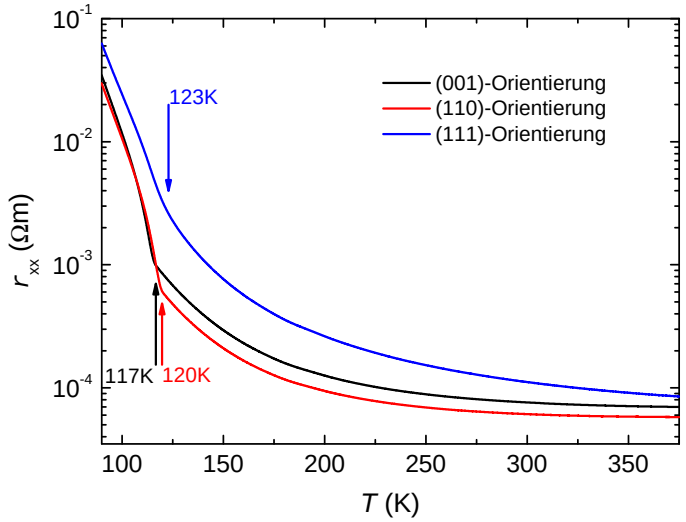

Abbildung 8.9: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedlich orientierte Magnetitfilme.

an Defekten, wie zum Beispiel Antiphasengrenzen [119]. Wie im Kapitel 7.3.2 diskutiert, geht dies auch aus der im Vergleich zum (222)-Reflex um eine Größenordnung höheren Halbwertsbreite des (004)-Reflexes hervor. Obwohl in dieser Arbeit das Magnetisierungsverhalten weiterer Proben verschiedener Orientierung und auf unterschiedlichen Substraten untersucht wurde, konnte bisher keine Regel dafür gefunden werden, unter welchen Bedingungen die Signatur in Form eines Anstiegs oder Abfalls auftritt. Möglicherweise ist dies mit dem strukturellen Übergang zur monoklinen Struktur verbunden, der die Kristallsymmetrie reduziert und dadurch bestimmte Richtungen auszeichnet. Um dieses Problem vollständig zu klären, werden gezielte und systematische Magnetisierungsuntersuchungen im Zusammenhang mit der Filmorientierung und -verspannung benötigt.

An den in Abbildung 8.8 gezeigten Proben wurde auch der spezifische Längswiderstand in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt, wie in Abbildung 8.9 zu sehen ist. In allen drei

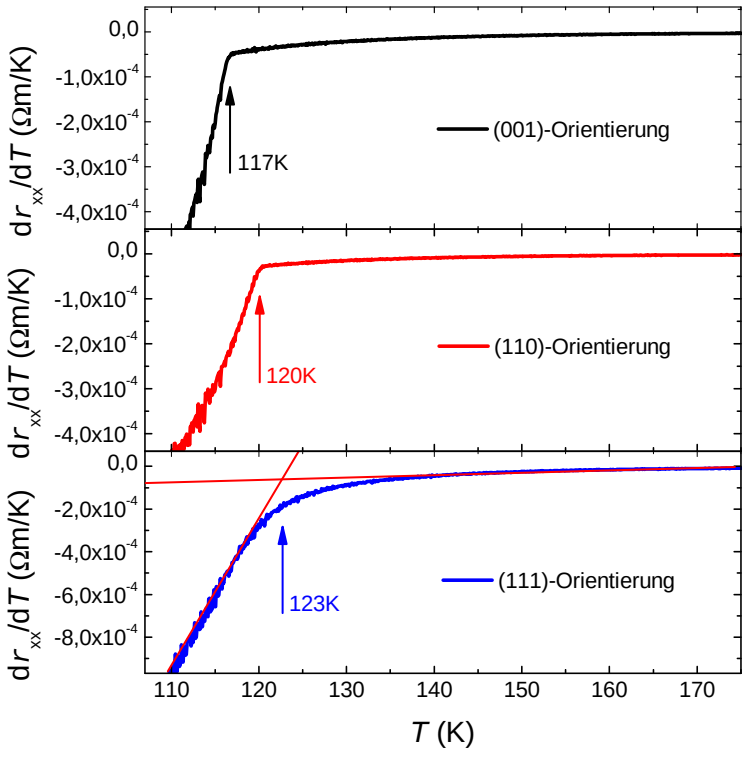

Abbildung 8.10: Ableitung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedlich orientierte Magnetitfilme.

Fällen ist ein Widerstandsanstieg mit sinkender Temperatur zu beobachten, der durch unterschreiten der Verwey-Übergangstemperatur deutlich zunimmt. Die aus den Magnetisierungsmessungen bestimmten Übergangstemperaturen sind durch Pfeile gekennzeichnet und stimmen für die (001)- und (110)-Orientierung gut mit dem Temperaturanstieg der Widerstandsmessungen überein. Eine Bestimmung der genauen Übergangstemperatur der (111)-Orientierung ist an Hand von Abbildung 8.9 allerdings nur schwer möglich.

Zur besseren Darstellung sind in Abbildung 8.10 die Ableitungen nach der Temperatur der drei Orientierungen zu sehen. Für die (001)- und (110)-Orientierung ist der Übergang deutlich ausgeprägt, während der Kreuzungspunkt der extrapolierten Steigungen vor und nach dem Übergang eine Temperatur liefert, die mit der aus der Magnetisierungsmessung erhaltenen Übergangstemperatur übereinstimmt.

Um an den hier untersuchten Proben zu überprüfen, ob das in Kapitel 3.3 erwähnte, für den Temperaturebereich von 50K bis zur Verwey-Übergangstemperatur T_V erwartete Variable Range Hopping (VRH) vorliegt, zeigt Abbildung 8.11 die spezifischen Längswiderstände

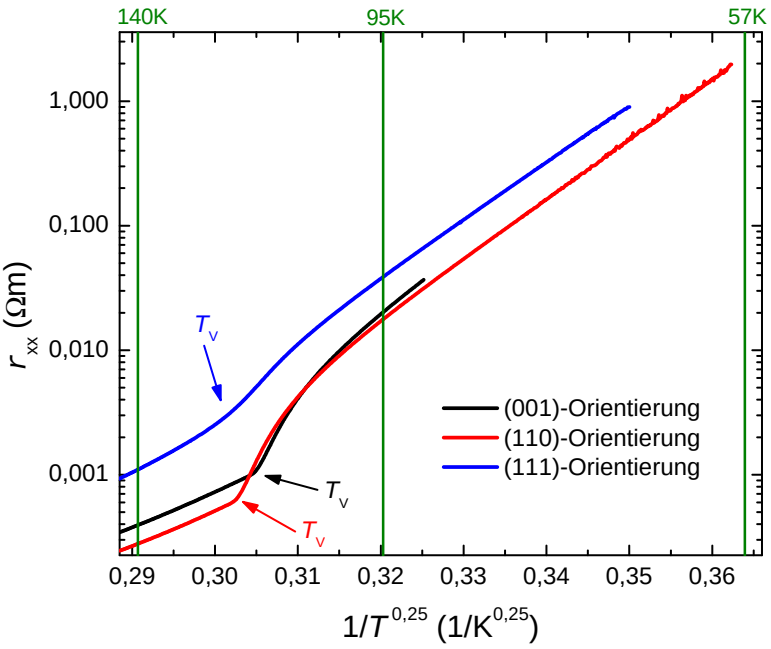

Abbildung 8.11: Spezifische Längswiderstände von (001)-, (110)- und (111)-orientierten Magnetitfilmen in Abhängigkeit von $1/T^{0,25}$. Der lineare Kurvenverlauf bei tiefen Temperaturen demonstriert eine $\exp(c/T^{1/4})$-Abhängigkeit, wie sie beim VRH erwartet wird.

der (001)-, (110)- und (111)-orientierten Filme in Abhängigkeit von $1/T^{0,25}$. Nach dem Unterschreiten von T_V ändert sich die Steigung der Kurven zunächst noch, bis sie dann unterhalb von 95 K für alle drei Proben einen linearen Verlauf annimmt, der der besagten VRH-Abhängigkeit entspricht.

Zusammenfassend zeigen die verschieden orientierten Magnetitfilme deutliche Unterschiede in ihrem temperaturabhängigen Magnetisierungsverhalten, im besonderem im Kurvenverlauf im Bereich des Verwey-Übergangs. Dieser verläuft bei der (111)-orientierten Probe weniger abrupt als bei der (001)- und (110)-Orientierung. Dieses Verhalten ist auch in den temperaturabhängigen Widerständen erkennbar, aus denen sich für alle Orientierungen Übergangstemperaturen T_V extrahieren lassen, die denen der Magnetisierungskurven entsprechen.

Kapitel 9

Anomaler Hall-Effekt in Magnetit

Die Phänomenologie des anomalen Hall-Effekts und verschiedene Modelle zu dessen Temperaturabhängigkeit wurden bereits im Kapitel 2.2 vorgestellt. Obwohl die Existenz des anomalen Hall-Effekts in vielen ferromagnetischen Metallen und Halbleitern schon seit langem bekannt ist, ist der physikalische Ursprung noch immer nicht vollständig geklärt. Zum einen gibt es Theorien wie das Skew Scattering und das Side Jump Scattering (Kapitel 2.2), die auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die den Spin mit der Orbitalbewegung der Elektronen verbindet, auf extrinsischen Mechanismen basieren. Einen intrinsischen Hintergrund hat dagegen die Berry Phase (Kapitel 2.2) der Bloch Elektronen [78, 172, 72, 24, 122, 136, 137, 138]. Die aus diesen Theorien oder auch aus Kombinationen dieser entstehende Abhängigkeit von Hall- und Längsleitfähigkeit wird durch Gleichung 2.10 ausgedrückt, womit sich der anomale Hall-Effekt einiger Materialien phänomenologisch beschreiben lässt, wie zum Beispiel (In,Mn)As [135], (Ga,Mn)As [134] oder, Mn_5Ge_3 [212]. Allerdings gibt es in der Literatur auch Berichte von Skalierungsexponenten, die deutlich vom beschriebenen Verhalten abweichen, wie unter anderem für $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ [51], $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ [179] und Fe [113]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der anomale Hall-Effekt von unterschiedlich orientierten dünnen Magnetitfilmen untersucht, um auf ihr Skalierungsverhalten zu schließen und zusätzlich den Einfluss der kristallinen Orientierung zu klären.

9.1 Magnetotransport und Skalierungsverhalten

Diskutiert werden im folgenden drei unterschiedlich orientierte Magnetitfilme: (001)-orientiert auf MgO(001), (110)-orientiert auf MgO(110) und (111)-orientiert auf Al_2O_3(0001)-Substrat. Mit Hilfe von Standardmessbrücken (Kapitel 6.2) wurde sowohl der Längs- als auch Querwiderstand in Abhängigkeit des senkrecht zur Filmebene orientierten magnetischen Feldes bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Stromrichtung zeigte

entlang der [100]-Richtung von Magnetit in der (001)-orientierten Probe, der $[1\bar{1}0]$-Richtung für die (110)-Probe und entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung für die Probe mit (111)-orientiertem Film. Bei einer starken Temperaturabhängigkeit des Längswiderstandes, wie es bei Magnetit der Fall ist, bietet sich an, die Magnetfeldabhängigkeit des Längswiderstandes in Form des Magnetwiderstandes *MR* graphisch darzustellen. Dieser definiert sich durch folgende Formel

$$MR = \frac{\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(H=0)}{\rho_{xx}(H=0)} \tag{9.1}$$

und sein Verlauf entspricht somit dem des Längswiderstandes.

Abbildung 9.1 zeigt den *MR* für drei Proben mit (001), (110) bzw. (111)-orientierten Magnetitfilmen mit Schichtdicken von 50 nm, 48 nm bzw. 29 nm für Temperaturen von 125 K bis 300 K. Die Messungen der jeweiligen Temperaturen wurden stets bei einem Magnetfeld von 14 T beginnend zu -14 T hin und zurück durchgeführt. Bei dieser Maximalfeldstärke weisen alle Orientierungen einen negativen *MR* auf, der sich von etwa 6-8% bei 300 K auf 14-16% bei 125 K erhöht.

Bei kleinen Feldern weisen die drei Orientierungen allerdings Unterschiede auf. Um dies zu verdeutlichen, sind die bereits in Abbildung 9.1 gezeigten Daten nochmals in vergrößerter Darstellung des Bereichs zwischen -1 T und 1 T in Abbildung 9.2 zu sehen. Bei der (001)- und der (111)-Orientierung dominiert der negative *MR*, wobei die (001)-orientierte Probe unterhalb von 0,3 T einen deutlich flacheren Verlauf aufweist. Der (110)-orientierte Film besitzt dagegen bis zu einem Magnetfeld von 1 T zunächst einen positiven *MR*, der mit abnehmender Temperatur deutlicher hervortritt. Sein Maximum steigt dabei von 0,15% bei 300 K auf 0,8% bei 125 K.

Die hier untersuchten Proben zeigen also unterschiedliches *MR*-Verhalten im Bereich kleiner Magnetfelder. Um eine mögliche Erklärung dafür zu finden, sollen zunächst die Unterschiede der drei Proben diskutiert werden. Da der *MR* der (110)-orientierten Probe am deutlichsten vom Verhalten der anderen beiden Orientierungen abweicht, wird nach einer Eigenschaft gesucht, in der sich diese von den anderen klar abhebt. Des weiteren hängt der Probenwiderstand im allgemeinen von der Magnetisierungsrichtung und damit auch von der magnetischen Anisotropie der Proben ab (vgl. Kapitel 2.5). Das Kapitel 8.1 ergab, dass Filme mit (001)- und (111)-Orientierung innerhalb der Filmebene keine magnetische Anisotropie aufweisen. Die (110)-orientierte Probe besitzt im Gegensatz zu den anderen beiden eine uniaxiale Anisotropie mit einem Anisotropiefeld von -48 mT innerhalb der Filmebene. Da das Magnetfeld der gezeigten Messungen senkrecht zur Filmebene und damit auch senkrecht zu der Richtung angelegt ist, in der diese Anisotropie wirkt, sollte sie sich nicht auf die Messungen auswirken. Bei einer leichten Probenverkippung entstehen auch Magnetfeldanteile parallel zur Filmebene. Diese können dazu führen, dass sich die Magnetisierungskomponente parallel zum Film bei passender Feldstärke sprunghaft entlang

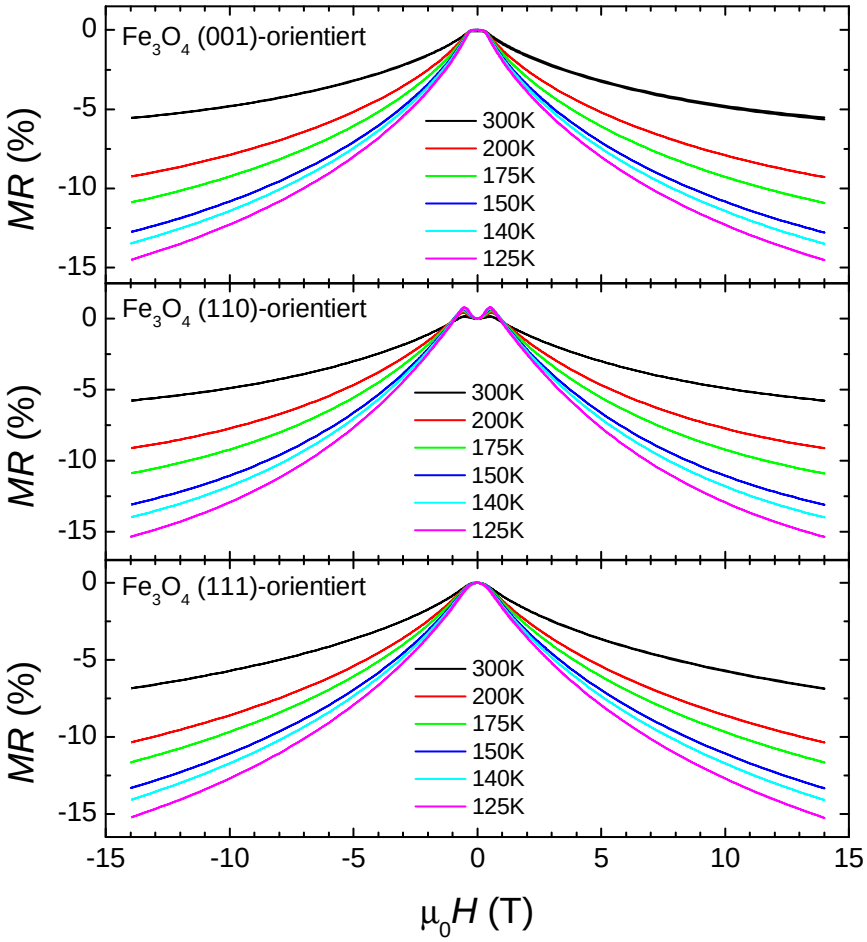

Abbildung 9.1: Magnetwiderstand *MR* in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für verschiedene Temperaturen, gemessen an (001) (oben), (110) (Mitte) und (111)-orientierten (unten) Magnetitfilmen.

der leichten magnetischen Achse innerhalb der Filmebene ausrichtet. Hiermit können die sprungartigen Abweichungen der beiden Messrichtungen der (110)-orientierten Probe bei etwa $\pm 0{,}45\,\mathrm{T}$ erklärt werden. Nimmt man an, dass derartige Sprünge etwa bei Erreichen des Anisotropiefeldes auftreten, würde dies eine Probenverkippung von 6° zur Folge haben, die im möglichen Bereich einzuordnen ist. Senkrecht zur Filmebene liegen die Anisotropiefelder mit 237 mT und 252,4 mT von (110)- und (111)-orientierten Filmen nah beieinander,

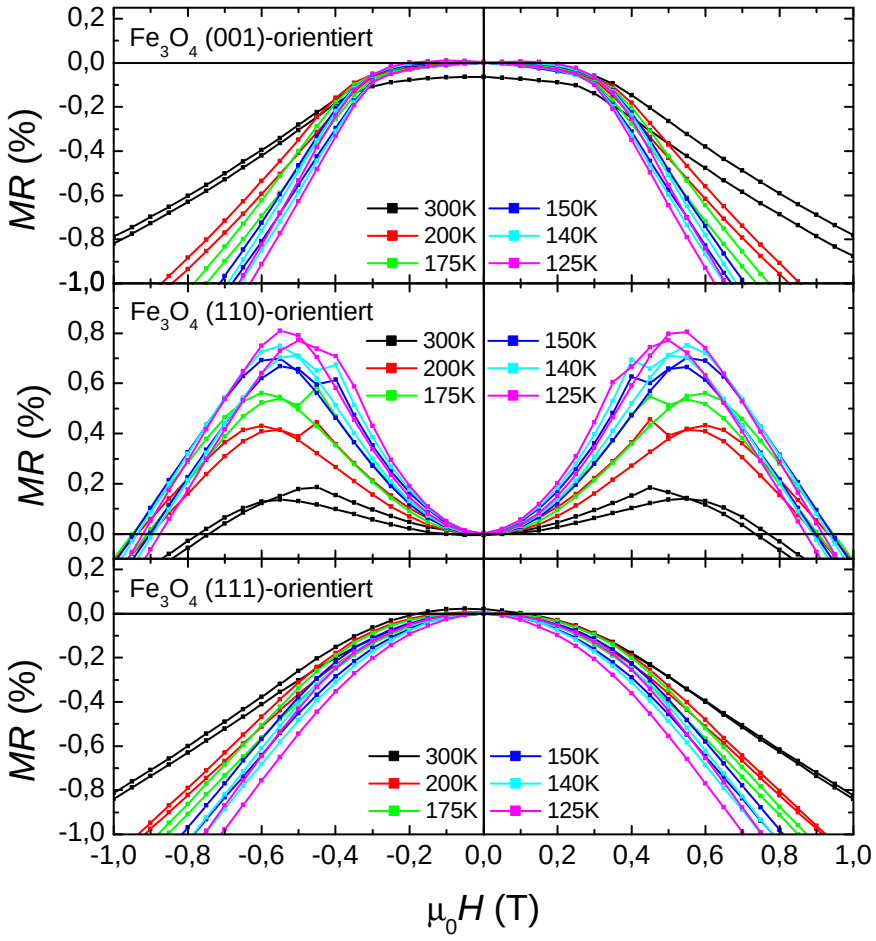

Abbildung 9.2: Magnetwiderstand *MR* in Abhängigkeit des magnetischen Feldes kleinen Magnetfeldern für verschiedene Temperaturen, gemessen an (001) (oben), (110) (Mitte) und (111)-orientierten (unten) Magnetitfilmen.

während sich ihr *MR* deutlich unterscheidet. Die (001)-Orientierung ergab dagegen einen abweichenden Wert von 187 mT. Somit kann auf Grund der magnetischen Anisotropie der verschiedenen Orientierungen keine Erklärung für das so deutlich abweichende *MR*-Verhalten der (110)-Orientierung gefunden werden. Im vorhergehenden Kapitel wurden die temperaturabhängigen Längswiderstände der unterschiedlich orientierten Proben verglichen. (001)- und (110)-Orientierung zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, während die (111)-Orientierung

hochohmiger ist. Die Leitfähigkeit der Proben liefert also auch keine Erklärung. Zuletzt sei auch die Verspannung der Filme erwähnt, die auf Grund der Verwendung des gleichen Substratmaterials MgO für (001)- und (110)-orientierte Filme die gleiche Größe aufweist, jedoch in unterschiedliche Kristallrichtungen wirkt (vgl. Kapitel 7.2). (111)-orientierte Filme heben sich durch relaxiertes Wachstum ab, wodurch von einer erhöhten Defektdichte ausgegangen werden kann (vgl. Kapitel 7.3.2). Folglich unterscheiden sich die drei Proben in ihren strukturellen Eigenschaften wie ihrer kristallinen Orientierung, ihrer Verspannung und Defektdichte, was vermutlich mit den Unterschieden in ihrem *MR*-Verlauf im Bereich kleiner Magnetfelder verbunden ist.

Zeitgleich zum Längswiderstand wurde auch der (zunächst noch unkorrigierte) spezifische Querwiderstand $\rho_{xy,gemessen}$ gemessen, welcher meist unerwünschte Anteile des Längswiderstandes enthält. Da sich letztere symmetrisch zum Magnetfeld verhalten, können sie durch geeignete Verrechnung der Daten beider Messrichtungen vom reinen spezifischen Querwiderstand ρ_{xy} getrennt werden. Hierzu wurde folgende Beziehung genutzt:

$$\rho_{xy} = \frac{\rho_{xy,gemessen}(+H\downarrow) - \rho_{xy,gemessen}(-H\uparrow)}{2}, \tag{9.2}$$

wobei die Pfeile $\downarrow$ und $\uparrow$ die Messrichtung von positivem zu negativen Magnetfeld bzw. umgekehrt beschreiben.

Der spezifische Querwiderstand ρ_{xy} in Abhängigkeit des Magnetfeldes ist in Abbildung 9.3 wiedergegeben. Die Kurven steigen mit zunehmendem Feld zunächst stark an, bis sie sich ab einem Magnetfeld von etwa 3 T sehr flach verhalten. Die Daten der (111)-orientierten Probe weisen im Vergleich zu den anderen Orientierungen ein verstärktes Rauschen auf, da diese einen größeren spezifischen Widerstand besitzt (vgl. Kapitel 8.2).

Die Bestimmung des anomalen Hall-Koeffizienten R_a erfolgt durch Extrapolation der Hochfeldsteigung von $\rho_{xy}(H)$ zum Nullfeld (vergleiche Kapitel 2.2). Hierbei tritt das Problem auf, dass die Magnetisierung auch bei mehreren Tesla noch nicht vollständig sättigt, und damit auch $\rho_{xy} = \rho_{xy,\mathrm{Hall}} + \rho_{xy,\mathrm{AHE}} = R_\mathrm{n} \cdot \mu_0 H + R_\mathrm{a} \cdot \mu_0 M$ bei hohen Magnetfeldern keinen linearen Verlauf annimmt, was eine exakte Bestimmung der Hochfeldsteigung verhindert (vergleiche Kapitel 8.1). Da die ρ_{xy}-Messkurven aus Abbildung 9.3 im Hochfeldbereich jedoch nahezu waagrecht verlaufen, kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass $\rho_{xy,\mathrm{Hall}}(14\mathrm{T}) \approx 0$ und damit $\rho_{xy}(14\mathrm{T}) \approx \rho_{xy,\mathrm{AHE}}(14\mathrm{T})$ gilt, wodurch folgt: $\rho_{xy,\mathrm{AHE}}(14\,\mathrm{T}) \approx R_\mathrm{a}\mu_0 M_\mathrm{S}$ mit einem maximalen Fehler von 10% [74]. Damit gilt für den anomalen Hall-Koeffizienten:

$$\rho_{xy,\mathrm{AHE}}(14\,\mathrm{T}) \propto R_\mathrm{a}. \tag{9.3}$$

Im Bereich unterhalb von etwa 3 T stimmt die Kurvenform für alle drei Orientierungen gut mit der Magnetisierung in entsprechender Feldrichtung überein. Dies kann Abbildung 9.4

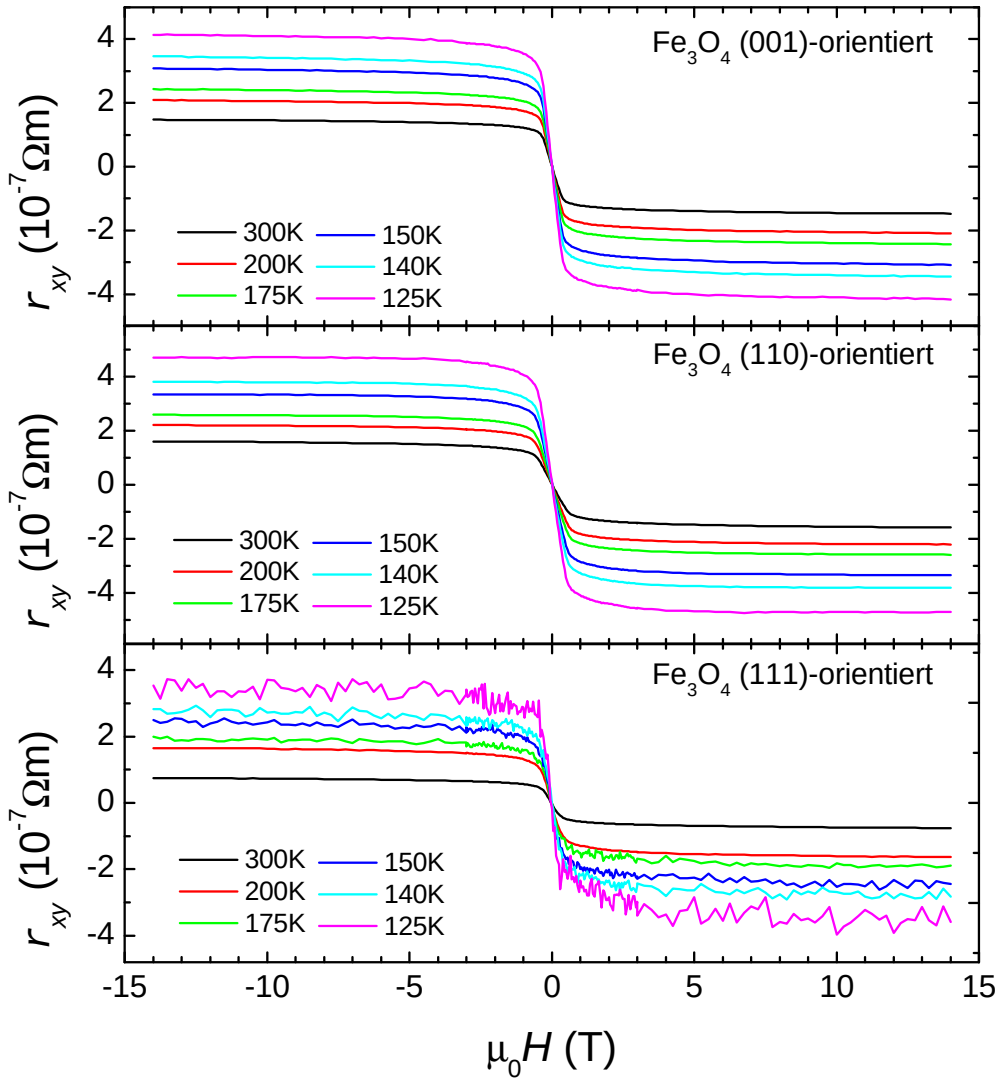

Abbildung 9.3: Spezifischer Querwiderstand in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für verschiedene Temperaturen, gemessen an (001) (oben), (110) (Mitte) und (111)-orientierten (unten) Magnetitfilmen.

entnommen werden, wo sowohl der negative spezifische Querwiderstand als auch die Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes bei einer Temperatur von 300 K wiedergegeben ist. Die Skalierung mit der Magnetisierung bei kleinen Feldern ist in Übereinstimmung mit Gleichung 2.3, da der normale Hall-Effekt-Anteil eine zu vernachlässigende Rolle spielt, und der anomale Anteil mit der Magnetisierung skaliert.
Für alle untersuchten Temperaturen wurde $\rho_{xy,\mathrm{AHE}}(14\,\mathrm{T})$ extrahiert, sowie $\rho_{xx}(0\,\mathrm{T})$, mit dem

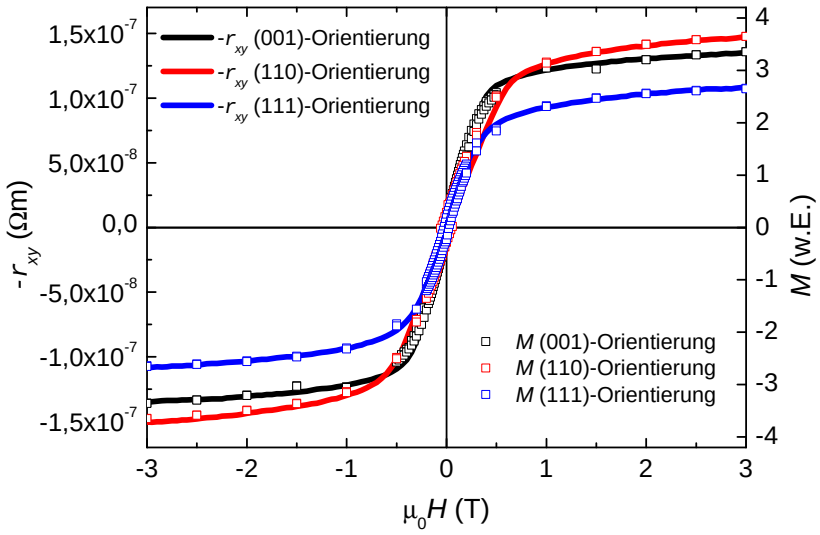

Abbildung 9.4: Negativer spezifischer Querwiderstand und Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes bei einer Temperatur von 300K, gemessen an (001) (schwarz), (110) (rot) und (111)-orientierten (blau) Magnetitfilmen. Das magnetische Feld ist senkrecht zur Filmebene orientiert.

Ziel, ein Skalierungsgesetz der Form:

$$\rho_{xy,\mathrm{AHE}}(14\,\mathrm{T}) \propto \rho_{xx}(0\,\mathrm{T})^{\alpha} \tag{9.4}$$

zu finden. Die Magnetfeldangaben von $\rho_{xy,\mathrm{AHE}}$ und ρ_{xx} gelten für alle weiteren Graphen dieses Kapitels. Abbildung 9.5 zeigt nun sowohl den Betrag von $\rho_{xy,\mathrm{AHE}}$ als auch ρ_{xx} in Abhängigkeit der reziproken Temperatur. Beachtet man, dass die logarithmische Skala von ρ_{xx} sechs Größenordnungen umfasst, während $\mid \rho_{xy,\mathrm{AHE}} \mid$ nur zwei umspannt, deutet das auf ein α von 1/3 hin.

Alternativ ist in Abbildung 9.6 der Betrag von $\rho_{xy,\mathrm{AHE}}$ direkt in Abhängigkeit von ρ_{xx} für Temperaturen zwischen 90 K und 375 K zu sehen. Die grüne und die orange Linie symbolisieren die aus der Theorie (Kapitel 2.2) bekannten Abhängigkeiten des Skew Scatterings ($\alpha = 1$) bzw. des Side Jump Scatterings ($\alpha = 2$) oder der Berry Phase ($\alpha = 2$). Die Messdaten lassen sich mit keiner dieser etablierten Theorien beschreiben. Am besten kann das Verhalten durch einen Exponenten von $\alpha = 1/3$ beschreiben werden, dessen Steigung durch die violette Linie repräsentiert wird.

Um die Messdaten mit Ergebnissen der Literatur, die teilweise auch in Form von

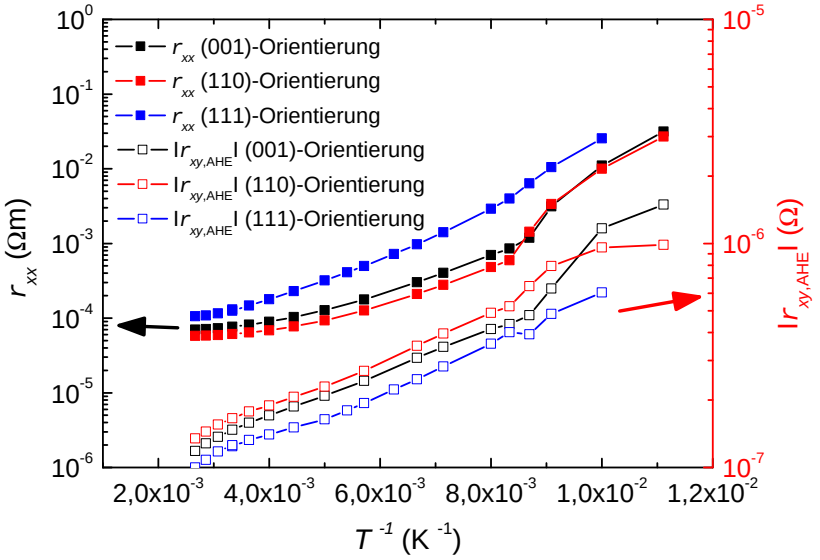

Abbildung 9.5: Spezifischer Längswiderstand (gefüllte Quadrate) und Betrag des spezifischen anomalen Hallwiderstandes (leere Quadrate) in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen an (001) (schwarz), (110) (rot) und (111)-orientierten (blau) Magnetitfilmen.

Leitfähigkeitsbeziehungen vorliegen, vergleichen zu können, wird eine Transformation von Widerständen in Leitfähigkeiten durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass es sich in beiden Fällen um Tensoren handelt, wobei der Widerstandstensor $\hat{\rho}$ und der Leitfähigkeitstensor über die folgende Beziehung miteinander verknüpft sind: $\hat{\sigma} = \hat{\rho}^{-1}$.
Unter Verwendung von:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & 0 \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{xx} \end{pmatrix} \tag{9.5}$$

und der Näherung $\rho_{xy} << \rho_{xx}$ folgt für $\hat{\sigma}$:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\rho_{xx}} & -\frac{\rho_{xy}}{{\rho_{xx}}^2} & 0 \\ \frac{\rho_{xy}}{{\rho_{xx}}^2} & \frac{1}{\rho_{xx}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\rho_{xx}} \end{pmatrix}, \tag{9.6}$$

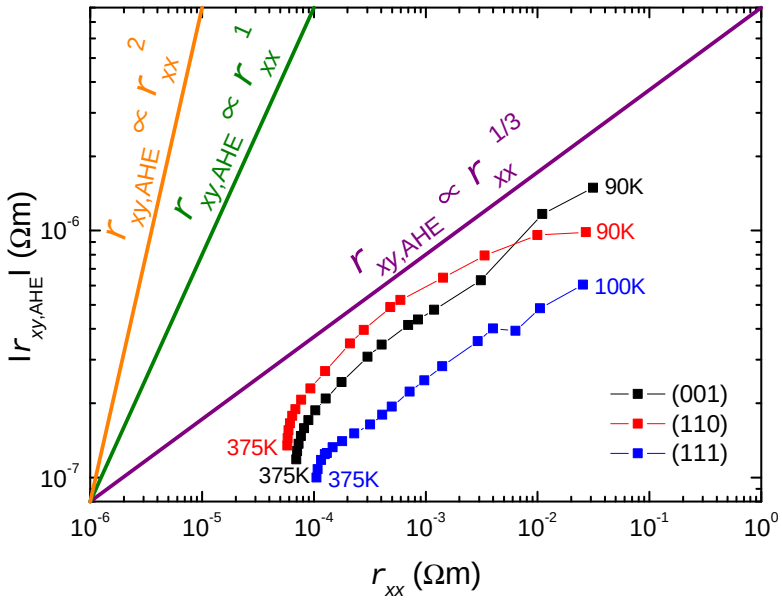

Abbildung 9.6: Betrag des spezifischen anomalen Hallwiderstandes in Abhängigkeit des spezifischen Längswiderstandes, gemessen an (001) (schwarz), (110) (rot) und (111)-orientierten (blau) Magnetitfilmen. Die orange, grün und violett abgebildeten Steigungen entsprechen Skalierungsexponenten α von 2, 1 und 1/3.

woraus man die Beziehungen

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{\rho_{xx}} \tag{9.7}$$

und

$$\sigma_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2} \tag{9.8}$$

erhält. Zu betonen ist hier, dass die Querleitfähigkeit nicht einfach dem Kehrwert des Querwiderstandes entspricht. Setzt man die gefundenen Beziehungen in das Skalierungsgesetz der Widerstände (Gleichung 9.4) ein, so erhält man (noch immer unter Verwendung der Näherung $\rho_{xy}(14T) \approx \rho_{xy,\mathrm{AHE}}(14T)$) für die Leitfähigkeiten:

$$\sigma_{xy,\mathrm{AHE}} \propto \sigma_{xx}^{2-\alpha}, \tag{9.9}$$

oder unter Einführung des Vorfaktors a und des neuen Exponenten β:

$$\sigma_{xy,\mathrm{AHE}} = a \cdot \sigma_{xx}^{\beta}. \tag{9.10}$$

Daher resultiert die Beziehung des Skew Scatterings in einem Skalierungsexponenten von $\beta = 2-1 = 1$, und das Side Jump Scattering sollte mit $\beta = 2-2 = 0$ zu einem konstanten Verhalten der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit führen. Beide Steigungen sind auch in der Darstellung der Leitfähigkeiten in Abbildung 9.7 enthalten. Wieder sind die Daten

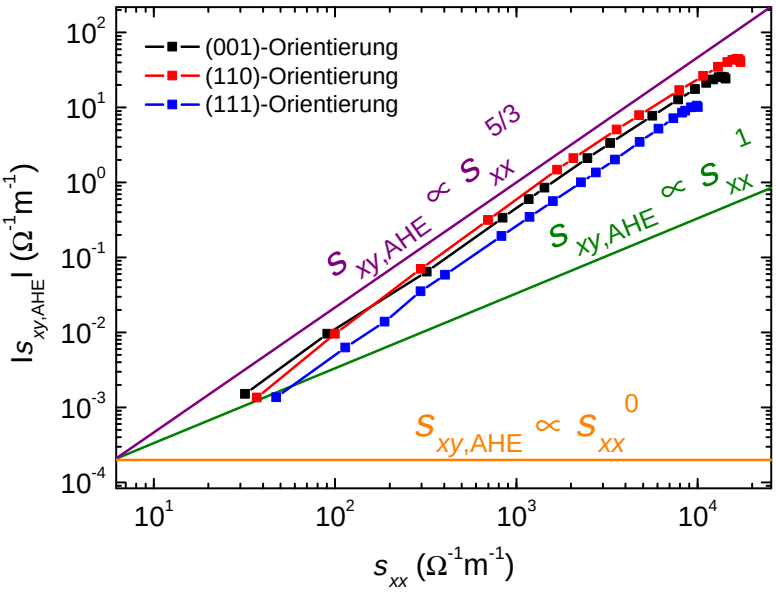

Abbildung 9.7: Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an (001) (schwarz), (110) (rot) und (111)-orientierten (blau) Magnetitfilmen. Die orange, grün und violett abgebildeten Steigungen entsprechen Skalierungsexponenten β von 0, 1 und 5/3.

der drei verschiedenen Orientierungen zu sehen, die jedoch alle näherungsweise der gleichen Abhängigkeit folgen, nämlich einen Skalierungsexponenten von 5/3, der durch die violette Linie repräsentiert wird. Dies ist in guter Übereinstimung mit dem aus der Widerstandsdarstellungen resultierendem Wert von $\alpha = 1/3$, da $\beta = 2-1/3 = 5/3$. Zu höheren Längsleitfähigkeiten hin, also im Bereich höherer Temperaturen, flacht die Steigung etwas ab (mögliche Ursachen hierfür werden am Ende des Kapitels diskutiert), weswegen zur

nun folgenden exakten Bestimmung der Exponenten nur Temperaturen bis zu 300 K verwendet wurden. Die Auswertung dieser Daten liefert Exponenten β und Vorfaktoren a von $1,621 \pm 0,011$ und $(-6,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}[1/\Omega\mathrm{m}]^{1-\beta}$ für die (001)-Orientierung, $1,692 \pm 0,025$ und $(-4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}[1/\Omega\mathrm{m}]^{1-\beta}$ für die (110)-Orientierung und $1,687 \pm 0,008$ und $(-2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}[1/\Omega\mathrm{m}]^{1-\beta}$ für die (111)-orientierte Probe.

Aufgrund annähernd übereinstimmender Exponenten wird im folgenden von einer einheitlichen Skalierung der unterschiedlich orientierten Filme gesprochen. Hervorzuheben ist, dass sich die Skalierung der (111)-orientierten Proben nicht von den anderen abhebt. Wegen der hohen Gitterfehlanpassung von Magnetit zu Saphir tritt eine frühe Relaxation auf, die zu einer hohen Anzahl von strukturellen Defekten wie zum Beispiel Versetzungen führt. Die auf MgO gewachsenen Proben haben dagegen eine sehr gute Gitterfehlanpassung und führen daher zu kohärenter Verspannung, die allerdings in dem (001) und dem (110)-orientiertem Magnetit in unterschiedlichen Ebenen wirkt. Trotz unterschiedlicher Verspannung und Defektdichte wurde für alle Orientierungen jedoch das gleiche Skalierungsverhalten beobachtet.

Um den Einfluss kristalliner Orientierung noch weiter zu untersuchen, wurden innerhalb einer Probe mit (110)-Orientierung sowie einer weiteren mit (111)-Orientierung unterschiedliche Stromrichtungen vermessen, die jeweils um einen Winkel von 90° zueinander verdreht waren. Dies ist in Abbildung 9.8 zu sehen, woraus die genauen Stromrichtungen entnommen werden können. Innerhalb einer Probe folgen jeweils die Messpunkte beider Stromrichtungen der gleichen Abhängigkeit. Somit lässt sich feststellen, dass kein signifikanter Einfluss der Stromrichtung auf das Skalierungsverhalten des anomalen Hall-Effekts der Magnetitfilme besteht.

Eine in Verbindung mit dieser Arbeit durchgeführte Masterarbeit von D. Venkateshvaran [192] an $Zn_xFe_{3-x}O_4$-Filmen mit $0,1 \leq x \leq 1$ zeigte, dass das magnetische Verhalten, insbesondere Koerzitivfeld und Remanenz, sowie der spezifische Widerstand stark von x abhängen. Auch der Sauerstoffanteil des Prozessgases beim Filmwachstum hat starken Einfluss auf die Leitfähigkeit. Dennoch führte eine Untersuchung des anomalen Hall-Effekts an in Ar gewachsenen Proben mit $x = 0{,}1$ und $x = 0{,}5$, sowie einer in Ar + 1% O_2 hergestellten Probe zu einem Skalierungsexponenten von wiederum $\beta \approx 5/3$, wie in Abbildung 9.9 gezeigt ist.

Zusammenfassend kann man folgern, dass das Skalierungsverhalten des anomalen Hall-Effektes ohne Abhängigkeit der kristallinen Orientierung von Magnetitfilmen ist. Die Verspannung, die sich je nach Verwendung der unterschiedlichen Substrate MgO(001), MgO(110) oder Al_2O_3 unterscheidet, hat keinen Einfluss. Ebenfalls das unterschiedliche magnetische Verhalten sowie der variierende spezifische Längswiderstand wirken sich nicht aus. Dies trifft sowohl für reine Magnetitfilme als auch für die mit Zn substituierten $Zn_xFe_{3-x}O_4$

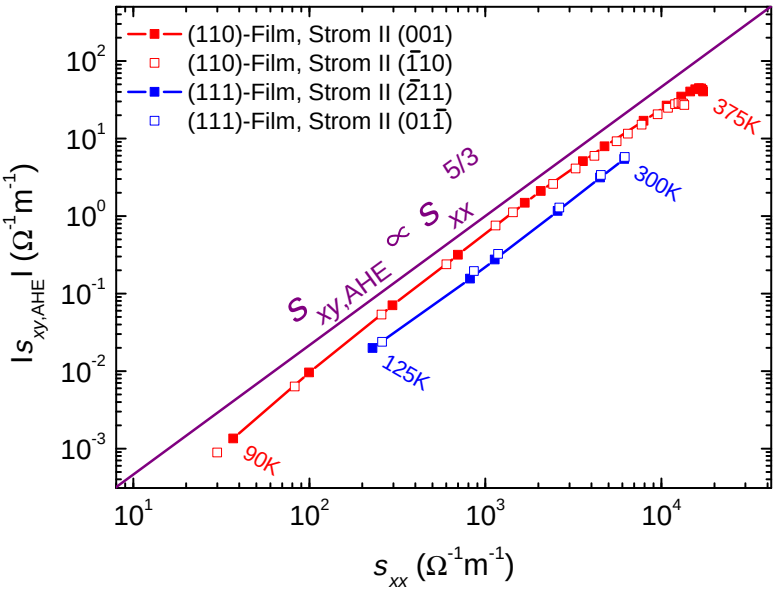

Abbildung 9.8: Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an einem (110)-orientierten Magnetitfilm (M72, rot) mit dem Strompfad parallel zur [001] (volle Quadrate) und [$\bar{1}$10]-Richtung (leere Quadrate) und einem (111)-orientierten Magnetitfilm (SAP1, blau) mit dem Strompfad parallel zur [$\bar{2}$11] (volle Quadrate) und [01$\bar{1}$]-Richtung (leere Quadrate).

zu. Somit liegt in allen untersuchten Proben ein universelles Skalierungsgesetz vor, das im folgenden diskutiert wird.

9.2 Diskussion des Skalierungsverhaltens

A. Fernández-Pacheco *et al.* untersuchte die Skalierung von (001)-orientierten Magnetitfilmen auf MgO(001)-Substraten mit Schichtdicken zwischen 5 nm und 150 nm und fand ebenfalls ein universelles Skalierungsverhalten mit einem Exponenten von $\beta = 1,6$. In Abbildung 9.10 ist der Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der Längsleitfähigkeit für verschiedene Magnetitfilme gezeigt. Die schwarzen Rechtecke symbolisieren Daten von Proben unterschiedlicher Schichtdicke bei 300 K, während (001) orientierte Filme mit Dicken von 40 nm und 20 nm in rot bzw. blau für verschiedene Temperaturen

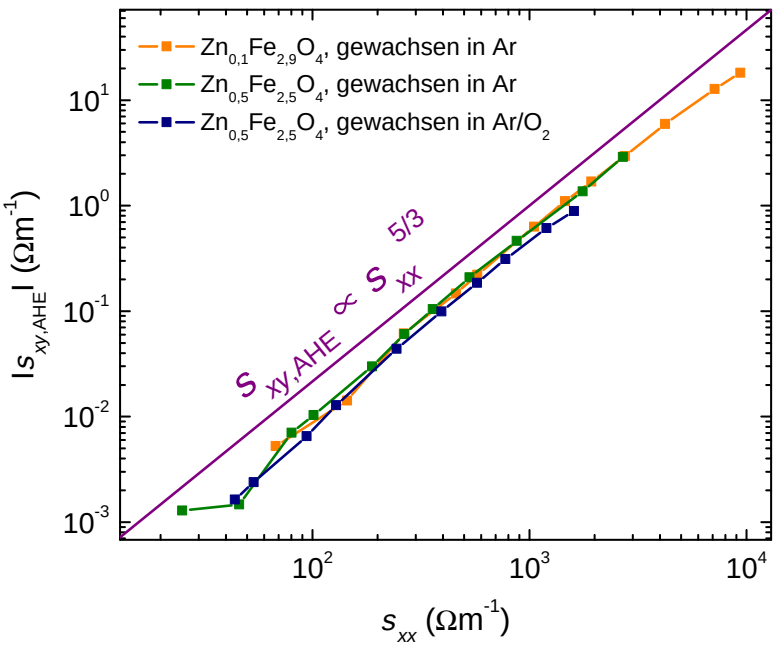

Abbildung 9.9: Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an $Zn_xFe_{3-x}O_4$-Filmen mit $x = 0,1$ bzw. $x = 0,5$, gewachsen in Ar (orange bzw. grün), sowie $x = 0,5$, gewachsen in Ar + 1% O_2(dunkelblau).

oberhalb und unterhalb des Verwey-Übergangs dargestellt sind. In grün sind Daten aus anderen Veröffentlichungen hinzugefügt, wobei das oberste dieser Symbole einem ebenfalls (001)-orientierten Film auf MgO(001) von D. Reisinger *et al.* [153] entspricht. Der ausgefüllte Kreis symbolisiert die Daten polykristalliner Filme von J. S.-Y. Feng *et al.* [47]. Die letzten beiden grünen Symbole geben dagegen die Ergebnisse von Einkristallen von S. Todo *et al.* [181] und die von J. M. Lavine *et al.* [88] wieder. Die gestrichelte Linie entspricht der Funktion $\sigma_{xy,\mathrm{AHE}} = 10^{-4}\sigma_{xx}^{1,6}$ mit einem Skalierungsexponenten von $\beta = 1,6$, dem all diese verschiedenen Proben näherungsweise folgen. Obwohl Magnetitfilme unterschiedlicher Dicke auch eine unterschiedliche Dichte an APB besitzen [42, 43], erweist sich die Skalierung hier als unabhängig von der Schichtdicke. Obwohl APB als magnetisch stark gestörte Bereiche gelten, scheint ihre Anzahl keinen signifikanten Einfluss auf die Skalierung des anomalen Hall-Effektes zu haben, der wiederum eine Folge des Magnetismus ist. Andererseits wird der anomale Hall-Koeffizient aus Messungen bei hohen Magnetfeldern

extrahiert, wo der Großteil der in der Probe vorhandenen Spins ausgerichtet ist. Der Anteil, der noch durch die Nachbarschaft zu APB gestört ist, wirkt sich offenbar nicht auf das Gesamtergebnis aus. Das lässt vermuten, dass der Transport dieser Filme nicht durch APB dominiert ist. Dies trifft auch für die in dieser Arbeit untersuchten Proben zu, da ihre spezifischen Widerstände bei 300 K mit $6,1 \cdot 10^{-5}$ Ωm bis $11,1 \cdot 10^{-5}$ Ωm in etwa dem Wert von Magnetiteinkristallen ($6,2 \cdot 10^{-5}$ Ωm [181]) entsprechen.

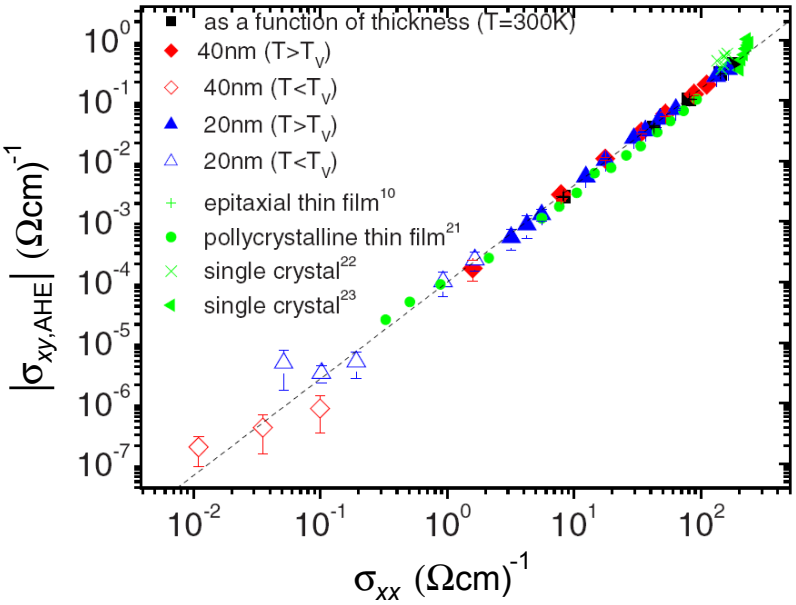

Abbildung 9.10: Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an (001)-orientierten Magnetitfilmen auf MgO mit unterschiedlichen Schichtdicken. Zusätzlich sind Vergleichswerte anderer Magnetitproben aus der Literatur gezeigt. Aus [49].

Nicht nur für Magnetit wurde ein Skalierungsexponent von etwa 5/3 gefunden. Abbildung 9.11 zeigt das Verhalten von $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$-Filmen mit einer Co-Konzentration x von 0,03 (rot), 0,05 (grün) und 0,1 (blau). Rechtecke, Kreise und Dreiecke beziehen sich auf einen Sauerstoffdruck beim Wachstumsprozess durch Lasermolekularstrahlepitaxie von 10^{-8} torr, 10^{-7} torr bzw. 10^{-6} torr. Der unterschiedliche Druck regelt das O_2-Defizit des Materials, welches durch die Variable δ repräsentiert wird. Innerhalb einer Probe wurden immer die Temperaturen 100 K, 200 K und 300 K vermessen, wobei eine größere Längsleitfähigkeit jeweils der höheren Temperatur entspricht. Die untersuchte Verbindung kann als ferromagnetischer Halbleiter beschrieben werden, für den ebenfalls ein universelles Skalierungsverhalten mit einem Exponenten von $\beta = 1,5 - 1,7$ über mehrere Größenordnungen hinweg

vorliegt. Dieses ist unabhängig von der Co-Konzentration, mit der die Anzahl magnetischer Defekte verbunden ist, sowie von dem Sauerstoffdefizit, das die Menge an unmagnetischen Störstellen beeinflusst. [179]

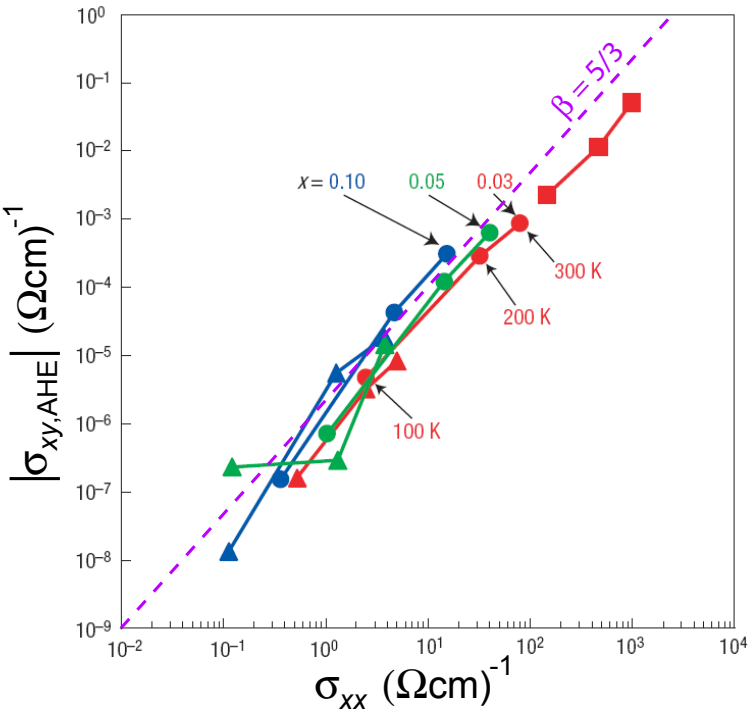

Abbildung 9.11: Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit, gemessen an $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$-Filmen einer Co-Konzentration x von 0,03 (rot), 0,05 (grün) und 0,1 (blau). Rechtecke, Kreise und Dreiecke beziehen sich auf einen Sauerstoffdruck beim Wachstumsprozess durch Lasermolekularstrahlepitaxie von 10^{-8} torr, 10^{-7} torr bzw. 10^{-6} torr. Die violette Linie entspricht einer Skalierung von $\sigma_{xy,\mathrm{AHE}} \propto \sigma_{xx}^{\beta}$ mit einem Exponenten von $\beta = 5/3$. Aus [179].

Auch Untersuchungen an metallischen Fe-Filmen von S. Sangiao *et al.* [156] ergaben, dass dort eine vergleichbare Skalierung von Hall- und Längsleitfähigkeit mit einem Skalierungsexponenten von 1,71, vorliegt.

Die Ergebnisse weiterer Materialen sind in Abbildung 9.12 dargestellt. Zu sehen ist der Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit, hier $\sigma_{xy,\mathrm{AHE}}$, in Abhängigkeit der spezifischen Längsleitfähigkeit σ_{xx} für verschiedene halbleitende und metallische Materialien, die zu einer Theorie von S. Onoda *et al.* [138, 137] passen.

Diese bezieht sich auf ferromagnetische Metalle mit verdünnten Verunreinigungen am

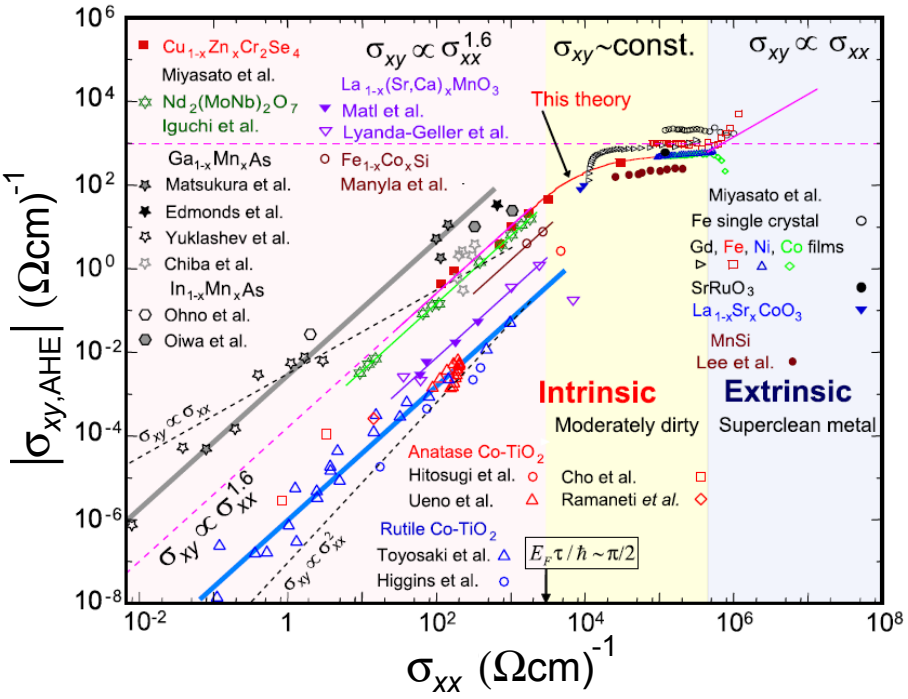

Abbildung 9.12: Betrag der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der Längsleitfähigkeit für verschiedene halbleitende und metallische Materialien. Aus [138].

Temperaturnullpunkt und ist eine vollständig quantenmechanische Transporttheorie für Multibandsysteme in der selbst-konsistenten T-Matrix Näherung. Unter der Bedingung, dass die Fermieenergie E_F größer als die Spinbahnwechselwirkungsenergie E_{SO} ist, ergeben sich drei Bereiche von σ_{xx}, die sich in Abbildung 9.12 in der Hintergrundfarbe unterscheiden. Im supersauberen Bereich gilt für die Relaxationsrate $\hbar/\tau \leq u_{imp} E_{SO} D$, mit der Verunreinigungspotentialstärke u_{imp} und der Zustandsdichte D. Hier dominiert das Skew Scattering ($\sigma_{xy,AHE} \propto \sigma_{xx}$), das zu einem Anteil führt, der indirekt proportional zu der Verunreinigungskonzentration n_{imp} ist, aber mit steigender Relaxationsrate $\hbar/\tau$ drastisch reduziert wird. Für den mäßig verunreinigten Bereich mit $u_{imp} E_{SO} D \leq \hbar/\tau \leq E_F$ gilt $\sigma_{xy,AHE} \approx$ konstant, und σ_{xx} ist wegen des intrinsisch topologischen Berry Phasen Anteils unempfindlich gegenüber der Stärke der Streuung. Eine weitere Erhöhung von $\hbar/\tau$ führt in den dritten Bereich, der durch das Skalierungsverhalten von $\sigma_{xy,AHE} \propto \sigma_{xx}^{\beta}$ mit $\beta \approx 1,6$ beschreiben wird. Die rosa gestrichelte Linie repräsentiert einen Skalierungsexponenten von 1,6, dem die metallischen Verbindungen $La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO_3$, Anatase Co-TiO_2 sowie die Hoppingleitfähigkeit zeigenden Proben aus Rutile Co-TiO_2, $Nd_2(MoNb)_2O_7$ [66] und das durch einen leeren schwarzen Stern symbolisierte (GaMn)As [51] gut folgen. Anzumerken ist hier, dass für (GaMn)As

auch andere Abhängigkeiten des anomalen Hall-Effekts beobachtet wurden [134]. Dennoch existieren mehrere Proben unterschiedlicher Materialien mit verschiedenen Transportmechanismen, die ein mit Magnetit vergleichbares Skalierungsverhalten zeigen.

Bei genauerer Betrachtung der Skalierung der bereits in Abbildung 9.7 vorgestellten verschieden orientierten Magnetitfilmen fällt auf, dass die Daten zu hoher Längsleitfähigkeit hin abflachen, wie Abbildung 9.13 zeigt, die eine Vergrößerung von Abbildung 9.7 darstellt und genaue Temperaturangaben enthält. Ausgehend von der Theorie von S. Onoda *et. al.* könnte dies den Übergang in den mäßig verunreinigten Bereich darstellen.

Obwohl die gerade vorgestellte Theorie mit der in Magnetit gefundenen Skalierung übereinstimmt, ist nicht geklärt, in wie weit sie hier auch anwendbar ist. Magnetit ist durch Hopping-Leitfähigkeit dominiert, die Theorie bezieht sich jedoch auf ferromagnetische (Multiband-)Metalle. Auf persönliche Nachfrage zu diesem Problem bei S. Onoda konnte dieser nicht bestätigen, dass die Voraussetzungen seiner Theorie auch auf Magnetit zutreffen. An dieser Stelle werden weitere theoretische Arbeiten speziell im Bezug auf Magnetit benötigt.

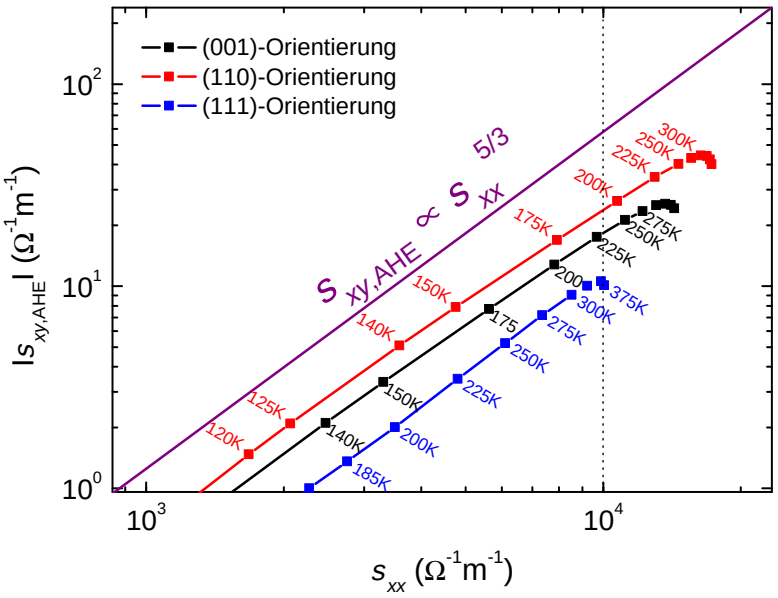

Abbildung 9.13: Temperaturangaben enthaltende, vergrößerte Darstellung des Betrags der spezifischen anomalen Hallleitfähigkeit in Abhängigkeit der Längsleitfähigkeit verschieden orientierter Magnetitfilme.

Allerdings ist in Abbildung 9.13 nicht nur ein Abflachen der Daten, sondern sogar eine Vorzeichenumkehr der Steigung zu erkennen. Dies kann auch mit in Magnetit gefundenen temperaturbedingten Anomalien zusammenhängen. In Einkristallen wurde beobachtet, dass bei etwa 300 K ein Minimum in dem spezifischen Widerstand vorliegt [181, 110]. Abbildung 9.14 links zeigt den temperaturabhängigen spezifischen Längswiderstand eines Einkristalls aus Magnetit von S. Todo *et al.* [181]. Des Weiteren ist auf der rechten Seite eine Widerstandsdifferenz (Widerstand, bezogen auf einen der Darstellung fördernden, individuell für jede Probe gewählten Ursprung [181]) für Proben gezeigt, die eine gering von reinem Magnetit abweichende Stöchiometrie besitzen, nämlich $Fe_3O_{4,002}$, $Fe_3O_{4,013}$ und $Fe_3O_{4,035}$.

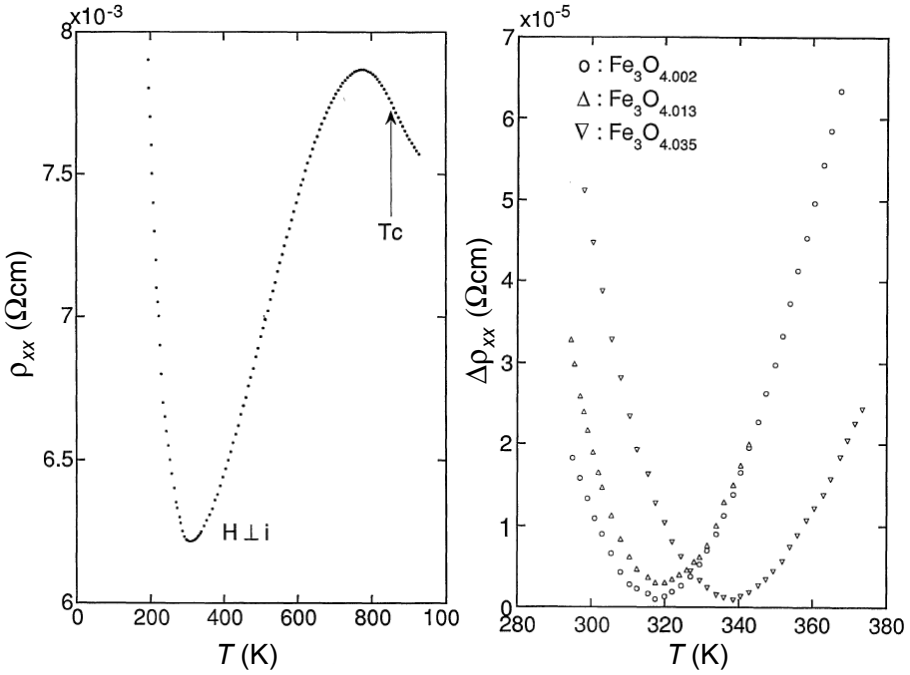

Abbildung 9.14: Spezifischer Längswiderstand in Abhängigkeit der Temperatur eines Magnetiteinkristalls (links). Rechts ist eine Längswiderstandsdifferenz (Widerstand, bezogen auf einen der Darstellung fördernden, individuell für jede Probe gewählten Ursprung) für Proben gezeigt, die unterschiedliche Stöchiometrie besitzen, nämlich $Fe_3O_{4,002}$, $Fe_3O_{4,013}$ und $Fe_3O_{4,035}$. Aus [181].

Die an den Magnetitfilmen dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Längswiderstandsmessungen (Abbildung 8.9, Kapitel 8.2) bis zu einer Temperatur von 375 K lassen kein Minimum erkennen, wohl aber ein Abflachen der Steigung zu höheren Temperaturen hin. Wie Abbildung 9.14 aussagt, reagiert die Position des Minimums

empfindlich auf Stöchiometrieabweichungen. Auch wenn für die in Ar, also sauerstoffarmer Atmosphäre, gewachsenen Proben dieser Arbeit eher ein Sauerstoffdefizit wahrscheinlich ist, ist ihre genaue Stöchiometrie nicht bekannt. Diese hängt sensitiv von den Wachstumsbedingungen, wie dem Hintergrunddruck und der Substrattemperatur ab [30, 76, 141, 142]. Es ist also möglich, dass das besagte Minimum existiert, doch nur zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. Interessant ist, dass einhergehend mit dem Eintreten der Widerstandsabflachung bei etwa 250 K auch in anderen Messmethoden Anomalien beobachtet wurden, wie der Myon-Spin-Rotation, die eine plötzliche Verschiebung der Larmorfrequenz bei 247 K ergab [14]. Auch Mößbauerspektroskopie zeigte Veränderungen diverser Parameter, wie den Gradienten des elektrischen Feldes, der Anisotropie des Hyperfeinfeldes und der Breite des B-Platz-Spektrums [38, 123]. Ob diese Anomalien auch mit der sich ändernden Skalierung des anomalen Hall-Effektes zu höheren Temperaturen hin verbunden ist, ist noch ungeklärt.

Zusammenfassend erwies sich das Skalierungsverhalten des anomalen Hall-Effektes in Magnetit als universell. Unabhängig von kristalliner Orientierung folgen Proben unterschiedlicher struktureller und magnetischer Eigenschaften der gleichen Abhängigkeit. Das beobachtete Skalierungsgesetz von $\sigma_{xy,\mathrm{AHE}} \propto \sigma_{xx}^{5/3}$ geht auch aus einer Theorie von S. Onoda *et. al.* [138, 137] hervor, die sich jedoch auf metallische Multibandferromagnete bezieht. Daher ist es erstaunlich, dass das Hopping-Transport aufweisende Magnetit das selbe Skalierungsverhalten des anomalen Hall-Effektes aufweist.

Kapitel 10

Anisotropiebestimmung aus winkelabhängigem Magnetotransport

In diesem Kapitel wird verdeutlicht, in welcher Weise sich die magnetische Anisotropie in Widerstandsmessungen einfacher Magnetitfilme bemerkbar macht. Da (110)-orientierte Magnetitfilme als einzige im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten Orientierungen eine magnetische Anisotropie innerhalb der Filmebene (entlang $[1\bar{1}0]$) aufweisen, beschränkt sich dieses Kapitel auf die Diskussion dieser. An einer Standardmessbrücke (Kapitel 6.2) aus einem (110)-orientierten 50 nm dicken Magnetitfilm mit dem Strompfad entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung wurden Messungen des Längs- und Querwiderstandes in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung bei Raumtemperatur für verschiedene Drehebenen durchgeführt. Zur Simulation der Widerstände in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung müssen die sich aus der Messgeometrie ergebenden Vektoren $\overrightarrow{t}$ (Richtung senkrecht zur Filmebene) und $\overrightarrow{j}$ (Stromrichtung) in die Gleichungen (2.24) und (2.25) eingesetzt werden. Bezogen auf die Kristallorientierung lauten die Vektoren $\overrightarrow{j}_{\mathrm{K}} = (1,-1,0)$ (Stromrichtung), $\overrightarrow{t}_{\mathrm{K}} = (0,0,1)$ (senkrecht zur Stromrichtung, innerhalb der Filmebene) und $\overrightarrow{n}_{\mathrm{K}} = (1,1,0)$ (senkrecht zur Filmebene). Zur mathematischen Vereinfachung bietet sich an dieser Stelle an, in ein Koordinatensystem zu wechseln, dass durch die Einheitsvektoren $\overrightarrow{j}$, $\overrightarrow{t}$ und $\overrightarrow{n}$ aufgespannt wird. Das neue System muss ebenfalls bei der Formulierung der freien Energie beachtet werden, aus dem sich die Richtung der Magnetisierung ergibt. Nach erfolgreicher Simulation der Messungen müssen die erhaltenen magnetischen Anisotropien schließlich bezogen auf die Kristallorientierung ausgedrückt werden. Dies erweist sich in dem vorliegenden Beispiel als besonders einfach, da der zu beschreibende Magnetitfilm ausschließlich uniaxiale, keine kubischen Anisotropien aufweist.

Die Basisvektoren des neuen Koordinatensystems lauten $\overrightarrow{j} = (1,0,0)$, $\overrightarrow{t} = (0,1,0)$ und $\overrightarrow{n} = (0,0,1)$. Nach Anwendung dieser in den Gleichungen (2.24) und (2.25), wobei für $\widehat{\rho} =$

$\widehat{\rho}^{\text{tetra}}$ (Gleichung (2.29)) eingesetzt wird, erhält man folgende Ausdrücke des longitudinalen bzw. des transversalen spezifischen Widerstandes [97]:

$$\rho_{\text{long}} = \rho_0 + \rho_1(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m})^2 + \rho_2(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{m})^2 + \rho_3(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m})^4 + \rho_4(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{m})^4 + \rho_5(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m})^2(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{m})^2 \tag{10.1}$$

$$\rho_{\text{trans}} = \rho_6(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{m}) + \rho_7(\overrightarrow{t}\cdot\overrightarrow{m})(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m}) + \rho_8(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{m})^3 + \rho_9(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m})(\overrightarrow{t}\cdot\overrightarrow{m})(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{m})^2, \tag{10.2}$$

wobei die Parameter ρ_i ($i = 0, 1, 2, ..$) Linearkombinationen von a_{ij}, a_{kij}, ... sind (vergl. Gleichung (2.26).

Die in ρ_{long} enthaltenen Terme $(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m})^2$ und $(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m})^4$ hängen von der Magnetisierungsorientierung relativ zur Stromrichtung ab und resultieren somit aus dem anisotropen Magnetwiderstand (Kapitel 2.4). Die Terme, die das Skalarprodukt $(\overrightarrow{n}\cdot\overrightarrow{m})$ enthalten, führen dazu, dass der Widerstand parallel und senkrecht zur Filmebene unterscheidet. Auch der Planare Hall-Effekt (Kapitel 2.4) ist erkennbar und wird durch die $(\overrightarrow{j}\cdot\overrightarrow{m})(\overrightarrow{t}\cdot\overrightarrow{m})$ enthaltenden Terme aus ρ_{trans} beschrieben. Diese hängen von der Magnetisierungsorientierung bezogen sowohl auf die Stromrichtung als auch auf den in der Filmebene zur Stromrichtung senkrecht liegenden Vektor $\overrightarrow{t}$ ab.

Die Richtung der Magnetisierung resultiert aus der totalen freien Energie des Magnetitfilmes (Gleichung (2.19)). Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (110)-orientierten Magnetitfilme lassen sich durch eine alleinige uniaxiale Anisotropie entlang der kristallinen $[1\bar{1}0]$-Richtung und einer weiteren uniaxialen Anisotropie senkrecht zur Filmebene vollständig beschreiben (siehe auch Messungen der ferromagnetischen Resonanz, Kapitel 8.1). Ein eventuell vorhandener kubischer Anisotropiebeitrag ist folglich unterhalb des messbaren, weshalb er für die folgende Diskussion als vernachlässigbar betrachtet wird. Für die weiteren Berechnungen ist es sinnvoll, die in der freien Energie enthaltenen Vektoren $\overrightarrow{m}$ und $\overrightarrow{h}$ in Polarkoordinaten, wobei die für die Richtung des Magnetfeldes und der Magnetisierung relevanten Winkel θ_{M}, φ_{M}, θ_{H} und φ_{H} verwendet werden, wie in Abbildung 10.1 skizziert. Aus den Winkeldefinitionen folgt:

$$\overrightarrow{m} = \begin{pmatrix} \sin\theta_{\text{M}}\cos\varphi_{\text{M}} \\ \sin\theta_{\text{M}}\sin\varphi_{\text{M}} \\ \cos\theta_{\text{M}} \end{pmatrix} \text{ und } \overrightarrow{h} = \begin{pmatrix} \sin\theta_{\text{H}}\cos\varphi_{\text{H}} \\ \sin\theta_{\text{H}}\sin\varphi_{\text{H}} \\ \cos\theta_{\text{H}} \end{pmatrix}, \tag{10.3}$$

wodurch sich die auf die Magnetisierung M normierte totale freie Energie wie folgt formuliert:

$$F_{\text{tot, }M} = -\mu_0 H(\overrightarrow{h}\cdot\overrightarrow{m}) + \frac{\mu_0}{2}N_{\text{zz}}M\cos^2\theta_{\text{M}} + \frac{K_{\text{u,j}}}{M}(\overrightarrow{e}\cdot\overrightarrow{m})^2. \tag{10.4}$$

Der erste Term in Gleichung (10.4) stellt den Zeeman-Beitrag dar. Der zweite resultiert aus der Entmagnetisierung eines dünnen Filmes, also aus einer uniaxialen Anisotropie senkrecht

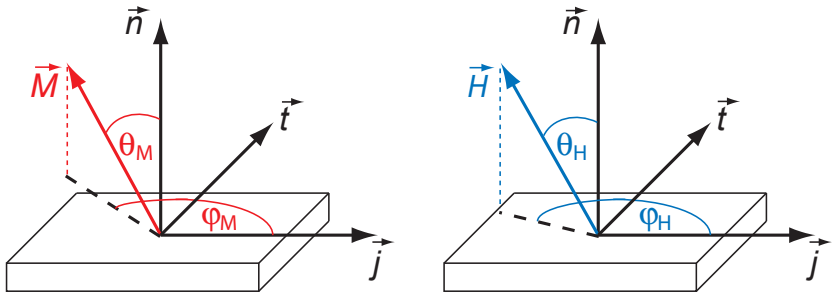

Abbildung 10.1: Winkeldefinitionen der verwendeten Polarkoordinaten für Magnetisierung $\vec{M}$ und Magnetfeld $\vec{H}$.

zur Filmebene entlang der kristallinen [110]-Richtung, die parallel zu $\vec{n}$ ist. Um diese bestimmen zu können, wird hier ebenfalls eine Anisotropiekonstante K_n eingeführt, so dass der Entmagnetisierungsbeitrag durch $K_\mathrm{u,n}/M\cos^2\theta_\mathrm{M}$ ersetzt wird. Die innerhalb der Filmebene vorliegende uniaxiale Anisotropie der Anisotropiekonstanten $K_\mathrm{u,j}$ wird durch den dritten Term ausgedrückt und wirkt entlang der kristallinen [1$\bar{1}$0]-Richtung, also entlang des Strompfades, wodurch gilt $\vec{e} = \vec{j}$. Die im folgenden verwendete totale freie Energie lautet demnach:

$$F_{\mathrm{tot},\,M} = -\mu_0 H(\vec{h}\cdot\vec{m}) + \frac{K_\mathrm{u,n}}{M}\cos^2\theta_\mathrm{M} + \frac{K_\mathrm{u,j}}{M}\cos^2\varphi_\mathrm{M}. \tag{10.5}$$

Die sich aus der Minimierung dieser totalen freien Energie ergebenden Richtungen der Magnetisierung können nun zur Simulation der Widerstände in die Gleichungen (10.1) und (10.2) eingesetzt werden.

Im folgenden sollen die Drehungen drei verschiedener Ebenen betrachtet werden. Ziel ist es, alle Messungen mit einem einheitlichen Satz an Widerstandsparametern ρ_i ($i = 1,2,3\ldots$) und vor allem den selben magnetischen Anisotropiekonstanten zu simulieren.

Drehung des magnetischen Feldes innerhalb der zu $\vec{n}$ senkrechten Ebene

Drehungen mit dem Magnetfeld innerhalb der Filmebene (= kristalline (110)-Ebene, also $\vec{H} \perp \vec{n}$) lassen sich auf Grund der Entmagnetisierung der dünnen Filme mit der Annahme simulieren, dass sich die Magnetisierungsorientierung ebenfalls nur innerhalb der Filmebene bewegt ($\vec{n}\cdot\vec{m} = 0$), wodurch sich die Gleichungen (10.1) und (10.2) vereinfachen:

$$\rho_\mathrm{long} = \rho_0 + \rho_1(\vec{j}\cdot\vec{m})^2 + \rho_3(\vec{j}\cdot\vec{m})^4 \tag{10.6}$$

$$\rho_\mathrm{trans} = \rho_7(\vec{t}\cdot\vec{m})(\vec{j}\cdot\vec{m}). \tag{10.7}$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen wurden Messungen des spezifischen Längs- und Querwiderstand in Abhängigkeit des Drehwinkels φ_H (bei $\theta_\mathrm{H} = 90°$) für Magnetfelder zwischen

0,075 T und 1,54 T simuliert, wobei stets eine entlang der kristallinen $[1\bar{1}0]$-Richtung wirkende Anisotropiekonstante von $K_{u,j} = -48\,\mathrm{mT}$ verwendet wurde. Diese stimmt mit dem sich aus den Messungen der ferromagnetischen Resonanz ergebenden Wert überein. Die Messungen mit den zugehörigen Simulationskurven sind Abbildung 10.2 zu entnehmen, wobei der Längswiderstand jeweils links zu sehen ist, während sich der Querwiderstand der entsprechenden Feldstärke rechts davon befindet. Bei hohen Feldern dominiert der Zeeman Beitrag der freien Energie, wogegen sich zu kleineren Feldern die magnetische Anisotropie immer stärker bemerkbar macht. An den Widerstandskurven lässt sich dies an der deutlicher werdenden Abweichung einer regelmäßigen Sinusform erkennen.

Für jede Feldstärke ist im Graphen des Längswiderstandes der verwendete Wert von ρ_0 angegeben. Dieser ist ein konstanter Beitrag zur Gesamtkurve, schiebt diese also nur nach oben oder unten, ohne eine Formveränderung zu bewirken. Er muss für jede Messkurvensimulation neu bestimmt werden, da er zum einen den negativen Magnetwiderstand ausgleicht, der den Längswiderstand mit zunehmenden Feld reduziert. Zum anderen wirkt sich die Probentemperatur auf die Höhe des Widerstandes und damit auf ρ_0 aus (vgl. Kapitel 8.2). Da die Messungen bei Raumtemperatur ohne Regelung durchgeführt wurden, sind geringe Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Messungen anzunehmen. Die anderen beiden für den Längswiderstand relevanten Parameter $\rho_1 = -0,0180\Omega\mathrm{m}$ und $\rho_3 = 0,0000\Omega\mathrm{m}$ bleiben für alle Magnetfelder unverändert. Diese lassen sich durch einen iterativen Simulationsprozess bestimmen. Zunächst wird mit einem willkürlichen Satz an Anisotropieparametern begonnen, die dann den Messungen bei hohen Feldstärken angepasst werden. Danach wird überprüft, ob diese auch zu den niedrigeren Feldern passen oder noch modifiziert werden müssen, bis schließlich keine verbesserte Übereinstimmung aller Simulationen mit ihren zugehörigen Messungen mehr erreicht werden kann.

Für die niedrigen Feldstärken von 0,075 T und 0,10 T ist sowohl die Messrichtung mit steigendem als auch die mit abnehmendem Winkel gezeigt. Die Diskrepanz beider Messrichtungen kann dadurch erklärt werden, dass die Probe hier nicht mehr eindomänig ist. Die Energie, die zur Verschiebung von Domänenwänden aufgebracht werden muss, führt dazu, dass die beobachteten Schaltstufen bei späterem Winkel auftreten. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass der Effekt zum kleineren Magnetfeld hin zunimmt, wo von einer höheren Anzahl an Domänen ausgegangen werden kann. Effekte dieser Art werden in dem zur Simulation verwendeten Eindomänenmodell nicht berücksichtigt.

Beim Querwiderstand ist einzig der Parameter ρ_7 von Bedeutung, welcher hier bei Magnetit im Gegensatz zu GaMnAs [97] feldabhängig ist. Die jeweils verwendeten Werte können den Graphen entnommen werden. Da er nur die Amplitude der Kurven vorgibt, die Form und damit die Abweichung von der Sinusform jedoch allein durch die uniaxiale magnetische Anisotropie innerhalb der Filmebene festgelegt ist, ist eine Bestimmung der magnetischen

Anisotropiekonstanten $K_{u,j}$ dennoch sehr gut möglich.

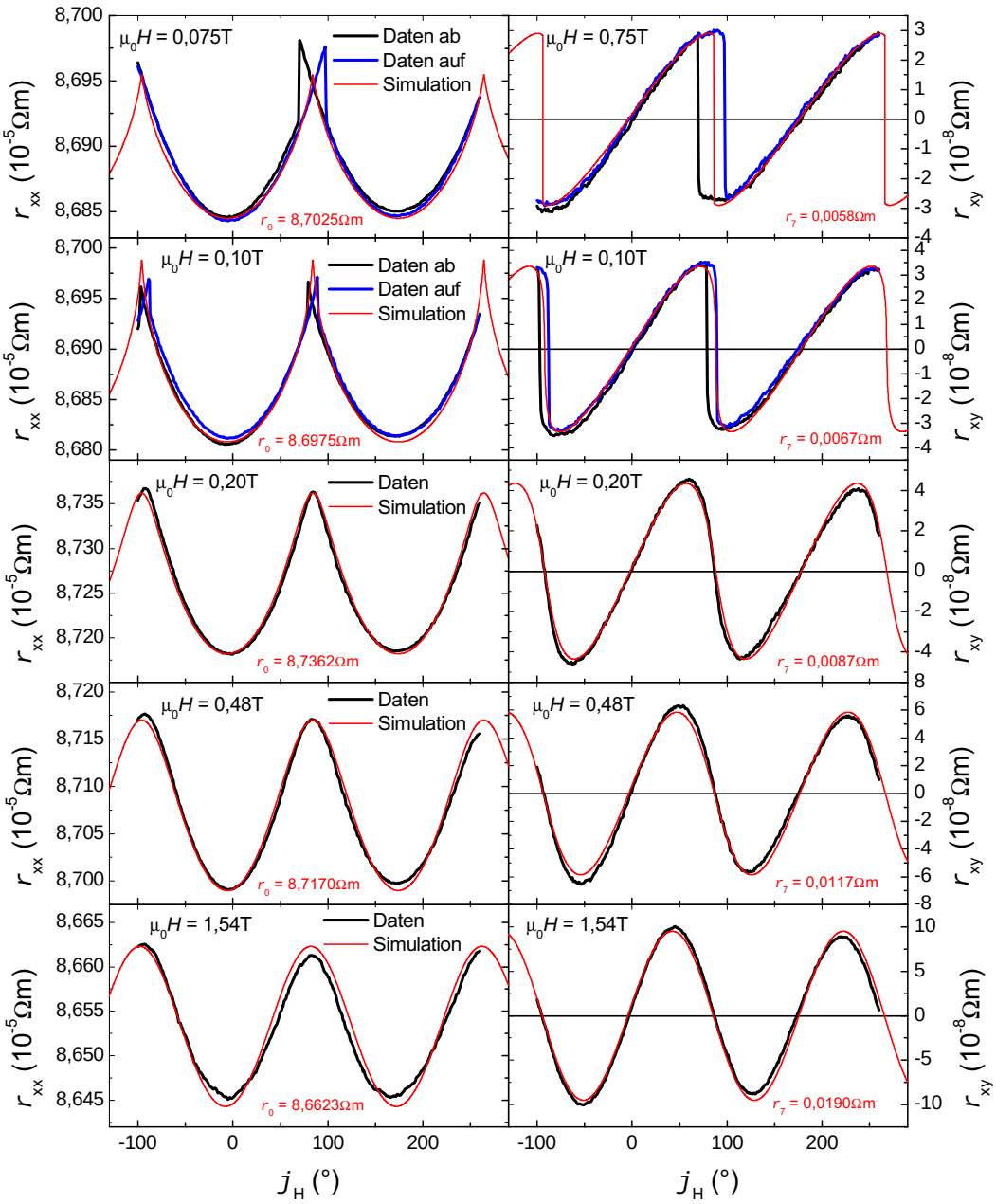

Abbildung 10.2: Spezifischer Längs- (links) und Querwiderstand (rechts) und zugehörige Simulationen in Abhängigkeit des Drehwinkels φ_H (bei $\theta_H = 90°$). Hierbei wurde das Magnetfeld innerhalb der kristallinen (110)-Ebene gedreht ($\vec{H} \perp \vec{n}$).

Des weiteren wurden Drehungen der kristallinen (001)- und $(1\bar{1}0)$-Ebenen durchgeführt, die beide Konfigurationen enthalten, bei denen sich das magnetische Feld senkrecht zur Filmebene befindet.

Drehung des magnetischen Feldes innerhalb der zu $\overrightarrow{j}$ senkrechten Ebene

Bei hohen magnetischen Feldern kann angenommen werden, dass sich die Magnetisierung nur in der Drehebene des Magnetfeldes bewegt. Unter dieser Annahme gilt für Drehungen des magnetischen Feldes innerhalb der kristallinen $(1\bar{1}0)$-Ebene, also der Ebene, die senkrecht zu $\overrightarrow{j}$ steht, $\overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{m} = 0$. Daher reduzieren sich die Gleichungen (10.1) und (10.2) zu:

$$\rho_{\text{long}} = \rho_0 + \rho_2(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m})^2 + \rho_4(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m})^4 \text{ und} \tag{10.8}$$

$$\rho_{\text{trans}} = \rho_6(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m}) + \rho_8(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m})^3. \tag{10.9}$$

Simulationen der betrachteten Drehung bei hohen Feldern bieten somit Zugang zu den Widerstandsparametern ρ_2 und ρ_4 im Längs- und ρ_6 und ρ_8 im Queranteil. Abbildung 10.3 zeigt unter Verwendung der Gleichungen (10.8) und (10.9) durchgeführte Simulationen von Messungen des spezifischen Längswiderstandes mit den jeweiligen ρ_0-Werten (links) und des spezifische Querwiderstandes (rechts) für Magnetfelder zwischen 0,50 T und 3,00 T in Abhängigkeit des Drehwinkels θ_{H} (bei $\varphi_{\text{H}} = 90°$). Dabei fanden die Widerstandsparameter $\rho_2 = 0,0500\Omega\text{m}$, $\rho_4 = 0,0028\Omega\text{m}$, $\rho_6 = 0,0150\Omega\text{m}$ und $\rho_8 = 0,0000\Omega\text{m}$ sowie die magnetischen Anisotropiekonstanten $K_{\text{u,j}} = -48$ mT und $K_{\text{u,n}} = 237$ mT Verwendung. Für die hohen Felder von 1,50 T und 3,00 T wurde damit eine gute Übereinstimmung erzielt, wenn auch die Amplitude des 3 T-Querwiderstandes geringfügig größer als die der Simulation ausfällt. Bei einem Magnetfeld von 0,50 T treten jedoch deutliche Abweichungen zwischen Messung und Simulation sowohl im Längs- als auch im Querwiderstand auf. Diese Diskrepanz kann nicht durch die Verwendung der vereinfachten Gleichungen (10.8) und (10.9) erklärt werden, bei denen angenommen wurde, die Magnetisierung bewege sich nur innerhalb der Magnetfeldebene. Um dies zu zeigen, wird durch die rot gepunkteten Auswüchse der 0,50 T-Graphen der Kurvenverlauf von Simulationen repräsentiert, die mit den kompletten Gleichungen (10.1) und (10.2) erstellt wurden.

Zur Simulation des Längswiderstandes wurden dabei die aus der Drehung innerhalb der Filmebene erhaltenen Werte für ρ_1 und ρ_3, sowie der aus der im Anschluss diskutierten Drehung der Ebene senkrecht zu $\overrightarrow{t}$ bestimmte Parameter $\rho_5 = 0,0500\Omega\text{m}$ verwendet. Ohne Einschränkung der erlaubten Magnetisierungsrichtungen vergrößert sich also nach oben hin die Amplitude des Längswiderstandes, wodurch keine bessere Anpassung der Simulation erreicht wird. Daher ist anzunehmen, dass die Probe bei der gezeigten Drehung bereits

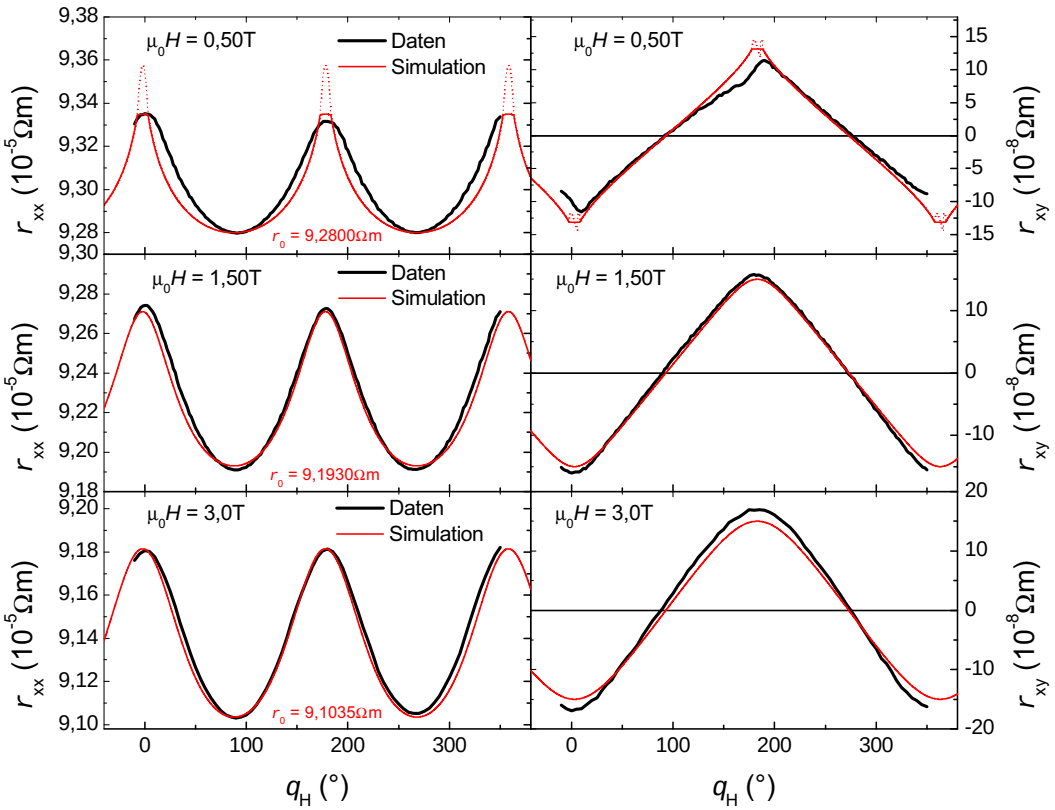

Abbildung 10.3: Spezifischer Längs- (links) und Querwiderstand (rechts) und zugehörige Simulationen in Abhängigkeit des Drehwinkels θ_H (bei $\varphi_H = 90°$). Hierbei wurde das Magnetfeld innerhalb der kristallinen $(1\bar{1}0)$-Ebene gedreht $(\vec{H} \perp \vec{j})$.

bei einem Magnetfeld von 0,50 T in Domänen zerfällt. Dadurch lässt sich die Magnetisierungsrichtung nicht mehr durch die Minimierung der hier verwendeten freien Energie eines eindomänigen Modells beschreiben. W. Limmer *et al.* [97] haben festgestellt, dass sich auch bei GaMnAs-Proben parallel zur Filmebene magnetisierte Domänen stabiler verhalten als solche, die senkrecht dazu magnetisiert sind. Dies kann durch die Entmagnetisierung der dünnen Filme erklärt werden, durch die eine Magnetisierung parallel zur Filmebene bevorzugt wird. Eine größere Stabilität der parallel zum Film magnetisierten Domänen erklärt, warum sich die Messungen der Drehung innerhalb der Filmebene im Gegensatz zu der hier vorliegenden Drehung sogar noch bei einem Magnetfeld von nur 0,075 T mit dem eindomänigen Modell simulieren lassen, wie oben gezeigt wurde.

Bei der Simulation des Querwiderstandes bei 0,50 T durch die komplette Gleichung (10.2) gehen nun zusätzlich ρ_7 und ρ_9 mit ein. Ersterer wurde bereits durch die Drehung innerhalb

der Filmebene bestimmt. Der Parameter ρ_9 bleibt jedoch unbekannt, da die Abhängigkeit von diesem bei jeder der hier durchgeführten Drehungen bei hohen Feldern vernachlässigbar ist, und bei kleinen Feldern das Problem der Domäneneffekte auftritt. Um ρ_9 zu bestimmen wäre die Drehung einer Ebene nötig, die weder zu $\overrightarrow{n}$, noch zu $\overrightarrow{j}$ oder $\overrightarrow{t}$ senkrecht steht. Daher wurde die gestrichelte rote Simulation des 0,50 T-Querwiderstandes mit $\rho_9 = 0,0000\Omega$m erstellt. Die Aufhebung der Einschränkung, die Magnetisierung müsse sich in der Drehebene bewegen, führt hier unter Einbezug des Parameters ρ_7 zu überlagerten Effekten an den oberen und unteren Enden der Amplituden. Diese werden auch durch den unbekannten Parameter ρ_9 beeinflusst. Eine Variation des Parameters ρ_9 führte allerdings zu keiner Verbesserung in der Übereinstimmung von Messung und Simulation. Die vorliegende Abweichung der Simulationen von Querwiderstand passt zu der beim Längswiderstand gegebenen Erklärung des bereits bei einem Magnetfeld von 0,50 T auftretenden Domänenzerfalls, wodurch das verwendete eindomänige Modell hier nicht mehr ausreichend ist.

Bei den 1,50 T- und 3,00 T-Kurven liefert der Einbezug des Parameters ρ_7 keine Abweichung von der gezeigten Simulation, was für die durchgeführte Näherung spricht, dass die Magnetisierung sich dort nur innerhalb der Drehebene bewegt. Somit bestimmen nur jeweils zwei Widerstandsparameter (ρ_2 und ρ_4 für den Längs- und ρ_6 und ρ_8 für den Querwiderstand), sowie die magnetische Anisotropie die Kurvenform der Simulationen. Die Anisotropiekonstante $K_{\mathrm{u,j}}$ ist bereits aus der Drehung innerhalb der Filmebene bekannt. Die noch zu bestimmende magnetische Anisotropiekonstante $K_{\mathrm{u,n}}$ ist mit 237 mT so groß, dass sie selbst bei den hohen Magnetfeldern von 1,50 T und 3,00 T deutlichen Einfluss hat, wie durch die Abweichung der Messungen von der Sinusform zu erkennen ist. Die Verwendung von $K_{\mathrm{u,n}} = 237$ mT, wie sie auch durch FMR-Messungen gefunden wurde, führt zu der gezeigten guten Übereinstimmung von Messungen und Simulationen bei 1,50 T und 3,00 T. Somit sind Messungen bei niedrigen Magnetfeldern, wo kein eindomäniges Verhalten vorliegt, zur Bestimmung von $K_{\mathrm{u,n}}$ unnötig.

Letztlich konnten aus der soeben diskutierten Drehung der Ebene senkrecht zu $\overrightarrow{j}$ zusätzlich die Widerstandparameter ρ_2, ρ_4, ρ_6 und ρ_8 sowie die magnetische Anisotropiekonstante $K_{\mathrm{u,n}}$ bestimmt werden.

Drehung des magnetischen Feldes innerhalb der zu $\overrightarrow{t}$ senkrechten Ebene

Schließlich wurde auch eine Drehung des magnetischen Feldes innerhalb der kristallinen (001)-Ebene durchgeführt, also der Ebene, die senkrecht zu $\overrightarrow{t}$ steht. Führt man die für hohe magnetische Felder erlaubte Näherung durch, dass sich die Magnetisierung nur innerhalb der Magnetfeldebene bewegt ($\overrightarrow{t} \cdot \overrightarrow{m} = 0$), so ergeben sich aus Gleichungen (10.1) und (10.2)

folgende Ausdrücke:

$$\rho_{\text{long}} = \rho_0 + \rho_1(\overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{m})^2 + \rho_2(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m})^2 + \rho_3(\overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{m})^4 + \rho_4(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m})^4 + \rho_5(\overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{m})^2(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m})^2 \tag{10.10}$$

$$\rho_{\text{trans}} = \rho_6(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m}) + \rho_8(\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{m})^3. \tag{10.11}$$

Der Längswiderstand bleibt unverändert, was zur Folge hat, dass auch bei hohen magnetischen Feldern eine Abhängigkeit seiner Kurvenform von den Parametern ρ_i mit $i = 1...5$ besteht. ρ_1 und ρ_3 sind bereits aus der Drehung innerhalb der Filmebene bekannt, die $K_{\text{u,j}} = -48\text{mT}$ ergab. ρ_2 und ρ_4 sowie $K_{\text{u,j}} = 237\text{mT}$ folgte aus der Drehung der Ebene senkrecht zu $\overrightarrow{j}$. Somit bleibt ρ_5 als letzter freier Parameter für die Simulation des Längswiderstandes.

Der Querwiderstand zeigt nach Gleichung (10.11) bei hohen Magnetfeldern eine Abhängigkeit von ρ_6 und ρ_8, wie sie auch schon bei der Drehung der Ebene senkrecht zu $\overrightarrow{j}$ vorlag.

Die Simulationen der Messungen des spezifischen Längs- (links) und Querwiderstandes (rechts) mit Hilfe der Gleichungen (10.10) und (10.11) sind in Abbildung 10.4 für Magnetfelder zwischen 0,49 T und 1,96 T in Abhängigkeit des Drehwinkels θ_{H} (bei $\varphi_{\text{H}} = 0^\circ$) zu sehen. Beim Längswiderstand wurde $\rho_5 = 0,0500\Omega\text{m}$ verwendet, was im gesamten Feldbereich zu einer hervorragenden Übereinstimmungen von Messung und Simulation führt. Dies deutet darauf hin, dass sich die bei dieser Drehung ausbildenden Domänen stabiler verhalten als bei der Drehung senkrecht zu $\overrightarrow{j}$, so dass das eindomänige Modell noch zu niedrigeren Feldern hin anwendbar ist. Betrachtet man jedoch den 0,49 T Querwiderstand, ist bereits eine geringe Abweichung der Simulation festzustellen. Eine verbesserte Anpassung kann hier auch nicht durch Verwendung der Gleichung (10.2) für uneingeschränkte Magnetisierungsrichtungen erzielt werden. Die Hinzunahme des bereits bekannten Parameters ρ_7 verändert in der gezeigten Darstellung nichts an der Kurvenform. Auch Variationen des unbekannten Parameters ρ_9 führen zu keiner erhöhten Übereinstimmung. Somit bleibt nur die Erklärung der Domäneneffekte, die die Gültigkeit des zur Simulation verwendeten eindomänigen Modells beeinträchtigen.

Auf Grund der großen magnetischen Anisotropiekonstanten $K_{\text{u,n}}$ senkrecht zur Filmebene lässt sich ihr Einfluss auch hier bei einem Magnetfeld von 1,96 T durch eine deutliche Abweichung von der Sinusform gut erkennen. Somit sind für Drehungen, die eine Konfiguration mit magnetischem Feld senkrecht zur Filmebene enthalten, Magnetfelder oberhalb von 1,50 T zu empfehlen. Dort zeigt sich eine gute Anwendbarkeit des eindomänigen Modells in Kombination einer noch immer deutlichen Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie senkrecht zur Filmebene.

Tabelle 10.1 liefert einen Überblick der sich aus den drei Drehungen ergebenden Widerstandsparameter ρ_1 bis ρ_8. ρ_0 gleicht nur den negativen Magnetwiderstand bzw. Temperatur-

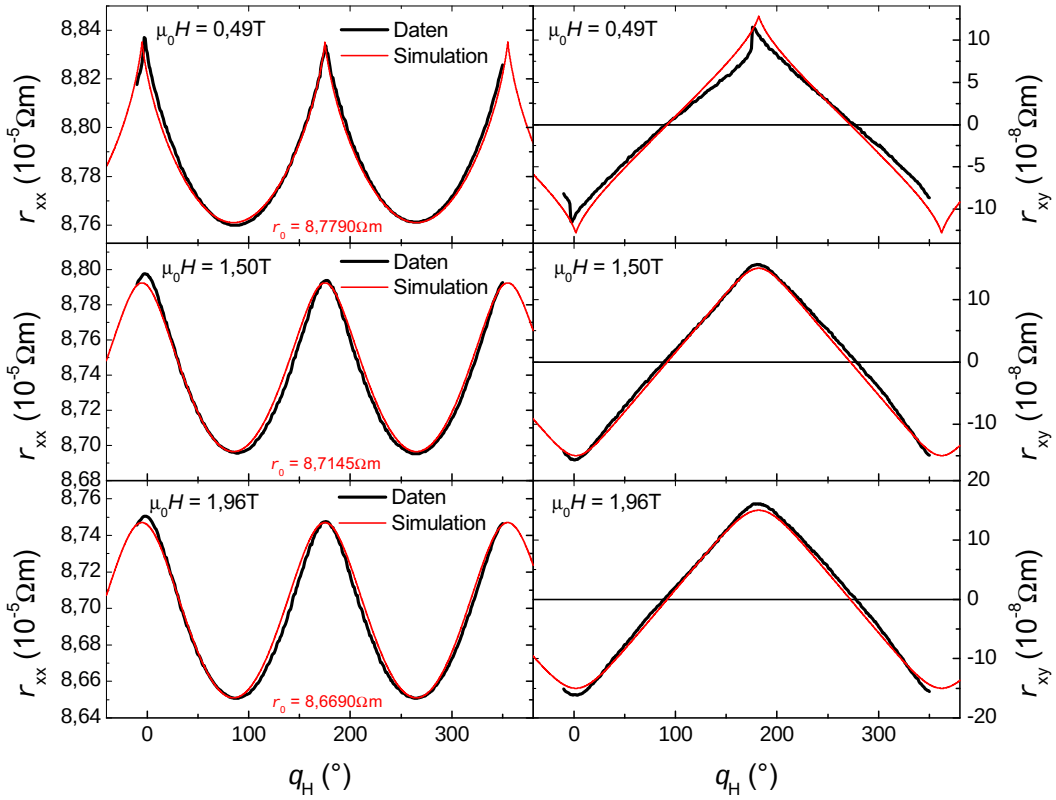

Abbildung 10.4: Spezifischer Längs- (links) und Querwiderstand (rechts) und zugehörige Simulationen in Abhängigkeit des Drehwinkels θ_H (bei $\varphi_H = 0°$). Hierbei wurde das Magnetfeld innerhalb der kristallinen (001)-Ebene gedreht ($\vec{H} \perp \vec{t}$).

schwankungen aus und bedingt eine Verschiebung der ganzen Kurve nach oben oder unten. Da sich ρ_0 für die einzelnen Messungen unterscheidet, ist er in den jeweiligen Graphen in den Abbildungen 10.2, 10.3 und 10.4 angegeben. Abgesehen von dem magnetfeldabhängigen Widerstandsparameter ρ_7 erweisen sich die übrigen Parameter als konstant. ρ_7 steht dem Anteil des dem PHE entsprechenden Terms in Gleichung (10.2) vor. Eine physikalische Ursache der Magnetfeldabhängigkeit muss noch gefunden werden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sich Drehungen des magnetischen Feldes innerhalb der Filmebene mit dem vorliegenden Modell im Bereich zwischen 0,075 T und 1,54 T sehr gut simulieren lassen. Auf Grund der Formanisotropie des dünnen Filmes ist hier die Annahme zulässig, dass sich die Magnetisierung nur innerhalb der Filmebene bewegt. Dies reduziert die formbestimmenden Widerstandsparameter auf ρ_1 und ρ_3 für den Längs- und auf ρ_7 für den Querwiderstand. Für die Bestimmung der parallel zum Film liegenden uniaxialen magnetischen Anisotropiekonstanten $K_{u,j}$ ist bereits allein die Simulation der Querwiderstände

Widerstandsparameter	[Ωm]
ρ_1	-0,0180
ρ_2	0,0500
ρ_3	0,0000
ρ_4	0,0280
ρ_5	0,0500
ρ_6	0,0150
ρ_7(0,075 T)	0,0058
ρ_7(0,10 T)	0,0067
ρ_7(0,20 T)	0,0087
ρ_7(0,48 T)	0,0117
ρ_7(1,54 T)	0,0190
ρ_8	0,0000

Tabelle 10.1: Widerstandsparameter ρ_i mit $i = 1...8$, die sich aus den Simulationen der Längs- und Querwiderstände der Drehungen des magnetischen Feldes in den Ebenen senkrecht zu $\overrightarrow{n}$, $\overrightarrow{j}$ und $\overrightarrow{t}$ ergeben.

ausreichend, die von ρ_7 und $K_{\mathrm{u,j}}$ abhängen. Die gefundene Magnetfeldabhängigkeit des Parameters ρ_7 steht dem nicht im Wege, da er nur die Amplitude, aber nicht die Form bestimmt. Somit konnte die parallel zum Film liegende uniaxiale magnetische Anisotropiekonstante $K_{\mathrm{u,j}}$ zu -48 mT bestimmt werden, was mit dem aus der FMR erhaltenen Wert übereinstimmt. Bei Drehungen von parallel zu senkrecht zur Filmebene führen nur für Magnetfelder oberhalb von 1,50 T zur Anwendbarkeit des hier vorliegenden Eindomänenmodells. Da sich senkrecht zur Filmebene magnetisierte Domänen auf Grund der Formanisotropie als weniger stabil erweisen [97], sind hier höhere Magnetfelder nötig als bei der Drehung innerhalb der Filmebene, um eindomäniges Verhalten zu gewährleisten. Auf Grund der Höhe des magnetischen Feldes ist auch hier die Annahme zulässig, dass sich die Magnetisierung nur innerhalb der Magnetfeldebene bewegt. Auf Grund der starken magnetischen Anisotropie senkrecht zur Filmebene ist ihr Einfluss auch in den Hochfeldmessungen zu erkennen. $K_{\mathrm{u,n}}$ kann aus einer Drehung der Ebene senkrecht zu $\overrightarrow{j}$ gewonnen werden, bei der der Längswiderstand von den Parametern ρ_2 und ρ_4, der Querwiderstand von ρ_6 und ρ_8 abhängt. Die Simulationen ergeben einen Wert von $K_{\mathrm{u,n}} = 237\mathrm{mT}$, was zu dem Ergebnis der FMR passt. An dieser Stelle sind bereits beide Anisotropiekonstanten bestimmt. Zur Überprüfung der verwendeten Widerstandsparameter und Anisotropiekonstanten wurde zusätzlich eine Drehung der Ebene senkrecht zu $\overrightarrow{j}$ durchgeführt. Für deren Längswiderstand sind alle bereits bekannten Parameter ρ_i mit $i = 1..4$, sowie der noch zu bestimmende ρ_5 von Bedeutung. Der Querwiderstand hängt ebenfalls nur von ρ_6 und ρ_8 ab. Die gute Übereinstimmung von Messungen

und Simulationen spricht für die richtige Wahl aller Simulationsparameter.

Insgesamt wurde also gezeigt, dass sich die magnetischen Anisotropiekonstanten von (110)-orientierten Magnetitfilmen durch die Simulationen von winkelabhängigen Widerstandsmessungen bestimmen lassen, solange die dabei angelegten Magnetfelder groß genug sind, um ein eindomäniges Probenverhalten zu gewährleisten.

Kapitel 11

$Fe_3O_4/AlO_x/Co$ - Tunnelkontakte

In diesem Kapitel wird an Hand von $Fe_3O_4/AlO_x/Co$ - Tunnelkontakten mit unterschiedlich orientierten Magnetitelektroden demonstriert, wie groß der Einfluss der magnetischen Eigenschaften auf Höhe und Form von *TMR*-Messkurven ist. Insbesondere wird auf die Verbindung zwischen Magnetisierungskurven und *TMR*-Messungen eingegangen, sowie der Einfluss kristalliner Orientierung der Magnetitschichten diskutiert. Schließlich wird eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe magnetische Anisotropiekonstanten aus geeigneten *TMR*-Messungen bestimmt werden können, wodurch ein Zugang zur magnetischen Anisotropie kleiner Strukturen ermöglicht wird.

11.1 Magnetische Eigenschaften und ihr Einfluss auf den Tunnelmagnetwiderstand

Im folgenden werden Messungen diskutiert, die an vergleichbaren Proben mit unterschiedlich orientierten Magnetitschichten erfolgt sind, wie sie bereits in Kapitel 7.5 vorgestellt wurden. Für das (001)- und (110)-orientierte Magnetit wurden (001)- bzw. (110)-orientierte MgO-Substrate genutzt, während zum Erhalt der (111)-Orientierung ein (0001)-orientiertes Al_2O_3-Substrat verwendet wurde. Auf allen Substraten befindet sich ein Schichtsystem, das folgendermaßen aufgebaut ist: TiN (ca. 13 nm), Magnetit (ca. 25 nm), AlO_x (ca. 0,8 nm), Co (20 nm) und Au (15 nm). Das TiN dient als gut leitende untere Zuleitung um bei den späteren Transportmessungen eine möglichst homogene Stromverteilung im *TMR*-Kontakt zu gewährleisten. An dieser Stelle soll die gute Leitfähigkeit des TiN durch Abbildung 11.1 belegt werden, wo die temperaturabhängige Messung des spezifischen Widerstandes eines 21 nm dicken TiN-Filmes auf MgO-Substrat zu sehen ist. Die im weiteren Verlauf dieses Kapitels gezeigten Transportmessungen wurden alle bei einer Temperatur von 300 K durch-

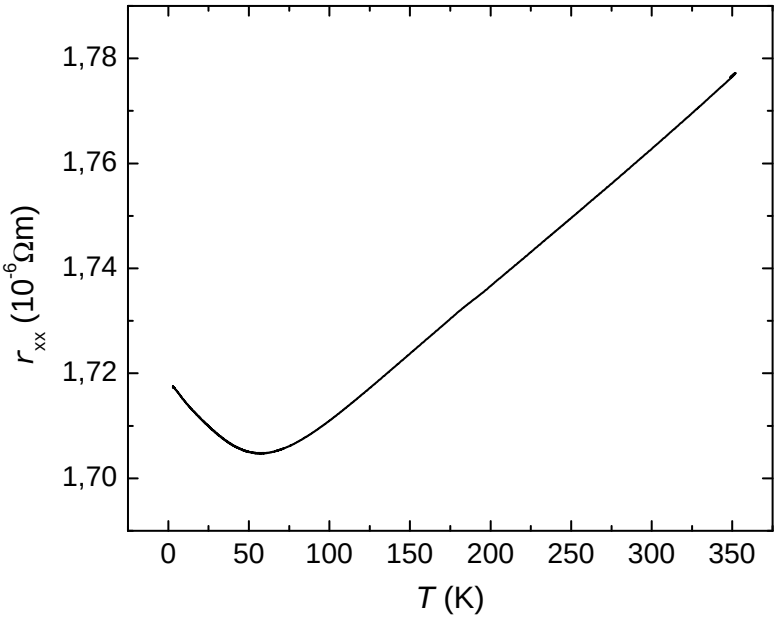

Abbildung 11.1: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur eines 21 nm dicken TiN-Filmes auf (001)-orientiertem MgO-Substrat.

geführt, wo TiN einen spezifischen Widerstand von $1,76 \cdot 10^{-6}\Omega$m aufweist.

Zunächst sollen magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen bestätigen, dass Magnetit- und Co-Schicht jeweils unabhängig voneinander schalten. Abbildung 11.2 zeigt die Magnetisierung bei einer Temperatur von 300 K in Abhängigkeit des magnetischen Feldes der Proben mit der (001)-, (110)- und (111)-orientierten Magnetitschicht. Als Einheit wurden hier emu/cm^3 gewählt, wobei jeweils auf das Gesamtvolumen der beiden Elektroden normiert wurde. Die Gesamtkurvenform ergibt sich aus der Addition der jeweiligen Magnetisierungen beider Materialien. Alle Messungen zeigen eine steile Schaltstufe bei etwa 3 mT bis 4 mT, die dem Co zuzuordnen ist, sowie eine weitere, teils stark verrundete bei etwa 30 mT, die das Schalten des Magnetits widerspiegelt. Das Magnetfeld ist im Fall der (001)-Orientierung entlang der [100]-Richtung angelegt. Für die (110)-orientierte Probe wurden zwei Messungen durchgeführt, wobei das magnetische Feld entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung, bzw. entlang der [001]-Richtung angelegt war. Für die beiden Konfigurationen ist ein deutlicher Unterschied im Kurvenverlauf zu erkennen. So schaltet zwar das Co jeweils bei etwa 3 mT, das Magnetit jedoch zeigt für $H \parallel [1\bar{1}0]$ ein deutlich steileres Schalten als für $H \parallel [001]$, was durch die magnetische Anisotropie der (110)-orientierten Magnetitschicht erklärt wer-

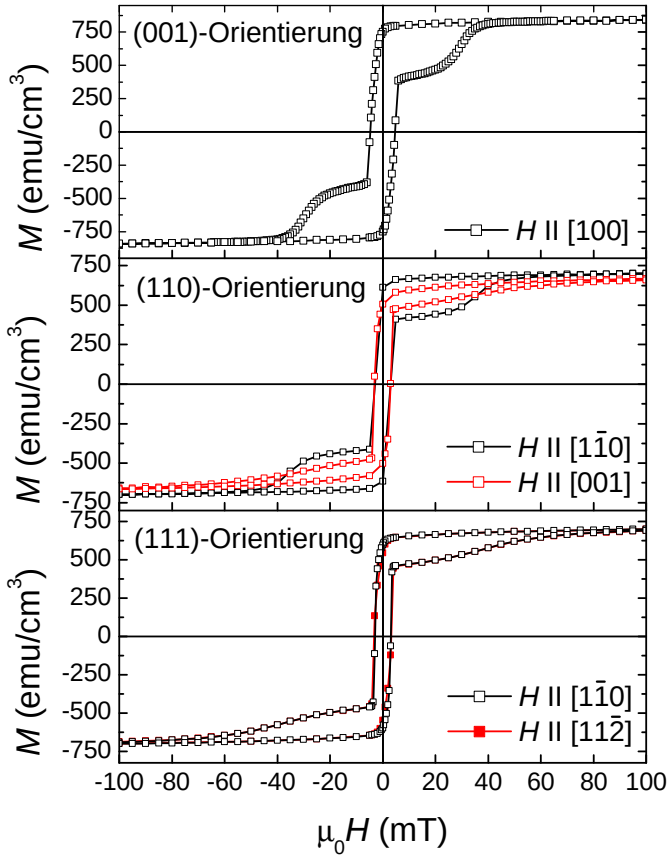

Abbildung 11.2: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für Mehrlagenproben (Substrat/TiN/Magnetit/AlO_x/Co/Au) mit unterschiedlich orientierter Magnetitelektrode: (001)-Orientierung (oben), (110)-Orientierung (Mitte) und (111)-Orientierung (unten).

den kann. Innerhalb der Filmebene weist ein derart orientierter Magnetitfilm eine uniaxiale Anisotropie auf (vgl. Kapitel 8.1). Dabei entsprechen die $H \parallel [1\bar{1}0]$- und [001]-Richtungen den magnetisch leichten und harten Achsen. Auch bei der (111)-orientierten Probe wurden zwei verschiedene Messkonfigurationen untersucht, wobei kein Unterschied zwischen $H \parallel [1\bar{1}0]$ und $H \parallel [11\bar{2}]$ zu erkennen ist, da für (111)-orientierte Magnetitschichten auch keine magnetische Anisotropie innerhalb der Filmebene zu erwarten ist (vgl. Kapitel 8.1). Als polykristallines Material ist für Co keine Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Magnet-

feldrichtung innerhalb der Ebene zu erkennen. Das senkrechte Schalten des Materials kann als eindomäniges Verhalten beschrieben werden.

Das Magnetisierungsverhalten der beiden Elektroden ist eng verknüpft mit an diesen Proben durchgeführten *TMR*-Messungen. Die im SQUID-Magnetometer gemessene Gesamtmagnetisierung ergibt sich aus der vektoriellen Addition der Magnetisierungen von Magnetit und Co. Seien M_{Magnetit} und M_{Co} die jeweiligen Sättigungsmagnetisierungen und schließen Magnetisierungen von Magnetit und Co jeweils den Winkel γ_{Magnetit} und γ_{Co} mit der Magnetfeldachse ein, so kann die Gesamtmagnetisierung folgendermaßen formuliert werden: $M = M_{\text{Magnetit}}\cos\gamma_{\text{Magnetit}} + M_{\text{Co}}\cos\gamma_{\text{Co}}$. Da das Co schon bei kleinen Feldern schaltet, ist die Näherung $\cos\gamma_{\text{Co}} \approx 1$ für $\mu_0 H > 10\,\text{mT}$ zulässig, wodurch dann gilt: $M \propto \cos\gamma_{\text{Magnetit}}$. γ_{Magnetit} ist daher im Rahmen der Näherung gleich dem Winkel zwischen den beiden Magnetisierungen α, also $\gamma_{\text{Magnetit}} \approx \alpha$, wodurch gilt:

$$M \propto \cos\alpha \quad \text{für } \mu_0 H > 10\,\text{mT}. \tag{11.1}$$

Der Winkel α ist nach dem Julliere-Modell (vgl. Kapitel 4.3) in der Definition des *TMR* enthalten:

$$TMR = \frac{P_1 P_2 (1 - \cos\alpha)}{1 - P_1 P_2 \cos\alpha}. \tag{11.2}$$

Das ebenfalls in Gleichung 11.2 enthaltene Produkt der Spinpolarisationen $P_1 P_2$ ist zum einen konstant und zum anderen klein, wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird ($P_1 \cdot P_2 \approx 0,075$, also $1/(P_1 \cdot P_2) \approx 13$ und damit $(1/(P_1 \cdot P_2) + \cos\alpha) \approx 1/(P_1 \cdot P_2)$), wodurch folgende Näherung durchführbar ist:

$$TMR = \frac{P_1 P_2 (1 - \cos\alpha)}{1 + P_1 P_2 \cos\alpha} = \frac{1 - \cos\alpha}{\frac{1}{P_1 P_2} + \cos\alpha} \approx \frac{1 - \cos\alpha}{\frac{1}{P_1 P_2}} \propto 1 - \cos\alpha \propto 1 - M. \tag{11.3}$$

Somit erwartet man eine Proportionalität zwischen der negativen Magnetisierung ($-M$) und dem *TMR* oberhalb von etwa 10 mT. Zu betonen ist hier allerdings, dass jeweils Magnetisierungsmessungen der gesamten Probe vorliegen, während man in den *TMR*-Messungen nur das lokale Magnetisierungsverhalten sieht. Eine formbedingte Anisotropie des *TMR*-Kontaktes wäre in der globalen Magnetisierung nicht zu erkennen. Weiter begrenzt ist die Übereinstimmung dadurch, dass die gemessenen *TMR*-Signale durch den anisotropen Magnetwiderstand (Kapitel 2.4) überlagert sind, der dominiert, wenn α klein wird, also für Magnetfelder deutlich oberhalb des Koerzitivfeldes von Magnetit. Trotz dieser Grenzen stimmt der Verlauf der negativen Magnetisierungskurven oberhalb von etwa 10 mT gut mit den *TMR*-Messungen überein, wie Abbildung 11.3 zeigt, wo ein Ausschnitt der bereits in Abbildung 11.2 vorgestellten Magnetisierungsmessungen dargestellt ist. Zusätzlich sind nun

TMR-Messungen zu sehen, die auf einen Widerstand von 1 T normiert wurden und an Kontakten mit einer Fläche von $10 \times 10 \mu m^2$ durchgeführt wurden. Die Magnetfeldausrichtung entspricht den Konfigurationen der Magnetisierungsmessungen, und die Temperatur betrug ebenfalls 300 K. Obwohl das Magnetit in den Magnetisierungskurven tendenziell bei kleinerem Feld schaltet, ist eine hinreichende Übereinstimmung zu erkennen. Besonders schön ist das flachere bzw. steilere Schalten der (110)-orientierten Probe in den beiden untersuchten Messkonfigurationen zu erkennen, das sowohl in $M(H)$ als auch in $TMR(H)$ auftritt. Der Schaltvorgang des Co scheint in der gesamten Probe, die in den Magnetisierungsmessungen sichtbar ist, einen kleineren Feldbereich zu umfassen als in den *TMR*-Kontakten, was sich dort in einem flacheren Schalten äußert. Dies kann durch Domänenbildung an Grenzflächenrauigkeiten verursacht sein, die bei der kleinen *TMR*-Struktur einen viel größeren Einfluss haben als bei der gesamten Probe.

Die gezeigten *TMR*-Daten ergeben sich aus dem direkten Vergleich von Messungen der unterschiedlich orientierten Proben an Kontakten derselben Geometrie. Insgesamt wurden auf jede Probe mehrere *TMR*-Kontakte unterschiedlicher Form und Größe ($100 \mu m^2$ bis $800 \mu m^2$) strukturiert. Die häufig in der Literatur verwendete Größe des Produktes aus Widerstand und Querschnittsfläche der Kontakte bei Raumtemperatur beläuft sich bei diesen Proben auf 2-5$\cdot 10^{-9}$ Ωm^2 (bei einer Barrierendicke von 0,8 nm und einer verwendeten Spannung von 10-15 mV) und liegt dabei nahe an den von D. Reisinger [154] gefundenen Werten von 4-9$\cdot 10^{-9}$ Ωm^2 (Barrierendicke: 2,5 nm) und deutlich unterhalb denen von H. Matsuda *et al.* [108] mit 2,0-2,5$\cdot 10^{-7}$ Ωm^2 (Barriere: 1 nm Al, oxidiert). Eine detaillierte Untersuchung der Barrierenhöhen in Abhängigkeit der Barrierendicke der in dieser Arbeit hergestellten Barrieren an Hand von Stromdichte-Spannungskennlinien findet sich in Kapitel 12.2.2.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der *TMR*-Effekthöhen der unterschiedlich orientierten Proben lagen bei $(5 \pm 1)\%$ für die (001)-Orientierung (vier Kontakte), $(5 \pm 3)\%$ für die (111)-Orientierung (fünf Kontakte) und bei $(12 \pm 5)\%$ für die (110)-orientierte Probe (vier Kontakte). Es konnte kein Zusammenhang der Streuung der Werte mit der Form und Größe der *TMR*-Kontakte festgestellt werden. Möglicherweise führen Grenzflächenrauigkeiten (vgl. Abbildung 7.11, Kapitel 7.5) bei der nur 0,8 nm dicken Barriere zu lokalen Unterschieden in der Barrierendicke und damit in ihren isolierenden Eigenschaften, die sich stark auf die Höhe des maximalen *TMR* auswirken können (vgl. Kapitel 4.3). Die in den oben genannten Spinpolarisationsmessungen von M. Fonin *et al.* [37, 50] gefundene höhere Spinpolsariation von (111) orientiertem Magnetit im Vergleich zur (001)-Orientierung zeigte sich somit nicht in entsprechend höheren *TMR*-Effekten. Inzwischen gibt es auch von A. M. Bataille *et al.* [8, 10] eine Veröffentlichung zu (111)-orientierten Magnetitschichten. Hier führten Spin-aufgelöste Fotoemissionsmessungen zu einer Spinpolarisation von -40% an einer (111)-orientierten Magnetitschicht, wogegen Tunnelexperimen-

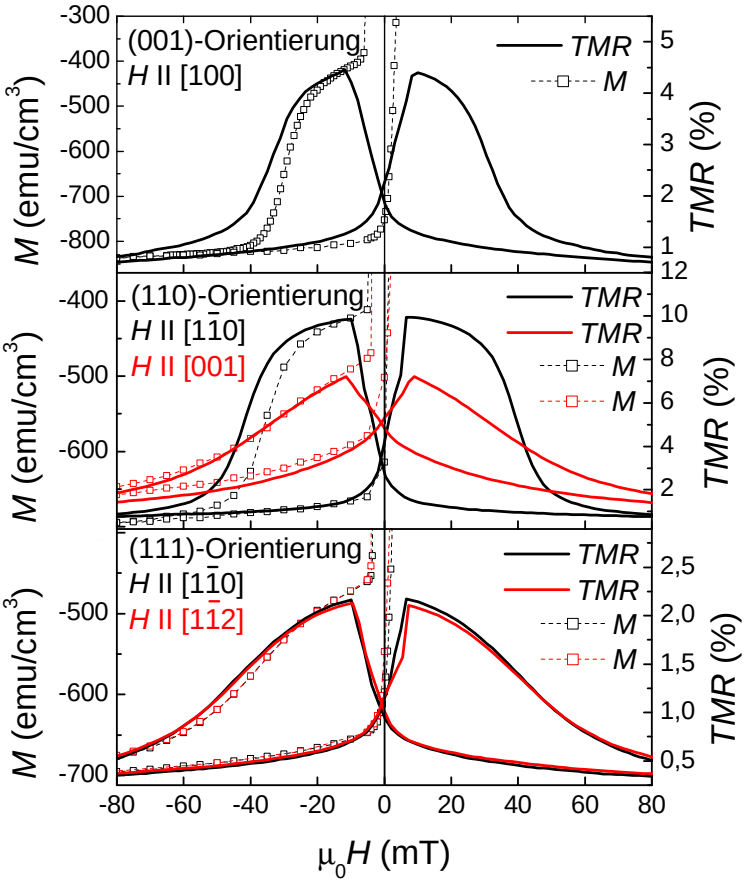

Abbildung 11.3: Vergleich von Magnetisierung (linke Achse) und *TMR* (rechte Achse) in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für Mehrlagenproben (Substrat/TiN/Magnetit/AlO_x/Co/Au) mit unterschiedlich orientierter Magnetitelektrode: (001)-Orientierung (oben), (110)-Orientierung (Mitte) und (111)-Orientierung (unten).

te einer entsprechenden Schicht mit AlO_x-Barriere und Co-Gegenelektrode einen positiven *TMR*-Wert von 3% ergaben. Die geringe Spinpolarisation und damit die kleinen *TMR*-Effekte können hier in der hohen Anzahl an Defekten von auf Saphirsubstraten gewachsenem Magnetit begründet sein (vgl. hierzu Kapitel 7.3.2). Die Spinpolarisationsmessungen von M. Fonin *et al.* [37, 50] wurden dagegen an (111)-orientierten Magnetitfilmen erzielt, die durch Oxidation von (110)-orientiertem Fe hergestellt wurden und damit keine wachstums-

bedingten Defekte wie Antiphasengrenzen aufweisen sollten, worin vermutlich die Ursache der abweichenden Messergebnisse liegt.

Insgesamt liegen die erhaltenen Werte der in dieser Arbeit untersuchten *TMR*-Kontakte gut im Bereich der aus der Literatur bekannten Effekthöhen (vgl. Tabelle 4.1 aus Kapitel 4.5). Die besten Ergebnisse lieferte die (110)-Orientierung, was zum einen an einer höheren Spinpolarisation liegen könnte. Hierzu sind in der Literatur leider keine direkten Messungen zu finden. Zum anderen wird die Effekthöhe auch von der starken magnetischen Anisotropie (110)-orientierter Magnetitfilme gefördert, wie weiter unten noch deutlich wird.

Im folgenden wird nun auf die magnetischen Eigenschaften der Proben und ihrer Auswirkung auf den *TMR* eingegangen. Im Vergleich zu dem in Abbildung 4.3 (Kapitel 4.3) oben gegebenen Beispiel zweier abrupt schaltender Ferromagnete, ist in den gezeigten Magnetisierungs- und *TMR*-Kurven (Abbildung 11.3) ein eher verrundetes Schaltverhalten der Magnetitschicht festzustellen. Zum einen spielt eine Rolle, dass es sich nicht um eindomänige Magnetitschichten handelt, und die Magnetisierung aller Domänen nicht exakt gleichzeitig schaltet. Zum anderen, und das ist der dominierende Effekt, spiegelt sich die magnetische Anisotropie in der Kurvenform wieder. Je nach dem, ob das Magnetfeld entlang einer magnetisch weichen oder harten Richtung anliegt, verläuft das Schalten der Magnetisierung mehr oder weniger steil. Wie aus Kapitel 8.2 hervorgeht, zeigt ein (110)-orientierter Magnetitfilm eine starke magnetische Anisotropie innerhalb der Filmebene, woraus der deutliche Unterschied der beiden in Abbildung 11.3 gezeigten Messungkonfigurationen resultiert. Liegt das magnetische Feld parallel zu einer magnetisch leichten Achse eines uniaxialen Systems an, ist ein abruptes Schalten zu erwarten. Die Magnetisierung möchte bildhaft so lange wie möglich dort ausgerichtet sein und dreht sich bei entsprechender Koerzitivfeldstärke abrupt. Betrachtet man dagegen den anderen Extremfall der Ausrichtung entlang einer magnetisch harten Achse, so ist zum Beispiel von hohem Magnetfeld her kommend eine Magnetfeldstärkenreduktion viel eher mit einer Variation der Magnetisierungsorientierung verbunden. Anstelle eines plötzlichen Schaltvorgangs tritt eine kontinuierliche Rotation auf. Kombiniert man eine sich derart verhaltende Schicht (wie (110)-orientiertes Magnetit mit $H \parallel [001]$) mit einer senkrecht schaltenden (wie polykristallines Co) in einem *TMR*-Element, so erhält man das in Abbildung 11.4 oben skizzierte Verhalten für die magnetfeldabhängige Magnetisierung.

Mit diesem Modell der Magnetfeldorientierung entlang einer magnetisch harten Achse lässt sich der Kurvenverlauf der Messung mit $H \parallel [001]$ der (110)-orientierten Probe aus Abbildung 11.2 gut beschreiben. Die Messung mit $H \parallel [1\bar{1}0]$ derselben Probe dagegen entspricht der Magnetfeldausrichtung entlang der magnetisch leichten Achse und einem senkrechten Schalten beider Materialien. Folglich ist der maximale Winkel zwischen den Magnetisierungen und damit der maximale *TMR*-Effekt für $H \parallel [001]$ deutlich niedriger als für $H \parallel [1\bar{1}0]$,

hier nämlich nur noch etwa 7% statt 10%.

Hiermit wurde gezeigt, dass die magnetische Anisotropie der Materialien sich auf die Höhe des *TMR*-Effektes auswirkt und beim Design eines entsprechenden Bauelementes unbedingt zu beachten ist. Der Verlauf von *TMR*-Messungen ist unmittelbar mit dem Magnetisierungsverhalten der Elektroden verknüpft. Die in diesem Kapitel vorgestellten $Fe_3O_4/AlO_x/Co$-Kontakte weisen für Magnetfelder oberhalb von 10 mT näherungsweise eine Proportionalität von *TMR*- und der Magnetisierungsmessungen der Mehrlagenproben auf, die durch Beachtung des rechteckigen Schaltverhaltens des Co in Kombination mit dessen kleinem Koerzitivfeld hergeleitet wurde.

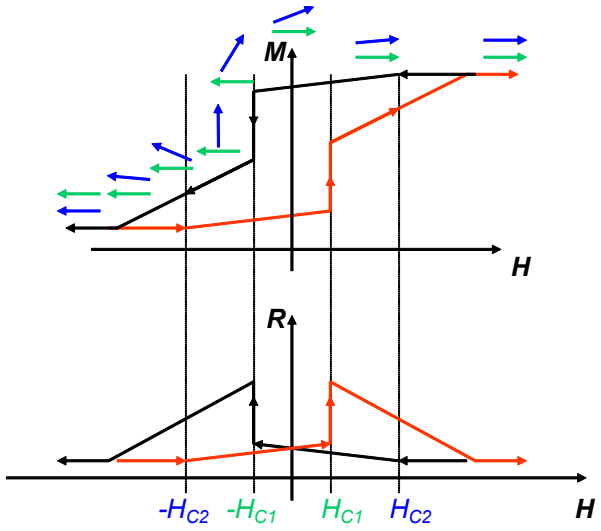

Abbildung 11.4: Qualitative Skizze von Widerstand und Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für eine Tunnelstruktur mit Elektroden aus polykristallinem Co (grüne Pfeile) und (110)-orientiertem Fe_3O_4 (blaue Pfeile) mit $H \parallel [001]$ (= magnetisch harte Achse).

11.2 Anisotropiebestimmung mit Hilfe des Tunnelmagnetwiderstandes

Wie in Kapitel 4.6 kurz skizziert, soll die Bestimmung von magnetischen Anisotropiekonstanten mit Hilfe geeigneter *TMR*-Messungen hier ausführlich besprochen werden. Dazu werden zunächst FMR-Messungen und damit die magnetische Anisotropie der im folgenden diskutierten Mehrlagenprobe mit (110)-orientierter Magnetitschicht vorgestellt.

Magnetische Anisotropie der Mehrlagenprobe mit (110)-orientierter Fe_3O_4-Schicht

Die starke magnetische Anisotropie (110)-orientierter Magnetitfilme macht diese besonders interessant, um an ihnen den Einfluss magnetischer Anisotropie auf *TMR*-Messungen zu diskutieren, weshalb diese Orientierung exemplarisch für die folgende Diskussion ausgewählt wurde. Zunächst soll die sich bereits in den SQUID-Messungen des vorhergehenden Kapitels abzeichnende uniaxiale magnetische Anisotropie der Magnetitschicht in der Mehrlagenprobe bestätigt werden. Aus diesem Grund wurden FMR-Messungen durchgeführt, wobei die Schwierigkeit auftrat, dass man sowohl für Magnetit als auch für Co eine Resonanz erhält, die sich nicht vollständig trennen lassen. Dabei weist die Co-Resonanz eine deutlich stärkere Intensität auf, so dass die durchgeführten Messungen in zwei unterschiedlichen Darstellungen gezeigt und diskutiert werden, wobei zunächst mit der auf die Erkennbarkeit der Co-Resonanz ausgerichteten begonnen wird. Abbildung 11.5 zeigt links oben das an der Mehrlagenprobe mit (110)-orientierter Magnetitschicht gemessene FMR-Signal für eine Drehung innerhalb der Filmebene. In der gezeigten Darstellung ist jeweils nur eine Resonanz bei etwa 50 mT zu erkennen, die besonders starke Intensität zeigt. Ihre Position, die sich aus der Mitte des Minimums und des Maximums des FMR Signals ergibt, ist rechts oben in der Abbildung in Abhängigkeit des Drehwinkels zu sehen. Die Datenpunkte variieren nur um etwa 1 mT, wodurch sich keine magnetische Anisotropie feststellen lässt. Dies unterstützt die Annahme, dass diese Resonanz der polykristallinen Co-Schicht zuzuordnen ist. In Abbildung 11.5 links unten ist die entsprechende Messung für eine Drehung aus der Filmebene heraus zu sehen, wobei $H \perp [1\bar{1}0]$ bezogen auf die Magnetitschicht gilt. In diesem Fall ist eine starke Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes festzustellen, wie es rechts unten in der Abbildung aufgetragen ist. Die zugehörige Simulation wurde unter Verwendung eines g-Faktors von 2,15 erstellt, der dem Literaturwert von Co entspricht [160], wobei das resultierende uniaxiale Anisotropiefeld $K_u/M = 910\,\mathrm{mT}$ beträgt.

In Abbildung 11.6 sind nun die selben Messdaten so dargestellt, dass auch die im Vergleich zur Co-Resonanz intensitätsschwächere Fe_3O_4-Resonanz sichtbar wird. Zusätzlich zu der bei etwa 50 mT liegenden Cobaltresonanz tritt nun im Bereich von etwa 100 mT bis etwa 200 mT eine weitere auf (Abbildung 11.6 links oben). Auf Grund ihrer Position lässt sie sich durch den Vergleich an untersuchten Einfachschichten (Kapitel 8.1, Abbildung 8.3) dem Magnetit zuordnen. Allerdings sind die Resonanzfelder nicht eindeutig bestimmbar, da eine Überlagerung des Co-Signals vorliegt. Die zur Resonanzpositionsbestimmung verwendete Methode, den Mittelwert zwischen auftretendem Minimum und Maximum des FMR-Signals zu nutzen, ist für Winkel zwischen 35° und 145° nicht mehr anwendbar, da hier zunächst die Maxima, aber dann auch die Minima, nicht mehr eindeutig zu erkennen sind. Die Resonanzen, die bestimmt werden konnten, sind in Abbildung 11.6 oben rechts

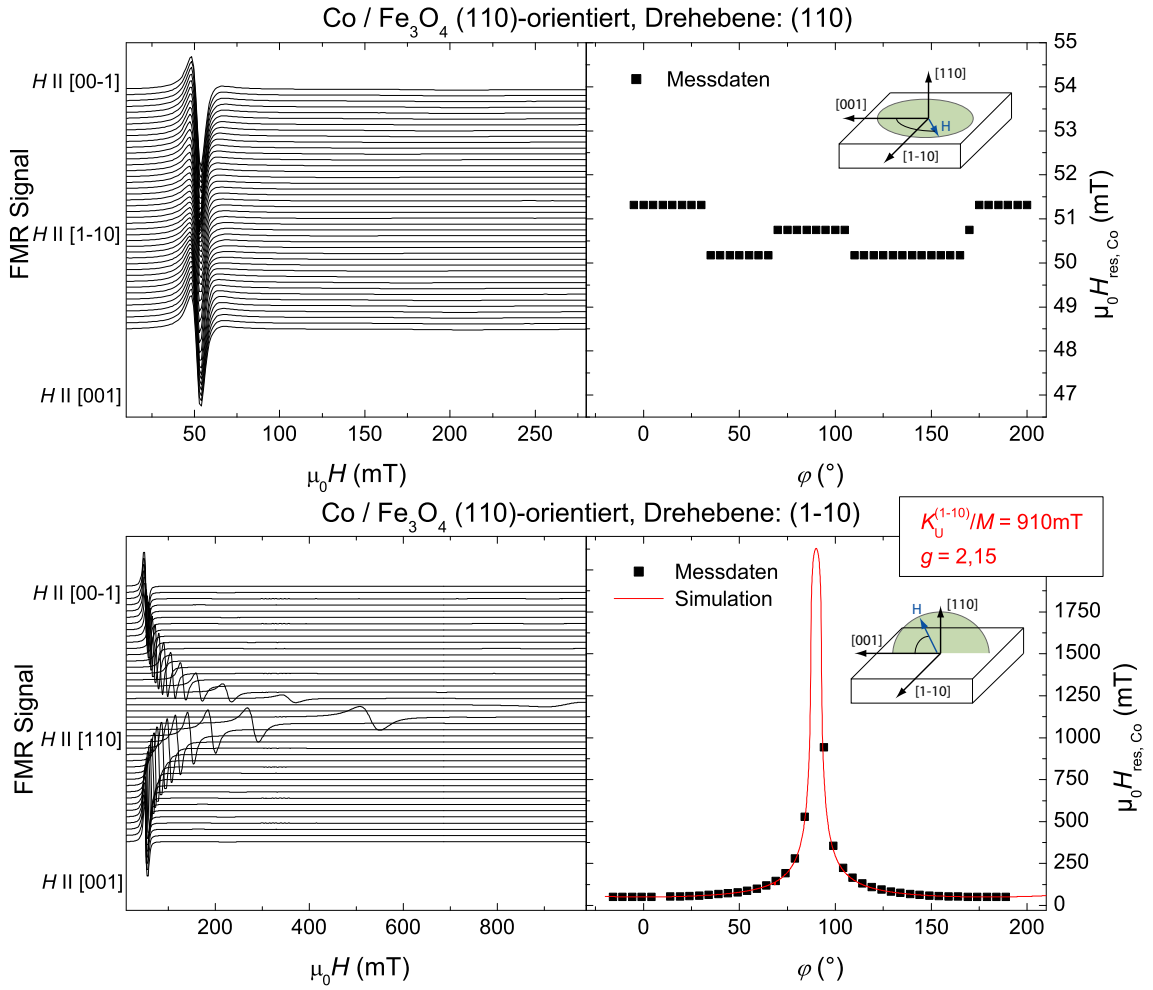

Abbildung 11.5: Resonanzfelder der FMR und deren Simulation in Abhängigkeit des Drehwinkels φ einer (110)-orientierten Mehrlagenprobe auf MgO(110) für Drehungen innerhalb der (110)- und $(1\bar{1}0)$-Ebene. Die Darstellung ist auf die Erkennbarkeit der Cobaltresonanz ausgelegt.

gezeigt. Zusätzlich sind hier die Resonanzpositionen der 0° und 180°-Messungen der Rotation aus der Filmebene heraus ($H \perp [1\bar{1}0]$, Abbildung 11.6 links unten) enthalten, die den 0° und 180°-Messungen der $H \perp [110]$-Rotation entsprechen sollten. Im Unterschied zur Drehung in der Filmebene wurde hier aber eine um einen Faktor 10 größere Sensitivität benutzt, die zu einer intensitätsstärkeren Magnetitresonanz und damit zu einer besseren Positionsbestimmbarkeit führt. Die aus der Rotation in der Filmebene bestimmten Resonanzen scheinen durch die überlagerte Co-Resonanz also etwas zu niedrigerem Feld verschoben zu sein. Die Resonanzpositionen des Magnetits der $H \perp [1\bar{1}0]$-Messungen (Abbildung 11.6 links unten) sind ebenfalls von der Co-Resonanz überlagert, die eine so starke uniaxiale

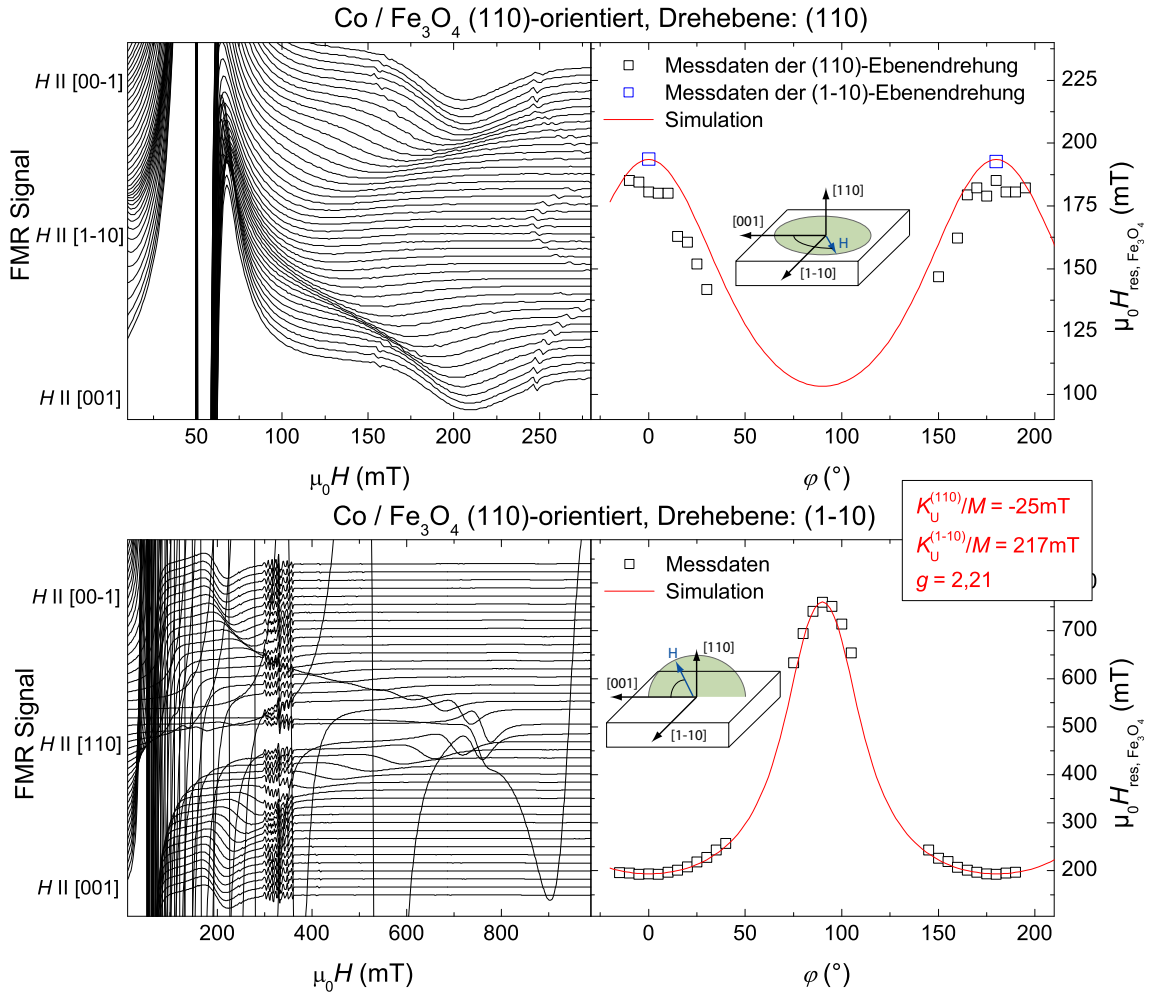

Abbildung 11.6: Resonanzfelder der FMR und deren Simulation in Abhängigkeit des Drehwinkels φ einer (110)-orientierten Mehrlagenprobe auf MgO(110) für Drehungen innerhalb der (110)- und $(1\bar{1}0)$-Ebene. Die Darstellung ist auf die Erkennbarkeit der Magnetitresonanz ausgelegt.

Anisotropie zeigt, dass sie die Magnetitresonanz sogar durchquert. In diesem Bereich ist eine Positionsbestimmung nicht möglich, für Winkel nahe von 0° und von 90° sind die Signale jedoch gut trennbar. Die so gefundenen Datenpunkte sind in Abbildung 11.6 rechts unten zu sehen. Die gezeigten Simulationen der beiden Drehungen (Abbildung 11.6 rechts oben und rechts unten) wurden mit einem g-Faktor von 2,21 erstellt, wobei für das uniaxiale Anisotropiefeld senkrecht zur Filmebene $K_u^{110}/M = 217\,\mathrm{mT}$ und für die innerhalb der Filmebene $K_u^{1\bar{1}0}/M = -25\,\mathrm{mT}$ verwendet wurde. Die fehlenden Datenpunkte der $H \perp [110]$-Konfiguration lassen jedoch keine eindeutig bestimmte Simulation der

Resonanzpositionen zu, so dass hier, besonders bei K_u^{110}/M, mit einem größeren Fehler in den Anisotropiefeldern zu rechnen ist. Die erwarteten Anisotropiefelder lassen sich mit Hilfe der Entmagnetisierung, der kristallinen und auch der magnetoelastischen Anisotropie berechnen, die von der Verspannung der Filme abhängt. Röntgendiffraktometriemessungen bestätigten in Kapitel 7.5 das epitaktische Wachstum der TiN- und Magnetitschicht und damit die Übernahme der MgO-Gitterparameter innerhalb der Filmebene. Somit werden für die Magnetitschicht der Mehrlagenprobe analog zum einfachen (110)-orientierten Magnetitfilm aus Kapitel 8.1 theoretisch die Anisotropiefelder $K_u^{1\bar{1}0}/M = -266\,\mathrm{mT}$ und $K_u^{110}/M = 553\,\mathrm{mT}$ erwartet. Eventuell vorhandene Ober-/Grenzflächenanisotropienanteile wurden vernachlässigt, da zu (110)-orientiertem Magnetit keine Veröffentlichungen vorliegen. Bei (001)-orientierten Filmen liegen sie jedoch bei nur $K_{\mathrm{Oberfläche}}/M = -34\,\mathrm{mT}$ (vgl. Kapitel 8.1), wodurch die Diskrepanz zwischen erwarteten und gemessenen Anisotropiefeldern wohl nicht damit zu erklären ist. Wahrscheinlicher ist auch hier die Erklärung durch APB, die den magnetischen Austausch behindern und so die magnetische Anisotropie schwächen (vgl. Kapitel 8.1).

Bestimmung von magnetischen Anisotropiekonstanten

Im folgenden wird als Beispiel ein System aus zwei durch eine isolierende Barriere getrennten Ferromagneten betrachtet, die den in dieser Arbeit verwendeten Materialien (110)-orientiertes Magnetit und polykristallines Co entsprechen sollen, allerdings zunächst unter Vernachlässigung von Domäneneffekten. Der erste Ferromagnet FM1 soll innerhalb der Filmebene keine Präferenz für die Richtung seiner Magnetisierung besitzen, seine freie Energie hängt dort also nicht von der Magnetfeldorientierung ab. Dies trifft auf ein polykristallines Material wie Co zu, dessen Magnetisierung bei innerhalb der Filmebene angelegtem Magnetfeld also immer parallel zu diesem liegt. Der zweite Ferromagnet FM2 habe, wie (110)-orientiertes Magnetit, innerhalb der Filmebene eine uniaxiale Anisotropie, wie es in Abbildung 11.7 links für eine feste Magnetfeldrichtung skizziert ist. Gezeigt ist die Filmebene, in der die magnetisch leichte Achse parallel zur y-Richtung ist, die harte weist dementsprechend in x-Richtung. Der Winkel zwischen Magnetisierung M (rot) und Magnetfeld H (grün) ist γ und K die uniaxiale Anisotropiekonstante, wodurch sich die freie Energie und deren Ableitung für FM2 wie folgt darstellen lassen [133]:

$$F = K\cos^2\gamma - MH\cos\gamma \text{ und} \tag{11.4}$$

$$\frac{dF}{d\gamma} = -2K\cos\gamma\sin\gamma + MH\sin\gamma. \tag{11.5}$$

Die Richtung der Magnetisierung, also der Winkel γ ergibt sich aus dem Minimum der freien Energie, und damit aus der Bedingung, dass deren Ableitung null ist, woraus folgt:

$$\gamma = \arccos\left(\frac{MH}{2K}\right). \tag{11.6}$$

Nach Gleichung (11.6) hängt γ bei fester Magnetfeldrichtung also nur von der Stärke des Magnetfeldes und von K ab.

Etwas komplizierter ist die Situation, wenn man die Richtung von H in der Filmebene rotiert, wie in Abbildung 11.7 rechts skizziert ist. Wird der Winkel zwischen der x-Achse und H mit β bezeichnet, so erhält man für die freie Energie und ihre Ableitung folgende Ausdrücke:

$$F = K\cos^2\gamma - MH\cos(\gamma-\beta) \text{ und} \tag{11.7}$$

$$\frac{dF}{d\gamma} = -2K\cos\gamma\sin\gamma + MH\sin(\gamma-\beta). \tag{11.8}$$

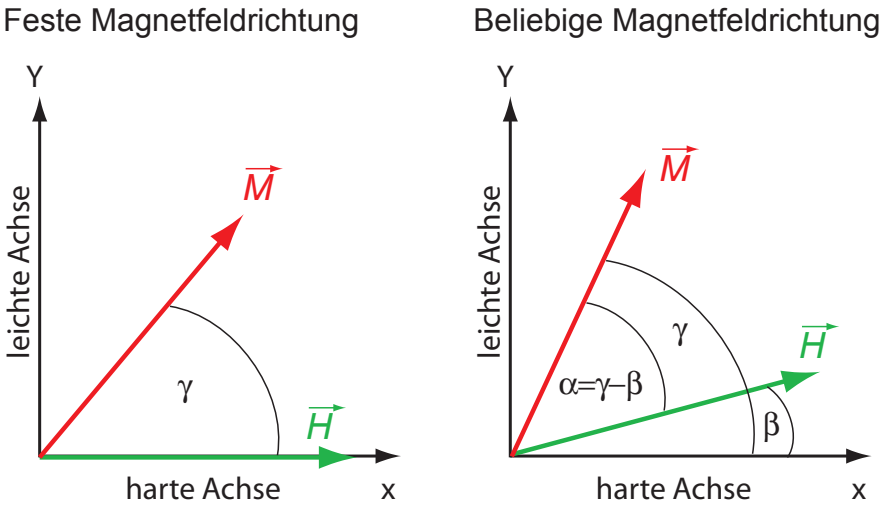

Abbildung 11.7: Winkeldefinitionen für Magnetisierungs- und Magnetfeldrichtung eines zweidimensionalen uniaxialen Systems.

Leider lässt sich aus der Bedingung, das die Ableitung der freien Energie null ist, für diesen Fall kein einfacher Ausdruck für γ herleiten, allerdings können Werte für γ in Abhängigkeit von β numerisch ermittelt werden. Bei festem Magnetfeld H mit dem Magnetfeldwinkel β ist γ nach Gleichung (11.8) nur durch die magnetische Anisotropiekonstante von FM2 festgelegt ist. Nachdem angenommen wurde, dass die Magnetisierung des ersten Ferromagnets

FM1 immer dem externen Magnetfeld folgt, entspricht $\gamma - \beta = \alpha$ dem Winkel zwischen den Magnetisierungsichtungen von FM1 und FM2, welche somit ebenfalls nur von der magnetischen Anisotropiekonstante des FM2 abhängt.
Nun soll ein Weg gefunden werden, wie man aus geeigneten *TMR*-Messungen die magnetische Anisotropiekonstante K bestimmen kann. Wie auch schon in Gleichung (4.11) angegeben wurde, gilt nach Julliere [71]:

$$TMR = \frac{P_1 P_2 (1 - \cos\alpha)}{1 - P_1 P_2 \cos\alpha}. \tag{11.9}$$

Führt man schließlich eine Messung des *TMR* bei konstantem Magnetfeld in Abhängigkeit der Magnetfeldrichtung β durch, so sind für eine Simulation der Messkurven die einzigen unbestimmten Parameter die Anisotropiekonstante K (da α von K abhängt) und das Spinpolarisationsprodukt $P_1 \cdot P_2$. Um diese beiden Parameter eindeutig zu bestimmen, muss man folgendermaßen vorgehen. Zunächst wird das idealisierte Modell des eindomänigen Ferromagneten verlassen und beachtet, dass ein realer Ferromagnet ohne äußeres Magnetfeld in der Regel in viele Domänen zerfällt, die zueinander unterschiedlich orientiert sind. Eine Änderung der Magnetisierungsrichtung ist auch mit dem Verschieben von Domänenwänden verbunden, das Energie kostet. In (110)-orientiertem Magnetit besteht eine stark uniaxiale Anisotropie innerhalb der Filmebene, wobei die energetisch günstigste Ausrichtung der Magnetisierung entlang der magnetisch leichten $[1\bar{1}0]$-Achse ist. Für ein sehr kleines äußeres Magnetfeld, das entlang einer abweichenden Richtung angelegt ist, lohnt es sich für die Magnetisierung energetisch nicht mehr, von der magnetisch leichten Achse abzuweichen. Die Ursache dafür ist, dass der Energiegewinn durch die Ausrichtung der Magnetisierung kleiner ist als die zum Verschieben der Domänenwände notwendige Energie. Daher verharrt die Magnetisierung in ihrer Ausrichtung, auch wenn das äußere Magnetfeld rotiert wird. Nun wählt man ein ausreichend kleines Magnetfeld, so dass der beschriebene Fall eintritt, und die Magnetisierungrichtung von Magnetit bei der Magnetfeldrotation unverändert bleibt. Jetzt wird erneut eine winkelabhängige *TMR*-Messung durchgeführt, bei der die Magnetisierung des polykristallinen Co noch immer dem angelegten Magnetfeld folgt. Dabei ist der Winkel α zwischen den Magnetisierungen der beiden Materialien unabhängig von der magnetischen Anisotropie der Magnetitschicht. Der einzige unbekannte Parameter ist das effektive Spinpolarisationsprodukt $P_1 \cdot P_2$, dass nun durch die Simulation dieser Messung festgelegt ist.

Abbildung 11.8 zeigt Widerstandsmessungen bei einer Drehung des magnetischen Feldes innerhalb der Filmebene um den Winkel β eines *TMR*-Kontaktes mit einer Querschnittsfläche von $25 \times 25 \mu m^2$ auf einer wie folgt aufgebauten Probe: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (20 nm), AlO_x (0,8 nm), Co (20 nm) und Au (15 nm). Die Kreise beschreiben die Messrichtung mit zunehmendem Winkel β, während die Rechtecke der Gegenrichtung entspre-

chen. Für die Messkurven der Felder 15 mT bis 225 mT wurde vor Messbeginn bei dem Startwinkel von -100° ein Magnetfeld von 0,5 T angelegt, um eine möglichst einheitliche Domänenausrichtung zu erreichen.

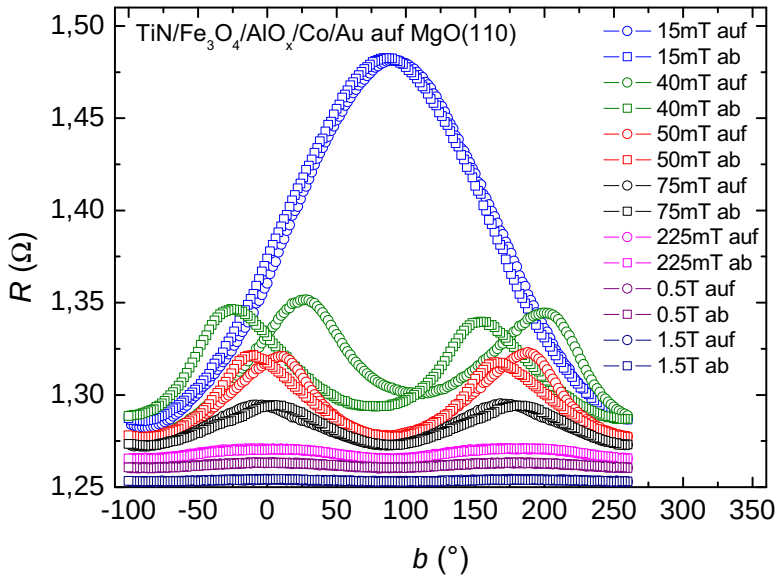

Abbildung 11.8: Widerstandsmessungen bei Drehung des magnetischen Feldes innerhalb der Filmebene um den Winkel β eines TMR-Kontaktes ($25 \times 25 \mu m^2$) auf einer Mehrlagenprobe aus TiN (13 nm), Fe_3O_4 (20 nm), AlO_x (0,8 nm), Co (20 nm) und Au (15 nm). Die Kreise beschreiben die Messrichtung mit zunehmendem Winkel β, während die Rechtecke der Gegenrichtung entsprechen.

Zunächst sollen Widerstandsdaten in Form von winkelabhängigen TMR-Messungen dargestellt werden. Der Theorie nach gilt $TMR = (R - R_{\parallel})/R_{\parallel} = 0$, wenn die Magnetisierungen der Ferromagnete parallel zueinander stehen, also für den Fall $R = R_{\parallel}$. Und für alle vermessenen Magnetfeldstärken ist zu erwarten, dass die Magnetisierung von Magnetit parallel zur leichten $[1\bar{1}0]$-Achse zeigt, wenn auch das Magnetfeld in diese Richtung weist, was hier bei einem Winkel $\beta = -90°$ der Fall ist. Dennoch liegen die Kurven der verschiedenen Felder dort nicht aufeinander und weisen zusätzlich einen endlichen Widerstand auf. Die Ursache dafür sind unerwünschte Serienwiderstände. Der Widerstandsbeitrag der exakt senkrecht durchflossenen Schichten ist viel kleiner ($< 0,1\,\Omega$), als der an der Barriere abfallende Anteil. Problematisch dagegen sind Stromanteile, die nicht exakt senkrecht durch die Schichten fließen, vor allem in dem gegenüber den anderen Materialien (Co und Au: metal-

lisch, TiN: $\rho_{xx} \approx 10^{-6}\Omega$m) deutlich hochohmigeren Magnetit ($\rho_{xx} \approx 10^{-4}\Omega$m). Zum einen tritt hier ein winkelabhängiger Anteil auf, der auf den anisotropen Magnetwiderstand (Kapitel 2.4) zurückgeht. zum anderen kommt als nicht winkelabhängiger Anteil der normale Magnetwiderstand *MR* hinzu. Der gemessene Widerstand setzt sich also aus drei Anteilen zusammen: der dem Tunnelprozess an der Barriere zuzuordnende R_{TMR}, der den größten Beitrag ausmacht, dem Magnetwiderstand $R_{\mathrm{MR}}(H)$ und dem anisotropen Magnetwiderstand R_{AMR}, wobei die letzten beiden als R_{Serie} zusammengefasst werden können. Bei einem hohen Magnetfeld von 1,5 T ist zu erwarten, dass der Zeemann-Anteil der Freien Energie dominiert und die Magnetisierung in guter Näherung dem äußeren Magnetfeld folgt. (Dass dies nicht perfekt zutrifft, wird aus der später folgenden Diskussion der Hochfeldkurven ersichtlich.) Somit wäre keine Winkeldifferenz der Magnetisierungen der beiden Ferromagnete mehr vorhanden und somit auch kein R_{TMR}-Anteil in der Widerstandsmessung. Die Winkelabhängigkeit der 1,5 T-Kurven ist also hauptsächlich dem R_{AMR} zuzuordnen.

Zunächst sollen die Kurven für Magnetfelder von 75 mT oder niedriger betrachtet werden. Hier dominiert der R_{TMR}-Anteil, so dass der vergleichsweise geringfügig winkelabhängige Anteil R_{AMR}, der sich in der 1,5 T-Kurve widerspiegelt mit dem Anteil des R_{MR} zusammen als konstanter Beitrag R_{Serie} genähert werden können. Problematisch bei der Berechnung des TMR ist nun, welcher Wert für den Nenner als $R_{\parallel}$ verwendet wird. Das größte angelegte Feld entspricht 1,5 T, dort ist der Anteil des R_{MR} am geringsten (Magnetwiderstand von Magnetit sinkt mit zunehmenden Magnetfeld bei Magnetfeldern oberhalb von 1 T, vgl. Kapitel 9) und der winkelabhängige Anteil des R_{AMR} näherungsweise nicht mehr vorhanden. Aus diesen Gründen wurden die Kurven auf den gemessenen Wert $R_{\mathrm{gem}}(1,5T,-90^\circ)$ bei $\mu_0 H = 1,5\,\mathrm{T}$ und $\beta = -90^\circ$ normiert. Somit lautet die zur Normierung verwendete Beziehung:

$$TMR = \frac{R - R_{\parallel}}{R_{\mathrm{gem}}(1,5T,-90^\circ)}. \tag{11.10}$$

In Abbildung 11.9 sind nun die bei 15 mT aufgenommenen normierten Messdaten zu sehen und eine Simulation nach Gleichung 11.9, die wie oben beschrieben annimmt, dass die Magnetitmagnetisierung bei -90° verharrt, die des Co dagegen der Richtung des magnetischen Feldes perfekt folgt. Die Simulation (durchgehende Linie) gibt den Kurvenverlauf der Messdaten sehr gut wieder, was obige Annahmen unterstützt. Der zur Simulation verwendete Wert für das effektive Spinpolarisationsprodukt $P_1 \cdot P_2$ beträgt 0,075, welcher nun für die Simulationen der anderen Feldstärken zur Verfügung steht. Anzumerken ist hier, dass die Höhe des TMR-Effektes auch von der Barrierendicke und der angelegten Spannung abhängt (Kapitel 4.3), was sich in der Anzahl der tunnelnden Blochelektronen äußert und damit das effektive Spinpolarisationsprodukt beeinflusst. Ein direkter Rückschluss auf die Spinpolarisation des Magnetits aus dem effektiven Spinpolarisationsprodukt ist demnach nicht möglich.
Zur Simulation der Messkurven von 40 mT bis 75 mT ist zusätzlich zur Normierung noch

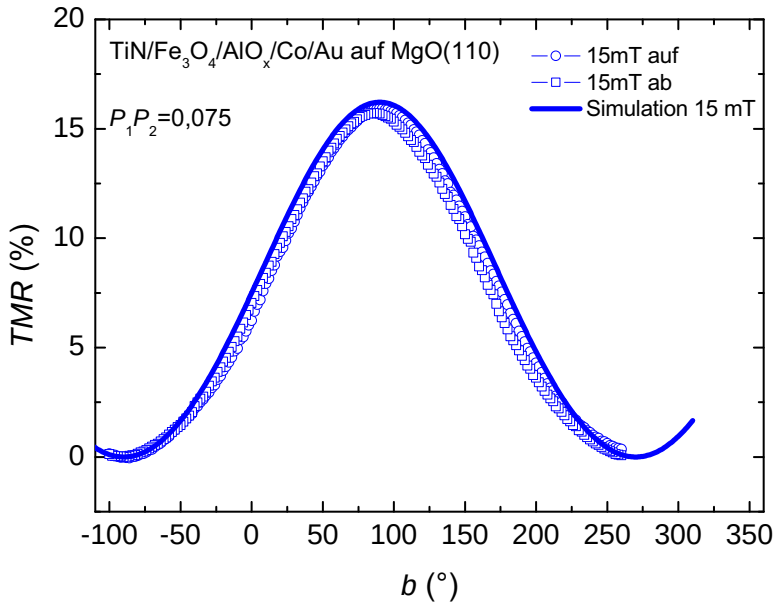

Abbildung 11.9: *TMR* in Abhängigkeit des Magnetfeldwinkels β bei einem Magnetfeld von 15 mT und zugehörige Simulation mit $P_1 \cdot P_2 = 0,075$.

eine weitere Korrektur nötig. In Abbildung 11.8 fällt auf, dass Hin- und Rückrichtung bei diesen Magnetfeldern von einander abweichen. Der Effekt nimmt zu abnehmenden Feldern hin zu, wo reales Magnetit verstärkt in Domänen zerfällt. Die Diskrepanz der Kurven ist in der oben erwähnten Energie begründet, die zur Domänenwandverschiebung benötigt wird. Um die Messdaten mit einem eindomänigen Modell beschreiben zu können, werden diese im folgenden horizontal um wenige Grad verschoben, so dass sich jeweils genau bei 90° ein Minimum befindet. Die auf diese Weise korrigierten Daten sind in Abbildung 11.10 als offene Quadrate gezeigt. Zur besseren Veranschaulichung ist nur die Messrichtung mit abnehmendem Winkel zu sehen. Die Minima der Kurven, die jetzt bei -90° und 90° zu erkennen sind, entsprechen einer parallelen Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierungen, wobei die 40 mT-Kurve bei einem Winkel von 90° nicht mehr ganz die Nulllinie erreicht, was auch durch den zunehmenden Einfluss von Domäneneffekten bei kleinen Magnetfeldern zu erklären ist. Bei 0° und 180° treten Maxima auf, das heißt, hier wird die jeweils größte Winkeldifferenz der Magnetisierungen erreicht. Für die Simulationen (durchgehende Linien) wurde $P_1 \cdot P_2 = 0,075$ verwendet, sowie eine uniaxiale Anisotropiekonstante $K_u^{110} = -48$ mT für Magnetit. Sowohl der Kurvenverlauf, als auch die relativen Amplituden der Messungen

zueinander werden gut wiedergegeben. Bei der Simulation von 75 mT ist bei 0° und 180°

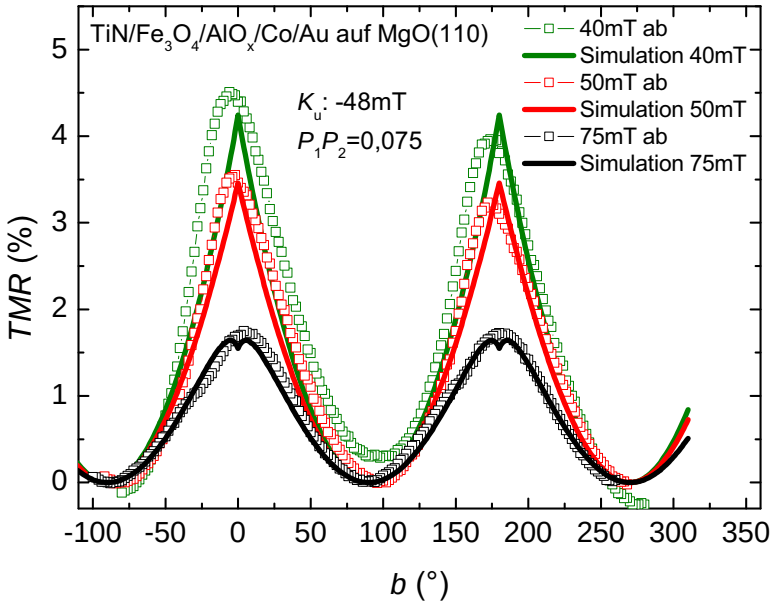

Abbildung 11.10: *TMR* in Abhängigkeit des Magnetfeldwinkels β bei Magnetfeldern von 40 mT, 50 mT und 75 mT und zugehörige Simulationen mit $P_1P_2 = 0,075$ und $K_u^{110} = -48$ mT.

ein kleiner Einbruch zu erkennen, der in den Messdaten nicht auftritt. Diese Diskrepanz wird mit zunehmendem Magnetfeld ausgeprägter, wie die Simulationen der im Anschluss diskutierten, bei höheren Feldern durchgeführten, Messungen zeigen. Die gefundene Anisotropie von -48 mT ist etwa doppelt so groß, wie die aus den FMR-Messungen abgeschätzte von $K_u^{110} = -25$ mT, was möglicherweise an den im vorhergehenden Kapitel ausgeführten Problemen der Bestimmbarkeit der Resonanzpositionen liegt. Im Vergleich dazu zeigt der in Kapitel 8.1 (Abbildung 8.3) untersuchte einfache (110)-orientierte Magnetitfilm eine Anisotropie von genau $K_u^{110}/M = -48$ mT, wie sie auch für die Magnetitschicht Mehrlagenprobe aus den hier simulierten *TMR*-Messungen gefunden wurde. Zu bedenken ist außerdem, dass die *TMR*-Messungen nur sensitiv auf die im Tunnelelement enthaltene Magnetitschicht sind, während sich FMR-Messungen an einem größeren Probenbereich beziehen. Die Übereinstimmung der sich aus FMR und *TMR*-Messungen ergebenden Anisotropiekonstanten kann zwar nicht eindeutig gezeigt werden, der uniaxiale Charakter der Anisotropie und ihre Größenordnung passen jedoch sehr gut zueinander. Somit erhält

man trotz der oben angewendeten Näherungen unter Verwendung eines einfachen Modells wie dem von Julliere realistische Werte für die Anisotropiekonstanten von sich in einem Tunnelelement befindenden Schichten.

Grenzen des Modells

Der bereits in Abbildung 11.8 gezeigten Darstellung der Messkurven der verschiedenen Felder ist zu entnehmen, dass die Winkelabhängigkeit der Kurven mit zunehmendem Magnetfeld abnimmt. Im folgenden sollen die Messungen der höheren Magnetfelder, besonders im Bezug auf die Ursache ihrer Winkelabhängigkeit, genauer betrachtet werden. Analog zu den Messkurven der niedrigeren Felder wurde auch aus den Daten von 225 mT bis 1,5 T nach Gleichung (11.10) der TMR berechnet, und die entsprechenden Simulationskurven mit den oben verwendeten Werten von $P_1 \cdot P_2 = 0,075$ und $K_\mathrm{u} = -0,048\,\mathrm{mT}$ erstellt. Dies ist in Abbildung 11.11 zu sehen, woraus deutlich wird, dass Messkurven und Simulationen nicht mehr zusammen passen. Hier ist der Einfluss des AMR nicht mehr vernachlässigbar, und die

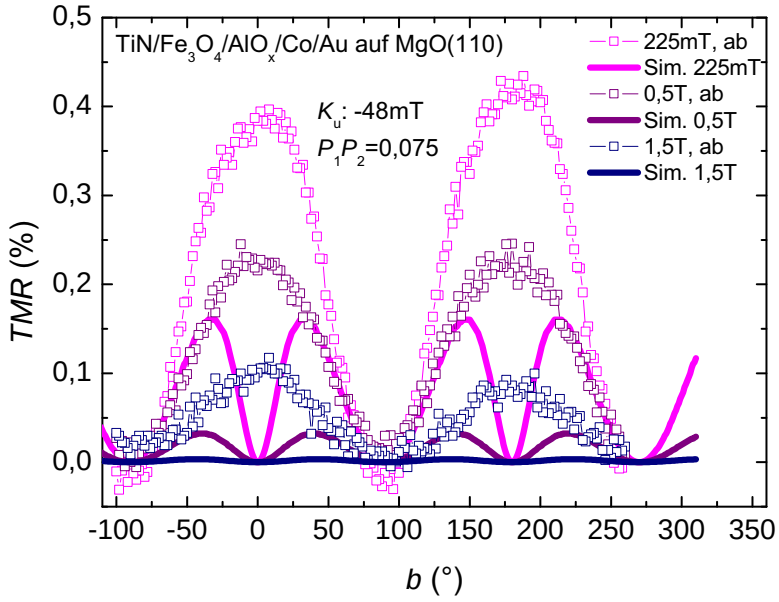

Abbildung 11.11: TMR in Abhängigkeit des Magnetfeldwinkels β bei Magnetfeldern von 225 mT, 0,5 T und 1,5 T und Simulationen mit $P_1 \cdot P_2 = 0,075$ und $K_\mathrm{u}^{110} = -48\,\mathrm{mT}$.

Winkelabhängigkeit von AMR und TMR liegen in einer ähnlichen Größenordnung. Der Annahme nach, dass die Diskrepanz zwischen Messdaten und Simulation durch AMR-Anteile verursacht wird, wird durch einen Vergleich von AMR-Messungen an einem ebenfalls (110)-orientierten einfachen Magnetitfilm unterstützt.

In Abbildung 11.12 entsprechen die rautenförmigen Datenpunkte der Differenz $TMR - TMR_{\mathrm{Sim}}$ der Messdaten (TMR) und der Simulationen (TMR_{Sim}) aus Abbildung 11.11 der jeweiligen Felder. Die durchgezogenen Linien stammen aus winkelabhängigen Längswiderstandsmessungen bei vergleichbaren Feldern, die an einem (110)-orientierten Magnetitfilm durchgeführt wurden. Zur Ermöglichung eines Vergleichs der Kurvenform mit den TMR-Messungen, wurde vom spezifischem Längswiderstand ρ_{xx} zunächst der jeweili-

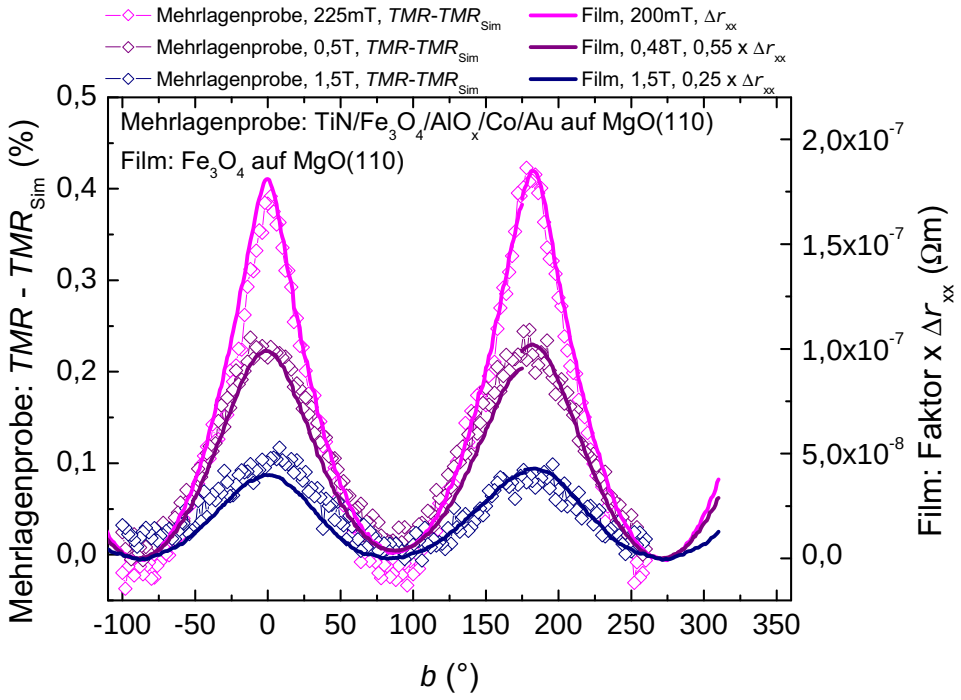

Abbildung 11.12: Differenz von gemessenem TMR und dessen Simulation mit $P_1 \cdot P_2 = 0,075$ für eine Mehrlagenprobe mit (110)-orientierter Magnetitschicht (linke Achse) bei Magnetfeldern von 225 mT, 0,5 T und 1,5 T. Auf der rechten Achse ist der um seinen Wert $\beta = -90°$ subtrahierte spezifische Längswiderstand eines einfachen (110)-orientierten Magnetitfilmes bei entsprechenden Magnetfeldern zu sehen, der zusätzlich mit einem Faktor multipliziert wurde. Diese beträgt 1,00 für 225 mT, 0,55 für 0,5 T und 0,25 für 1,5 T.

ge Wert bei $\beta = -90°$ (entspricht auch hier der $[1\bar{1}0]$-Richtung) abgezogen. Das Ergebnis wurde zusätzlich mit einem Faktor multipliziert, so dass in Abbildung 11.12 Faktor $\times \Delta\rho_{xx}$ mit $\Delta\rho_{xx} = (\rho_{xx} - \rho_{xx}(-90°))$ für den Magnetitfilm zu sehen ist. Die für den Faktor verwendeten Werte sind 1, 0,55 und 0,25 bei den Magnetfeldern von 225 mT, 0,48 T und 1,5 T. Die Einführung eines Faktors ist nötig, weil sich die Amplituden der verschiedenen Feldstärken unterschiedlich zueinander verhalten. Die Amplitude der an dem einfachen Magnetitfilm gezeigten Messungen reduziert sich zwischen 200 mT und 1,5 T nur auf 88%, während sie in den $TMR - TMR_{Sim}$-Kurven auf etwa 1/4 sinkt.

Eine mögliche Erklärung der Diskrepanz ist jedoch wohl in folgenden Umständen zu suchen. Durch die Geometrie des *TMR*-Kontaktes mit um 90° zueinander verdrehten Spannungsabgriffen tritt ein nicht trivialer Stromverlauf durch den *TMR*-Kontakt auf, der qualitativ in der (auf Grund von Grenzen der verwendeten Finite-Elemente-Software Femlab 3.1 von Comsol nicht-maßstabsgetreuen) Simulation in Abbildung 11.13 mit zugehöriger Spannungsverteilung skizziert ist. Trotz der gut leitenden TiN-Schicht existieren Stromanteile, die nicht senkrecht durch die Magnetitschicht fließen.

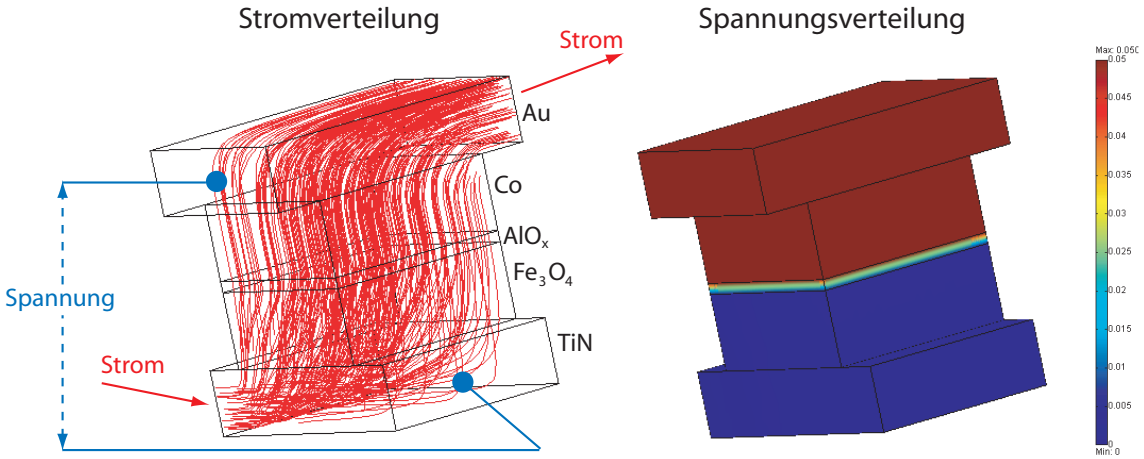

Abbildung 11.13: Finite-Elemente-Simulation der qualitativen Strom- und Spannungsverteilung eines *TMR*-Kontaktes aus TiN/Fe_3O_4/AlO_x/Co/Au.

Es liegt also für die nicht-senkrecht verlaufenden Stromanteile in den *TMR*-Kontakten nicht die gleiche Messgeometrie vor, wie bei den Messungen des Längswiderstandes des einfachen Magnetitfilmes. Wie die verschiedenen Messanordnungen der unterschiedlich orientierten Magnetitfilme mit diversen Drehachsen aus Kapitel 10 zeigen, hängt die Kurvenform und -entwicklung stark von der relativen Orientierung von Stromrichtung und Magnetfeld ab. Die gute Übereinstimmung der Kurvenformen in Abbildung 11.12 spricht stark für die Annahme, dass AMR-Anteile in den *TMR*-Messungen für die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation bei höheren Feldern verantwortlich sind.

Fazit

Insgesamt liefert das beschriebene Verfahren für Magnetfelder unterhalb von 75 mT sehr gute Ergebnisse, wie an der Übereinstimmung der *TMR*-Kurven mit den Simulationen bereits in Abbildung 11.10 gezeigt wurde. Obwohl zahlreiche Näherungen vorgenommen wurden, wie zunächst bei der Normierung auf Grund mangelnder Kenntnis der genauen Serienwiderstandsanteile, dann der Annahme, dass sich die Magnetitmagnetisierung bereits bei einem 15 mT kleinen Magnetfeld nicht mehr bewegt und die Anwendung eines eindomänigen Modells für die magnetische Anisotropie der Magnetitschicht, resultieren unter Anwendung des einfachen Julliere-Modells realistische Werte der magnetischen Anisotropiekonstanten.

Die Verwendung einer polykristallinen Elektrode, die dem externen Magnetfeld näherungsweise permanent folgt, führt zu einem Gleichungssystem, dass numerisch viel leichter lösbar ist, als bei notwendiger Beachtung der magnetischen Anisotropie beider Elektroden, wie zum Beispiel in Tunnelkontakten aus GaMnAs/AlAs/GaMnAs [184] oder Fe/Ag/Fe [91]. Untersucht man jedoch sehr kleine *TMR*-Kontakte, bei denen auch Formanisotropie in der polykristallinen Elektrode auftritt, muss diese ebenfalls mitberücksichtigt werden. Das erhöht den rechnerischen Aufwand, lässt aber bei Kenntnis des Anisotropieverhaltens dieser Elektrode in analoger Weise Rückschlüsse auf die magnetische Anisotropie des anderen Elektrodenmaterials zu.

Kapitel 12

Spininjektion von Magnetit in ZnO

Die Kombination von magnetischen mit halbleitenden Materialeigenschaften, um neue Lösungen für Bauelemente der Spinelektronik zu erhalten, ist ein Forschungsschwerpunkt des letzten Jahrzehnts. Die Frage ist, wie magnetische Eigenschaften auf einen Halbleiter übertragen werden können. Eine weitere Möglichkeit neben der Dotierung von halbleitenden Materialien, die zu sogenannten verdünnten magnetischen Halbleitern führt, ist die direkte Injektion polarisierter Spins aus einer ferromagnetischen Elektrode. Letztere sollte demnach eine hohe Spinpolarisation P der Ladungsträger besitzen, um möglichst effektiv zu injizieren. Die beste Wahl stellen daher Halbmetalle dar, die sich durch eine Spinpolarisation von $P = 100\%$ definieren. Magnetit wurde die Halbmetallizität theoretisch vorhergesagt [213] und die Curie Temperatur ist mit ca. 860 K [181] für Raumtemperaturanwendungen bestens geeignet. Bei direkter, diffuser Spininjektion von einem ferromagnetischen Metall in einen Halbleiter ist die Leitfähigkeitsfehlanpassung [157] der beiden Materialien ein schwerwiegendes Problem. Bisher ist effektive Spininjektion aus ferromagnetischen Elektroden nur unter Einführung von Tunnel- bzw. Schottkybarrieren geglückt [61, 158]. Bei der Verwendung von Magnetit anstelle eines Metalls sollte das Problem der Leitfähigkeitsfehlanpassung jedoch deutlich reduziert sein, da dessen Leitfähigkeit mit ca. $225\,\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ [153] bei Raumtemperatur denen von Halbleitern viel näher kommt. Epitaktisches Wachstum eines Halbmetalls auf einem einkristallinen Halbleiter, wie es bereits mit Magnetit auf ZnO in Kapitel 7.3.1 vorgestellt wurde, ist somit ein guter Startpunkt für direkte Spininjektion. Verglichen mit amorphen Grenzflächen, die eine viel höhere Zahl an strukturellen Defekten beinhalten, sollte Spinstreuung und damit der Verlust an vermittelter Spinpolarisation stark vermindert sein.

Historie der Kombination von Magnetit mit Halbleitern

R. J. Kennedy *et al.* haben Magnetitfilme direkt sowohl auf Si(100), als auch auf GaAs(100)

durch gepulste Laserdeposition gewachsen. Die Filme waren in Wachstumsrichtung zwar (111)-orientiert, innerhalb der Filmebene allerdings nicht geordnet. Die Einführung einer MgO(100)-Pufferschicht zwischen Magnetit und den Substraten führte zu vollständig (100)-orientierten Filmen [79]. Eine unvollständige Ordnung beim direkten Wachstum von (111)-Magnetit auf GaAs(100) wurde später auch von S. M. Watts *et al.* beobachtet [200]. D. Reisinger *et al.* stellte (100)-orientierte Magnetitfilme auf Si(100) her, wobei er ein Pufferschichtsystem aus TiN(100) und MgO(100) verwendete [151]. Das Problem bei der Verwendung einer oder mehrerer Pufferschichten zwischen Film und Substrat ist, dass kein direkter Kontakt von Halbmetall und Halbleiter mehr besteht. Die Überwindung der dazwischen liegenden Grenzflächen führt zu einer höheren Wahrscheinlichkeit von Spinstreuung und damit von einer Spinrelaxation der Ladungsträger. Deshalb ist direktes epitaktisches Wachstum der Verwendung von Pufferschichten vorzuziehen. Lu *et al.* haben schließlich erfolgreich ultradünne Magnetitfilme in (100) Orientierung mit Schichtdicken von bis zu 5.6 nm epitaktisch auf GaAs(100) durch Oxidation von Fe-Schichten gewachsen [98, 99, 100, 101].

Experimentell konnte für Magnetit noch keine einhundertprozentige Spinpolarisation gefunden werden. Spinaufgelöste Fotoelektronenspektroskopie zeigte allerdings, dass die Spinpolarisation von (111)-orientiertem Magnetit mit $-(80 \pm 5)\,\%$ den Wert von $-(55 \pm 10)\,\%$ einer (100)-Orientierung übertrifft [37, 50]. Daher ist es wünschenswert, (111)-orientierte Magnetitfilme zur Spininjektion zu verwenden. C. Boothman *et al.* haben Magnetit mit (111)-Orientierung sowohl auf (100), also auch auf (111)-orientiertem Si gewachsen [17, 201]. Dabei bildet sich allerdings eine amorphe Zwischenschicht aus einer Fe-Si-Verbindung, die analog zur Pufferschicht unerwünschte Spinstreuung fördern kann.

Somit ist die epitaktische Kombination von Magnetit und ZnO bisher die einzige, die sowohl vollständige (111)-Orientierung von Fe_3O_4 gewährleistet, als auch den direkten Kontakt ohne Zwischenschicht zum Halbleiter.

12.1 Magnetische Eigenschaften von Magnetit/ZnO-Heterostrukturen

Nachdem die magnetischen Eigenschaften von einfachen Magnetitfilmen bereits im Kapitel 8.1 vorgestellt wurden, werden im folgenden auch Bi- und Trilagen aus Magnetit und ZnO diskutiert. Zunächst soll das magnetische Verhalten von Magnetitfilmen vorgestellt werden, auf denen zusätzlich ein Film aus ZnO gewachsen wurde. Wie in Kapitel 7.4 gezeigt, sind entsprechende ZnO-Schichten ebenfalls kristallin orientiert. Abbildung 12.1 oben zeigt die Magnetisierungskurven von Magnetitfilmen auf Saphir-Substraten mit Schichtdicken von etwa 30 nm, von denen zwei mit einer ZnO-Schicht mit einer Dicke von 5 nm bzw. 11 nm

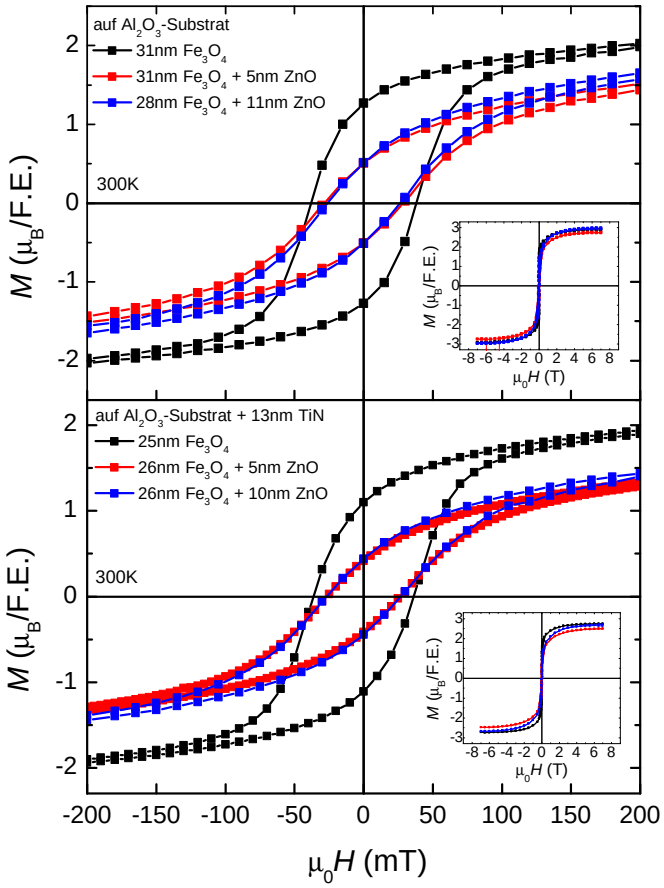

Abbildung 12.1: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes einfacher Magnetitfilme sowie von Magnetit/ZnO-Bilagen auf Saphir-Substrat und auf TiN-Filmen, die ebenfalls auf Saphir-Substraten gewachsen wurden.

bedeckt sind. Während die 7 T-Magnetisierungen sich nur geringfügig unterscheiden, ist festzustellen, dass die Remanenzmagnetisierung der Filme mit ZnO-Schicht im Vergleich zum einfachen Magnetitfilm nur etwa halb so groß ist, unabhängig von der Dicke der ZnO-Schicht. In Abbildung 12.1 unten ist ein analoges Experiment zu sehen, nur wurde bei diesen Proben vor dem Magnetitwachsum ein TiN-Film mit einer Dicke von etwa 13 nm auf dem Substrat deponiert, wie es auch bei den für Tunnelexperimente hergestellten Mehrlagenproben dieser Arbeit der Fall ist. Die Magnetitschichtdicken in Abbildung 12.1 unten bewegen

sich zwischen 25 nm und 26 nm, die ZnO-Schichten bestehen aus 5 nm bzw. 10 nm. Auch hier steht einer geringen Änderung der Sättigungsmagnetisierung ein Einbruch der Remanenzmagnetisierung auf etwa die Hälfte im Vergleich zum Magnetitfilm ohne ZnO-Schicht gegenüber.

In Kapitel 8.1 wurde bereits gezeigt, dass auf ZnO gewachsenes Magnetit ein zu Magnetit auf Saphirsubstrat vergleichbares Verhalten aufweist. Kehrt man das System dagegen um, wächst also ZnO auf Magnetit, halbiert sich die Remanenzmagnetisierung. Das Verhalten scheint unabhängig von dem sich unter dem Magnetit befindenden Material zu sein, da es sich sowohl bei Filmen auf Saphir als auch auf TiN beobachten lässt. Falls die Diffusion von Zn-Atomen an der Grenzfläche Magnetit/ZnO verantwortlich ist, ist unverständlich, weshalb auf ZnO gewachsene Magnetitfilme keine stark reduzierte Remanenz aufweisen. Um zu überprüfen, ob die Ursache in einem eventuellen Unterschied der Grenzflächen von Magnetit und dem glatt-polierten Substrat und der Grenzfläche zwischen Magnetit- und ZnO-Film zu suchen ist, wurden die in Abbildung 12.2 gezeigten Proben hergestellt. Sie bestehen beide aus einem ZnO-Substrat und einem Magnetitfilm (32 nm bzw. 27 nm), wobei in einem Fall zusätzlich ein ZnO-Film von 27 nm Dicke zwischen Substrat und Film gewachsen wurde. Es ist kein Unterschied in ihren magnetfeldabhängigen Magnetisierungskurven festzustellen, womit kein Einfluss der Substratoberfläche vorliegt.

Es wurde bereits gezeigt, dass eine ZnO-Schicht die Remanenzmagnetisierung des darunter liegenden Magnetitfilmes reduziert, wenn sich dieser auf Saphir bzw. auf TiN befindet. Ergänzend dazu wurde nun auch ein ZnO-Substrat, auf das ein ZnO-Film (10 nm) deponiert wurde, als Basis verwendet, worauf einerseits ein einfacher Magnetitfilm (21 nm) gewachsen wurde, andererseits eine Magnetit/ZnO-Bilage (19 nm/9 nm). Der zugehörige Magnetisierungsverlauf ist Abbildung 12.3 oben zu entnehmen. Hier tritt eine Remanenzmagnetisierungsreduktion auf etwa 2/3 des Ausgangswertes auf, wogegen bei den etwa 30 nm dicken Filmen ein Einbruch auf etwa die Hälfte vorlag. Dies ist vermutlich mit der durch die erhöhte Antiphasengrenzendichte verursachten geringeren Ausgangsremanenz der nur etwa 20 nm dicken Filme verbunden [9, 42, 65, 119]. Der Trend der Magnetisierungsabnahme konnte jedoch auch an diesen auf ZnO gewachsenen Proben reproduziert werden und bekräftigt somit zusätzlich die Unabhängigkeit vom Untergrundmaterial der Magnetitschicht.

Nach den bisher gezeigten Ergebnissen tritt eine Remanenzreduktion des Magnetits also nur beim Wachstum von ZnO auf Magnetit auf und nicht im umgekehrten Fall. Um diese Aussage weiter zu unterstützen, wurde eine Trilage aus Magnetit/ZnO/Magnetit (17 nm/10 nm/16 nm) auf Saphir-Substrat angefertigt. Zum direkten Vergleich wurde zunächst ein einfacher Magnetitfilm (18 nm) gewachsen, dann eine Probe mit einer Magnetit/ZnO-Bilage (20 nm/10 nm) und schließlich die Probe mit der Trilage. Die zugehörigen Magnetisierungskurven sind in Abbildung 12.3 unten dargestellt. Da die Ma-

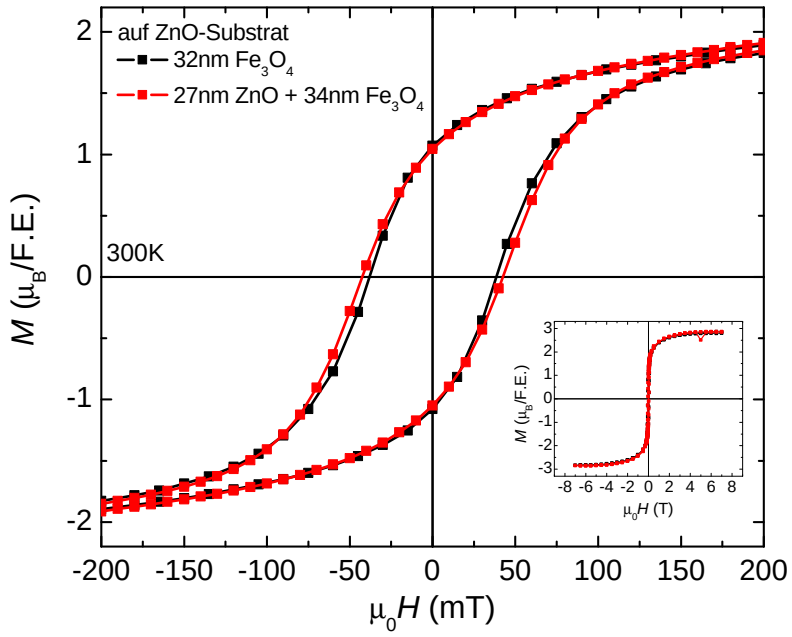

Abbildung 12.2: Vergleich der Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes eines einfachen Magnetitfilmes mit einer ZnO/Magnetit-Bilage auf ZnO-Substrat.

gnetisierung der Trilage (blau) den Mittelwert beider darin enthaltenen Magnetitschichten bildet, würde man eine Remanenzmagnetisierung erwarten, die mittig zwischen der des einfachen Magnetitfilmes (schwarz) und dem der Bilage (rot) liegt. Wie man an der blauen Kurve erkennen kann, befindet sich die Remanenz der Trilage wesentlich näher an der des schwarz gezeigten einfachen Magnetitfilmes. Dies deutet darauf hin, dass die in der Trilage enthaltene untere Magnetitschicht eine höhere Remanenz aufweist als die der Bilage. Hier stellt sich die Frage, worin der Unterschied der beiden Filme liegt, da beide auf dem gleichen Substrat gewachsen wurden und von einem ZnO-Film bedeckt wurden. Im Vergleich zum Magnetitfilm der Bilage befand sich die untere Magnetitschicht der Trilage ca. 35 min länger auf Wachstumstemperatur (320°C), was der Zeit entspricht, die zur Deposition der oberen Magnetitschicht benötigt wurde. Um zu überprüfen, ob das Tempern die Magnetisierungsremanenz beeinflusst, wurde die Bilage nachträglich für 35 min in Ar-Atmosphäre getempert. Ihre Magnetisierungskurve nach dem Temperprozess ist in Abbildung 12.3 unten in grün zu sehen. Tatsächlich konnte eine kleine Erhöhung der Remanenz erzielt werden.

Nach diesem Ergebnis erwartet man nun, dass die Remanenz der Trilage mittig zwischen der des einfachen Magnetitfilmes und der der getemperten Bilage liegt, was annähernd zutrifft.

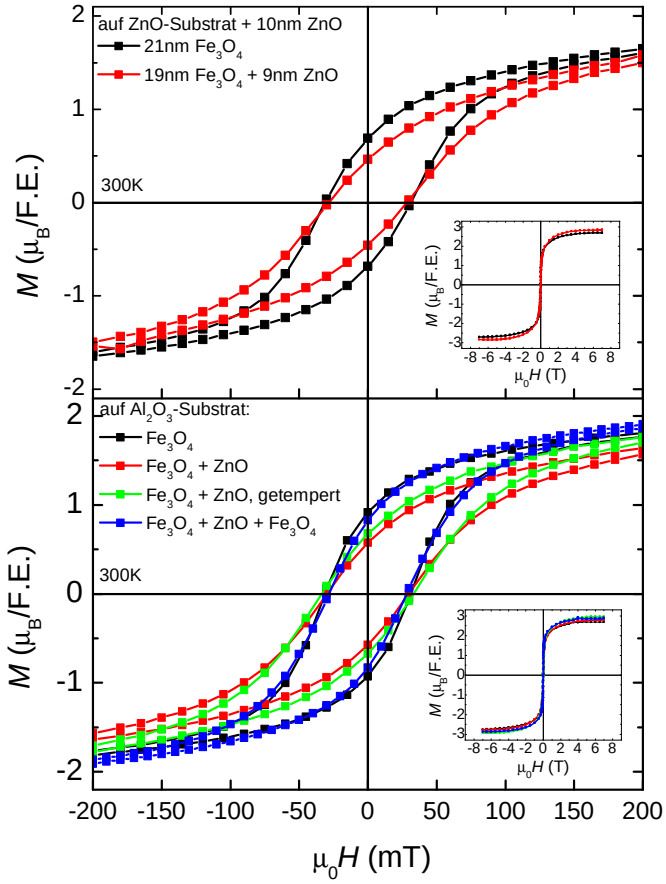

Abbildung 12.3: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes einfacher Magnetitfilme sowie Schichtkombinationen aus Magnetit und ZnO auf ZnO- und Saphirsubstraten.

Schließlich bestätigen alle hier durchgeführten Experimente, dass eine Reduktion der Magnetisierungsremanenz des Magnetits auftritt, wenn ZnO auf Magnetit gewachsen wird, jedoch nicht im umgekehrten Fall. Nun muss eine Erklärung dieses Phänomens gefunden werden. Eine eventuelle Diffusion des Zn in das Magnetit kann als Ursache ausgeschlossen werden, da diese an jeder Magnetit/ZnO bzw. ZnO/Magnetit-Grenzfläche auftreten müsste.

Somit bietet sich die im Magnetit vorhandene Sauerstoffkonzentration als mögliche Erklärung an. Diese könnte die Wirkung von APB und damit das magnetische Probenverhalten beeinflussen. APB sind eine Charakteristik von Magnetitfilmen [42, 65, 119, 214, 103, 9] und stellen sowohl strukturelle als auch magnetische Störbereiche dar. Mit abnehmender Schichtdicke erhöht sich die Antiphasengrenzendichte, wodurch zum einen die Sättigungsmagnetisierung von Magnetitfilmen abnimmt, zum anderen reduziert sich auch ihre remantente Magnetisierung. Während J.-B. Moussy *et al.* [119] in auf Saphir gewachsenen Filmen bei einer Schichtdicke von 50 nm noch eine Remanenzmagnetisierung von 66,8% der Sättigungmagnetisierung feststellten, erhielten sie mit 32,6% nur etwa die Hälfte bei einem 8 nm dicken Film. Die Sättigungsmagnetisierung reduzierte sich dabei jedoch nur um 12,5% von $3{,}2\mu_B$/F.E. für den 50 nm-Film auf $2{,}8\mu_B$/F.E. für den 8 nm-Film. Eine Remanenzhalbierung auf Grund von einer erhöhten APB-Dichte führt also zu einer vergleichsweise geringen Änderung der Sättigungsmagnetisierung.

Auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Magnetitfilmen, auf die ein ZnO-Film deponiert wurde, reduzierte sich die Remanenzmagnetisierung auf die Hälfte im Vergleich zu einfachen Magnetitfilmen, ohne signifikanten Einfluss auf die Sättigungsmagnetisierung zu haben. Dies kann durch einen erhöhten Einfluss von APB erklärt werden. Wie in Kapitel 8.1 bereits erläutert, dominieren APB mit stark antiferromagnetischer Kopplung, die durch Superaustausch über das zwischen den Eisenionen liegende Sauerstoffion vermittelt wird [84]. Da alle Proben einheitlich in reiner Ar-Atmosphäre gewachsen wurden, ist es möglich, dass Sauerstofffehlstellen im Fe_3O_4 vorhanden sind. Fehlender Sauerstoff an den APB beeinträchtigt die Vermittlung der antiferromagnetischen Kopplung. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils in den Filmen fördert somit die Auswirkungen der APB. Während des Wachstums des ZnO-Films ist die Magnetitschicht dem Sauerstoff der ZnO-Plasma-Plume ausgesetzt. Möglicherweise diffundiert der Sauerstoff bei der Wachstumstemperatur von 320°C in den Magnetitfilm hinein und unterstützt so die antiferromagnetische Kopplung der APB, die schließlich zu einer deutlichen Reduktion der remanenten Magnetisierung führt. Die durch das Tempern der Bilage in Ar bei 320°C erzielte geringe Erhöhung der Remanenz könnte ebenfalls durch eine Sauerstoffreduktion verursacht sein (Abbildung 12.3 unten).

Falls der im Magnetit vorhandene Sauerstoffgehalt für die beobachtete Remanenzreduktion in Magnetitfilmen, auf die ZnO gewachsen wurde, verantwortlich ist, kann es sich dabei jedoch nur um sehr kleine Stöchiometrieabweichungen handeln. Denn die Verwey-Übergangs-Temperatur T_V [190, 191] reduziert sich mit abnehmendem Eisengehalt des Magnetits $Fe_{3(1-\delta)}O_4$ [4, 164], wobei die Abnahme von T_V erst für $\delta \geq 0{,}0005$ zu beobachten ist [4]. Für ein δ unterhalb von 0,0039 ist der Verwey-Übergang noch ein Phasenübergang erster Ordnung, darüber stellt er einen Übergang zweiter Ordnung dar, bis er für $\delta \geq 0{,}0117$ völlig zerstört wird [5, 164, 163]. Während für ideale Stöchiometrie ein T_V von 118 K bis

126 K beobachtet wurde, sinkt T_V beispielsweise für $\delta = 0,0095$ auf nur noch 96 K [4].
Die in dieser Arbeit untersuchten Magnetitfilme weisen mit und ohne darauf deponierter ZnO-Schicht einen Verwey-Übergang auf, wie Abbildung 12.4 zeigt. Zu sehen ist die temperaturabhängige remanente Magnetisierung M_R zweier auf Saphir gewachsener Magnetitfilme mit Schichtdicken von 29 nm und 28 nm, wobei auf letztere eine 11 nm dicke ZnO-Schicht gewachsen wurde. Zum einen ist hier wieder deutlich die reduzierte Remanenz des mit ZnO bedeckten Filmes im Vergleich zum einfachen Magnetitfilm zu erkennen. Zum anderen ist der Verwey-Übergang für beide Proben gut sichtbar und findet jeweils bei einer Übergangstemperatur von etwa $T_V = 123$ K statt, wo er für Magnetitfilme mit geringen Stöchiometrieabweichungen bis zu $\delta = 0,0005$ auch erwartet wird [4]. Somit ist dieser Wert als Obergrenze für eventuelle Abweichungen der Sauerstoffkonzentration in den Magnetitfilmen zu betrachten. Die für eine verstärkte magnetische Kopplung der APB verantwortliche Stöchiometrieabweichung durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts müsste somit weniger als $\delta = 0,0005$ betragen.

Insgesamt liefert die Sauerstoffkonzentration in Magnetitfilmen in Verbindung mit APB also eine mögliche Erklärung für die Remanenzreduktion in Magnetitfilmen, auf die ZnO gewachsen wurden.

12.2 Fe_3O_4/ZnO/AlO_x/Co - Tunnelkontakte

Besonderes Interesse im Bezug auf das Wachstum von Magnetit/ZnO-Heterostrukturen gilt einer möglichen Spininjektion von dem Magnetit in das ZnO. Der Nachweis soll hier über den *TMR*-Effekt erfolgen, der nach dem Julliere-Modell (Kapitel 4.3) nur messbar ist, wenn beide Elektroden eine endliche Spinpolarisation besitzen. Aus diesem Grund wurden die bereits in Kapitel 7.5, Abbildung 7.11 rechts, gezeigten *TMR*-Elemente hergestellt, bei denen ZnO die Basiselektrode bildet, die Barriere aus polykristallinem AlO_x besteht, und das ferromagnetische Metall Cobalt als Gegenelektrode dient. Das ZnO wird dabei auf einem Magnetitfilm gewachsen, der durch direkte Spininjektion die Ladungsträgerspinpolarisation im ZnO realisieren soll. Unterhalb des Magnetitfilmes befindet sich eine TiN-Schicht, um eine möglichst homogene Stromverteilung im *TMR*-Element zu gewährleisten. Die Au-Schicht dient dazu, die Co-Elektrode vor Oxidation zu schützen.

Wie bereits in Kapitel 7.3 erwähnt, eignen sich (111)-orientierte MgO-Substrate nicht zur Herstellung von Magnetitfilmen mit einer geringen Oberflächenrauigkeit, die für *TMR*-Elemente unerlässlich ist. In dieser Arbeit wurde (111)-orientiertes Magnetit bereits auf ZnO- und auf Saphir-Substraten gewachsen, wobei erstere schlechte isolierende Eigenschaften besitzen, was die Verwendung von Saphir als Substratmaterial erklärt.

Um den Einfluss der ZnO-Schicht in den Mehrlagenproben zu untersuchen, werden

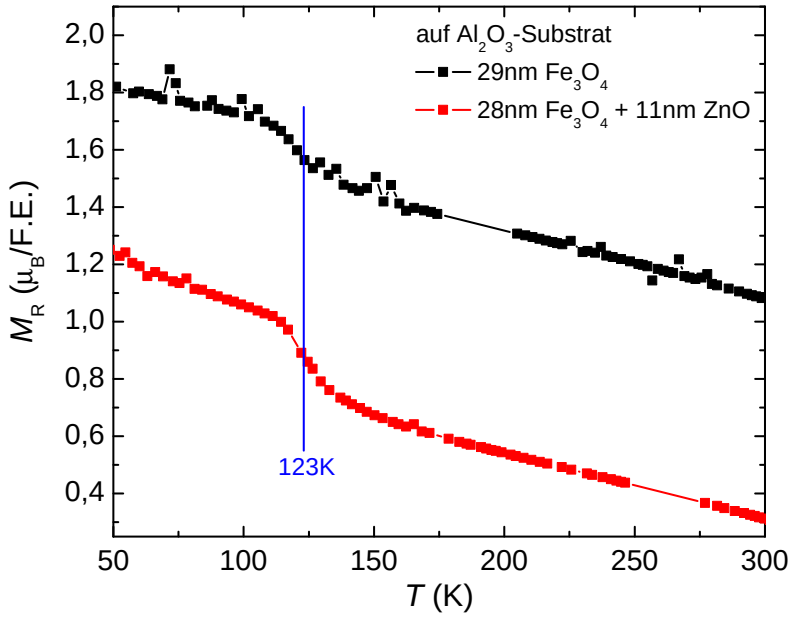

Abbildung 12.4: Remanente Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur eines 29 nm dicken Magnetitfilmes und einer Magnetit(28 nm)/ZnO(11 nm)-Heterostruktur auf Saphirsubstraten.

Proben mit ZnO-Schicht (TiN/Fe_3O_4/ZnO/AlO_x/Co/Au) mit Proben ohne ZnO-Schicht (TiN/Fe_3O_4/AlO_x/Co/Au) verglichen, die ansonsten analog aufgebaut sind. Ein Vergleich der an beiden Proben gemessenen *TMR*-Effekte würde einen Hinweis über die Effektivität einer eventuellen Spininjektion liefern.

12.2.1 Magnetische Eigenschaften

Nachdem die strukturellen Eigenschaften entsprechender Proben bereits in Kapitel 7.5 an Hand von HRTEM und Röntgendiffraktometrie-Daten diskutiert wurden, geht es jetzt um ihr magnetisches Verhalten. Abbildung 12.5 zeigt bei Raumtemperatur gemessene Magnetisierungskurven in Abhängigkeit des magnetischen Feldes beider Probentypen. Als Einheit wird hier emu/cm^3 verwendet, wobei sich die Normierung auf das Gesamtvolumen der beiden Elektroden bezieht. Die in dieser Arbeit untersuchten (111)-orientierten Magnetitfilme weisen Koerzitivfelder von ca. 40 mT auf (vgl. Abbildung 12.1 - 12.3). Kobalt schaltet dagegen bei viel kleineren Feldern, wie Messungen an Einkristallen mit Koerzitivfeldern von

1,5- 1,7 mT ergeben [182]. Daher ist die steile Schaltstufe bei wenigen mT in Abbildung 12.5 jeweils dem Co zuzuordnen, wobei auffällt, dass die Probe mit ZnO-Schicht bei etwa 0,5 mT schaltet, während das Co der anderen seine Magnetisierung bei etwa 2,5 mT dreht. Das deutet darauf hin, dass die zusätzliche ZnO-Schicht für eine bessere Entkopplung der Magnetit und Co-Filme sorgt. Die Abweichung der Koerzitivfelder von denen der Einkristalle kann durch die Tatsache erklärt werden, dass es sich anstelle von Volumenmaterial um dünne Filme handelt.

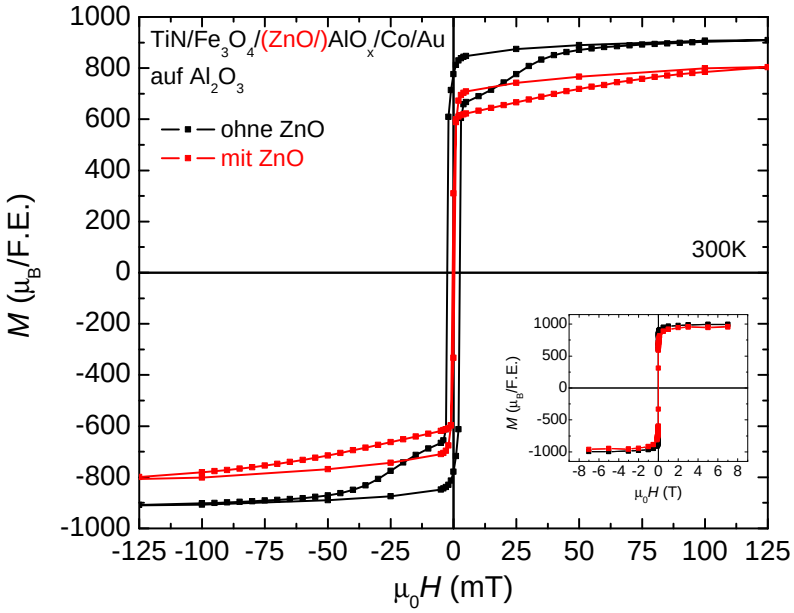

Abbildung 12.5: Bei Raumtemperatur gemessene Magnetisierungskurven in Abhängigkeit des magnetischen Feldes von Mehrlagenproben mit und ohne ZnO-Schicht. Probe ohne ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (17 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (22 nm) und Au (16 nm), Probe mit ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (21 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (21 nm) und Au (15 nm).

Um die jeweils zum Magnetit gehörenden Magnetisierungsanteile $M_{Fe_3O_4}$ zu extrahieren, wurden von den in Abbildung 12.5 gezeigten Daten Stufenfunktionen abgezogen, die dem rechteckigen Schalten des Co-Films entsprechen sollen. Dabei wurden von der Magnetisierung der Probe ohne ZnO 740 emu/cm^3 im positiven Feldbereich subtrahiert bzw. im negativen addiert, während im Fall der Probe mit ZnO 655 emu/cm^3 Verwendung fanden. Umgerechnet entspricht das einer Sättigungsmagnetisierung des Co alleine

von 1310 emu/cm^3 bzw. 1312 emu/cm^3, was etwas niedriger ist als der Literaturwert von 162 emu/g = 1440,2 emu/cm^3 [31] (bei einer Dichte von 8,830 g/cm^3 [170]). Zur besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlich dicken Magnetitfilme der beiden Mehrlagenproben wurde zusätzlich auf die Magnetisierungswerte bei einem Magnetfeld von 7 T normiert, und die durch das Schalten des Co beeinflussten Messpunkte zwischen -5 mT und +5 mT wurden entfernt. Die so behandelten Daten sind in Abbildung 12.6 oben dargestellt, die sich nun mit den unten abgebildeten, ebenfalls auf TiN gewachsenen Heterostrukturen vergleichen lassen. Diese wurden bereits in Abbildung 12.1 unten gezeigt, sind zur besseren Vergleichbarkeit aber erneut dargestellt. Sie bestehen aus Saphirsubstraten, auf die zunächst ein Film aus TiN und dann im Anschluss ein Magnetitfilm gewachsen wurde. Auf eine der beiden Proben wurde zusätzlich ein ZnO-Film deponiert. Sowohl die Magnetitmagnetisierungen der Mehrlagenproben als auch die der Heterostrukturen weisen übereinstimmend eine deutlich reduzierte Remanenz der mit ZnO bedeckten Magnetitschichten auf.

Die in Abbildung 12.6 oben vorgestellte Magnetitmagnetisierung der Mehrlagenprobe ohne ZnO besitzt ein Koerzitivfeld von etwa 20 mT bei einer Schichtdicke von 17 nm. Die Magnetitschicht der Heterostruktur ohne ZnO aus Abbildung 12.6 unten ist mit 25 nm etwas dicker, schaltet aber bei dem deutlich größeren Magnetfeld von 36 mT. Zwar nimmt das Koerzitivfeld in Magnetit auf Grund der steigenden Antiphasengrenzendichte tendenziell mit sinkender Schichtdicke ab, aber dies führt erst unterhalb von 15 nm Filmdicke zu einer deutlichen Reduktion [119]. Der hier vorliegende Schichtdickenunterschied kann die Differenz der Koerzitivfelder nicht vollständig erklären. Eine mögliche Ursache ist die bereits auf Grund des erhöhten Co-Schaltfeldes aufgestellte Vermutung der nicht vollständig entkoppelten Magnetit und Co-Schichten. Eine, wenn auch geringe, durch die Barriere hindurch vermittelte magnetische Wechselwirkung zwischen den Materialien kann zu einer Annäherung von deren Koerzitivfelder führen. Wie die HRTEM-Aufnahme aus Kapitel 7.5 (Abbildung 7.11 links) zeigt, scheint die Barriere zwar durchgehend dicht zu sein, weist aber eine nicht zu vernachlässigende Rauigkeit auf. Eine eventuelle Wechselwirkung könnte zum einen über Grenzflächenrauigkeiten durch Néel-Kopplung (oder auch Orange-Peel Kopplung) [86] vermittelt werden, zum anderen auch durch magnetische Defekte innerhalb der Barriere. Nun sollen die Magnetisierungen der mit ZnO bedeckten Magnetitfilme aus Abbildung 12.6 betrachtet werden. In der Mehrlagenprobe liegt bei einer Magnetitfilmdicke von 21 nm ein Koerzitivfeld von 20 mT vor, während die Heterostruktur mit 26 nm bei 27 mT schaltet. Die Koerzitivfelder weichen hier erheblich weniger voneinander ab, was ebenfalls für eine besserer Entkoppelung der Magnetit- und Co-Schicht durch den zusätzlich dazwischen liegenden ZnO-Film spricht.

Zusätzlich wurde das magnetfeldabhängige Magnetisierungsverhalten der Mehrlagenprobe mit ZnO auch bei tieferen Temperaturen bis zu 5 K untersucht, wie in Abbildung 12.7 zu

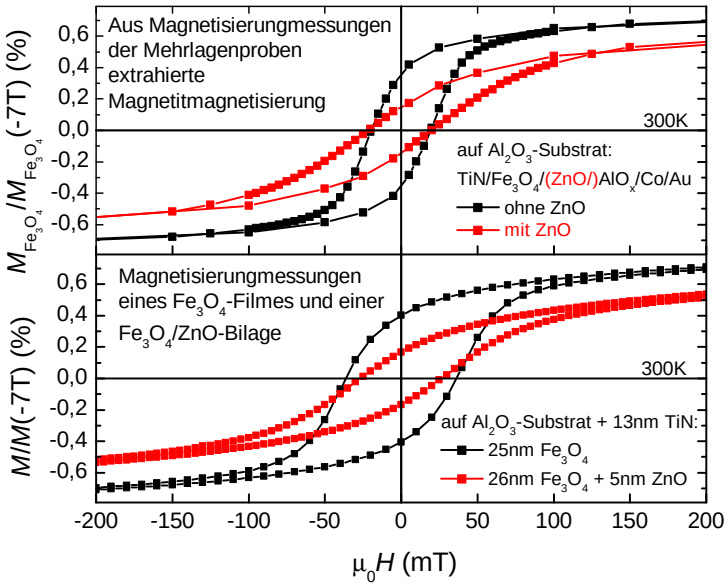

Abbildung 12.6: Oben: Magnetitmagnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes von Mehrlagenproben mit und ohne ZnO-Schicht. Um die jeweils zum Magnetit gehörenden Magnetisierungsanteile $M_{Fe_3O_4}$ aus den Magnetisierungsmessungen der gesamten Probe zu extrahieren, wurden von den Messdaten Stufenfunktionen abgezogen, die dem rechteckigen Schalten des Co-Films entsprechen sollen. Zusätzlich wurden auf die Magnetisierungswerte bei einem Magnetfeld von 7 T normiert, und die durch das Schalten des Co beeinflussten Messpunkte zwischen -5 mT und +5 mT wurden entfernt. Probe ohne ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (17 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (22 nm) und Au (16 nm), Probe mit ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (21 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (1,5 nm), Co (21 nm) und Au (15 nm). Unten: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes von Magnetitfilmen mit und ohne ZnO, gewachsen auf Saphirsubstraten, auf die zuvor ein 13 nm dicker TiN-Film deponiert wurde.

sehen ist. Hier tritt der zum Magnetit gehörende Teil mit abnehmender Temperatur deutlicher hervor. Die mit ZnO bedeckte Magnetitschicht weist also bei tieferen Temperaturen ein rechteckigeres Schaltverhalten auf.

Zusammenfassend wurde in den Mehrlagenproben ohne ZnO eine geringe Restkopplung

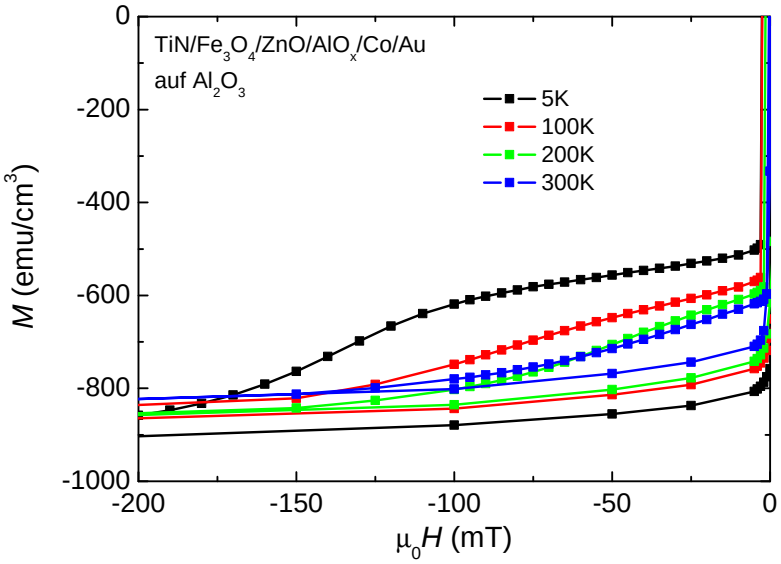

Abbildung 12.7: Magnetisierung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes einer Mehrlagenprobe mit ZnO bei Temperaturen zwischen 300 K und 5 K.

beobachtet, die zu einer Annäherung der Koerzitivfelder der beiden Elektroden führt. Die Mehrlagenproben mit ZnO weisen dagegen ein entkoppeltes Schaltverhalten der Elektroden auf, was durch deren zusätzliche Separation durch die sich unterhalb der Barriere befindende ZnO-Schicht erklärt werden kann. Insgesamt konnte also in beiden Probentypen getrenntes Schalten der Magnetit- und Co-Schicht nachgewiesen werden.

12.2.2 Transporteigenschaften

Um eine möglichst effiziente Spininjektion zu erreichen, sollten Injektor und das Material, in das injiziert werden soll, ähnliche spezifische Widerstände aufweisen [157]. Hierin liegt der große Vorteil des Magnetits gegenüber herkömmlichen ferromagnetischen Metallen bei der Spininjektion in einen Halbleiter. Der spezifische Widerstand von Metallen liegt in der Regel unterhalb von $10^{-6}\,\Omega$m, während der von Magnetit bei Raumtemperatur etwa $10^{-4}\,\Omega$m beträgt und zu tiefen Temperaturen hin noch ansteigt. Um die Situation zu erreichen, dass sich die Widerstände von Magnetit und dem Halbleiter ZnO, in den injiziert werden soll, gleichen, kann die Temperatur angepasst werden, so dass der Magnetitwiderstand dem des ZnO entspricht. Des weiteren besteht die Möglichkeit, das ZnO zu dotieren, wodurch die Widerstandsübereinstimmung auch bei Raumtemperatur erzielt werden kann. Für die Dotie-

rung bietet sich Al an, dass sich als Al^{3+} auf Zn^{2+}-Gitterplätzen in das ZnO einbaut und dabei ein zusätzliches Leitungselektron pro Al-Atom liefert [112].

Abbildung 12.8 zeigt die temperaturabhängigen spezifischen Widerstände eines Magnetitfilmes, eines undotierten ZnO-Filmes, und eines mit 3% Al dotierten Filmes aus ZnO, alle auf Saphir-Substraten. Während das Magnetit bei 300 K noch etwa um einen Faktor 10 besser leitet als das undotierte ZnO, kreuzen sich die Kurven nach dem Widerstandsanstieg auf Grund des Verwey-Übergangs [190, 191] bei einer Temperatur von 113 K, wo demnach die effektivste Spininjektion möglich sein sollte. Im Fall des Al-dotierten ZnO bieten sich dagegen höhere Temperaturen an, hier liegt die beste Übereinstimmung bei 300 K vor.

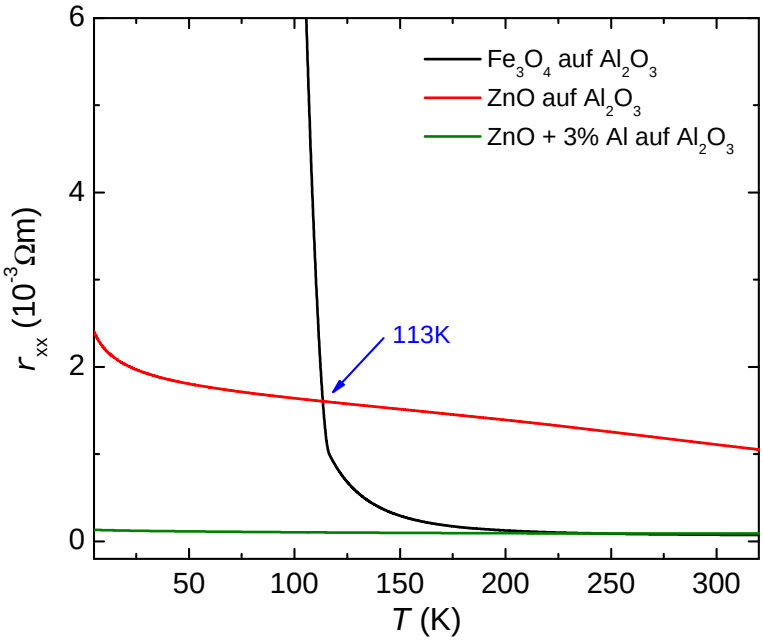

Abbildung 12.8: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur eines Magnetitfilmes (29 nm), eines undotierten ZnO-Filmes (350 nm), und eines mit 3% Al dotierten Filmes aus ZnO (18 nm), alle auf Saphir-Substraten.

Anzumerken ist jedoch, dass die gezeigten Filme nicht exakt die gleichen Bedingungen wie die in den Mehrlagenproben aufweisen. Der Magnetitfilm befindet sich direkt auf dem Substrat, ohne TiN-Zwischenschicht, und ZnO wächst auf Saphir-Substraten bekanntlich in Säulen, wogegen die HRTEM-Aufnahmen aus Abbildung 7.10 (Kapitel 7.4) und Abbildung 7.11 (Kapitel 7.5) zeigten, dass beim Wachstum auf Magnetit keine Säulen entstehen.

So sind die auf Magnetit gewachsenen ZnO-Schichten strukturell betrachtet defektärmer, wodurch sie möglicherweise eine höhere Leitfähigkeit aufweisen. Insgesamt kann jedoch davon ausgegangen werden, dass in beiden ZnO-Schichten durch das Wachstum bei der relativ niedrigen Temperatur von 320°C in Ar-Atmosphäre zahlreiche Defekte wie Sauerstofffehlstellen oder Zn auf Gitterzwischenplätzen befinden, was sich auch in der für einen Halbleiter hohen Leitfähigkeit wiederspiegelt [128].

Mit dem Ziel, durch *TMR*-Messungen letztlich einen Hinweis auf Spininjektion zu erhalten, wurden drei Typen von Mehrlagenproben (TiN/Fe_3O_4/AlO_x/Co/Au, TiN/Fe_3O_4/ZnO/AlO_x/Co/Au und TiN/Fe_3O_4/ZnO+3%Al/AlO_x/Co/Au, alle auf Saphirsubstraten) mit unterschiedlichen Barrierendicken hergestellt, und Tunnelkontakte mit einer Querschnittsfläche von $500\,\mu m^2$ hineinstrukturiert. An Hand von Stromdichte-Spannungskennlinien soll überprüft werden, ob die Proben mit und ohne ZnO-Schicht vergleichbare Barriereneigenschaften besitzen. Als Beispiel sei daher zunächst eine Probe mit ZnO mit einer ohne ZnO-Schicht mit folgendem Aufbau verglichen: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (20 nm), AlO_x (1,2 nm), Co (20 nm),Au (15 nm) und TiN (13 nm), Fe_3O_4 (20 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (1,2 nm), Co (19 nm), (14 nm). Stromdichte-Spannungskennlinien beider Proben sind für Temperaturen zwischen 300 K und 10 K in Abbildung 12.9 dargestellt. Zusätzlich sind Fitkurven zu sehen, die mit Hilfe des Simmons-Modells (Kapitel 4.2) erstellt wurden, um Aufschluss über die Barriereneigenschaften zu erhalten. Die Messdaten der Mehrlagenprobe ohne bzw. mit ZnO-Schicht sind schwarz bzw. blau abgebildet, während für die Fitkurven rot bzw. magenta gewählt wurde. Während für die Probe ohne ZnO im ganzen Temperaturbereich eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Messung und Fit erzielt werden konnte, liegt bei der Probe mit ZnO teilweise eine sehr schlechte Übereinstimmung vor. Dies ist damit verbunden, dass die Daten bei allen untersuchten Temperaturen eine Asymmetrie aufweisen, die möglicherweise auf ein Schottky-Barrieren-artiges Verhalten an der Magnetit-ZnO-Grenzfläche zurückzuführen ist. ZnO besitzt eine eine große Bandlücke von 3,3 eV [131] bei einer Austrittsarbeit von $(3,15 \pm 0,15)$ eV für (0001)-orientiertes ZnO [104]. Für (111)-orientiertes Magnetit wurde dagegen eine etwas höher liegende Austrittsarbeit von $(5,52 \pm 0,05)$ eV gefunden [150]. Dieser Unterschied könnte zur Entstehung einer Schottky-Barriere und damit zur beobachteten Asymmetrie der Stromdichte-Spannungskennlinien führen. Schottky-Barrieren wurden bereits benutzt, um eine effizientere Spin-Injektion in einen Halbleiter zu erzielen [215] und sollten daher eine Spin-Injektion von Magnetit in das ZnO sogar begünstigen.

Es zeigt sich, dass eine Dotierung der ZnO-Schicht mit Al dazu führt, dass keine Asymmetrie mehr beobachtbar ist. Dies soll durch Abbildung 12.10 verdeutlicht werden, wo zwei Proben verglichen werden, von denen eine eine undotierte ZnO-Schicht besitzt, die andere dagegen eine mit Aluminium dotierte. Wiederum sind Stromdichte-Spannungskennlinien

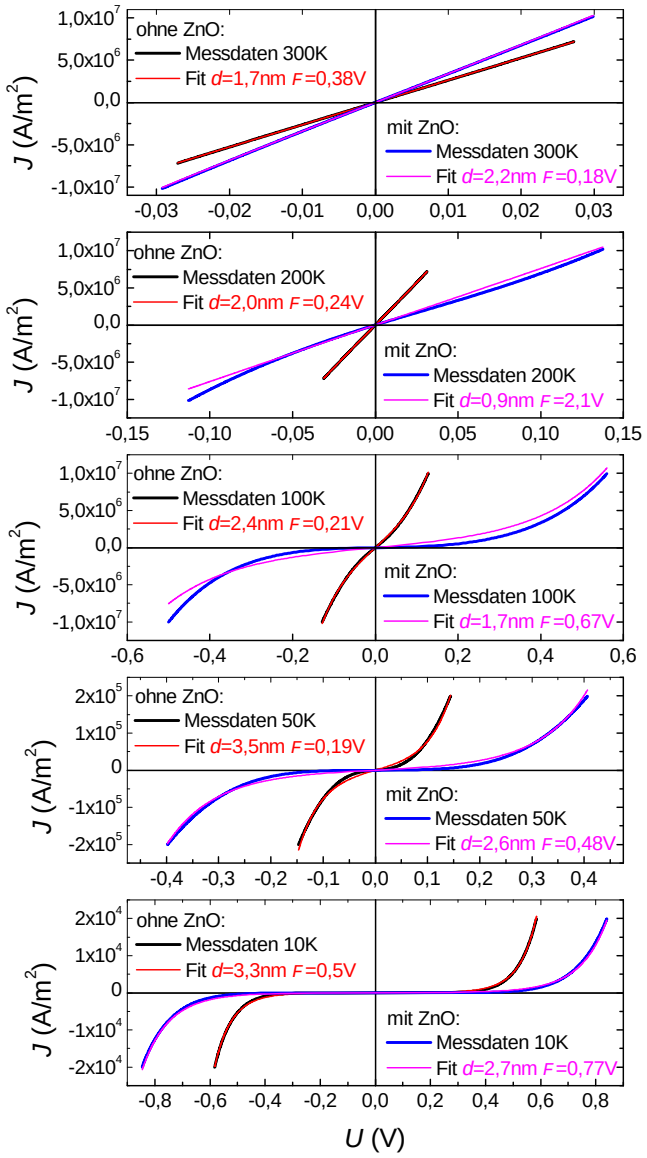

Abbildung 12.9: Stromdichte-Spannungskennlinien von Mehrlagenproben mit und ohne ZnO-Schicht und mit Hilfe des Simmons-Modells erstellte Fitkurven. Probe ohne ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (20 nm), AlO_x (1,2 nm), Co (20 nm) und Au (15 nm), Probe mit ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (20 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (1,2 nm), Co (19 nm) und Au (14 nm).

beider Proben und ihre Fitkurven nach dem Simmons-Modell für verschiedene Temperaturen gezeigt. Auch hier ist eine Asymmetrie der Kennlinien bei der Probe mit undotiertem ZnO festzustellen, wodurch keine bzw. eine schlechte Übereinstimmung mit den gezeigten

Fitkurven besteht. Die dotierte Probe dagegen besitzt im gesamten Temperaturbereich symmetrische Kennlinien, die sich daher alle gut mit dem Simmons-Modell fitten lassen. Im Fall des mit Al dotiertem ZnO ist also kein Schottky-Barrieren-artiges Verhalten sichtbar, was vermutlich durch die im Vergleich zum undotierten Material höher liegende Austrittsarbeit von 4,62 eV zu erklären ist [81], die sich näher an der des Magnetits ($(5,52 \pm 0,05)$ eV [150]) befindet.

Abbildung 12.11 zeigt aus den Simmons-Fits resultierende effektive Barrierendicken (oben) und -höhen (unten) für Proben mit und ohne ZnO-Schicht und drei unterschiedlichen Barrierendicken: 0,8 nm (schwarz), 1,2 nm (rot) und 1,5 nm (magenta). Für die Proben mit undotierter ZnO-Schicht sind die Datenpunkte der 100 K- und 200 K-Messungen auf Grund der schlechten Übereinstimmung von Messungen und Fitkurven nicht dargestellt. Die aus den 10 K und 50 K-Messungen extrahierten Werte für Höhe und Dicke liegen höher als die der restlichen Temperaturen. Sie sind wohl zusätzlich zur Barriere durch das Magnetit beeinflusst, dessen Widerstand zu tiefen Temperaturen hin stark ansteigt (vgl. Kapitel 8.2). Die Barrierendicken der Simmons-Fits befinden sich mit 1,5 nm bis 2,5 nm alle über den realen Werten, obwohl die effektiv wirkende Dicke darunter liegen sollte [22]. Die tunnelnden Elektroden bevorzugen die kürzeste zu überwindende Distanz, die bei vorhandener Grenzflächenrauigkeit (vgl. Abbildung 7.11) kleiner als die mittlere Barrierendicke ist. Tendenziell zeigen die Proben mit den dünneren Barrieren in den Fits die größeren effektiven Dicken, was unverständlich ist. Die Barrierenhöhen streuen zwischen 0,1 V und 0,5 V und verhalten sich annähernd unabhängig von der realen Barrierendicke, was auf Grund des einheitlichen Barrierenmaterials auch erwartet wird. Zudem scheinen die Barrierenhöhen im Rahmen der Streuung nahezu temperaturunabhängig zu sein, was auf eine zu vernachlässigende Rolle von inelastischen Mehrfachtunnelprozessen über lokalisierte Zwischenzustände in der Barriere hindeutet [54].

Insgesamt sollte aus dem Vergleich der Stromdichte-Spannungskennlinien festgestellt werden, ob Proben mit und ohne ZnO-Schicht auf vergleichbare Barrieren hindeuten. Abgesehen von den asymmetrisch verlaufenden Kurven der Proben mit undotierter ZnO-Schicht bei 100 k und 200 K, die nicht sinnvoll mit dem Simmons-Modell gefittet werden konnten, zeigten die übrigen Daten keinen Unterschied der effektiven Barrierendicken und -höhen. Somit scheinen die Barrieren in beiden Probentypen vergleichbare Eigenschaften zu haben.

Auf Grund des Umstands, dass sich die unterschiedlichen realen Schichtdicken nicht in den effektiven Barrierendicken des Simmons-Modells zeigen, werden in Abbildung 12.12 differentielle Widerstände (Ableitung von $U(I)$ bei $U = 0\,\mathrm{V}$) verschiedener Kontakte jedes untersuchten Mehrlagenprobentyps verglichen. Da die in der Regel in der Literatur zu findende Größe nicht der differentielle Widerstand alleine sondern das Produkt aus diesem und der Querschnittsfläche der *TMR*-Kontakte (hier: $500\mu\mathrm{m}^2$) ist, wird dieses auch hier ver-

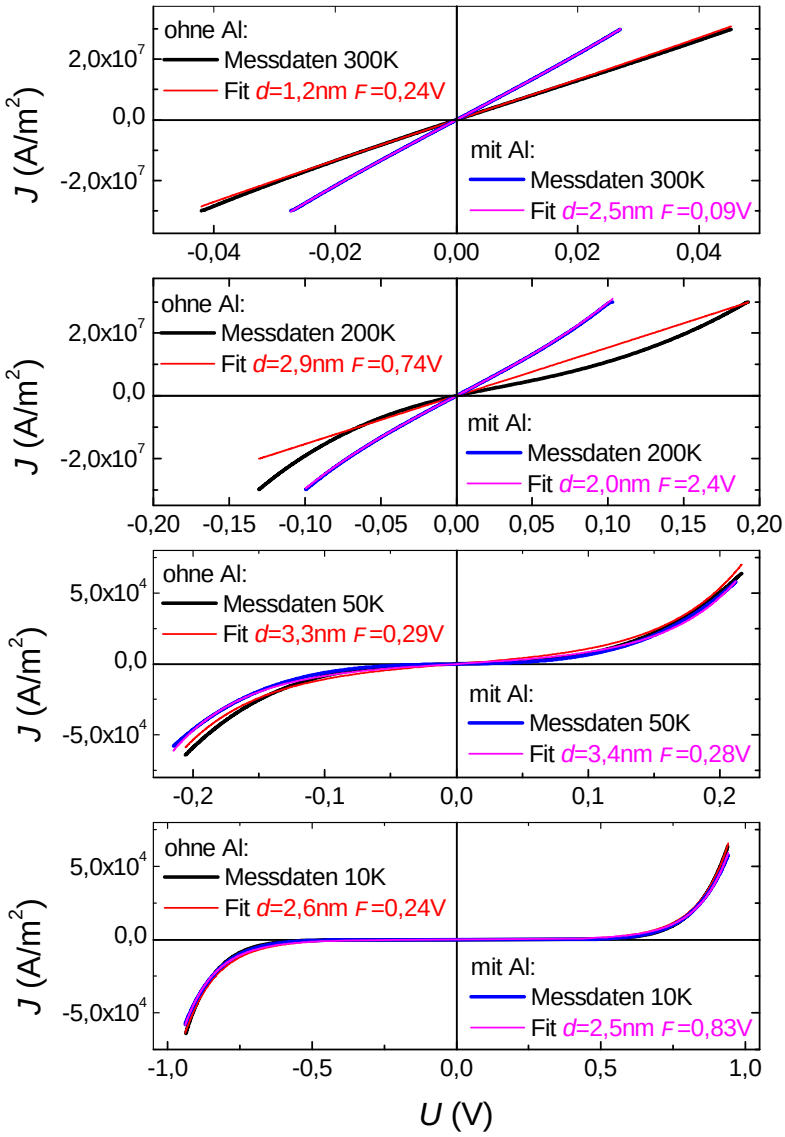

Abbildung 12.10: Stromdichte-Spannungskennlinien von Mehrlagenproben mit undotierter und mit 3% Al dotierter ZnO-Schicht und mit Hilfe des Simmons-Modells erstellte Fitkurven. Probe mit undotiertem ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (25 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (0,8 nm), Co (19 nm) und Au (17 nm). Probe mit Al-dotiertem ZnO: TiN (13 nm), Fe_3O_4 (25 nm), ZnO (3,5 nm), AlO_x (0,8 nm), Co (19 nm) und Au (15 nm).

wendet. Theoretisch wird eine exponentielle Abhängigkeit von der Barrierendicke erwartet. Einzig die Probe mit undotierter ZnO-Schicht in Kombination mit einer 1,5 nm dicken Barriere fällt aus dem Rahmen (die zwei roten Datenpunkte bei 1,5 nm Barrierendicke), bei der

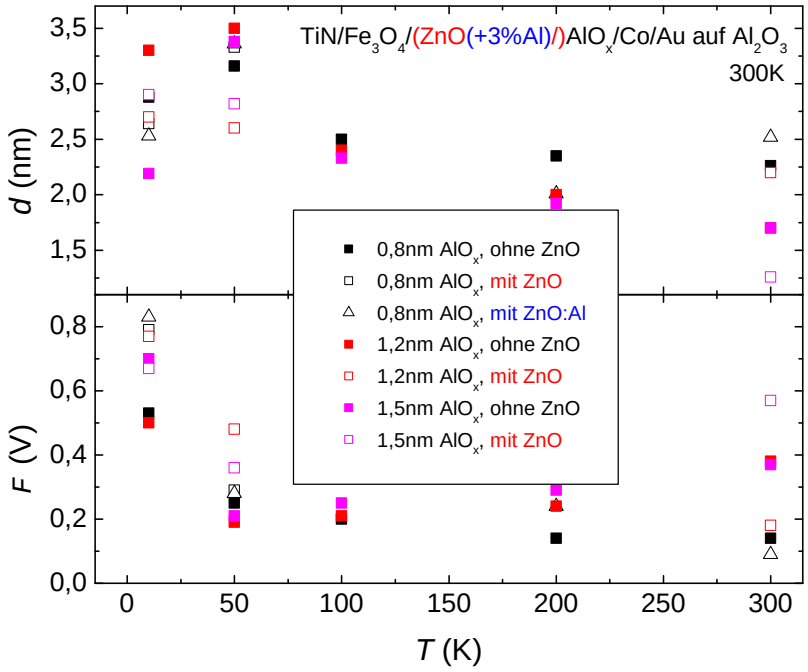

Abbildung 12.11: Mit Hilfe des Simmons-Modells bestimmte effektive Barrierendicken und -höhen in Abhängigkeit der realen Barrierendicke verschiedener Mehrlagenproben.

andere Einflüsse, wie eine erhöhte Barrierengrenzflächenrauigkeit vermutet werden. Lässt man diese außen vor, führt ein exponentieller Fit zum violett dargestellten Verlauf. Somit macht sich bei den übrigen Proben eine dickere Barriere wie erwartet auch in einem höheren differentiellen Widerstand bemerkbar.

Im nächsten Schritt wurden magnetfeldabhängige Widerstandsmessungen an je zwei bis sechs Kontakten pro Mehrlagenprobe durchgeführt. Alle Proben ohne ZnO-Schicht zeigen klare *TMR*-Effekte zwischen 2% und 10%, wogegen keine der Proben mit ZnO-Schicht einen derartigen Effekt aufweist. Keine der bisher durchgeführten Messungen, wie die Röntgendaten, HRTEM-Aufnahmen und die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien liefern eine Erklärung dafür. Somit muss angenommen werden, dass die Effektivität einer eventuellen Spininjektion unterhalb der Auflösungsgrenze der Widerstandsmessungen liegt. Abbildung 12.13 zeigt exemplarisch den Magnetwiderstand $MR = (R - R(0,3\mathrm{T}))/R(0,3\mathrm{T})$, normiert auf ein Magnetfeld von 0,3 T für eine Mehrlagenprobe ohne ZnO (oben) und eine mit ZnO-Schicht (unten) für Temperaturen zwischen 300 K und 70 K. Es ist jeweils die

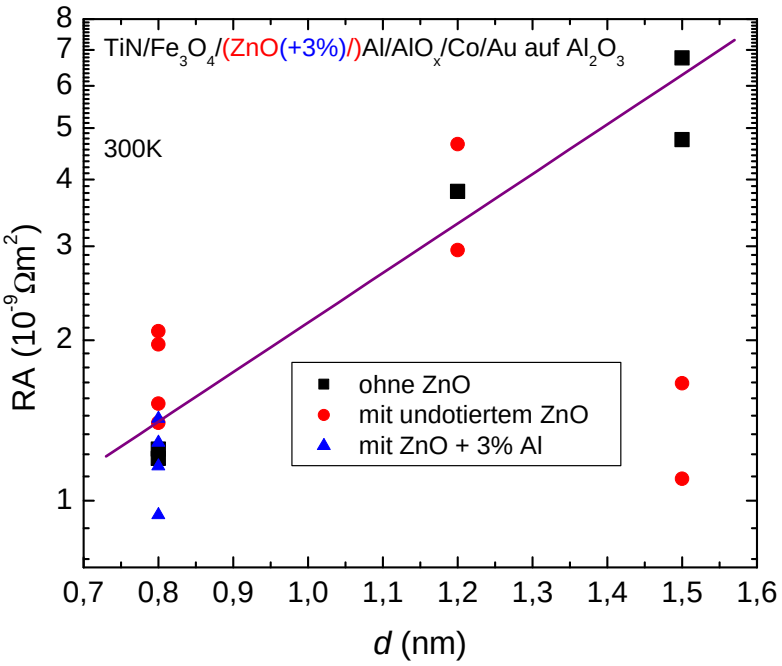

Abbildung 12.12: Vergleich des Produktes aus differentiellen Widerständen (Ableitungen von $U(I)$ bei $U = 0\,\mathrm{V}$) und Querschnittsflächen (jeweils $500\mu\mathrm{m}^2$) von TMR-Kontakten verschiedener Mehrlagenproben in Abhängigkeit der realen Barrierendicke.

Messrichtung von positivem zu negativem Feld und umgekehrt zu sehen. Mit abnehmender Temperatur sinkt der Effekt der Probe ohne ZnO von etwa 10% bis er bei 70 K kaum noch zu erkennen ist. Während zwischen 300 K und 200 K noch keine Änderung der Effektgröße zu erkennen ist, zeigt sich ab 120 K eine deutliche Reduktion. Dies scheint mit der Nähe zum Verwey-Übergang verbunden zu sein, der zu einer Verminderung der Leitfähigkeit führt [190].

Der an den Kontakten gemessene Widerstand beinhaltet auch Anteile unerwünschter Serienwiderstände R_S, die den TMR-Effekt reduzieren. Der gemessene Widerstand R setzt sich somit aus dem realen Widerstand des TMR-Kontaktes R_{real} und R_S zusammen. Daher kann die hier verwendete TMR-Gleichung auch folgendermaßen formuliert werden:

$$TMR = \frac{R - R_{\parallel}}{R_{\parallel}} = \frac{(R_{real} + R_S) - (R_{real\parallel} + R_{S\parallel})}{R_{real\parallel} + R_{S\parallel}} = \frac{R_{real} - R_{real\parallel}}{R_{real\parallel} + R_{S\parallel}}. \qquad (12.1)$$

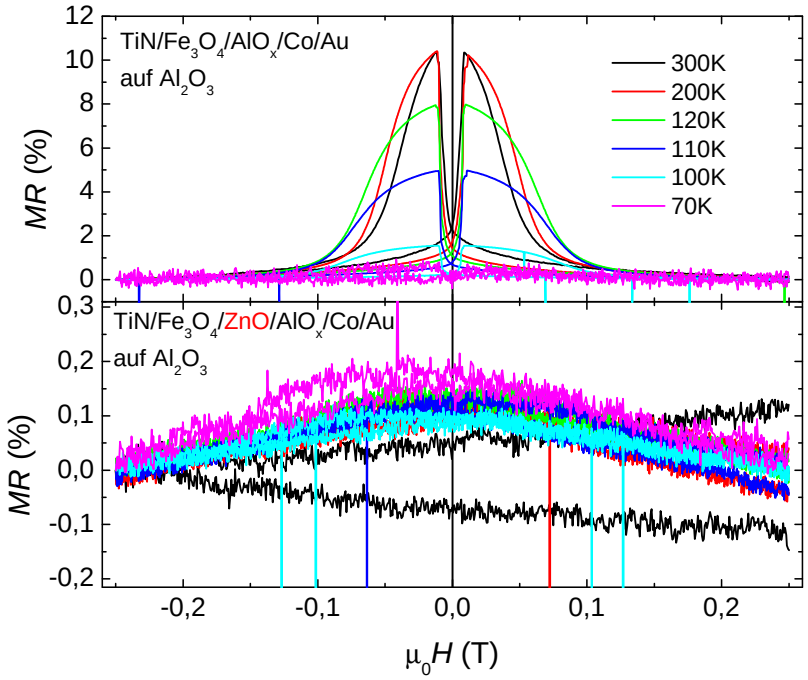

Abbildung 12.13: Magnetfeldabhängige Widerstandsmessungen für je eine Mehrlagenprobe ohne (oben) und mit ZnO (unten) bei Temperaturen zwischen 300 K und 70 K.

Wächst nun der zum Magnetit gehörende Serienwiderstandsanteil (vgl. hierzu Kapitel 11.2, Abbildung 11.13 und zugehörige Diskussion), reduziert sich der maximale TMR. Die Probe ohne ZnO weist bei keiner Temperatur TMR-artiges Verhalten auf, zeigt lediglich für Temperaturen unterhalb von 300 K einen kleinen negativen Magnetwiderstand von etwa 0,1% bei 0,3 T. Die Tatsache, dass Hin- und Rückrichtung der 300 K-Messung nicht auf einander liegen, ist auf eine Instabilität der Temperatur zurückzuführen. Nimmt man nun an, dass ein aus einer Spininjektion vom Magnetit in das ZnO resultierender TMR-Effekt unterhalb von der Auflösungsgrenze von etwa 0,02% liegt, kann man davon eine Obergrenze für die Spinpolarisation P_{ZnO} der ZnO-Schicht bestimmen. Mit einer Spinpolarisation von $P_{Co} = 45\%$ für Co [117] und $TMR = 2P_{Co}P_{ZnO}/(1 - P_{Co}P_{ZnO})$ folgt somit $P_{ZnO} \leq 2\%$ für die ZnO-Schicht. Insgesamt konnte somit nur eine Obergrenze, aber kein Nachweis für eine eventuelle Spininjektion von den hergestellten Magnetitschichten in die ZnO-Filme gefunden werden.

Die temperaturabhängigen MR-Messungen aus Abbildung 12.13 oben demonstrieren zusätzlich, dass Tunnelprozesse mit Spinumkehr (engl. Spin Flip) hier keine dominierende

Rolle spielen. Nach I. Takada *et al.* nehmen Spinumkehr-Prozesse mit wachsender Temperatur zu, was gleichzeitig eine Verminderung des maximalen *MR* (bzw. *TMR*) mit sich bringt. Die Probe aus Abbildung 12.13 verhält sich unterhalb von 200 K gegenläufig, wobei dort der starke Widerstandsanstieg des Magnetits durch die Erhöhung des Serienwiderstandes die deutliche Effekt-Reduzierung bewirkt, und somit eine Aussage über Spinumkehr-Prozesse erschwert. Zwischen 200 K und 300 K dagegen ist der Einfluss des zum Magnetit gehörenden Serienwiderstandsanteils noch gering, da er sich dort in einer niedrigen Größenordnung bewegt (vgl. Kapitel 8.2). Auf Grund von Spinumkehr-Prozessen müsste der maximale *MR* bei 200 K höher sein als bei 300 K. Dies ist hier nicht der Fall, da beide Temperaturen die gleiche Effekthöhe aufweisen, wodurch gezeigt wurde, dass Spinumkehr-Prozesse beim Tunneln durch die hier verwendeten AlO_x-Barrieren eine zu vernachlässigende Rolle spielen.

In der zusätzlichen ZnO-Schicht sind Spinumkehr-Prozesse dagegen nicht auszuschließen und könnten daher auch eine mögliche Ursache für den nicht beobachtbaren Effekt in den Mehrlagenproben mit ZnO-Schicht darstellen. Nach Y. Toyozawa *et al.* [180] können sich Elektronen in einer verunreinigten metallischen Umgebung bei zufällig verteilten Störstellen an diese binden und dadurch ein lokalisiertes magnetisches Moment ausbilden. Dieses kann dann als magnetisches Streuzentrum wirken und zu Spinumkehr-Prozessen in der ZnO-Schicht führen. Auf Grund der für einen Halbleiter relativ hohen Leitfähigkeit der undotierten sowie der Al-dotierten ZnO-Schichten (vgl. Abbildung 12.8) kann annähernd von einer verunreinigt metallischen Leitfähigkeit gesprochen werden. Die zufällig verteilten Defekte könnten Sauerstofffehlstellen, Zn-Zwischengitteratomen sowie den hinein dotierten Al-Atomen entsprechen.

Zusammenfassend scheint die Kombination von Magnetit und ZnO für eine erfolgreiche Spininjektion bezogen auf die Leitfähigkeitsfehlanpassung [157] geeignet zu sein, da sich diese durch Dotierung oder defektreiches Wachstum des ZnO minimieren lässt. Mit dem Ziel, eine Spininjektion durch die Beobachtung eines *TMR*-Effektes nachzuweisen, wurden zwei Typen von Mehrlagenproben mit AlO_x-Barrieren hergestellt. Einmal dienen Magnetit und Co als Elektroden, bei der anderen befindet sich zwischen dem Magnetit und der Barriere zusätzlich eine ZnO-Schicht. Stromdichte-Spannungskennlinien der strukturierten Proben mit ZnO weisen eine Asymmetrie auf, die möglicherweise durch Schottky-Barrieren-artiges Verhalten erklärt werden kann. Wird die ZnO-Schicht in der Mehrlagenprobe mit Al-dotiert und damit ihre Leitfähigkeit erhöht, ist keine Asymmetrie mehr beobachtbar. Insgesamt deutet die Analyse mit Hilfe des Simmons-Modells (Kapitel 4.2) der Stromdichte-Spannungskennlinien sowie die differentiellen Widerstände der Tunnelkontakte auf vergleichbare Barriereneigenschaften der Proben mit und ohne ZnO hin. Magnetfeldabhängige Widerstandsmessungen an den Mehrlagenproben ohne ZnO-Schicht zeigten

alle *TMR*-Effekte zwischen 2% und 10%, die Mehrlagenproben mit ZnO wiesen dagegen kein *TMR*-artiges Verhalten auf. Die Temperaturabhängigkeit des *TMR* der Proben ohne ZnO lassen darauf schließen, dass Spinumkehr-Prozesse in der Barriere vernachlässigbar sind, was durch die vergleichbaren Barriereneigenschaften auch für die Proben mit ZnO angenommen werden kann. Somit bleiben als mögliche Erklärung für den nicht beobachteten *TMR*-Effekt der zur Spininjektion gedachten Proben mit ZnO zum einen, dass die Effektivität der Spininjektion vom Magnetit in das ZnO so gering ist, dass ein eventuell vorhandener *TMR*-Effekt unterhalb der Auflösungsgrenze liegt. Mit dieser Annahme konnte eine Spinpolarisation des ZnO auf $P_{ZnO} \leq 2\%$ abgeschätzt werden. Andererseits ist es möglich, dass nach erfolgreicher Spininjektion Spinumkehr-Prozesse in der ZnO-Schicht eine Erklärung liefern. Diese basiert auf der Annahme der Streuung von Elektronen an statistisch verteilten Störstellen, die durch das Einfangen eines Elektrons ein lokalisiertes magnetisches Moment ausbilden [180].

Der ausbleibende *TMR*-Effekt kann somit durch uneffiziente Spininjektion an der Grenzfläche zwischen der Magnetit- und der ZnO-Schicht erklärt werden, oder auch durch die im ZnO vorhandenen Störstellen und daran stattfindende Spinumkehr-Streuung begründet sein.

Kapitel 13

Zusammenfassung

In der Spinelektronik wird der Spinfreiheitsgrad des Elektrons zur Realisierung von Bauelementen mit neuartiger Funktionalität verwendet [204, 217]. Dazu muss die bestehende Halbleitertechnologie durch die Nutzung magnetischer Materialeigenschaften erweitern werden, um Ladungsträgerkonzentrationen mit steuerbarer Spinpolarisation in konventionellen Halbleitern realisieren zu können.

Ein Lösungsansatz ist, spinpolarisierte Ladungsträger von einer ferromagnetischen Elektrode in einen Halbleiter zu injizieren. Hierfür werden Materialien mit einer hohen Spinpolarisation benötigt, wie sie in Halbmetallen zu finden ist. Neben Heusler-Legierungen [59, 176], den Doppelperowskiten [85, 147] und CrO_2 [73] zählt auch das Übergangsmetalloxid Magnetit (Fe_3O_4) zu der Gruppe der vielversprechenden Halbmetalle. Für Magnetit wurde theoretisch eine Spinpolarisation von -100% vorausgesagt [213]. Spinaufgelöste Fotoelektronenspektroskopie ergab eine experimentell bestimmte Spinpolarisation von bis zu $-(80 \pm 5)\%$ bei Raumtemperatur [37, 50]. Zusätzlich besitzt es eine sehr hohe Curie-Temperatur von 860 K [181]. Außerdem bietet Magnetit als weiteren Vorteil, dass es durch seinen im Vergleich zu ferromagnetischen Metallen relativ hohen spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur von $\approx 10^{-4}\Omega$m das Problem der Leitfähigkeitsfehlanpassung [157, 158] bei einer Spininjektion in einen Halbleiter minimiert. Die Kombination dieser Eigenschaften macht Magnetit besonders interessant für mögliche Raumtemperaturanwendungen.

Letztlich sollte in dieser Arbeit der Nachweis einer Spininjektion von Magnetit in einen Halbleiter durch eine (Fe_3O_4/)Halbleiter/Barriere/Ferromagnet-Struktur über einen darin auftretenden *TMR*-Effekt (*TMR* = Tunneling Magnetoresistance) erfolgen. Dabei sollte der Halbleiter durch die benachbarte Magnetitschicht eine endliche Spinpolarisation aufweisen und somit als ferromagnetische Elektrode dienen.

Doch bevor mit den Eigenschaften der hierfür benötigten Mehrlagenproben begonnen wurde, sollte zunächst ein besseres Verständnis des Transportverhaltens von Magnetit er-

reicht werden. Dazu wurde der anomale Hall-Effekt (AHE) von einfachen Magnetitfilmen sowie deren Verhalten für beliebig orientierte Magnetfelder untersucht. Anschließend wurden *TMR*-Kontakte der Form Fe_3O_4/Barriere/Ferromagnet mit unterschiedlich orientierten Fe_3O_4-Elektroden behandelt, bei denen noch keine halbleitende Schicht vorhanden war. Auch an diesen Bauelementen wurde das Transportverhalten in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung analysiert. Als nächstes wurden die Eigenschaften von Magnetit/Halbleiter-Heterostrukturen und schließlich auch von Mehrlagenproben mit *TMR*-Kontakten der Form (Fe_3O_4/)Halbleiter/Barriere/Ferromagnet diskutiert, in denen eine Spininjektion nachgewiesen werden sollte.

Obwohl der AHE schon seit Jahrzehnten bekannt ist, und er in den meisten ferromagnetischen Materialien beobachtbar ist, wird dessen Natur noch heute intensiv diskutiert. Es existieren verschiedene Theorien, die den AHE beschreiben, in dem sie eine Skalierung von anomaler Hallleitfähigkeit σ_{Hall} und Längsleitfähigkeit σ_{xx} (bzw. von Hallwiderstand und Längswiderstand) der Form $\sigma_{\mathrm{Hall}} \propto \sigma_{\mathrm{xx}}^{\beta}$ mit einem Skalierungsexponenten β vorhersagen. So gibt es einerseits das Skew Scattering ($\beta = 1$) [93, 130] und das Side Jump Scattering ($\beta = 0$) [11], deren Ursprung in extrinsischen Mechanismen auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung zu finden ist. Andererseits sind intrinsische Modelle des AHE eng mit der Theorie der Berry Phase ($\beta = 0$) [12] der Blochelektronen verbunden [78, 172, 72, 24, 122, 136, 137, 138]. Die topologische Natur des intrinsischen Mechanismus erregte in letzter Zeit viel Aufsehen, und es wurden verschiedene grundlegende Bandstrukturrechnungen durchgeführt, um den AHE von Übergangsmetallen [207, 7], ferromagnetischen Halbleitern [72, 24, 212] und Oxiden [102, 45, 105, 199] zu erklären. Kürzlich wurde eine vereinheitlichte Theorie des AHE für metallische Multiband-Ferromagnete mit verdünnten Verunreinigungen vorgestellt, die auch den resonanten Beitrag von Bandkreuzungen berücksichtigt [137, 138]. Dabei werden drei Skalierungsbereiche als Funktion der Elektronenstreuzeit beschrieben. Im sauberen Bereich dominiert das Skew Scattering, welches mit abnehmender Streuzeit und damit sinkender Leitfähigkeit in das Side Jump Scattering übergeht. Im verunreinigten Bereich wird der intrinsische Beitrag zunehmend unterdrückt, woraus eine Skalierung mit einem Exponenten $\beta = 1,6$ resultiert. Der Übergang zwischen dem intrinsischen und dem verunreinigten Bereich konnte bereits in einigen itineranten Ferromagneten beobachtet werden [113]. Zusätzlich wurde eine Skalierung mit $\beta = 1,6$ auch in einigen Materialien mit geringerer Leitfähigkeit gefunden, unabhängig davon, ob sie metallische oder Hopping-Leitfähigkeit aufweisen [113, 179, 185, 51, 49]. Dies ist erstaunlich und bis jetzt noch nicht vollständig verstanden. Obwohl theoretische Modelle für den AHE von ferromagnetischen Materialen mit niedriger Leitfähigkeit existieren, die von Hopping-Transport [24, 102] oder der Hall-Isolator-Phase [148] dominiert sind, gibt es noch kein vollständiges theoretisches Verständnis. Insbesondere wurde kein einheitliches Skalierungsverhalten vorhergesagt, das

unabhängig vom vorliegenden Transportmechanismus ist.

In dieser Arbeit wird das Skalierungsverhalten von Magnetitfilmen untersucht, und insbesondere darauf eingegangen, ob dieses universell gültig ist, oder von spezifischen Probeneigenschaften abhängt. Zu diesem Zweck wurden Magnetitfilme mit den drei verschiedenen kristallographischen Orientierungen (001), (110) und (111) hergestellt. Obwohl sich diese sowohl in ihren magnetischen Eigenschaften wie der Sättigungsmagnetisierung, dem Koerzitivfeld und ihrer magnetischen Anisotropie als auch in ihrer spezifischen Leitfähigkeit unterschieden, resultierte für alle Proben ein universelles Skalierungsverhalten des AHE. Auch eine Variation der Probenleitfähigkeit über vier Größenordnungen hinweg durch eine Zn-Dotierung des Magnetits veränderte das Skalierungsverhalten nicht. Insgesamt ließen sich alle Proben durch einen Skalierungsexponenten von $\beta = 1,69 \pm 0,08$ beschreiben, wodurch die universelle Gültigkeit des Skalierungsverhaltens verdeutlicht wird [193]. Es zeigte sich also, dass das Skalierungsverhalten mit $\beta = 1,6$, das für ferromagnetische Metalle mit verdünnten Verunreinigungen [137, 138] und Quanten-Hall-Isolatoren [148] vorhergesagt wurde, auch für Magnetit gilt, worauf auch kürzlich veröffentlichte Experimente hindeuten [51, 49]. Als ferromagnetisches Oxid weist Magnetit eine niedrige Leitfähigkeit und Hopping-Transport auf, wodurch es die Gültigkeit des Skalierungsverhaltens auf eine weitere Materialklasse belegt. Dieses Ergebnis bekräftigt die Forderung nach einer universell gültigen Theorie des AHE-Effektes, die unabhängig vom auftretenden Transportmechanismus ist.

Da die Spinelektronik zusätzlich zu den elektrischen auch die magnetischen Materialeigenschaften nutzt [204, 217], ist die Kenntnis des Transportverhaltens in Gegenwart eines Magnetfeldes nötig. Kürzlich hat W. Limmer *et al.* ([96, 97] ein phänomenologisches Modell für (Ga,Mn)As veröffentlicht, dass eine vollständige Beschreibung des Längs- und Querwiderstandes in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung liefert. Letztere ist über die magnetische Anisotropie mit der Magnetfeldorientierung verbunden, wodurch entsprechende Messungen auch zur Bestimmung magnetischer Anisotropiekonstanten als echte Alternative zur ferromagnetischen Resonanz (FMR) dienen können. In dieser Arbeit wurde dieses Modell auf Magnetit als erstes weiteres Material angewendet. Hierfür wurde eine (110)-Orientierung des Magnetitfilmes verwendet, die zusätzlich zum uniaxialen Anisotropiefeld von 237 mT senkrecht zur Filmebene (entlang [110]) auch innerhalb dieser ein deutliches uniaxiales Anisotropiefeld von -48 mT (entlang $[1\bar{1}0]$) aufweist, wie durch Messungen der FMR bestimmt wurde. Bei konstant gehaltenen Magnetfeldern zwischen 0,075 T und 3,0 T wurden die Längs- und Querwiderstände in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung für drei verschiedene Drehebenen gemessen. Die Daten der Drehung des Magnetfeldes innerhalb der Filmebene ließen sich sehr gut mit Hilfe des Modells simulieren und führten zu einer Bestimmung der uniaxialen Anisotropiekonstanten innerhalb der Filmebene. Die anderen beiden Drehebenen enthielten auch Konfigurationen mit dem Magnetfeld senkrecht

zur Filmebene, wobei Domäneneffekte bereits bei größeren Magnetfeldern auftreten. Daher mussten die Messungen dort bei Magnetfeldern oberhalb von 0,5 T durchgeführt werden, um mit dem hier verwendeten eindomänigen Modell eine gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Simulationen zu erzielen. Auf Grund der starken magnetischen Anisotropie des untersuchten Magnetitfilmes senkrecht zur Filmebene sind deren Auswirkungen auch bei diesen Magnetfeldern noch gut sichtbar, wodurch eine Bestimmung der uniaxialen magnetischen Anisotropiekonstanten senkrecht zur Filmebene ebenfalls möglich ist. Die Werte beider Anisotropiekonstanten stimmen mit den aus der FMR erhaltenen überein. Somit kann das Modell von W. Limmer *et al.* ([96, 97] zur Bestimmung magnetischer Anisotropiekonstanten bei einfachen uniaxialen Anisotropien auch bei Magnetitfilmen als gute Alternative zur FMR betrachtet werden.

Im Anschluss an die bisherige Diskussion einfacher Magnetitfilme folgten Mehrlagenproben mit *TMR*-Kontakten der Form Fe_3O_4/Barriere/Ferromagnet, bei denen zunächst noch keine halbleitende Schicht vorhanden war. Diese Proben dienten als Basis, um letztlich eine Spininjektion über einen *TMR*-Effekt in einer (Fe_3O_4/)Halbleiter/Barriere/Ferromagnet-Struktur nachweisen zu können.

Der *TMR*-Effekt wird auch für nicht-flüchtige Informationsspeicher wie zum Beispiel in MRAMs (Magnetic Random Access Memories) verwendet. Hierfür werden große Signalhübe benötigt, die bei der Verwendung von Elektroden mit einer hohen Spinpolarisation erwarten werden. Magnetit, das der Theorie nach als Halbmetall gilt [213], sollte ein geeignetes Material darstellen. Bisher veröffentlichte auf (001)- oder (110)-orientiertem Magnetit basierende *TMR*-Effekte waren jedoch mit $0,4\%$ - 13% niedriger als erwartet [95, 108, 145, 161, 154]. Nachdem für die (111)-Orientierung von Magnetit eine höhere Spinpolarisation von $-(80 \pm 5)\%$ im Vergleich zur (001)-Orientierung mit $-(55 \pm 10)\%$ gemessen wurde [37, 50], sollte in dieser Arbeit überprüft werden, ob sich hier auch größere *TMR*-Effekte nachweisen lassen.

Zu diesem Zweck wurden vergleichbare *TMR*-Kontakte mit (001)-, (110)- und (111)-orientierter Magnetitschicht hergestellt, wobei stets AlO_x als Barriere und Co als Gegenelektrode dienten. Die höchsten Raumtemperaturwerte mit $(12 \pm 5)\%$ zeigte die (110)-Orientierung, zu der in der Literatur noch keine Messungen der Spinpolarisation zu finden sind. Die (001)-Orientierung ergab ebenso wie die (111)-Orientierung nur $(5 \pm 1)\%$ bzw. $(5 \pm 3)\%$, wodurch sich die Erwartung der höheren Effekte für die (111)-Orientierung nicht betätigte. Eine mögliche Ursache ist eine geringere Spinpolarisation des auf Saphir gewachsenen (111)-orientierten Magnetitfilmes als erwartet. Denn dieser besitzt wachstumsbedingt eine große Anzahl an Antiphasengrenzen (APB), die magnetisch erheblich gestörte Bereiche des Kristalls darstellen [9, 149, 103, 140, 42, 65, 119, 214]. Die Spinpolarisationsmessung von M. Fonin *et al.* mit $-(80 \pm 5)\%$ [37, 50] wurde dagegen an (111)-orientiertem

Magnetit erzielt, das durch die Oxidation von (110)-orientiertem Fe hergestellt wurde und damit keine APB besitzen sollte. Diese Annahme wird auch durch die Ergebnisse von A. M. Bataille *et al.* [8, 10] unterstützt, wo Spin-aufgelöste Fotoemissionsmessungen eine Spinpolarisation von nur -40% an einer (111)-orientierten Magnetitschicht auf Saphirsubstrat ergaben. Tunnelexperimente an einer entsprechenden Schicht, ebenfalls mit AlO_x-Barriere und Co-Gegenelektrode, führten zu einem TMR-Wert von nur 3%. Insgesamt liegen die hier erhaltenen TMR-Effekte also gut in der aus der Literatur erwarteten Größenordnung.

Nutzt man auch die magnetischen Eigenschaften in elektronischen Anwendungen, ist eine Kenntnis des Zusammenhangs der magnetischen Anisotropie der Materialien und dem Transportverhalten des Bauelements von Vorteil. Aus diesem Grund wurden Widerstandsmessungen in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung nicht nur an einfachen Filmen sondern auch an TMR-Kontakten durchgeführt, die auf (110)-orientiertem Magnetit basierten. Nach dem Julliere-Modell [71] lässt sich der TMR folgendermaßen formulieren: $TMR = [P_1 \cdot P_2 \cdot (1 - \cos\alpha)]/[1 - P_1 \cdot P_2 \cdot \cos\alpha]$ und hängt somit von dem Spinpolarisationsprodukt der Elektroden an der Fermikante $P_1 \cdot P_2$ sowie dem Winkel α zwischen ihren Magnetisierungsorientierungen ab. Letztere ergeben sich aus der magnetischen Anisotropie der beiden Ferromagnete, wodurch auch aus den TMR-Messungen magnetische Anisotropiekonstanten des Magnetits bestimmt werden können. Die Methode bietet somit direkten Zugang zur magnetischen Anisotropie der Magnetitelektrode im TMR-Element, deren Materialmenge für Standardmessmethoden von magnetischen Eigenschaften wie FMR oder SQUID-Magnetometrie (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device) zu gering wäre. Während FMR-Messungen für das uniaxiale Anisotropiefeld innerhalb der Filmebene der (110)-orientierten Magnetitschicht einer gesamten Mehrlagenprobe -25 mT ergaben, resultierte aus der Analyse der TMR-Messungen an der strukturierten Probe ein Wert von -48 mT für die Magnetitelektrode mit einer Querschnittsfläche von 500 μm^2. Obwohl bei dieser Methode zum einen näherungsweise ein eindomäniges Verhalten der Magnetitschicht vorausgesetzt wurde, und zum anderen das einfache Julliere-Modell Verwendung fand, liegt der erhaltene Wert in einem realistischen Bereich.

Nun sollte für die Realisierung der letztlich angestrebten (Fe_3O_4/)Halbleiter/Barriere/Ferromagnet-Strukturen ein geeigneter Halbleiter gefunden werden, der sich epitaktisch mit Magnetit kombinieren lässt. Bisherige Bemühungen, Magnetit auf einem Gruppe IV oder Gruppe III-V Halbleiter zu wachsen, zeigten allerdings, dass der Erhalt von kristallin hochwertigen Filmen ohne Fremdphasenbildung an der Grenzfläche schwierig ist [79, 151, 98, 200, 17].

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Wachstum von kristallin hochwertigen (111)-orientierten Magnetitfilmen in hoher kristalliner Qualität auf ZnO(0001)-Substraten wurde erstmals auch die Kombination von Magnetit auf einem II-VI Halbleiter verwirklicht [127].

Die (111)-Orientierung ist besonders hervorzuheben, da bisher für diese Orientierung die in Magnetit höchste Spinpolarisation gemessen wurde [37, 50]. Zusätzlich wurde gezeigt, dass es möglich ist, wiederum ZnO auf Magnetitfilmen zu wachsen, was einen großen Vorteil beim Design von Bauelementen zur Spininjektion darstellt.

Magnetisierungsmessungen an Magnetitfilmen, auf die ein ZnO-Film gewachsen wurde, zeigten, dass diese bei vergleichbarer Sättigungmagnetisierung eine deutlich reduzierte Remanenz im Vergleich zum einfachen Magnetitfilm aufweisen. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens bietet der Sauerstoffgehalt der Proben in Kombination mit den in Magnetitfilmen auftretenden, wachstumsbedingten APB, welche im Vergleich zum Volumenkristall im Bereich kleiner APB-Dichten zu einer Remanenzverminderung und zu einer nur geringen Abnahme der Sättigungsmagnetisierung in (111)-orientierten Magnetitfilmen führen [119]. Als magnetisch gestörte Bereiche beeinflussen sie den übrigen Kristall hauptsächlich durch eine stark antiferromagnetische Kopplung, die durch Superaustausch über das zwischen den Eisenionen liegende Sauerstoffion vermittelt wird [84, 9, 149, 173]. Daher kann das magnetische Verhalten von Magnetitfilmen von dem in den Proben vorhandenen Sauerstoffgehalt abhängen. Während des Wachstums des ZnO-Films ist die Magnetitschicht dem Sauerstoff der ZnO-Plasma-Plume ausgesetzt, welcher in das Magnetit hineindiffundieren und damit den Einfluss der APB-Grenzen stärken kann. Somit bietet eine erhöhte Sauerstoffkonzentration und eine daraus folgende verstärkte Wirkung von APB eine denkbare Erklärung der beobachteten Remanenzreduzierung. Als Obergrenze der dafür verantwortlichen Stöchiometrieabweichungen konnte für $Fe_{3(1-\delta)}O_4$ ein Wert von $\delta = 0,0005$ an Hand der Verwey-Übergangstemperaturen der Magnetitfilme mit und ohne ZnO-Schicht abgeschätzt werden [4, 5, 164, 163].

Schließlich wurde versucht, eine Spininjektion von Magnetit in ZnO über einen *TMR*-Effekt nachzuweisen. Dafür wurden Mehrlagenproben hergestellt, die (Fe_3O_4/)ZnO/AlO_x/Co als *TMR*-Element enthielten. Unter dem ZnO befand sich ein Magnetitfilm, der zu einer Spinpolarisation im ZnO führen und damit die Messung eines *TMR*-Effektes ermöglichen sollte. Ein Vergleich von diesen Proben mit den Fe_3O_4/AlO_x/Co-Tunnelkontakten im Bezug auf ihre strukturellen Eigenschaften sowie auf ihr Magnetisierungs- und Transportverhalten deutet auf gute Barriereneigenschaften in beiden Probentypen hin. Dennoch konnte in den Proben mit ZnO kein *TMR*-Effekt beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Effizienz der Spininjektion vom Magnetit in das ZnO sehr gering ist, und sich ein eventuell auftretender TMR-Effekt unterhalb der Auflösungsgrenze befindet. Unter dieser Annahme wurde eine möglicherweise vorhandene Spinpolarisation des ZnO auf $P_{ZnO} \leq 2\,\%$ abgeschätzt. Zudem bieten sich auch Spinumkehr-Prozesse in der ZnO-Schicht als Erklärung für eine geringe Spinpolarisation an. Hierbei könnten polarisierte Elektronen an statistisch verteilten Störstellen gestreut

werden, die durch das Einfangen von Elektronen ein lokalisiertes magnetisches Moment besitzen [180]. Die Ursache für den ausbleibenden *TMR*-Effekt der Proben mit ZnO ist also einerseits durch uneffiziente Spininjektion in den Grenzflächeneigenschaften zwischen der Magnetit- und der ZnO-Schicht zu suchen, oder andererseits auch durch die im ZnO vorhandenen Störstellen und daran stattfindende Spinumkehr-Streuung begründet.

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass das seit langem bekannte Magnetit noch heute nicht vollständig verstanden ist. Das universelle Skalierungsverhalten des AHE bekräftigt die Forderung nach einer allgemein gültigen Theorie, die materialübergreifend und unabhängig vom Transportmechanismus ist. Die Widerstandmessungen in Abhängigkeit der Magnetisierungsorientierung sowohl an einfachen Filmen und als auch an *TMR*-Kontakten verdeutlichen den Einfluss der magnetischen Anisotropie des Magnetits. Mit dem erstmaligen Wachstum von Magnetit/ZnO-Heterostrukturen und den daran durchgeführten Untersuchungen wurde schließlich ein Grundstein für eine mögliche Spininjektion in einen Halbleiter gelegt.

Literaturverzeichnis

[1] Abe, K., Y. Miyamoto und S. Chikazumi: *Magnetocrystalline Anisotropy of Low Temperature Phase of Magnetite*. J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 1894 (1976).

[2] Aktas, B.: *FMR properties of epitaxial Fe_3O_4 films on MgO(100)*. Thin Sol. Films **307**, 250 (1997).

[3] Alff, L.: *Skript zur Vorlesung Magnetismus*. TU München (2003).

[4] Aragón, R., D. J. Buttrey, J. P. Shepherd und J. M. Honig: *Influence on nonstoichiometry on the Verwey transition*. Phys. Rev. B **31**, 430 (1985).

[5] Aragón, R., P. M. Gehring und S. M. Shapiro: *Stoichiometry, Percolation , and Verwey Ordering in Magnetite.* Phys. Rev. Lett. **70**, 1635 (1993).

[6] Arora, S. K., R. G. S. Sofin und I. V. Shvets: *Magnetoresistance enhancement in epitaxial magnetite films grown on vicinal substrates*. Phys. Rev. B **72**, 134404 (2005).

[7] Baily, S. A. und M. B. Salamon: *Berry-phase contribution to the anomalous Hall effect in gadolinium.* Phys. Rev. B **71**, 104407 (2005).

[8] Bataille, A. M., A. Tagliaferri, S. Gota, C. de Nadaï, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, K. Bouzehouane, F. Petroff, M. Gautier-Soyer und N. B. Brookes: *Negative spin polarization of the Fe_3O_4/γ-Al_2O_3 interface measured by spin-resolved photoemission*. Phys. Rev. B **73**, 172201 (2006).

[9] Bataille, A. M., L. Ponson, S. Gota, L. Barbier, D. Bonamy und M. Gautier-Soyer: *Characterization of antiphase boundary network in $Fe_3O_4(111)$ epitaxial thin films: Effect on anomalous magnetic behavior*. Phys. Rev. B **74**, 155438 (2006).

[10] Bataille, A. M., R. Mattana, P. Seneor, A. Tagliaferri, S. Gota, K. Bouzehouane, C. Deranlot, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, C. de Nadaï, N. B. Brookes, F. Petroff, M. Gautier-Soyer: *On the spin polarization at the Fe_3O_4/γ-Al_2O_3 interface probed by spin-resolved photoemission and spin-dependent tunneling*., J. Magn. Magn. Mater. **316**, e963 (2007).

[11] Berger, L.: *Side-Jump Mechanism for the Hall-Effect of Ferromagnets*. Phys. Rev. B. **2**, 4559 (1970).

[12] Berry, M. V.: *Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes*. Proc. R. Soc. London, Ser. A **392**, 45 (1984).

[13] Bickford, L. R.: *Magnetostriction and Permeability of Magnetite and Co-Substituted Magnetite*. Phys. Rev. B **78**, 449 (1950).

[14] Boekema, C. und R. L. Lichti,V. A. M. Brabers, A. B. Denison, D. W. Cooke, R. H. Heffner, R. L. Hutson, M. Leon und M. E. Schillaci: *Magnetic interactions, bonding, and motion of positive muons in magnetite*. Phys. Rev. B **31**, 1233 (1985).

[15] Boekema, C., R. L. Lichti, K. C. B. Chan, V. A. M. Brabers, A. B. Denison, D. W. Cooke, R. H. Heffner, R. L. Hutson und M. E. Schillaci: *Experimental evidence for a Mott-Wigner glass phase of magnetite above the Verwey temperature*. Phys. Rev. B **33**, 210 (1986).

[16] Bollero, A. M., Ziese, R. Höhne, H.C. Semmelhackand U. Köhler, A. Setzer und P. Esquinazi: *Influence of thickness on microstructural and magnetic properties in Fe_3O_4 thin films produced by PLD*. J. Magn. Magn. Mater. **285**, 279 (2005).

[17] Boothman, C., A. M. Sánchez, S. van Dijken: *Structural, magnetic, and transport properties of Fe_3O_4/Si(111) and Fe_3O_4/Si(001)*. J. Appl. Phys. **101**, 123903 (2007).

[18] Brabers, V. A. M., F. Walz und H. Kronmuller: *Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite*. Phys. Rev. B, **58**,14163 (1998).

[19] Brandlmaier, A.: *Magnetische Anisotropie in düunnen Schichten aus Magnetit*. Diplomarbeit, TU München (2006).

[20] Bratkovsky, A. M.: *Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magnetoresistance*. Phys. Rev. B **56**, 2344 (1997).

[21] Brillouin, L.: *La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de resolution par approximations successives*. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences **183**, 24 (1926).

[22] Buchanan, J. D. R., T. P. A. Hase und B. K. Tanner, N. D. Hughes und R. J. Hicken: *Determination of the thickness of Al_2O_3 barriers in magnetic tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett. **81**, 751 (2002).

[23] Budak, S., F. Yildiz, M. ÄOzdemir und B. Aktas: *Electron spin resonance studies on single crystalline Fe_3O_4 films*. J. Magn. Magn. Mater. **258**, 423 (2003).

[24] Burkov, A.A., L. Balents: *Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors in the Hopping Transport Regime*. Phys. Rev. Lett. **91**, 057202 (2003).

[25] Butler, W. H., X.-G. Zhang, T. C. Schulthess und J. M. MacLaren: *Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches*. Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).

[26] Chainani, T., T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi und S. Todo: *High-resolution photoemission spectroscopy of the Verwey transition in Fe_3O_4*. Phys. Rev. B **51**, 17976 (1995).

[27] Chainani, T., T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi und S. Todo: *Electronic structure of Fe_3O_4 across the Verwey transition.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. B **78**, 99 (1996).

[28] Calhoun, B. A.: *Magnetic and Electric Properties of Magnetite at Low Temperatures*. Phys. Rev. **94**, 1577 (1954).

[29] Campbell, I. A., A. Fert und O. Jaoul: *The spontaneous resistivity anisotropy in Ni-based alloys*. J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, S95 (1970).

[30] Chapline, M. G. und Shan X. Wang: *Observation of the Verwey transition in thin magnetite films.* J. Appl. Phys. **97**, 123901 (2005).

[31] Childress, J. L. und C. L. Chien: *Reentrant magnetic behavior in fcc Co-Cu alloys.* Phys. Rev. B **43**, 8089 (1991).

[32] Chrisey, D. B. und G. K. Hubler: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films.* Wiley-Interscience-Verlag (1994).

[33] Celotto, S., W. Eerenstein und T. Hibma: *Characterization of anti-phase boundaries in epitaxial magnetite films.* Eur. Phys. J. B **36**, 271 (2003).

[34] Cowburn, R. P. und S. J. Gray, J. Ferré, J. A. C. Bland, J. Miltat: *Magnetic switching and in-plane uniaxial anisotropy in ultrathin Ag/Fe/Ag(lOO) epitaxial films.* J. Appl. Phys., **78**, 7210 (1995).

[35] Crystec Datenblatt für MgO, http://www.crystec.de/daten/MgO.pdf, Stand: August 2008.

[36] Crystec Datenblatt für Saphir, http://www.crystec.de/daten/Al2O3.pdf, Stand: August 2008.

[37] Dedkov, Yu. S., U. Rüdiger und G. Güntherodt: *Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe_3O_4 by spin-resolved photoelectron spectroscopy.* Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002).

[38] De Grave, E., R. M. Persoons, R. E. Vandenberghe und P. M. A. de Bakker: *Mössbauer study of the high-temperature phase of Co-substituted magnetites, $Co_xFe_{3-x}O_4$. I. x=0.04.* Phys. Rev. B **47**. 5881 (1993).

[39] Dellile, F., B. Diny, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, S. Gota, M.Gautier-Soyer, C. Marin: *Study of the electronic paraprocess and antiphase boundaries as sources of the demagnetisation phenomenon in magnetite.* J. Magn. Magn. Mater. **294**, 27 (2005).

[40] De Teresa, J. M., A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, P. Seneor: *Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions.* Science **286**, 507 (1999).

[41] Ebert, H. und A. Vernes, J. Banhart: *Anisotropic electrical resistivity of ferromagnetic Co-Pd and Co-Pt alloys.* Phys. Rev. B **54**, 8479 (1996).

[42] Eerenstein, W., T. T. M. Palstra, T. Hibma und S. Celotto: *Origin of the increased resistivity in epitaxial Fe_3O_4 films.* Phys. Rev. B **66**, 201101(R) (2002).

[43] Eerenstein, W., T. T. M. Palstra, S. S. Saxena und T. Hibma: *Spin-Polarized Transport across Sharp Antiferromagnetic Boundaries*. Phys. Rev. Lett. **88**, 247204 (2002).

[44] Evetts, J. E., M. G. Blamire, N. D. Mathur, S. P. Isaac, B. S. Teo, L. F. Cohen und L. Macmanus-Driscoll: *Defect-induced spin disorder and magnetoresistance in single-crystal and polycrystal rare-earth manganite thin films.* Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **356**, 1593 (1998).

[45] Fang, Z., N. Nagaosa, K. S. Takahashi, A. Asamitsu, R. Mathieu, T. Ogasawara, H. Yamada, M. Kawasaki, Y. Tokura und K. Terakura: *The Anomalous Hall Effect and Magnetic Monopoles in Momentum Space.* Science **302**, 92 (2003).

[46] Farrow, R. F. C., P. M. Rice, M. F. Toney, R. F. Marks, J. A. Hedstrom, R. Stephenson, M. J. Carey und A. J. Kellock: *Nanoscale phase separation in Fe_3O_4(111) films on sapphire(0001) and phase stability of Fe_3O_4(001) films on MgO(001) grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy.* J. Appl. Phys. **93**, 5626 (2003).

[47] Feng, J. S.-Y., R. D. Pashley und M-A. Nicolet: *Magnetoelectric properties of magnetite thin films.* J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 1010 (1975).

[48] Fiederling, R., M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag und L. W. Molenkamp: *Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode.* Nature **402**, 787 (1999).

[49] Fernández-Pacheco, A., J. M. De Teresa, J. Orna, L. Morellon, P. A. Algarabel, J. A. Pardo und M. R. Ibarra: *Universal scaling of the anomalous Hall effect in Fe_3O_4 epitaxial thin films.* Phys. Rev. B **77**, 100403 (2008).

[50] Fonin, M., R. Pentcheva, Yu. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rüdiger und G. Güntherodt: *Surface electronic structure of the Fe_3O_4(100): Evidence of a half-metal to metal transition*. Phys. Rev. B **72**, 104436 (2005).

[51] Fukumura, T., H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, T. Yamasaki und M. Kawasaki: *A Scaling Relation of Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors and Metals.* Jap. J. Appl. Phys. 46, L642 (2007) und darin enthaltene Referenzen.

[52] Jeng, H.-T. und G. Y. Guo: *First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe_3O_4.* Phys. Rev. B **65**, 094429 (2002).

[53] García, J., G. Subías, M. G. Proietti, J. Blasco, H. Renevier, J. L. Hodeau und Y. Joly: *Absence of charge ordering below the Verwey transition temperature in magnetite.* Phys. Rev. B **63**, 054110 (2001).

[54] Glazman, L. I., K. A. Matveev: *Inelastic tunneling across thin amorphous films.* Sov. Phys. JETP **67**, 1276 (1988).

[55] Goennenwein, S. T. B.: *Two-dimensional electron gases and ferromagnetic semiconductors: materials for spintronics.* Dissertation, TU München, (2003).

[56] Gorton, A. J., G. Bitsianes, T. L. Joseph: *Institute of Metals Division - Thermal Expansion Coefficients for Iron and Its Oxides from X-Ray Diffraction Measurements at Elevated Temperatures.* Trans. Metall. Soc. AIME **233**, 1519 (1965).

[57] Greullet, F., E. Snoeck, C. Tiusan, M. hehn, D. Lacour, O. Lenoble, C. Magen und L. Calmes: *Large inverse magnetoresistance in fully epitaxial Fe/Fe_3O_4/MgO/Co magnetic tunnel junctions.* Appl. Phys. Lett. **92**, 053508 (2008).

[58] Gross, R. und A. Marx: *Skript zur Vorlesung Magnetoelektronik*. TU München (2003).

[59] Gupta, A. und J.Z. Sun: Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 24 (1999).

[60] Hamilton, W. C.: *Neutron Diffraction Investigation of the 119°K Transition in Magnetite.* Phys. Rev. **110**, 1050 (1958).

[61] Hanbicki, A. T., O. M. J. van't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li, B. T. Jonker, G. Itskos, R. Mallory, M. Yasar und A. Petrou: *Analysis of the transport process providing spin injection through an Fe/AlGaAs Schottky barrier.* Appl. Phys. Lett. **82**, 4092 (2003).

[62] Hearmon, R. F. S.: *The elastic constants of anisotropic materials-II*. Advan. Phys. **5**, 323 (1956).

[63] Heijden, P. A. A. van der, P. J. H. Bloemen, J. M. Gaines, J. T. W. M. van Eemeren, R. M. Wolf, P. J. van der Zaag und W. J. M. de Jonge: *Magnetic interface anisotropy of MBE-grown ultra-thin (001) Fe_3O_4 layers.* J. Magn. Magn. Mater. **159**, L293 (1996).

[64] Heijden, P. A. A. van der, M. G. van Opstal, C. H. W. Swüste, P. H. J. Bloemen, J. M. Gaines und W. J. M. de Jonge: *A ferromagnetic resonance study on ultra-thin Fe_3O_4 layers grown on (001)MgO.* J. Magn. Magn. Mater. **182**, 71 (1998).

[65] Hibma, T., F. C. Voogt, and L. Niesen, P. A. A. van der Heijden und W. J. M. de Jonge, J. J. T. M. Donkers and P. J. van der Zaag: *Anti-phase domains and magnetism in epitaxial magnetite layers.* J. Appl. Phys. **85**, 5291 (1999).

[66] Iguchi, S., N. Hanasaki und Y. Tokura: *Scaling of Anomalous Hall Resistivity in $Nd_2(Mo_{1-x}Nb_x)_2O_7$ with Spin Chirality.* Phys. Rev. Lett. **99**, 077202 (2007).

[67] Ihle, D. und B. Lorenz: *Theory of the Verwey Transition in the Mixed Valence Compound EusSa.* Phys. Stat. Sol. (B) **116**, 539 (1983).

[68] Ihle, D. und B. Lorenz: *Small-polaron conduction and short-range order in Fe_3O_4.* J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 5239 (1986).

[69] Iwanga: *Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals.* H., A. Kunishige, S. Takeuchi, J. Mat. Science **35**, 2451 (2000).

[70] Jeng, H. T., G. Y. Guo: *First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe_3O_4.* Phys. Rev. B **65**, 094429 (2002).

[71] Julliere, M.: *TUNNELING BETWEEN FERROMAGNETIC FILMS.* Phys. Lett. **54A**, 225 (1975).

[72] Jungwirth, T., Q. Niu, A.H. MacDonald: *Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors.* Phys. Rev. Lett. **88**, 207208 (2002).

[73] Kaemper, K. P., W. Schmitt, G. Güntherodt, R. J. Gambino und R. Ruf: *CrO_2 - A New Half-Metallic Ferromagnet?.* Phys. Rev. Lett. **59**, 2788 (1987).

[74] Kaiser, W.: *Spinabhängiger Transport in Magnetit.* Diplomarbeit, TU München (2006).

[75] Kakol, Z., und J. M. Honig: *Influence of deviations from ideal stoichiometry on the anisotropy parameters of magnetite $Fe_{3(1-\delta)}O_4$.* Phys. Rev. B, **40**, 9090 (1989).

[76] Kale, S., S. M. Bhagat, S. E. Lofland, T. Scabarozi, S. B. Ogale, A. Orozco, S. R. Shinde, T. Venkatesan, B. Hannoyer, B. Mercey und W. Prellier: *Film thickness and temperature dependence of the magnetic properties of pulsed-laser-deposited Fe_3O_4 films on different substrates.* Phys. Rev. B, **64**, 205413 (2001).

[77] Kalev, L. A., P. Schurer und L. Niesen: *Emission Mössbauer spectroscopy study of the $Fe_3O_4(100)$ surface and $Fe_3O_4/MgO(100)$ and $Fe_3O_4/CoO(100)$ interfaces.* Phys. Rev. B, **68**, 165407 (2003).

[78] Karplus, R. und J. M. Luttinger: *Hall-Effekt in Ferromagnetics.* Phys. Rev. **95**, 1154 (1994).

[79] Kennedy, R. J. und P. A. Stampe: *Fe_3O_4 films grown by laser ablation on mica with and without MgO buffer layers.* J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, 16 (1999).

[80] Kennedy, R. J. und P. A. Stampe: *Fe_3O_4films grown by laser ablation on mica with and without MgO buffer layers.* J. Magn. Magn. Mater. **195**, 284 (1999).

[81] Kim, T.W., D.C. Choo, Y.S. No, W.K. Choi, E.H. Choi: *High work function of Al-doped zinc-oxide thin films as transparent conductive anodes in organic light-emitting devices.* Applied Surface Science **253**, 1917 (2006).

[82] Kittel, C.: *Physical Theory of Ferromagnetic Domains.* Rev. Mod. Phys. **21**,541 (1949).

[83] Klein, J.: *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten.* Dissertation, Universität zu Köln (2001).

[84] Knittel, I., J. Wei, Y. Zhou, S. K. Arora, I. V. Shvets, M. Luysberg, und U. Hartmann: *Observation of antiferromagnetic coupling in epitaxial ferrite films.* Phys. Rev. B, **74**, 132406 (2006).

[85] Kobayashi. K. I., T. Kimura, H. Sevada, H. Terakura und Y. Tokura: *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure.* Nature **395**, 677-680 (1998).

[86] Kools, J. C. S. und W. Kula, D. Mauri und T. Lin: *Effect of finite magnetic film thickness on Néel coupling in spin valves.* J.Appl Phys. **85**, 4466 (1999).

[87] Kramers, H. A.: *Wellenmechanik und halbzählige Quantisierung.* Zeits. f. Phys. **39**, 828 (1926).

[88] Lavine, J. M.: *Extraordinary Hall-Effect Measurements on Ni, Some Ni Alloys, and Ferrites.* Phys. Rev. 123, 1273 (1961).

[89] Lee, Y. M., J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura und H. Ohno: *Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier.* Appl. Phys. Lett. **90**, 212507 (2007).

[90] Lefever, R. A.: *Part B.*. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Springer (1970).

[91] Lehndorff, R., M. Buchmeier, D. E. Bürgler, A. Kakay, R. Hertel und C. M. Schneider: *Asymmetric spin-transfer torque in single-crystalline Fe/Ag/Fe nanopillars.* Phys. Rev. B **76**, 214420 (2007).

[92] Lenge, N., H. Kronmüller und F. Walz: *The Relation between Electrical Conductivity Mechanisms and Magnetic After-Effects in Single Crystal Magnetite.* J. Phys. Soc. Japan **53**, 1406 (1984).

[93] Leroux-Hugon, P. und A. Ghazali: *Contribution to the theory of the anomalous Hall effect: Influence of the band structure on the skew scattering.* J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1072 (1972).

[94] Li, C. H.: *Magnetic Properties of Magnetite Crystals at Low Temperature.* Phys. Rev. **40**, 1002 (1932).

[95] Li, X. W., A. Gupta, G. Xiao und G. Q. Gong: *Transport and magnetic properties of epitaxial and polycrystalline magnetite thin films.* J. Appl. Phys. **83**, 7049 (1998).

[96] Limmer, W., M. Glunk, J. Daeubler, T. Hummel, W. Schoch und R. Sauer, C. Bihler, H. Huebl und M. S. Brandt, S. T. B. Goennenwein: *Angle-dependent magnetotransport in cubic and tetragonal ferromagnets: Application to (001)- and (113)A-oriented (Ga,Mn)As.* Phys. Rev. B **74**, 205205 (2006).

[97] Limmer, W., J. Daeubler, L. Dreher, M. Glunk, W. Schoch, S. Schwaiger und R. Sauer: *Advanced resistivity model for arbitrary magnetization orientation applied to a series of compressive- to tensile-strained (Ga,Mn)As layers.* Phys. Rev. B **77**, 205210 (2008).

[98] Lu, Y. X., J. S. Claydon und Y. B. Xu, S. M. Thompson, K. Wilson, G. van der Laan: *Epitaxial growth and magnetic properties of half-metallic Fe_3O_4 on GaAs(100).* Phys. Rev. B **70**, 233304 (2004).

[99] Lu, Y. X., J. S. Claydon, Y. B. Xu, D. M. Schofield und S. M. Thompson: *Magnetic properties of ultrathin Fe_3O_4 on GaAs(100).* J. Appl. Phys. **95**, 7228 (2004).

[100] Lu, Y. X., J. S. Claydon, E. Ahmad, Y. Xu, S. M. Thompson, K. Wilson und G. van der Laan: *XPS and XMCD study of Fe_3O_4/GaAs interface.* IEEE Trans. Magn. **41**, 2808 (2005).

[101] Lu, Y. X., J. S. Claydon, E. Ahmad, Y. B. Xu, M. Ali, B. J. Hickey, S. M. Thompson und J. A. D.Matthew: *Hybrid Fe_3O_4/GaAs(100) structure for spintronics.* J. Appl. Phys. **97**, 10C313 (2005).

[102] Lyanda-Geller, Y., S. H. Chun, M. B. Salamon, P. M. Goldbart, P. D. Han, Y. Tomioka, A. Asamitsu und Y. Tokura: Charge transport in manganites: *Hopping conduction, the anomalous Hall effect, and universal scaling.* Phys. Rev. B **63**, 184426 (2001).

[103] Margulies, D. T., F. T. Parker, und F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li und R. Sinclair, A. E. Berkowitz: *Anomalous moment and anisotropy behavior in Fe_3O_4 films.* Phys. Rev. B **53**, 9175 (1996).

[104] Marien, J.: *Field Emission Study of the Specificity of Zinc Oxide Polar Surfaces (0001) and (000$\bar{1}$).* Phys. Stat. Sol. (A) **38**, 513 (1976).

[105] Mathieu, R., A. Asamitsu, H. Yamada, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, Z. Fang, N. Nagaosa und Y. Tokura: *Scaling of the Anomalous Hall Effect in $Sr_{1-x}CaxRuO_3$.* Phys. Rev. Lett. **93**, 016602 (2004).

[106] Mathon, J.: *Tight-binding theory of tunneling giant magnetoresistance.* Phys. Rev. B **56**, 11810 (1997).

[107] Mathon, J. und A. Umersky: *Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction.* Phys. Rev. B **63**, 220403R (2001).

[108] Matsuda, H., M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune und H. Sakakima: *Fabrication and Magnetoresistance Properties of Spin-Dependent Tunnel Junctions Using an Epitaxial Fe_3O_4 Film.* Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L 387 (2002).

[109] Menzel, E.: *Geometrieabhängigkeit des TMR-Effekts in Tunnelkontakten aus Magnetit.* Diplomarbeit, TU München (2005).

[110] Miles, P. A., W. B. Westphal und A. von Hippel: *Dielectric Spectroscopy of Ferromagnetic Semiconductors.* Rev. Mod. Phys. **29**, 279 (1957).

[111] Millar, R. W.: *THE HEAT CAPACITIES AT LOW TEMPERATURES OF FERROUS OXIDE,MAGNETITE AND CUPROUS AND CUPRIC OXIDES.* J. American Chem. Soc., **51**, 215 (1929).

[112] Minami, T., H. Nanto und S. Takata: *Highly Conductive and Transperant Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering.* Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L 280 (1984).

[113] Miyasato, T., N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa und Y. Tokura: *Crossover Behavior of the Anomalous Hall Effect and Anomalous Nernst Effect in Itinerant Ferromagnets.* Phys. Rev. Lett **99**, 086602 (2007).

[114] Miyazaki, T., T. Yaoi und S. Ishio: *Large magnetoresistance effect in 82Ni-Fe/Al-Al_2O_3/Co magnetic tunneling junction.* J. Magn. Magn. Mater. **98**, L7 (1991).

[115] Miyazaki, T. und N. Tezuka: *Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al_2O_3/Fe junction.* J. Magn. Magn. Mater. **139**, L231 (1995).

[116] Moodera, J. S., L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair und R. Meservey: *Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions.* Appl. Phys. Lett. **69**, 708 (1996).

[117] Moodera, J. S. und G. Mathon: *Interface Magnetism and Spin Wave Scattering in Ferromagnet-Insulator-Ferromagnet Tunnel Junctions.* J. Magn. Magn. Mater. **200**, 248 (1999).

[118] Moodera, J. S. und J. Nassar, G. Mathon: *SPIN-TUNNELING IN FERROMAGNETIC JUNCTIONS.* Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 381 (1999).

[119] Moussy, J.-B., S. Gota, A.Bataille, M.-J. Guittet und M. Gautier-Soyer, F. Dellile und B. Dieny, F. Ott und T. D. Doan, P. Warin und P. Bayle-Guillemoud, C. Gatel und E. Snoeck: *Thickness dependence of anomalous magnetic behavior in epitaxial Feo(111) thin films: Effect of density of antiphase boundaries.* Phys. Rev. B **70**, 174448 (2004).

[120] Muduli, P. K., K.-J. Friedland, J. Herfort, H.-P. Schönherr und K, H. Ploog: *Antisymmetric contribution to the planar Hall effect of Fe_3Si films grown on GaAs(113)A substrates.* Phys. Rev. B **72**, 104430 (2005).

[121] Nagahama, T., S. Yuasa, E. Tamura und Y. Suzuki: *Spin-Dependent Tunneling in Magnetic Tunnel Junctions with a Layered Antiferromagnetic Cr(001) Spacer: Role of Band Structure and Interface Scattering.* Phys. Rev. Lett. **95**, 086602 (2005).

[122] Nagaosa, N., J. Phys. Soc. Jpn. **75**: *Anomalous Hall Effect -A New Perspective-*. 042001 (2006).

[123] Nakamura, S., M. Tanaka, S. Todo und K. Siratori: *Mössbauer study of the electronic states of the high-temperature phase of single-crystal Fe_3O_4.* J. Magn. Magn. Mater. **140**, 2079 (1995).

[124] Nakamura, S., L. Li, M. Tanaka, S. Todo und K. Siratori: *Precise Mössbauer Parameters of the High Temperature Phase of Fe_3O_4.* J. Phys. Soc. Japan **66**, 472 (1997).

[125] Nazmul, A. M., S. Sugahara, and M. Tanaka: *Ferromagnetism and high Curie temperature in semiconductor heterostructures with Mn δ-doped GaAs and p-type selective doping.* Phys. Rev. B **67**, 241308(R) (2003).

[126] Nelson, J. B., D. P. Riley: *AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF EXTRAPOLATION METHODS IN THE DERIVATION OF ACCURATE UNIT-CELL DIMENSIONS OF CRYSTALS.* Proc. Phys. Soc. London **57** (321), 160 (1945).

[127] Nielsen, A., A. Brandlmaier, M. Althammer, W. Kaiser, M. Opel, J. Simon, W. Mader, S. T. B. Goennenwein und R. Gross: *All oxide ferromagnet/semiconductor epitaxial heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **93**, 162510 (2008).

[128] Nielsen, K.-W.: *Ursache der magnetischen Kopplung in Kobalt-dotiertem ZnO*. Dissertation, TU München (2008).

[129] Novák, P., H. Štěpánková, J. Englich, J. Kohout und V. A. M. Brabers: *NMR in magnetite below and around the Verwey transition.* Phys. Rev. B **61**, 1256 (2000).

[130] Noziàres, P. und C. Lewiner: *A simple theory of the anomalous hall effect in semiconductors.* Journal de Physique **34**, 901 (1973).

[131] Özgur, Ü., Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç: *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* J. App. Phys. **69**, 6103 (2005).

[132] Ogale, S. B., K. Ghosh, R. P. Sharma, R. L. Greene, R. Ramesh und T. Venka- tesan: *Magnetotransport anisotropy effects in epitaxial magnetite (Fe_3O_4) thin films.* Phys. Rev. B **57**, 7823 (1998).

[133] O'Handley, R. C.: *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications.* John Wiley, New York (2000).

[134] Ohno, H., F. Matsukura, T. Omiya und N. Akiba: *Spin-dependent tunneling and properties of ferromagnetic (Ga,Mn)As. (invited)* J. Appl. Phys. **85**, 4277 (1999) und darin enthaltene Referenzen.

[135] Oiwa, A., A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye und H. Munekata: *Magnetic and transport properties of the ferromagnetic semiconductor heterostructures (In,Mn)As/(Ga,Al)Sb.* Phys. Rev. B **59**, 5826 (1999).

[136] Onoda, S., N. Nagaosa: *Topological Nature of Anomalous Hall Effect in Ferromagnets.* J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 19 (2002).

[137] Onoda, S., N. Sugimoto und N. Nagaosa: *Intrinsic Versus Extrinsic Anomalous Hall Effect in Ferromagnets.* Phys. Rev. Lett **97**, 126602 (2006).

[138] Onoda, S., N. Sugimoto und N. Nagaosa: *Quantum transport theory of anomalous electric, thermoelectric, and thermal Hall effects in ferromagnets.* Phys. Rev. B **77**, 165103 (2008).

[139] Opel, M.: *Skript zur Vorlesung Magnetismus.* Technische Universität München (2005).

[140] Pan, Q., T. G. Pokhil und B. M. Moskowitz: *Domain structures in epitaxial (110) Fe_3O_4 particles studied by magnetic force microscopy.* J. Appl. Phys. **91**, 5945 (2002).

[141] Paramês, M. L., J. Mariano, M. S. Rogalski, N. Popovicia und O. Conde: *UV pulsed laser deposition of magnetite thin films.* Mater. Science and Engin. B, **118**, 246 (2005).

[142] Paramês, M. L., J. Mariano, Z. Viskadourakis, N. Popovici, M. S. Rogalskid, J. Giapintzakis und O. Conde: *PLD of Fe_3O_4 thin films: Influence of background gas on surface morphology and magnetic properties.* Appl. Surf. Science **252**, 4610 (2006).

[143] Park, J. H., L. H. Tjeng, J. W. Allen, P. Metcalf und C. T. Chen: *Single-particle gap above the Verwey transition in Fe_3O_4.* Phys. Rev. B **55** 12813 (1997).

[144] Park, S. K., T. Ishikawa und Y. Tokura: *Charge-gap formation upon the Verwey transition in Fe_3O_4.* Phys. Rev. B **58**, 3717 (1998).

[145] Park, C., Y. Shi, Y. Peng, K. Barmak, J.-G. Zhu, D. E. Laughlin und R. M. White: *Interfacial Composition and Microstructure of Fe_3O_4 Magnetic Tunnel Junctions.* IEEE Trans. Magnet. **39**, 2806 (2003).

[146] Parkin, S. S. P., C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant und S.-H. Yang: *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers.* Nature Mater. **3** 862 (2004).

[147] Philipp, J. B., P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf,M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal und D. D. Sarma: *Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca).* Phys. Rev. B, **68**, 144431, 2003.

[148] Pryadko, L. P. und A. Auerbach: *Hall Resistivity and Dephasing in the Quantum Hall Insulator.* Phys. Rev. Lett. **82**, 1253 (1999).

[149] Ramos, A. V., J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, A. M. Bataille und M. Gautier-Soyer, M. Viret, C. Gatel und P. Bayle-Guillemaud, E. Snoeck: *Magnetotransport properties of Fe_3O_4 epitaxial thin films: Thickness effects driven by antiphase boundaries.* J. Appl. Phys. **100**, 103902 (2006).

[150] Ranke, W., W. Weiss: *Photoemission of ethylbenzene adsorbed on Pt(111) and on epitaxial films of FeO(111) and Fe_3O_4(111): electronic structure and isosteric heats of adsorption.* Surf. Science **414** 236 (1998).

[151] Reisinger, D., M. Schonecke, T. Brenninger, M. Opel, A. Erb, L. Alff und R. Gross: *Epitaxy of Fe_3O_4 on Si(001) by pulsed laser deposition using a TiN/MgO buffer layer.* J. Appl. Phys. **94**, 1857 (2003).

[152] Reisnger D., B. Blass, J. Klein, J. B. Philipp, M. Schonecke, A. Erb, L. Alff und R. Gross: *Sub-unit cell layer-by-layer growth of Fe_3O_4, MgO, and Sr_2RuO_4 thin films.* Applied Physics A **77**, 619 (2003).

[153] Reisinger, D., P. Majewski, M. Opel, L. Alff und R. Gross: *Hall effect, magnetization, and conductivity of Fe_3O_4 epitaxial thin films.* J. Appl. Phys. **58**, 4980 (2004).

[154] Reisinger, D.: *Magnetit in ultradünnen, epitaktischen Schichtsystemen für die Spinelektronik.* Dissertation, TU München (2004).

[155] Sander, D., A. Enders, J. Kirschner: *Stress and magnetic properties of surfaces and ultrathin films.* J. Magn. Magn. Mater. **200**, 439 (1999).

[156] Sangiao, S., L. Morellon, G. Simon, J.M. De Teresa, J. A. Pardo, J. Arbiol, M.R. Ibarra: *Anomalous Hall effect in Fe (001) epitaxial thin films in a wide conductivity range.* Noch nicht veröffentlicht.

[157] Schmidt, G., D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip und B. J. van Wees: *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor.* Phys. Rev. B **62**, R4790 (2000).

[158] Schmidt, G.: *Concepts for spin injection into semiconductors - a review.* J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R107-R122 (2005).

[159] Schonecke, M.: *Grenzflächeneffekte zwischen Hochtemperatur-Supraleitern und Normalleitern.* Dissertation, Technische Universität München (2004).

[160] Schreiber, F., J. Pflaum, Z. Frait, Th. Mühge und J. Pelz: *GILBERT DAMPING AND g-FACTOR IN Fe_xCo_{1-x} ALLOY FILMS.* Solid State Comm. **93**, 965 (1995).

[161] Seneor, P., A. Fert, J.-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff und A. Vaure's: *Large magnetoresistance in tunnel junctions with an iron oxide electrode.* Appl. Phys. Lett. **74**, 4017 (1999).

[162] Shang, C. H., J. Nowak, R. Jansen und J. S. Moodera: Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions. Phys. Rev. B **58**, R2917 (1998).

[163] Shaw, K. A., E. Lochner und D. M. Lind: *Interdiffusion study of magnesium in magnetite thin films grown on magnesium oxide (001) substrates.* J. Appl. Phys. **87**, 1727 (2000).

[164] Shepherd, J. P., R. Aragon, J. W. Koenitzer und J. M. Honig: *Changes in the nature of the Verwey transition in nonstoichiometric magnetite (Fe_3O_4).* Phys. Rev. B **32**, 1818 (1985).

[165] Shepherd, J. P., J. W. Koenitzer, R. Aragón, J. Spa lek und J. M. und Honig: *Heat capacity and entropy of nonstoichiometric magnetite $Fe_{3(1-\delta)}O_4$: The thermodynamic nature of the Verwey transition.* Phys. Rev. B **43**, 8461 (1991).

[166] Shimakawa, Y., Y. Kubo und T. Manako: *Giant magnetorestistance in $Tl_2Mn_2O_7$ with the pyrochlore structure.* Nature **379**, 53 (1996).

[167] Simmons, J. G.: *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film.* J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).

[168] Slonczewski, J. C.: *Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier.* Phys. Rev. B **39**, 6995 (1989).

[169] Sofin, R. G. S., S. K. Arora und I. V. Shvets: *Study of magnetoresistance of epitaxial magnetite films grown on vicinal MgO (100) substrate.* J. Appl. Phys. **97**, 10D315 (2005).

[170] Stöcker, H.: *Taschenbuch der Physik.* Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (1998).

[171] Stoner, E. C. und E. P. Wohlfarth: *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys.* Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **240**, 599 (1948).

[172] Sundaram, G., Q. Niu: *Wave-packet dynamics in slowly perturbed crystals: Gradient corrections and Berry-phase effects.* Phys. Rev. B **59**, 14915 (1999).

[173] Suzuki, Y.: *EPITAXIAL SPINEL FERRITE THIN FILMS.* Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 265 (2001).

[174] Talyansky, V., R.D. Vispute, R. Ramesh, R.P. Sharma, T. Venkatesan, Y.X. Li, L.G. Salamanca-Riba, M.C. Wood, R.T. Lareau, K.A. Jones, A.A. Iliadis: *Fabrication and characterization of epitaxial AlN/TiN bilayers on sapphire.* Thin Solid Films **323**, 37 (1998).

[175] Takada, I., J. Ozeki, H. Itoh und J. Inoue: *Effects of spin-flip tunneling on temperature and voltage dependence of TMR.* Phys. Stat. Sol. (B) **244**, 4452 (2007).

[176] Tanaka, C. T., J. Nowak und J. S. Moodera: *Spin-polarized tunneling in a half-metallic ferromagnet.* J. Appl. Phys. **86**, 6239 (1999).

[177] Tedrow, P. M. und R. Meservey: *Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel.* Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971).

[178] Tiwari, S., R. Prakash, R. J. Choudhary und D. M. Phase: *Oriented growth of Fe_3O_4 thin film on crystalline and amorphous substrates by pulsed laser deposition.* J. Phys. D: Appl. Phys. **40** 4943 (2007).

[179] Toyosaki, H.,T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma und M. Kawasaki, *Anomalous Hall effect governed by electron doping in a room-temperature transparent ferromagnetic semiconductor*, Nature mat. **3**, 221 (2004).

[180] Y. Toyozawa, *Theory of Localized Spins and Negative Magnetoresistance in the Metallic Impurity Conduction*, J. Phys. Soc. Jap. **17**, 986 (1962).

[181] Todo, S., K. Siratori und S. Kimura: *Transport Properties of the High Temperature Phase of Fe_3O_4.* J. Phys. Soc. Jap. **64**, 2118 (1995).

[182] Traeuble, H., O. Boser, H. Kronmüller und A. Seeger: *Ferromagnetische Eigenschsften hexagonaler Kobalt -Einkrist alle.* Phys. Stat. Sol. **10**,283 (1965).

[183] Tripathy, D. und A. O. Adeyeye: *Giant magnetoresistance in half metallic Fe_3O_4 based spin valve structures.* J. Appl. Phys. **101**, 09J505 (2007).

[184] Uemura, T., T. Sone, K.-i. Matsuda und M. Yamamoto: *Analysis of anisotropic tunnel magneto-resistance of (Ga,Mn)As/AlAs/(Ga,Mn)As magnetic tunnel junction.* Jap. J. Appl. Phys. **44**, L1352 (2005).

[185] Ueno, K., T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano, and M. Kawasaki: *Anomalous Hall effect in anatase $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ at low temperature regime.* Appl. Phys. Lett. **90**, 072103 (2007).

[186] Urushibara, A., Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura: *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.* Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).

[187] van der Zaag, P. J., W. F. J. Fontijn, P. Gaspard und R. M. Wolf, V. A. M. Brabers, R. J. M. van de Veerdonk und P. A. A. van der Heijden: *A study of the magneto-optical Kerr spectra of bulk and ultrathin Fe_3O_4.* J. Appl. Phys. **79**, 5936 (1996).

[188] van der Zaag, P. J., P. J. H. Bloemen, J. M. Gaines, R. M. Wolf, P. A. A. van der Heijden, R. J. M. van de Veerdonk, W. J. M. de Jonge: *On the construction of an Fe_3O_4-based all-oxide spin valve.* J. Magn. Magn. Mater. **211**, 301 (2000).

[189] van de Veerdonk, R. J. M., J. Nowak, R. Meservey und J. S. Moodera, W. J. M. de Jonge: *Current distribution effects in magnetoresistive tunnel junctions.* Appl. Phys. Lett. **71**, 2839 (1997).

[190] Verwey, E. J. W.: *Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures.* Nature **144**, 327 (1939).

[191] Verwey, E. J. W. und P. W. Haayman: *Electronic conductivity and transition point of magnetite ("Fe_3O_4").* Physica **8**, 979 (1941).

[192] Venkateshvaran, D.: *Fabrication and Characterization of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ Epitaxial Films.* Masterarbeit, TU München (2008).

[193] Venkateshvaran, D., W. Kaiser, A. Boger, M. K. Althammer, M.S. Ramachandra Rao, S. T. B. Goennenwein, M. Opel und R. Gross: *Anomalous Hall effect in magnetite: Universal scaling relation between Hall and longitudinal conductivity in low-conductivity ferromagnets.* Phys. Rev. B, **78**, 092405 (2008).

[194] Walz, F., H. Deusch und H. Kronmüller: *Investigation of Magnetic After-Effects in Magnetite near the Verwey Temperature.* Phys. Stat. Sol. (A) **53**, 519 (1979).

[195] Walz, F., M. Weidner und H. Kronmüller: *Investigation of Magnetic After-Effects in Magnetite at Low Temperatures (4 to 35 K).* Phys. Stat. Sol. (A) **59**, 171 (1980).

[196] Walz, F. und H. Kronmüller: *Point Defects in Electron-Irradiated Stoichiometric Magnetite.* Phys. Stat. Sol. (B) **160**, 661 (1990).

[197] Walz, F. und H. Kronmüller: *Analysis of Magnetic Point-Defect Relaxations in Electron-Irradiated Magnetite.* Phys. Stat. Sol. (B) **181**, 485 (1994).

[198] Walz, F.: *The Verwey transition - a topical review.* J. Phys.: Condens. Matter, **14** R285 (2002).

[199] Wang, L. M.: *Anomalous Hall Effect in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ Superlattices: Hopping Transport and a Probe of Dimensionality.* Phys. Rev. Lett. **96**, 077203 (2006).

[200] Watts, S. M., K. Nakajima, S. van Dijken, and J. M. D. Coey: *Transport characteristics of magnetite thin films grown onto GaAs substrates.* J. Appl. Phys. **95**, 7465 (2004).

[201] Watts, S. M., C. Boothman, S. van Dijken und J. M. D. Coey: *Structural, magnetic, and transport properties of Fe_3O_4/Si(111) and Fe_3O_4/Si(001).* J. Appl. Phys. **101**, 123903 (2007).

[202] Wentzel, G.: *Wellenmechanik und halbzählige Quantisierung.* Zeitschrift der Physik **38**, 518 (1926).

[203] Wiecheć, A., J. Korecki, B. Handke, Z. Kakol, D. Owoc, D. A. Antolak und A. Kozlowski: *Uniaxial anisotropy in magnetite thin film - Magnetization studies.* Physica B **382**, 147 (2006).

[204] Wolf, S. A., D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future.* Science **294**, 1488 (2001).

[205] Wright, J. P., J. P. Attfield und P. G. Radaelli: *Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition.* Phys. Rev. B. **66**, 214422 (2002).

[206] Yamaguchi, I., T. Terayama, T. Manabe, T. Tsuchiya, M. Sohma, T. Kumagai und S. Mizuta: *Preparation of (111)-Oriented Epitaxial $Fe_{3-x}O_4$ Films on α-Al_2O_3 (0001) Substrates by Coating-Pyrolysis Process Using Postepitaxial Topotaxy via (0001)-Oriented α-Fe_2O_3.* J. Solid State Chem. **163**, 239 (2002).

[207] Yao, Y., L. Kleinman, A. H. MacDonald, J. Sinova, T. Jungwirth, D. S. Wang, E. Wang und Q. Niu: *First Principles Calculation of Anomalous Hall Conductivity in Ferromagnetic bcc Fe.* Phys. Rev. Lett. **92**, 037204 (2004).

[208] Yim, W. M.und R. Y. Paff: *Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon.* J. Appl. Phys **45**, 1456 (1974).

[209] Yoshida, J. und S. Iida: *X-Ray Diffraction Study on the Low Temperature Phase of Magnetite.* J. Phys. Soc. Japan **42**, 230 (1979).

[210] Yuasa, S., T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki und K. J. Ando: *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions.* Nature Mater. **3** 868 (2004).

[211] Yuasa, S. und D. D. Djayaprawira: *Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier.* J. Phys. D: Appl. Phys. **40** R337 (2007).

[212] Zeng, C., Y. Yao, Q. Niu und H. H. Weitering: *Linear Magnetization Dependence of the Intrinsic Anomalous Hall Effect.* Phys. Rev. Lett. **96**, 037204 (2006).

[213] Zhang, Z. und S. Satpathy: *Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite.* Phys. Rev. B **44**, 13319 (1991).

[214] Zhou, W. L., K.-Y. Wang, C. J. O'Connor und J. Tang: *Granular growth of Fe_3O_4 thin films and its antiphase boundaries prepared by pulsed laser deposition.* J. Appl. Phys. **89**, 7398 (2001).

[215] Zhu, H. J., M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. P. Schönherr and K. H. Ploog: *Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs.* Phys. Rev. Lett. **87** 016601 (2001).

[216] Ziese, M., R. Hohne, H. C. Semmelhack, K. H. Han, P. Esquinazi, und K. Zimmer: *Magnetic and magnetotransport properties of magnetite films with step edges.* J. Magn. Magn. Mater. **279**, 331 (2004).

[217] Zutic, I., J. Fabian und S. Das Sarma: *Spintronics: Fundamentals and applications.* Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).

Danksagung

Im folgenden wird den zahlreichen Personen Dank ausgesprochen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

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

Bei **Dr. Matthias Opel** möchte ich mich für seine freundliche Betreuung bedanken.

Dr. Sebastian T. B. Goennenwein danke ich für Diskussionen und Anregungen.

Großer Dank gebührt **Prof. Dr. B. S. Chandrasekhar** für wertvolle Hinweise und interessante Gespräche.

Des weiteren danke ich **Dr. Andreas Erb** für die Herstellung der Targets.

Prof. Dr. Martin S. Brandt und **Dipl. Phys. Christoph Bihler** danke ich für die am Walther Schottky Institut durchgeführten Messungen der Ferromagnetischen Resonanz.

Bei **Prof. Dr. Werner Mader** und **Dipl. Phys. Jürgen Simon** möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und die TEM Messungen bedanken.

Auch **Dipl. Ing. Thomas Brenninger**, der **Mannschaft der Mechanikwerkstatt** und der **Besatzung der Heliumverflüssigung** bin ich für ihre sehr gute Arbeit dankbar.

Meinen ehemaligen Diplomanden bzw. Masterstudenten **Dipl. Phys. Edwin Menzel**, **Dipl. Phys. Andreas Brandlmaier**, **Dipl. Phys. Wolfgang Kaiser** und **M. Sc. Deepak Venkateshvaran** danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Gedankt sie allen **Mitarbeitern des Walther Meissner Institutes** für ein freundliches Miteinander.

Zuletzt möchte ich meinem Ehemann **Dr. Karl-Wilhelm Nielsen** und meinen lieben Eltern **Christine Boger** und **Ing. (grad.) Peter Boger** für ihre grenzenlose Unterstützung danken.