

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

Magnetit in ultradünnen, epitaktischen Schichtsystemen für die Spinelektronik

Daniel Reisinger

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

Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

1. Univ.-Prof. Dr. R. Gross

2. Univ.-Prof. Dr. P. Böni

Die Dissertation wurde am 28.01.2004 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 28.04.2004
angenommen.

Abstract

This work describes the preparation and characterisation of epitaxial thin magnetite films and multilayers. The applicability of magnetite for spin electronics was tested by magnetotransport measurements of mesoscopic tunnel-junctions.

The thin films have been prepared in an ultra high vacuum system by pulsed laser deposition and electron beam evaporation on MgO(001) and Si(001) single crystal substrates. With in-situ reflection high energy electron diffraction and atomic force microscopy the surface topology has been investigated. High resolution X-ray diffraction revealed the crystal properties, film thickness and interface roughness. The magnetic characteristics, in particular the magnetic coupling within the multilayers, have been measured with a SQUID-magnetometer. Electric transport measurements were performed at different temperatures and magnetic fields in a cryostat system. The thin films achieved a high quality and showed similar properties as bulk single crystal material.

Starting from these thin film multilayer systems, by optical lithography and ion beam etching magnetic tunnel-junctions (MTJs) in the μm -range have been fabricated. For five different tunnel-barrier materials the properties of the MTJs have been studied. At room temperature a tunnel magneto resistance effect (TMR) of up to 5% has been found. The corresponding $R(H)$ -curves showed reproducibly a symmetric, ideal switching.

Der Mensch hat dreierlei Wege,
klug zu handeln,
erstens durch Nachdenken,
dieses ist der Edelste,
zweitens durch Nachahmen,
dieses ist der Leichteste,
und drittens durch Erfahrung,
dieses ist der Bitterste.

Konfuzius
(551 - 479 v.Chr.)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Spinelektronik	1
1.2	Halbmetallische Materialien	3
1.3	Kurzer Überblick der Arbeit	4
2	Magnetit	7
2.1	Chemische Eigenschaften	7
2.2	Kristallstruktur und Magnetismus	8
2.3	Transporteigenschaften	9
2.4	Bandstruktur und Spinpolarisation	11
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	UHV-PLD-Clustersystem	15
3.1.1	Laserheizer	16
3.1.2	Pyrometrische Temperaturmessung	18
3.1.3	Der Laserablationsprozeß	19
3.2	RHEED	20
3.3	AFM	21
3.4	Elektronenstrahlverdampfer	21
3.5	Röntgendiffraktometrie	22
3.6	SQUID-Magnetometer	23
3.7	Mikrostrukturierung	24
3.7.1	Von der Maske zur Struktur	24
3.7.2	Hall-Brücken	26
3.7.3	Tunnelkontakte	27
3.8	Magnetotransportmessungen	31
4	Schichtherstellung und Charakterisierung	33
4.1	Substrate	33
4.2	Theorie des Schichtwachstums	35
4.3	MgO Wachstum auf MgO	38
4.4	Magnetit auf MgO	43

4.4.1	Röntgendiffraktometrie	46
4.4.2	Sub-Unit-Cell Wachstum	49
4.4.3	Magnetische und elektrische Eigenschaften	50
4.4.4	Mehrfachschichten für Tunnelkontakte	56
4.5	Magnetit auf Silizium	61
4.5.1	Hochtemperatur-Substratbehandlung	61
4.5.2	TiN und MgO Schicht	63
4.5.3	Fe ₃ O ₄ Schicht	64
4.5.4	Röntgendiffraktometrie	67
4.5.5	Magnetisierung	71
5	Magnetische Tunnelkontakte	73
5.1	Theorie	73
5.1.1	Simmons-Modell	74
5.1.2	Spinpolarisiertes Tunneln	75
5.1.3	Defektzustände in der Barriere	79
5.1.4	Grenzflächeneffekte	80
5.2	Magnetisierungsmessungen	83
5.2.1	MgO-Barriere	83
5.2.2	SiO ₂ und Al ₂ O _{3-x} Barrieren	87
5.3	Transportmessungen	90
5.3.1	R(T)-Messungen	90
5.3.2	U(I)-Kennlinien	95
5.3.3	R(H)-Messungen	100
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
7	Anhang	111
	Sr ₂ FeMoO ₆	111
	Tabellen	117
	Bilder und Zeichnungen	129
	Literaturverzeichnis	141

Abbildungsverzeichnis

1.1	Spin-Feld-Effekt-Transistor, Monsma-Transistor	2
1.2	Zustandsdichte in einem ferromagnetischen Material. Da an der Fermienergie E_F in diesem Beispiel die Spin-down Ladungsträger überwiegen, folgt eine negative Spinpolarisation.	3
1.3	Halbmetallische Materialien.	4
2.1	Magnetit bzw. Magneteisenstein aus Hargreavis, Brasilien	8
2.2	Kristallstruktur von Magnetit	9
2.3	Elektronen-Konfiguration von Fe	10
2.4	Hopping auf den B-Plätzen	11
2.5	Bandstruktur von Magnetit	12
2.6	Spinpolarisierte Photoemission von Magnetit	13
3.1	Schemazeichnung der PLD-Kammer	16
3.2	Si-Substrat im Spezialcarrier	17
3.3	Pulszeitmessung	18
3.4	PLD-Plume	19
3.5	Droplets	20
3.6	4-Kreis Röntgendiffraktometrie	22
3.7	Lithographiemasken für Hall-Brücken	26
3.8	Schnitt durch einen TMR-Kontakt	27
3.9	Lithographiemasken für TMR-Kontakte	28
3.10	Fertige TMR-Brücke	30
3.11	Mikroskopbilder von fertigen TMR-Kontakten	30
3.12	Kupferträger mit gebondeten Proben	31
3.13	TMR-Brücke mit gebondeten Anschlüssen	32
4.1	AFM-Bild einer Si-Substrat Oberfläche	34
4.2	Prozesse auf der Substratoberfläche	35
4.3	Wachstumsvarianten	37
4.4	Step-Flow-Wachstum	37
4.5	RHEED-Bild eines MgO-Substrates	39
4.6	RHEED-Intensität bei verschiedenen Substrattemperaturen	40

4.7	RHEED-Oszillationen bei verschiedenen Laserraten	41
4.8	RHEED-Intensität bei schnellen Laserpulsserien	42
4.9	Röntgendiffraktometrie des Magnetit-Targets	43
4.10	RHEED-Bild von Magnetit auf MgO	44
4.11	RHEED-Oszillationen von Magnetit auf MgO	44
4.12	AFM-Bild einer Magnetitschicht auf MgO	45
4.13	Röntgendiffraktometrie von Magnetit auf MgO	47
4.14	Röntgenmapping von Magnetit auf MgO	48
4.15	Kristallstruktur von MgO	49
4.16	Magnetisierungsmessungen von Magnetit auf MgO	51
4.17	$R(T)$ von Magnetit auf MgO	52
4.18	Meßbrücke für Transportmessungen	52
4.19	$R(H)$ einer dünnen Magnetitschicht	53
4.20	Halleffekt einer dünnen Magnetitschicht	54
4.21	RHEED-Bild von TiN auf MgO	56
4.22	Röntgendiffraktometrie an einem $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Schichtsystem	57
4.23	Röntgendiffraktometrie an einem $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ Schichtsystem	59
4.24	RHEED-Bilder von der Si(001) Hochtemperaturbehandlung	62
4.25	Mikroskopbilder von TiN auf Si	63
4.26	RHEED-Bilder von TiN auf Si	64
4.27	RHEED-Untersuchung des Wachstums von Magnetit auf MgO/TiN/Si	65
4.28	AFM Bilder von Magnetit auf Silizium	66
4.29	Röntgendiffraktometrie eines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{TiN}$ Schichtsystems auf Si	67
4.30	$2\theta - \chi$ Röntgenmapping des (111) TiN Peaks auf Si	67
4.31	$2\theta - \chi$ Röntgenmapping von Magnetit auf Si	69
4.32	Röntgenkleinwinkelstreuung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{TiN}$ auf Si	70
4.33	Magnetisierungsmessung von Magnetit auf Silizium	71
5.1	Zum Tunneleffekt durch eine rechteckige Barriere	73
5.2	Zum Modell von Simmons für den Tunneleffekt	74
5.3	Spinpolarisiertes Tunneln	75
5.4	Abhängigkeit der effektiven Spinpolarisation von der Barrierenhöhe	77
5.5	TMR-Effekt nach einer numerischen Rechnung von MacLaren	78
5.6	Tunneln über Zwischenzustände	79
5.7	TMR-Effekt bei verschiedenen Barrierenmaterialien	81
5.8	Spinkonfiguration an einer AFM/FM-Grenzfläche	82
5.9	Sättigungsmagnetisierung einer TiN/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Ni}$ Multilage	83
5.10	Magnetisierungsmessung an einer TiN/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Ni}$ Multilage und einer 16.5 nm Ni-Referenzschicht	84
5.11	$M(H)$ einer TiN/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Ni}$ Multilage mit dicker Barriere	86
5.12	$M(H)$ einer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ Multilage	87

5.13	$M(H)$ von Schichtsystemen mit SiO_2 und $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere	88
5.14	$R(T)$ von zwei $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Ni}$ TMR-Kontakten	90
5.15	$R(T)$ eines TMR-Kontaktes im Vergleich zu einer Fe_3O_4 Referenzschicht	91
5.16	$R(T)$ von TMR-Kontakten mit NdGaO_3 und SiO_2 Barriere	92
5.17	$R(T)$ von TMR-Kontakten mit $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere	93
5.18	$R(T)$ von TMR-Kontakten im Vergleich zu einer Fe_3O_4 Referenzschicht	94
5.19	$J(U)$ -Kennlinien von TMR-Kontakten mit MgO Barriere	96
5.20	$J(U)$ -Kennlinien von TMR-Kontakten mit SrTiO_3 und NdGaO_3 Barriere	98
5.21	$J(U)$ -Kennlinien von TMR-Kontakten mit SiO_2 und $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barrieren	99
5.22	TMR-Effekt mit MgO , SrTiO_3 , SiO_2 und NdGaO_3 Barriere	101
5.23	TMR-Effekt bei Raumtemperatur	102
5.24	Reproduzierbares Schalten in verschiedenen TMR-Kontakten bei Raumtemperatur	103
5.25	TMR-Effekt in Abhängigkeit von der Spannung	104
5.26	TMR-Effekt in Abhängigkeit von der Temperatur	105
5.27	4-Punkt- $R(T)$ von zwei Tunnelkontakten der Proben MTMR44 und MTMR51	106
5.28	TMR_{true} von zwei Tunnelkontakten der Proben MTMR44 und MTMR51	106
5.29	Berechneter maximaler TMR-Effekt nach Jullière	107
7.1	RHEED-Untersuchung des Wachstums von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Schichten.	113
7.2	AFM Bilder von der Substratvorbehandlung vor der Schichtherstellung	114
7.3	AFM Bilder der verschiedenen $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Wachstumsmoden. Die Pfeile zeigen die Position des unter den Bildern dargestellten Höhenprofils.	115
7.4	Röntgendiffraktometrie und Reflektometrie an $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	116
7.5	Magnetisierungsmessungen an $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Schichten.	117
7.6	Andreev-Punktkontaktspektroskopie an $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	118
7.7	PLD-UHV-System	130
7.8	PLD-Kammer und Teleskopoptik	131
7.9	Linsenkonfiguration des Laserteleskopes	132
7.10	PLD-RF-Source	133
7.11	Ionenstrahlätzer	134
7.12	Sputteranlage	134
7.13	4-Kreis-Diffraktometer	135
7.14	SQUID-Magnetometer	135
7.15	Optische Lithographie	136
7.16	Kryostat-Meßplatz	137
7.17	Bonder	138
7.18	Waferprober	138
7.19	Optisches Mikroskop	139

Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter beim Ionenstrahlätzen	24
3.2	Ätzraten	25
3.3	Verwendete Meßgeräte für Transportmessungen	32
4.1	Ladungsträgerkonzentration der Magnetitschichten	53
4.2	Werte des anomalen Hall-Effektes	55
5.1	$R \cdot F$ Produkt einer TMR-Brücke	95
5.2	Effektive Barrierenhöhen bei verschiedenen Barrierenmaterialien	97
7.1	Übersicht der $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Proben	119
7.2	Übersicht der Magnetit Proben auf Si	122
7.3	Übersicht der Magnetit Proben auf MgO	124

Kapitel 1

Einleitung

Magnetit ist das der Menschheit am längsten bekannte magnetische Material. Der Begriff des Magnetismus selbst entstand daraus. Schon im antiken Griechenland und China waren magnetische Steine bekannt, die sich gegenseitig anzogen oder abstießen. Wahrscheinlich ist, daß das Mineral nach Magnesia, einer Landschaft in Thessalien, oder nach griechischen bzw. kleinasiatischen Orten gleichen Namens benannt wurde. Aus der lateinischen Akkusativform „magnetem“ entstanden die Bezeichnungen Magnet, dann als mittelalterlicher Mineralname Magneteisenstein und der 1845 von Wilhelm Haidinger eingeführte Name Magnetit [1, 2]. Obwohl es schon so lange bekannt ist, sind noch nicht alle Materialeigenschaften und die dahinter liegenden Mechanismen restlos klar. Zur Verwey-Transition, einem Phasenübergang in Magnetit bei etwa 125 K, und Transporteigenschaften erscheinen bis heute kontroverse Veröffentlichungen. Im Hinblick auf neue Anwendungen, wie zum Beispiel der Spinelektronik, steht Magnetit mit seiner vorhergesagten halbmetallischen Natur wieder verstärkt im Mittelpunkt aktueller Forschung.

1.1 Spinelektronik

Bisher machte sich die Elektronik mit all ihren Anwendungsfacetten vom einfachen Lichtschalter bis zum modernen integrierten Computerschaltkreis fast ausschließlich die Ladung des Elektrons als Informationsträger zu Nutze. So ist, um ein Beispiel herauszugreifen, in einem heutigen DRAM Computer Hauptspeicher die Information in Form von Bits, d.h. Nullen und Einsen, dadurch gespeichert, daß Elektronen in winzige Kondensatoren geladen sind, oder nicht. Die zunehmende Miniaturisierung bedingt jedoch eine starke Selbstentladung und die Kondensatoren verlieren die Ladung rasch. Dies führt dazu, daß bei einer Unterbrechung der Stromversorgung der Speicherinhalt sofort verloren geht - der Speicher ist „flüchtig“.

Mehr und mehr rückt aber heute in den Vordergrund, daß das Elektron neben seiner Ladung auch noch einen Spin besitzt. Der Spin ist der Eigendrehimpuls des Elektrons. Wenn man sich das Elektron vereinfacht als rotierende Kugel vorstellt, beschreibt die

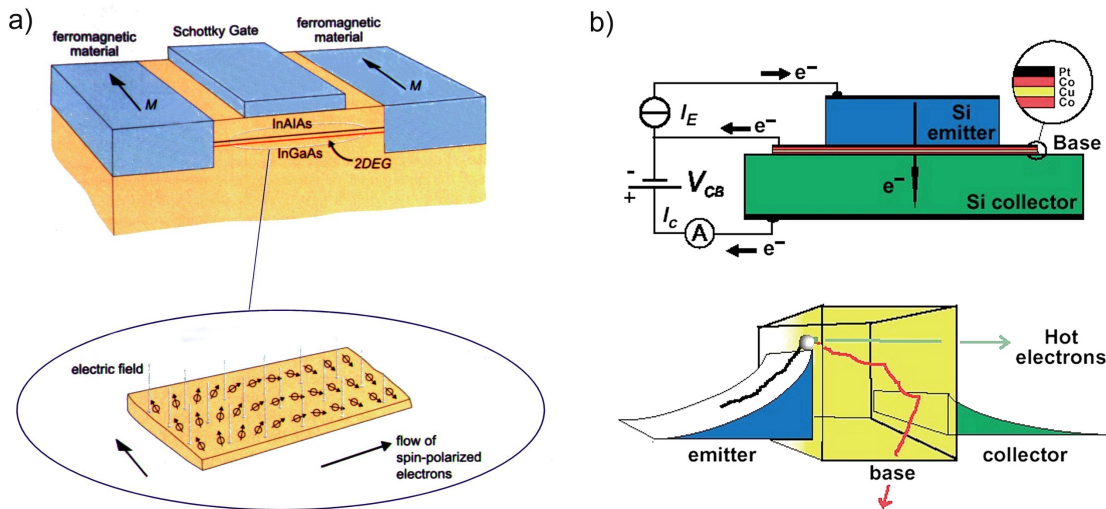


Abbildung 1.1: a) Spin-Feld-Effekt-Transistor [12]; b) Monsma-Transistor [11].

Spinrichtung die Richtung der Drehachse. Dieser Elektronenspin läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen in neuen elektronischen Konzepten, der sogenannten Spinelektronik, als weiteren Freiheitsgrad und Informationsträger benutzen [3, 4]. Um auf das Beispiel des Computer Hauptspeichers zurückzukommen, ist ein neuer Speichertyp, der MRAM, in Entwicklung und für das Jahr 2004/2005 von IBM und Infineon zur Markteinführung angekündigt [5]. Dieser macht sich den Spin des Elektrons zu nutze. Ein Bit dieses MRAM besteht im wesentlichen aus einem magnetischen Tunnelkontakt (siehe Kapitel 5), in dem eine Null oder Eins durch antiparallele oder parallele Ausrichtung der Magnetisierung seiner Elektroden gespeichert wird [6]. Da diese Ausrichtung auch ohne Stromversorgung erhalten bleibt ist der Speicher „nichtflüchtig“. Vor kurzem wurde in der Zeitschrift Nature, ausgehend von diesen magnetischen Tunnelkontakten, sogar ein Konzept für NAND und NOR Gatter beschrieben [7], welches als Grundlage für eine komplette frei konfigurierbare Logik dienen könnte.

Es sind aber auch noch viele weitere Anwendungen möglich, und in diesem recht jungen Forschungsgebiet werden ständig neue Konzepte vorgeschlagen. Seit Mitte der 90er Jahre findet der GMR (Giant-Magneto-Resistance) Effekt, eine große Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld aufgrund von Spinstreuung [8, 9], Verwendung in Leseköpfen von Festplatten. Neue Transistorkonzepte wie der Spin-Feld-Effekt-Transistor [10] oder der Monsma-Transistor [11] nutzen ebenfalls den Spin der Elektronen als weiteren Freiheitsgrad (siehe Bild 1.1). Weiterhin gibt es auch ausgefallenerere Vorschläge wie z.B. einen Aharonov-Bohm-Ring als Spininterferometer [13] oder den Spin-Torque-Transistor [14].

Im Allgemeinen umfasst das Themengebiet der Spinelektronik die Injektion, den Transport, die Manipulation und die Detektion von Spins, meist in Dreitorbauelementen (z.B. Spintransistor). Als Magnetoelektronik bezeichnet man hingegen meist Zweitorbauelemente, die durch ein Magnetfeld beeinflusst werden (z.B. Magnetowiderstandselement).

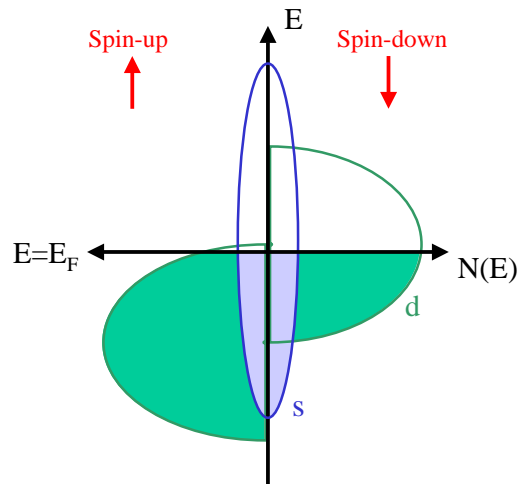


Abbildung 1.2: Zustandsdichte in einem ferromagnetischen Material. Da an der Fermienergie E_F in diesem Beispiel die Spin-down Ladungsträger überwiegen, folgt eine negative Spinpolarisation.

Voraussetzung für die Realisierung all jener spinelektronischen Bauelemente ist die Spinpolarisation der Leitungselektronen im verwendeten Material. Die Spinpolarisation $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$ beschreibt das Ungleichgewicht in der Anzahl der Ladungsträger $N_{\uparrow, \downarrow}$ mit Spin-up und Spin-down an der Fermienergie (siehe Abbildung 1.2). Im Idealfall sollten die Elektronen, die den Strom im Bauelement tragen, bzw. zum Schalten eingesetzt werden, alle die gleiche Spinrichtung haben. Damit könnte man z.B. ein ideales Spinventil bauen, welches nur die Elektronen einer Spinrichtung durchläßt. Gebräuchliche Leitungsmetalle wie Kupfer oder Aluminium sind nicht geeignet, da es in ihnen annähernd gleich viele Elektronen jeder Spinrichtung gibt. Bisherige Prototypen oder Industrieanwendungen nutzen meist ferromagnetische Metalle wie Fe, Co, Ni oder Legierungen daraus, die jedoch alle bei Raumtemperatur im besten Fall eine Spinpolarisation von 50% besitzen. Dadurch ist der Wirkungsgrad eingeschränkt und vollständig den Strom schaltende Spintransistoren sind nicht möglich. Dafür benötigt man neue Materialien mit 100% Spinpolarisation, sogenannte Halbmetalle. Deren Curie-Temperatur T_C sollte mit Blick auf Anwendungen möglichst hoch sein und weit oberhalb der Raumtemperatur liegen.

1.2 Halbmetallische Materialien

Als Halbmetalle bezeichnet man Materialien, in denen an der Fermikante im Banddiagramm nur Ladungsträger einer Spinrichtung vorhanden sind. Nur diese eine Hälfte der Ladungsträger (z.B. die mit Spin up) leitet wie in einem Metall den elektrischen Strom, und die andere Hälfte mit der entgegengesetzten Spinrichtung nicht. Daher der Name Halb-Metall.

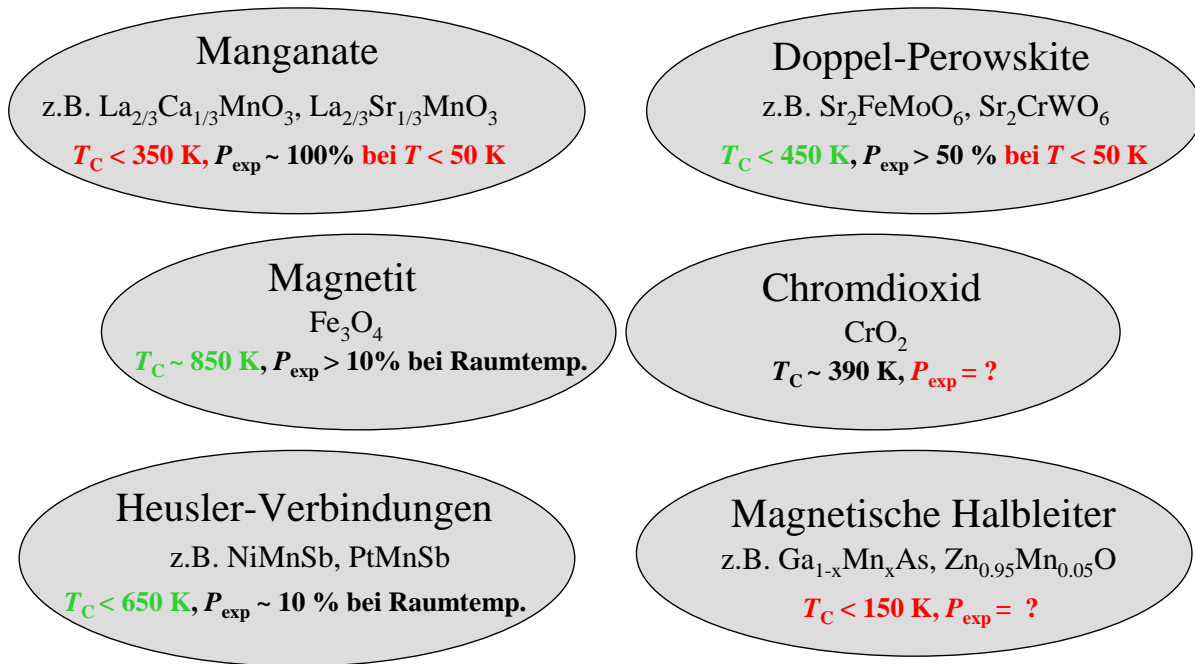


Abbildung 1.3: Halbmetallische Materialien.

Zur Zeit gibt es eine Reihe von interessanten Materialien, deren halbmetallische Eigenschaften schon gezeigt sind oder noch gezeigt werden müssen. Bei Raumtemperatur steht der ideale Kandidat noch nicht fest. Eine sehr interessante Möglichkeit mit seinem sehr hohen T_C ist Magnetit, das im Rahmen dieser Arbeit behandelt wird. Daneben gibt es die Heusler-Verbindungen [15, 16], mit denen 1983 die Suche nach einem Halbmetall begann [17], die Manganate [18, 19], Chromdioxid [20], und Doppel-Perowskite [21, 22]. Auch magnetisch dotierte Halbleiter sind Gegenstand aktueller Forschung [23]. Einen Überblick gibt Abbildung 1.3. Die darin genannten Werte für die Spinpolarisation P stammen alle aus Messungen an magnetischen Tunnelkontakten, um sie besser vergleichbar zu machen. Zur Zeit gibt es bei all diesen neuen Materialien noch keinen direkten Nachweis einer großen Spinpolarisation bei Raumtemperatur.

1.3 Kurzer Überblick der Arbeit

In dieser Arbeit wird die Herstellung und physikalische Charakterisierung von Magnetit in Form ultradünner, epitaktischer Schichten und Multilagen, sowie deren Einsatz in magnetischen Tunnelkontakten als Baustein für die Spinelektronik behandelt.

Kapitel 2 beschreibt zunächst die Struktur und die Eigenschaften von Magnetit. Im folgenden **Kapitel 3** werden die experimentellen Methoden und Aufbauten erläutert.

Kapitel 4 geht auf die Herstellung der dünnen, epitaktischen Schichten mittels Pulsed Laser Deposition (PLD), sowie deren Charakterisierung durch Reflection High Energy

Electron Diffraction (RHEED), Atomic Force Microscopy (AFM), High Resolution X-Ray Diffraction (HRXRD) und X-Ray Reflectometry ein. Außerdem werden die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten behandelt. **Kapitel 5** befaßt sich mit magnetischen Tunnelkontakten, die durch optische Lithographie und Ionenstrahlätzen aus den dünnen Mehrschichtsystemen hergestellt worden sind. Dabei werden besonders die magnetische Kopplung der Tunnelelektroden, die Eigenschaften der Tunnelbarriere, und der magnetische Tunneleffekt (TMR) betrachtet. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

Der **Anhang** enthält eine kurze Abhandlung zur Herstellung von dünnen Schichten des Doppelperowskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ und Messungen daran, die zu Beginn dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden. Des Weiteren finden sich dort Probenübersichtstabellen, Zeichnungen und Bilder von Anlagen und Geräten, von denen im Rahmen dieser Doktorarbeit aufgrund eines Umzugs der gesamten Arbeitsgruppe von der Universität Köln an das Walther-Meissner-Institut viele aufgebaut, umgebaut, erweitert oder neu in Betrieb genommen wurden. Außerdem enthält der Anhang eine Literaturliste.

Kapitel 2

Magnetit

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften des Materials Magnetit (Fe_3O_4) behandelt. Insbesondere Kristallstruktur, Magnetismus, elektrische Transporteigenschaften, Bandstruktur und Spinpolarisation der Leitungselektronen werden auf Grundlage von bekannten Literaturdaten beschrieben.

2.1 Chemische Eigenschaften

Magnetit kommt weltweit häufig vor und ist das wichtigste Eisenerz mit dem höchsten Eisengehalt für die Stahlproduktion. Es gibt große Vorkommen in Nordschweden, Norwegen, Rumänien, in der ehemaligen Sowjetunion, in Südafrika und in den Vereinigten Staaten [25]. Oft liegt es in oktaedrisch geformten Stücken vor, wie in Abbildung 2.1 gezeigt. Auch in sedimentären Sanden findet man Magnetit in zum Teil hohen Konzentrationen. Schwarze Sandkörner am Strand der Ostsee oder von Fuerteventura bestehen zum Beispiel weitgehend aus Magnetit und sind magnetisch.

Das gegen Säuren, Basen und Chlor gut beständige Magnetit (Trieisentetraoxid) ist eines von drei Oxiden des Eisens: Möglich sind FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 , wobei Fe_2O_3 in 3 verschiedenen Formen vorkommt [27]. Der leicht oxidierbare Antiferromagnet FeO ($T_N = 198 \text{ K}$) ist nur oberhalb 560°C stabil und kommt in der Natur daher nicht vor. Das rotbraune, antiferromagnetische ($T_N = 955 \text{ K}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sogenanntes Hämatit, ist die stabilste Form von Dieisentrioxid. Diese Form ist auch als Rost bekannt, der aus Eisen in feuchter, kohlendioxidhaltiger Luft oder in kohlendioxid- und lufthaltigem Wasser unter Bildung von Eisenoxid-Hydrat $\text{FeO}(\text{OH})$ entsteht. Daneben existiert metastabiles, paramagnetisches $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, welches oberhalb von 500°C in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergeht. Außerdem gibt es metastabiles, schwarzes, ferromagnetisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dieses entsteht bei vorsichtigem Oxidieren von Fe_3O_4 . Oberhalb von 300°C in Sauerstoff geht auch es in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ über. Der Übergang von und zu Magnetit ist hier noch einmal in einem Reaktionsdiagramm dargestellt:

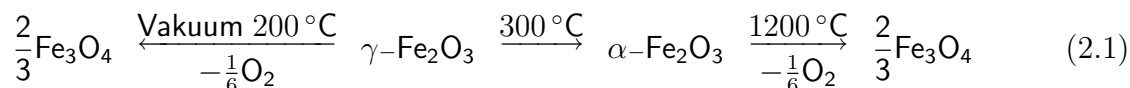




Abbildung 2.1: Magnetit bzw. Magnet Eisenstein aus Hargreavis, Brasilien [24].

2.2 Kristallstruktur und Magnetismus

Magnetit besitzt bei Raumtemperatur eine inverse Spinellstruktur, Raumgruppe 227, $Fd\bar{3}m$. Die Kantenlängen bzw. Gitterkonstanten der elementaren, kubischen Einheitszelle (siehe Abbildung 2.2) betragen $a = b = c = 0.8396$ nm [28, 29]. Die Einheitszelle enthält 8 Formeleinheiten Magnetit, d.h. 24 Eisen- und 32 Sauerstoffatome. Von den Eisenatomen sitzen 8 in Fe^{3+} Konfiguration auf den A-Plätzen der Spinellstruktur, 8 Fe^{3+} sowie weitere 8 Fe^{2+} auf den B-Plätzen. Die Eisenatome auf den A-Plätzen sind von einem Sauerstoff-Tetraeder umgeben, die auf den B-Plätzen von einem Oktaeder. Die Positionen der Atome in der Einheitszelle sind durch folgende Wykoffsymbole bestimmt: Fe-A-Plätze 8a, Fe-B-Plätze 16d, O-Plätze 32e. Die magnetischen Momente der Atome auf den A-Plätzen stehen antiparallel zu den untereinander parallelen auf den B-Plätzen [26], so daß sich die der Fe^{3+} kompensieren und nur noch die der Fe^{2+} übrig bleiben. Daraus ergibt sich ein zu erwartendes magnetisches Moment von $4 \mu_B$ pro Formeleinheit (siehe auch Bild 2.3) und die ferrimagnetische Natur des Magnetit. Die Curie-Temperatur T_C liegt bei 860 K, oberhalb dessen wird Magnetit paramagnetisch.

Bei ca. 120 K macht Magnetit einen Phasenübergang, die sogenannte Verwey-Transition [30]. Dabei ändern sich grundlegende Eigenschaften wie spezifische Wärme, der elektrische Widerstand und die Kristallstruktur. Die Symmetrie reduziert sich von kubisch zu orthorhombisch, wobei die genaue Kristallstruktur recht komplex und noch umstritten ist. Einige Ergebnisse deuten auf Raumgruppe 57, $Pmca$ hin, einer Untergruppe von $Pbcm$ [31, 32].

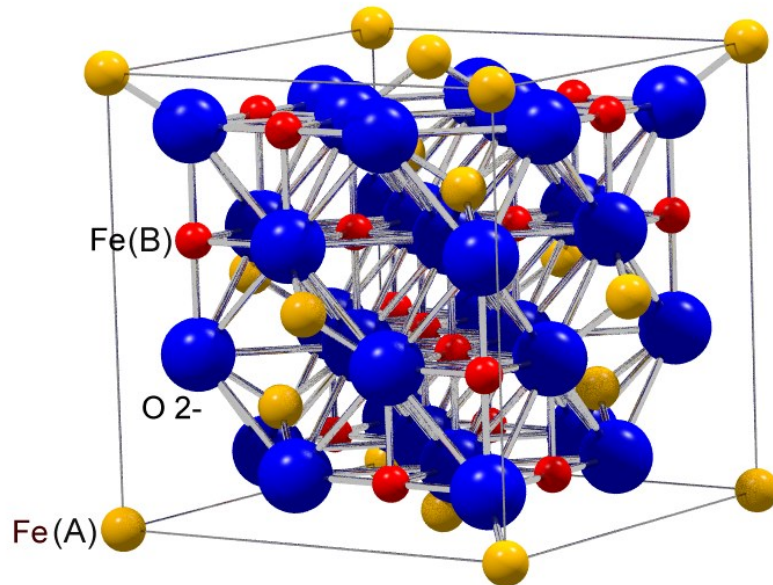


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Magnetit.

2.3 Transporteigenschaften

Bei Raumtemperatur ist Magnetit ein mäßiger Leiter. Der spezifische Widerstand, gemessen an Einkristallen [33], ist mit $5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ etwa tausend mal größer als der des guten Leiters Kupfer. Während bei Raumtemperatur die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes recht gering ist, steigt der Widerstand in der Nähe der Verwey-Transition mit abnehmender Temperatur fast exponentiell an. Bei Temperaturen unterhalb dieses Übergangs liegt der Widerstand mehrere hundert bis tausendfach höher und das Material leitet nur noch sehr schlecht den elektrischen Strom (siehe hierzu $R(T)$ -Kurven von Magnetit: Kapitel 4).

Obwohl diese experimentellen Fakten schon seit mehr als 60 Jahren bekannt sind [30] und das Material seit mehr als 80 Jahren untersucht wird [34], ist der zugrunde liegende Mechanismus für den Stromtransport und die Verwey-Transition bis heute umstritten. Im Laufe der Jahre erschienen zahlreiche Publikationen, die sich mit diesem Thema beschäftigen. Für das Verständnis ist es zunächst hilfreich, sich die Elektronenkonfiguration der beteiligten Eisenatome anzusehen. Abbildung 2.3 zeigt die Konfiguration eines ungebundenen Eisenatoms. In Magnetit liegt das Eisen gebunden als Fe^{2+} und Fe^{3+} vor. An der Bindung mit dem Sauerstoff sind die 4s Elektronen und bei Fe^{3+} auch noch ein spin-down 3d Elektron beteiligt. Die energetisch tiefer liegenden, vollen Schalen spielen für den elektrischen Transport und auch den Magnetismus keine Rolle. Die elektrische Leitfähigkeit muß also auf jeden Fall in Zusammenhang mit der gemischten Valenz $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ auf den B-Plätzen erklärt werden.

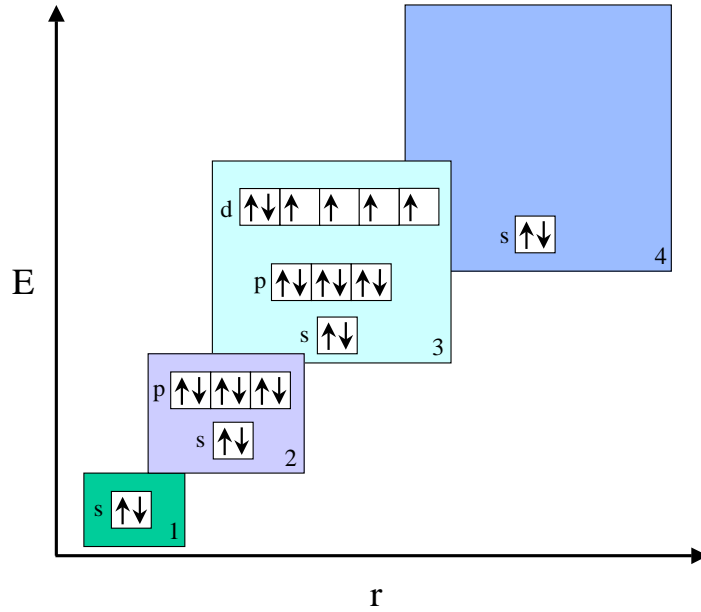


Abbildung 2.3: Elektronen-Konfiguration von Fe. Bei Fe^{2+} fallen die zwei 4s Elektronen weg, bei Fe^{3+} zusätzlich noch das eine Spin-down Elektron aus 3d. Hierbei beschreibt r den Abstand vom Atomkern und E die Energie der Elektronen.

Das allererste Modell zur Beschreibung des elektrischen Transports in Magnetit von Verwey und Kollegen [30, 35, 36] basiert auf einer Unordnung auf den B-Plätzen und einem Hopping-Mechanismus des einen Elektrons, das den Unterschied zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} ausmacht. Unterhalb der Verwey-Temperatur ordnet das System und damit ist auch der Ladungstransport stark unterdrückt. Anderson erklärte daraufhin die Verwey-Transition genauer im Wechselspiel von lang- und kurzreichweitigen Coulombwechselwirkungen im Untergitter der B-Plätze[37]. Es folgte ein Modell von Cullen und Callen [38], welches den Transport durch die Bewegung des spin-down „Extra-Elektrons“ auf den B-Plätzen in einem einfachen Band ohne Spin beschreibt. Dieses ist in Abbildung 2.4 skizziert und reduziert das Problem auf einfaches Nearest-Neighbour-Hopping von spinlosen Teilchen gemäß:

$$\mathcal{H}_{hop} = -t \sum_{i,j} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) \quad (2.2)$$

Dabei laufen die Indizes i und j über alle möglichen nächsten Nachbarn, t ist eine Konstante, und die c sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Elektronenzuständen. In den achtziger Jahren kam dann ein Modell von Mott, Yamada und Chakraverty hinzu, daß den Transport und die Verwey-Transition durch die Bildung von Polaronen und Bipolaronen, d.h. Gitterverzerrungen aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkung, beschreibt [40, 41, 42]. Dieses Bild ist konsistent mit Ergebnissen der Raman-Spektroskopie von Gasparov [31]. Andererseits gibt es auch einige neuere Messungen, wie NMR-Spektroskopie

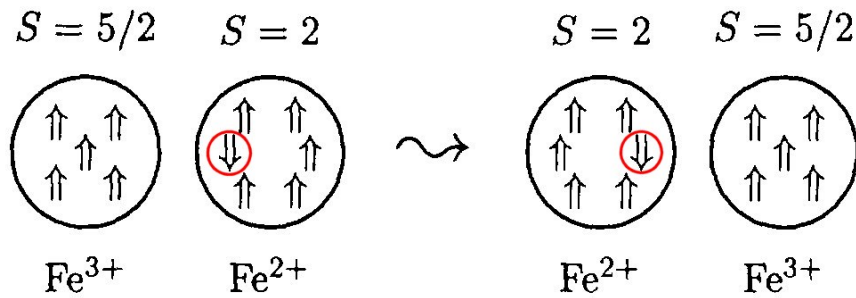


Abbildung 2.4: Hopping auf den B-Plätzen, aus [39].

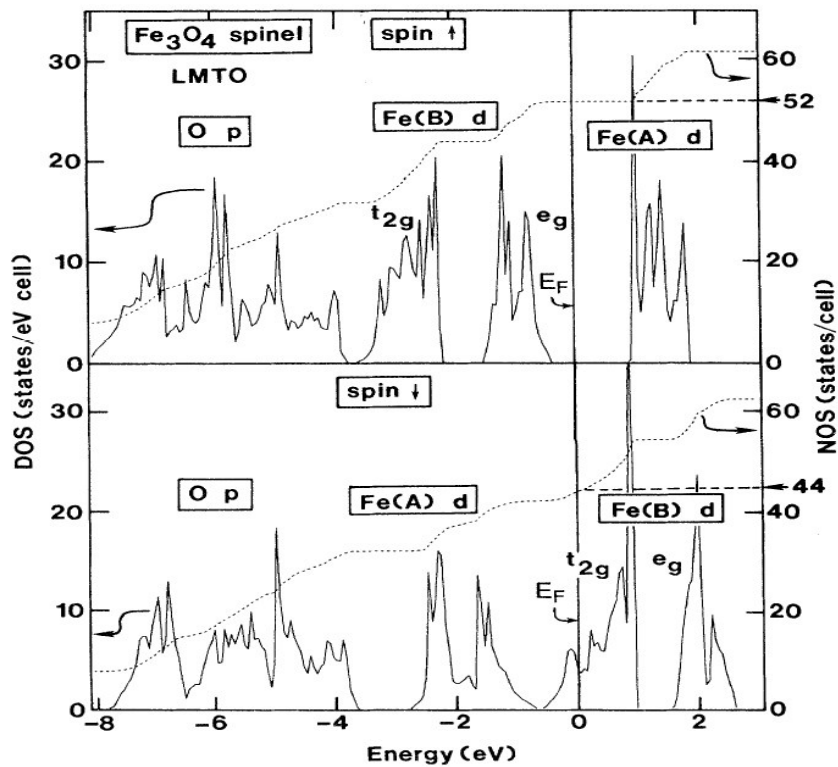
von Novak [43] oder resonante Röntgen-Streuung von Garcia [44, 45], die jegliche Ordnung auf den B-Plätzen sowohl oberhalb als auch unterhalb der Verwey-Transition ausschließen und somit allen etablierten Modellen mehr oder weniger widersprechen.

Seitdem mehr Rechenleistung zur Verfügung steht, gibt es aufwendigere neue Modelle, um die komplexen Vorgänge in Magnetit zu beschreiben. So versucht z.B. Seo [46] die Transporteigenschaften und die Verwey-Transition im Rahmen eines Drei-Band-Modells zu erklären, wohingegen Loos [47] eine Mischung aus Superaustausch und Doppelaustausch favorisiert. Welches der hier erwähnten Modelle das Material nun aber am besten beschreibt, kann zur Zeit noch nicht abschließend gesagt werden.

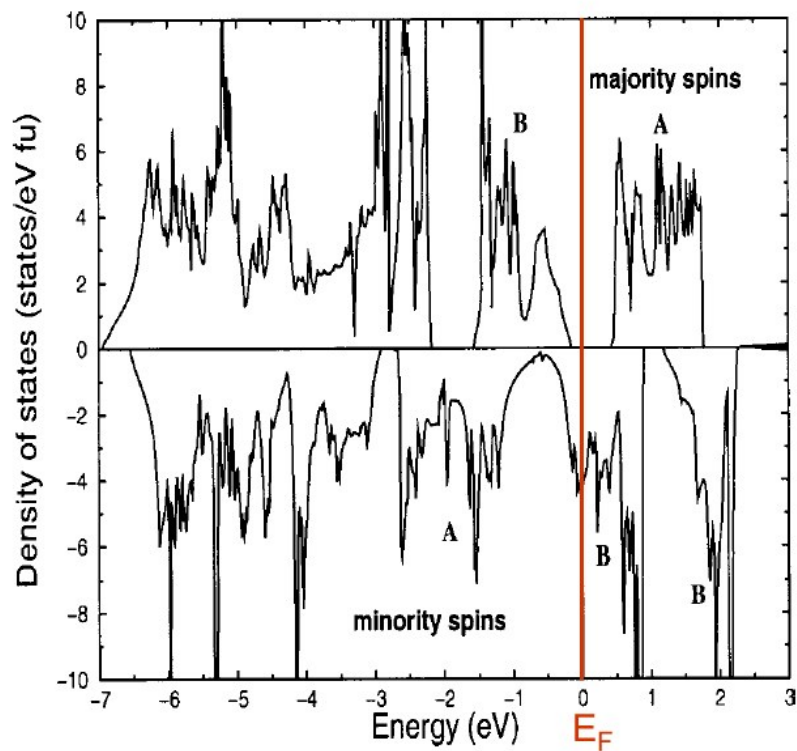
2.4 Bandstruktur und Spinpolarisation

In einem komplexen Material wie Magnetit sind Bandstrukturberechnungen immer mit einer gewissen Unsicherheit verbunden. Sie geben jedoch einen ersten Anhaltspunkt für die zu erwartenden Eigenschaften und müssen experimentell überprüft werden. So ist es auch nicht verwunderlich, daß verschiedene Bandstrukturberechnungen zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Auf jeden Fall ist zu beachten, daß die Berechnungen immer von unendlich ausgedehnten Kristallen ausgehen, und somit nicht exakt für die in Experimenten interessanten Randbereiche und Grenzflächen zu anderen Materialien gelten.

Abbildung 2.5(a) zeigt eine Bandstruktur, die von Zhang und Kollegen [48] Anfang der neunziger Jahre nach der Linear Muffin Tin Orbital Methode (LMTO), einer Variante der Local Spin Density Approximation (LSDA) Methode, berechnet wurde. Die obere Hälfte des Graphen zeigt die Dichte der Ladungsträger mit Spinrichtung up und die untere Hälfte die mit Spinrichtung down in Abhängigkeit von der Energie. Man erkennt deutlich, daß an der Fermienergie E_F nur Ladungsträger mit Spin down vorhanden sind. Diese Ladungsträger stammen aus den t_{2g} -Orbitalen der 3d-Fe-Niveaus auf den B-Plätzen der Spinellstruktur. Die Kristallfeldaufspaltung führt zu einer energetischen Trennung der Zustände aus den t_{2g} -Orbitalen von denen der e_g -Orbitale. Außerdem verschiebt die ma-



(a) nach einer Rechnung von Zhang [48]



(b) nach einer Rechnung von Jeng [26]

Abbildung 2.5: Bandstruktur von Magnetit.

agnetische Austauschwechselwirkung diese Niveaus für Spin-down Elektronen im Verhältnis zu den Spin-up Elektronen zu höheren Energien hin. Auch sieht man klar, daß auf den Fe(A)-Plätzen nur Spin-down Zustände besetzt sind, was aufgrund der ferrimagnetischen Natur des Magnetit verständlich wird. Der zu erwartende Strom in Magnetit müßte nach dieser Rechnung zu 100% spinpolarisiert sein.

In Abbildung 2.5(b) ist zum Vergleich eine andere Berechnung von Jeng und Kollegen [26] aus dem Jahr 2002 gezeigt. Diese wurde nach der Linear Muffin Tin Orbital Methode (LMTO) durchgeführt. Auch hier erkennt man, daß an der Fermienergie nur Ladungsträger mit Spinrichtung down vorhanden sind, die von den Eisen-B-Plätzen der Spinellstruktur stammen. Somit führt auch diese Rechnung zu einer 100-prozentigen Spinpolarisation der Ladungsträger.

Eine erste Bestätigung von solchen Bandstrukturrechnungen liefert häufig Photoemissions-

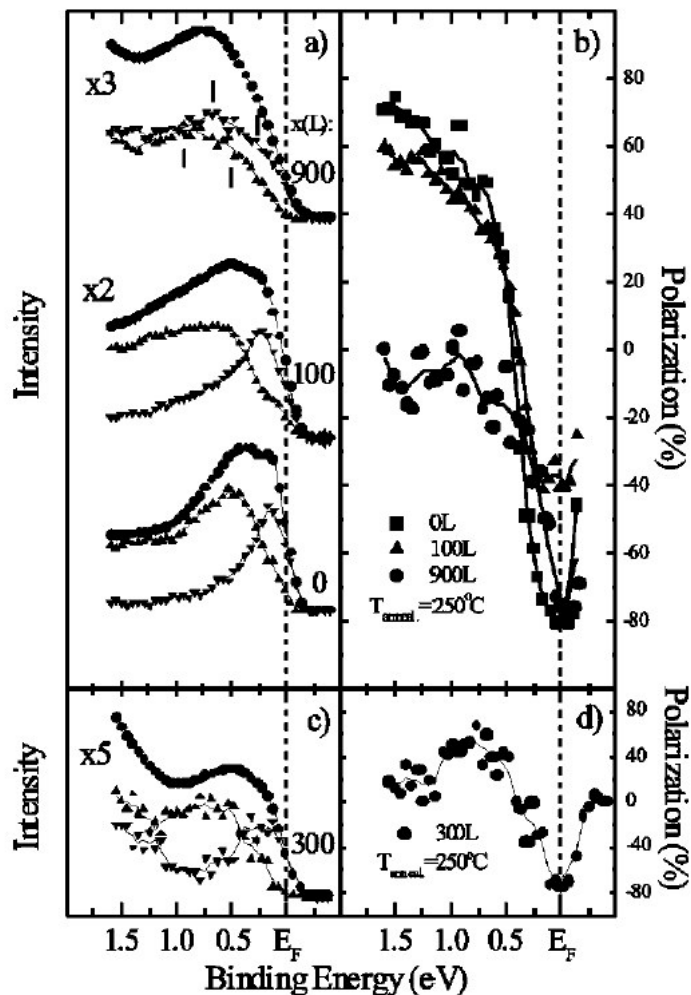


Abbildung 2.6: Spinpolarisierte UV-Photoemission von 5 nm dicken Magnetitschichten bei Raumtemperatur, a)-c) unterschiedlich oxidierte Proben, d) Spinpolarisation der besten Probe [49].

Spektroskopie. Allerdings sind die damit gemessenen Elektronendichten nicht unbedingt konsistent mit denen von direkten elektrischen Transportexperimenten. Die Photoemission erfasst nur bestimmte Punkte auf der Fermifläche, wohingegen bei elektrischen Transportexperimenten und auch bei den gezeigten Bandstrukturrechnungen eine Mittelung über die Fermifläche erfolgt. Für Magnetit wurden vor kurzem von Dedkov und Kollegen Daten zu spinpolarisierter UV-Photoemission veröffentlicht [49]. Diese bestätigen bei Raumtemperatur eine hohe Spinpolarisation der Ladungsträger an der Fermienergie. In Abbildung 2.6 ist die gemessene spinpolarisierte Photoemission von dünnen, unterschiedlich oxidierten Magnetitschichten dargestellt. Die gepunkteten Linien sind dabei in Teilbild a)-c) die Gesamtemission und die Aufwärts- und Abwärtsdreiecke die Emission für die zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen. In Teilbild d) erkennt man als wichtigstes Ergebnis die Spinpolarisation einer ideal oxidierten Probe gegen die Energie aufgetragen. Der Spitzenwert liegt dabei an der Fermienergie bei etwa 80%. Dieser hohe Wert ist eine gute Motivation für weitere Untersuchungen an dem sehr interessanten, korrelierten Elektronensystem in Magnetit.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Für die präzise Untersuchung physikalischer Phänomene sind genau definierte Proben die unbedingte Voraussetzung. In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden und Aufbauten von der Schichtherstellung über die Probencharakterisierung, Strukturierung bis zur Vermessung der Transporteigenschaften beschrieben. Ein Ultra-Hochvakuum (UHV) System mit Pulsed Laser Deposition (PLD), integrierter Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED), Atomic Force Microscopy (AFM), und Elektronenstrahlverdampfer diente zur Schichtherstellung. Charakterisiert wurden die Proben anschließend durch High Resolution X-Ray Diffraction (HRXRD) und Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) Magnetometrie. Danach wurden mit optischer Lithographie-technik in Kombination mit Ionenstrahlätzen Meßbrücken und Tunnelkontakte strukturiert und in Kryostaten elektrische Transportmessungen bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen durchgeführt.

3.1 UHV-PLD-Clustersystem

Das Ultra-Hochvakuum-System, mit dem die dünnen Schichten und Multilagen hergestellt wurden, besteht aus einer großen Edelstahlhauptkammer mit Probentransferarm, an die PLD, der Elektronenstrahlverdampfer, das AFM, als auch eine Probenschleuse in verschiedenen Kammern angeflanscht sind (siehe Abbildung 7.7 im Anhang). Dies ermöglicht es, verschiedene Prozesse und Untersuchungen mit den Proben durchzuführen, ohne daß sie dabei das Vakuum verlassen. Das ganze System wird von verschiedenen Turbomolekularpumpen und einer Ionengetterpumpe auf einem Vakuum von etwa 10^{-9} mbar gehalten. Die ursprüngliche Anlage ist in der Dissertation von C. Höfener beschrieben [50] und wurde im Rahmen dieser Arbeit unter anderem mit einem Laserheizsystem, pyrometrischer Temperaturmessung, erweiterter Computersteuerung, Radio Frequency (RF) Gasquelle und einem Teleskopsystem für die Optik des UV-Ablationslasers weiterentwickelt.

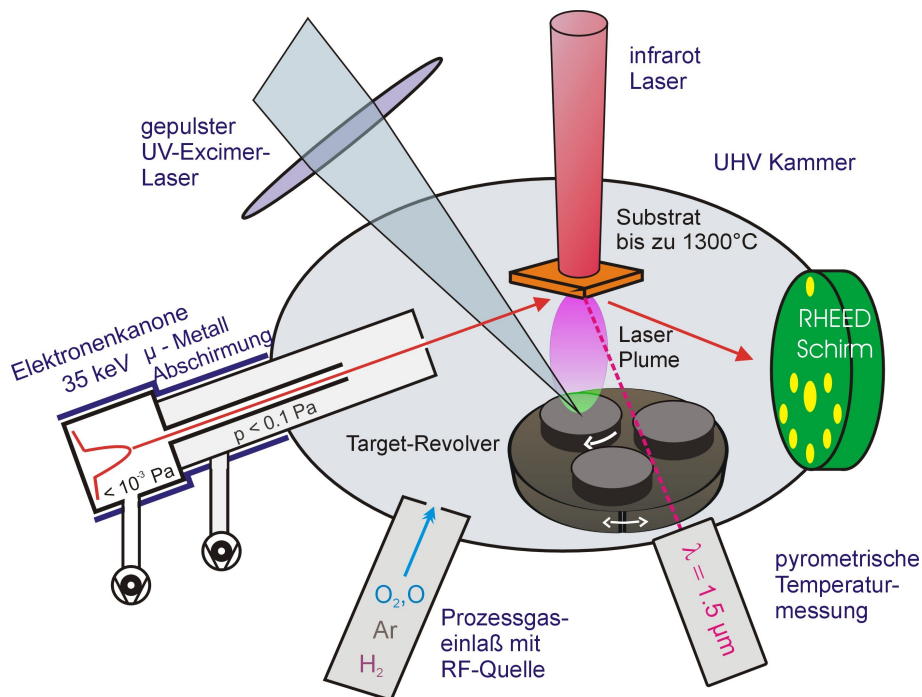


Abbildung 3.1: Schemazeichnung der PLD-Kammer mit Laserheizer, pyrometrischer Temperaturmessung und RHEED.

3.1.1 Laserheizer

Die PLD-Prozesskammer ist schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt. In der Mitte befindet sich in einem Halter das Probensubstrat, das in der Regel $5 \times 5 \text{ mm}^2$ oder $10 \times 10 \text{ mm}^2$ groß ist. Als Probenheizung dient ein neuartiges Laser-Heizsystem, das auf eine Idee von Ohashi und Kollegen aus Japan zurückgeht [51]. In Deutschland ist unsere Anlage der erste Prototyp, entwickelt in Zusammenarbeit mit der Firma Surface. Ein Infrarotlaser der Wellenlänge 950 nm scheint dabei direkt von hinten auf das Substrat und heizt es auf. Der Diodenlaserkopf mit 100 Watt Maximalleistung sitzt außerhalb der Vakuumkammer und liefert das Licht durch eine optische Faser bis an ein Fenster an der Kammer. Dort wird der Strahl durch eine Optik auf die Probenrückseite fokussiert. Dies hat gegenüber herkömmlichen Heizern den Vorteil, daß außer dem Substrat selbst mit einem kleinen Halter keine heißen Teile in der Vakuumkammer sitzen. In unserem Aufbau verbesserte sich das Vakuum durch Einführung dieser neuen Heiztechnik um eine Größenordnung und es sind Substrattemperaturen über 1200°C bei einem immer noch guten Vakuum von etwa 10^{-8} mbar möglich. Außerdem kann aufgrund der sehr geringen Wärmekapazität die Proben-temperatur auch sehr schnell mit bis zu 500 K/min geändert werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß selbst bei sehr hohen Temperaturen reaktive Gase in der Prozesskammer diesen Heizer nicht schädigen können.

Für Temperaturen bis ca. 900°C werden die Substrate mit Leitsilber auf Kanthalträger

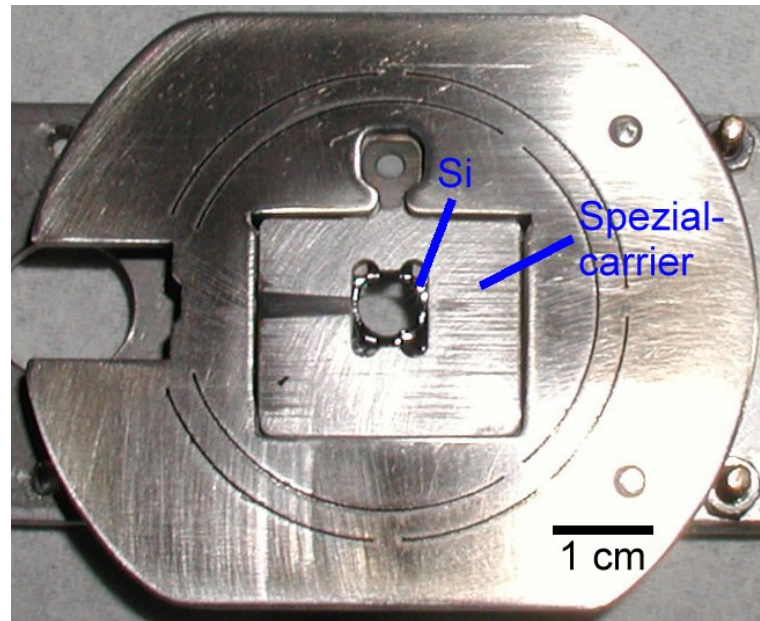


Abbildung 3.2: Bei einem Hochtemperaturtest mit dem Laserheizer geschmolzenes Si-Substrat im Spezialcarrier.

aufgeklebt, für Temperaturen darüber in Spezialhalter eingelegt und direkt mit dem Laser geheizt. Abbildung 3.2 zeigt ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Si Substrat in einem Spezialhalter, das bei einem Hochtemperaturtest geschmolzen ist. Der Schmelzpunkt von Si liegt bei etwa 1420°C [52]. Bei diesen hohen Temperaturen ist die Energiebilanz am Probenort im Vakuum hauptsächlich strahlungsdominiert. Das heißt nach dem Boltzmannschen Strahlungsgesetz:

$$P = \sigma \varepsilon A T^4 \quad (3.1)$$

mit der Strahlungskonstanten $\sigma = 5.671 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$, der strahlenden Fläche A (Vorder- und Rückseite beachten!), und der Temperatur T in Kelvin. Nimmt man an, daß ca. 80% der eingestrahnten Laserleistung, also 80 Watt, absorbiert werden, so ergibt sich daraus für unsere Kanthalprobenträger mit einer Kantenlänge von ca. 20 mm eine maximal mögliche Temperatur von ca. 1150°C . In der Praxis werden ca. 950°C erreicht, was auf Verluste durch Wärmeleitung an der Haltekonstruktion zurückzuführen ist. Dazu kommen bei der Dünnschichtherstellung auch noch Verluste durch Wärmeableitung des Prozeßgases. Daher werden für Hochtemperaturrexperimente die in Abbildung 3.2 gezeigten Probenträger verwendet, bei denen nur noch die kleine Fläche des Substrates die hohe Temperatur erreicht. Für ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Substrat kommt man dann nach obiger Abschätzung auf eine maximal mögliche Temperatur von ca. 2100°C . Damit auch durchsichtige Substrate, wie etwa SrTiO_3 , in den Hochtemperaturprobenträgern genug Laserlicht absorbieren, werden sie von hinten mit Leitsilber bestrichen. Bei höheren Temperaturen, etwa ab 850°C , absorbieren sie dann aufgrund des temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten selbst genug, auch wenn das Leitsilber verdampft.

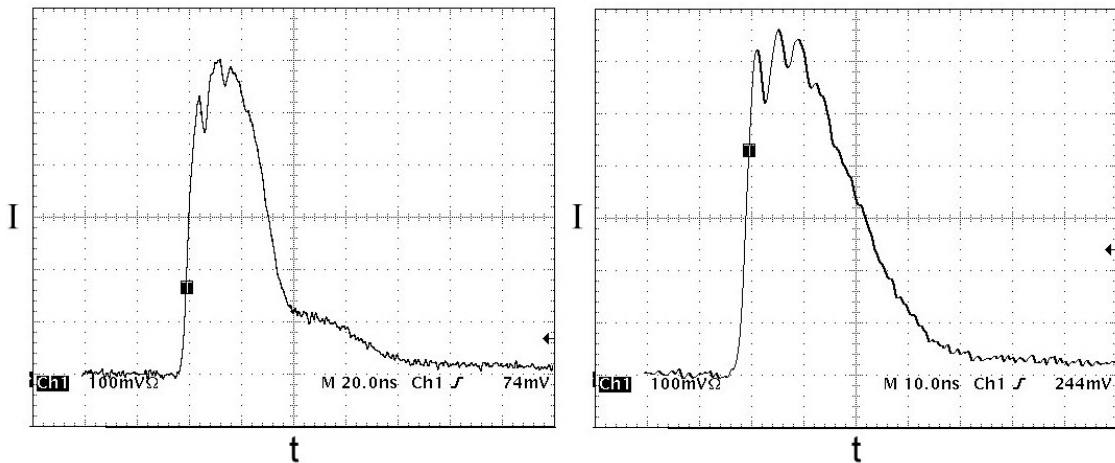


Abbildung 3.3: Pulszeitmessung am Excimerlaser, links: Lambda Compex, rechts: TUI ThinFilmStar.

3.1.2 Pyrometrische Temperaturmessung

Die Proben­temperatur wird mit einem hochauflö­senden Pyrometer der Firma Impac von außerhalb der Vakuumkammer durch ein Fenster gemessen. Die dabei verwendete Optik ermöglicht einen sehr kleinen Meß­fleck von nur ca. 1 mm^2 bei einem Abstand Pyrometer-Substrat von ca. 40 cm. Durch diese für ein Pyrometer hohe Ortsauflö­sung können selbst Temperaturinhomogenitäten auf der Substratoberfläche nachgewiesen werden. Der Halbleiterdetektor im Pyrometer arbeitet bei einer Wellenlänge von $1.5 \mu\text{m}$ in einem günstigen Bereich der Wienschen Emissionkurve, bei dem die Messung auf Änderungen im Emissionkoeffizienten ε der Probe nur mit kleinen Temperaturfehlern reagiert. Kalibrierungs­messungen in einem Ofen ergaben für Änderungen in ε von ± 0.13 (Szenario für den ungünstigsten Fall) eine Änderung der gemessenen Temperatur von $\pm 3 \text{ K}$ bei 400°C und $\pm 20 \text{ K}$ bei 1000°C . Als ε für unsere Kanthaloberflächen ergab sich aus den Kalibrierungs­messungen ein Wert von 0.85, der daraufhin als Standardwert bei allen Prozessen benutzt wurde. Verglichen mit der bei dem vorherigen Heizkonzept verwendeten Temperaturmessung mit einem Thermoelement in der Kammer, ist diese pyrometrische Messung von der absoluten Genauigkeit ebenbürtig und von der Reproduzierbarkeit klar überlegen. Außerdem hat sie, wie auch schon der optische Heizer, den Vorteil, von reaktiven Gasen in der Prozeßkammer nicht angegriffen zu werden.

Der Heizlaser als auch das Pyrometer sind mit einem Eurotherm PID (Proportional Integral Differential) Regler verbunden, der wiederum von einem PC aus programmiert wird. Damit lassen sich auch komplizierte Temperaturverläufe präzise und einfach steuern.

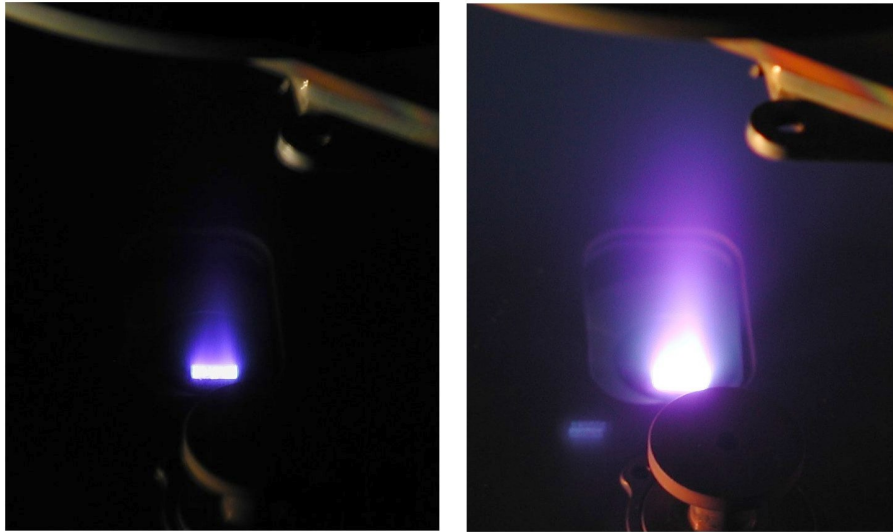


Abbildung 3.4: links: Blick auf das PLD-Target im Moment des Eintreffens des UV-Laser-Pulses, rechts: kurz danach entwickelt sich eine Plasma-Plume.

3.1.3 Der Laserablationsprozeß

In die PLD-Kammer lassen sich über vier elektronisch gesteuerte Massenflußregler verschiedene Prozeßgase einlassen (sogenannte „up-stream“ Druckkontrolle). Sowohl Argon, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff stehen in hochreiner Form (mind. 99.999%) zur Verfügung. Mittels einer RF-Quelle lassen sich die Gase beim Einlaß in die Kammer ionisieren, um ihre Reaktivität zu erhöhen (siehe Abbildung 7.10 im Anhang). Über ein elektronisch gesteuertes Bypassventil parallel zur Turbopumpe können auch höhere Druckbereiche exakt geregelt werden (sogenannte „down-stream“ Druckkontrolle).

Für den Materialübertrag beim PLD-Prozeß schießt ein gepulster UV-Excimer-Laser fokussiert auf ein rotierendes Target ca. 6 cm unterhalb des Substrates. Durch ein Karussell mit mehreren Targets lassen sich auch Multilagenaus verschiedenen Materialien realisieren. Wegen der kurzen Pulsdauer der Excimerlaser im ns-Bereich (siehe Graph 3.3) ergibt sich eine große Leistungsdichte im Bereich von Gigawatt/cm² am Target. Das Material wird schlagartig ablatiert und bildet eine sogenannte Plasma-Plume (siehe Abbildung 3.4). Aus dieser Plume scheidet sich das Material dann auf dem Substrat als dünner Film ab. Als Laser kamen sowohl ein Lambda-Physics Compex 201e als auch ein TUI Thin-FilmStar, den wir in Zusammenarbeit mit der Firma TUI-Laser zwecks Markteinführung getestet haben, zum Einsatz. Beide Laser arbeiteten bei einer Wellenlänge von 248 nm. Der Lambda Laser wurde standardmäßig mit einer Pulsrate von 2-10 Hz und 450 mJ Pulsenergie betrieben, der TUI Laser mit 2-100 Hz und 190 mJ.

Wichtig für homogene, glatte Schichten ist ein gut fokussierter, homogener Laserbrennfleck auf dem Target. Wenn der Randbereich des Brennflecks nicht scharf ist, bilden sich in dieser Zone verminderter Energiedichte kleine Tröpfchen, sogenannte Droplets, die sich

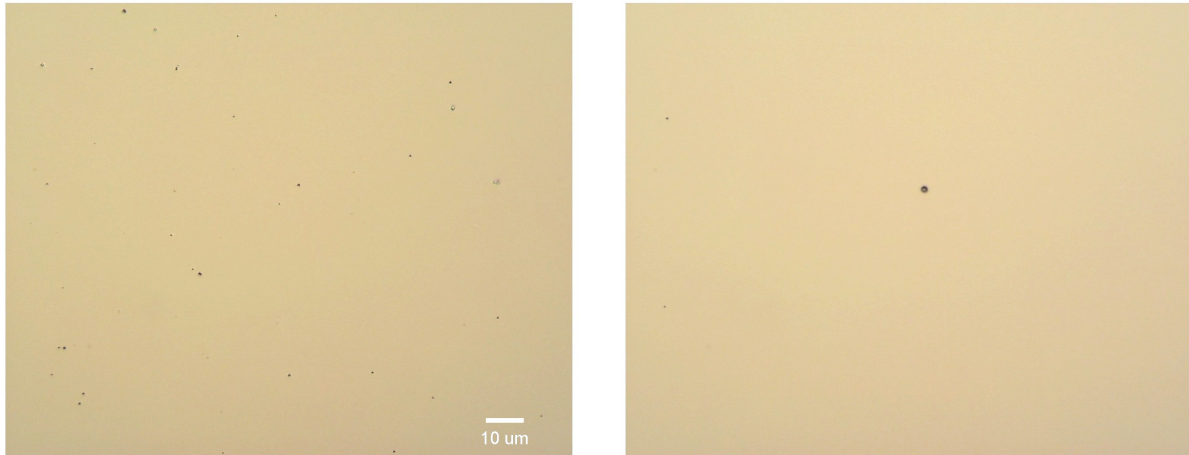


Abbildung 3.5: Droplets bei dünnen Magnetit Schichten, mit einem optischen Mikroskop aufgenommen (je 500x Vergrößerung), links: mit einfacher Linse im Strahlengang des Excimerlasers, rechts: mit neu entwickeltem Teleskop deutlich weniger Droplets.

dann störend auf der Substratoberfläche niederschlagen. Besonders wichtig sind droplet-freie Schichten im Hinblick auf die Herstellung von kurzschlußfreien Tunnelbarrieren von nur einigen nm Dicke, die später in dieser Arbeit behandelt werden. Zur Verminderung der Dropletanzahl und flexibleren Anpassung der optimalen Energiedichte am Target für verschiedene zu ablatierende Materialien wird eine neue Teleskopoptik im Strahlengang des UV-Lasers verwendet (siehe Abbildungen 7.8 und 7.9 im Anhang). Damit läßt sich die Energiedichte am Target zwischen ca. 0.5 und 8 J/cm^2 variabel einstellen, bei gleichzeitig optimal scharfem Brennfleck. Die Verbesserung zeigt Abbildung 3.5, aufgenommen mit einem optischen Mikroskop (siehe 7.19 im Anhang), am Beispiel von dünnen Magnetitschichten auf MgO-Substraten (genauere Details zu diesen Schichten in Kapitel 4). Im Hinblick auf Droplets ist es hilfreich, einen Laser - natürlich entsprechend dem verfügbaren Budget - mit möglichst großer Pulsenergie zu verwenden, da dann bei gleicher Energiedichte am Target der Brennfleck größer ausfällt als bei einem Laser mit niedrigerer Pulsenergie. Bei einem größeren Brennfleck ist das Verhältnis von Rand zur Fläche günstiger, und somit die Problematik des Entstehens von Droplets geringer. Allerdings lassen sich, wie in unseren Tests gezeigt, auch mit geringerer Energiedichte und sehr guter Fokussierung mittels Laserteleskop nahezu dropletfreie Schichten herstellen.

3.2 RHEED

An der PLD-Prozesskammer befindet sich, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, ein RHEED-System. Es besteht aus einer Elektronenkanone und einem Fluoreszenzschirm, dessen Bild von einer Videokamera aufgenommen und in einem PC ausgewertet wird. Die Elek-

tronenkanone, mit einem weit zur Probe in die Kammer reichenden Strahlrohr, wird differentiell gepumpt, um auch bei höheren Prozeßdrücken arbeiten zu können. Für die in dem nachfolgenden Kapitel gezeigten RHEED Daten wurde ein ca. 20 μA Strom von 15 keV-Elektronen verwendet. Dieser Elektronenstrahl wird unter kleinem Winkel an der Substratoberfläche gestreut und erzeugt ein Beugungsbild der zweidimensionalen Kristalloberflächenstruktur auf dem Fluoreszenzschirm. Anhand dieses Bildes und der zeitlichen Veränderung von Beugungsreflexen können wertvolle Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit und das Kristallwachstum beim PLD-Prozeß gewonnen werden. Für eine ausführliche Beschreibung dieses RHEED-Systems und Interpretation von RHEED-Bildern sei auf die Dissertation von J. Klein verwiesen [53].

3.3 AFM

Am UHV-System befindet sich in einer Extrakammer ein kombiniertes Atomic Force und Scanning Tunnel Microscope (AFM/STM) der Firma Omicron. Damit lassen sich von den Proben- und Substratoberflächen Bilder mit einer Auflösung im Nanometerbereich und darunter anfertigen. Im Rahmen dieser Arbeit ist dies wichtig zur Kontrolle der möglichst glatten Substratoberflächen vor Abscheidung der Schichten, zur Untersuchung von Wachstumsmoden der dünnen Schichten, sowie zur Bestimmung von Grenzflächenrauigkeiten der nanometerdünnen Tunnelbarrierschichten. Durch die Integration in das Vakuumsystem lassen sich bei Multilagenn auch zwischen zwei Prozeßschritten die Oberflächen ohne die Einlagerung von Verunreinigungen zwischen den Schichten kontrollieren. Alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden im AFM-contact Modus aufgenommen, der bei den untersuchten Materialien die besten Ergebnisse lieferte. Für eine ausführliche Beschreibung dieses AFM/STM-Systems sei auf die Dissertation von U. Schoop [54] verwiesen.

3.4 Elektronenstrahlverdampfer

In einer weiteren Kammer am Vakuumsystem ist ein Elektronenstrahlverdampfer der Firma MDC installiert. Mit dem Transferarm der Hauptkammer lassen sich die Proben dort hinein fahren und im Anschluß oder in Kombination mit dem PLD-Prozeß mit dünnen Schichten bedampfen. Die Anlage besteht aus einer Elektronenkanone und einem Wechselkarussell mit vier Tiegeln, so daß bis zu vier verschiedene Materialien nacheinander verdampft werden können. In der Regel werden bei diesem Gerät die Elektronen mit einer Hochspannung von 8 kV beschleunigt und treffen mit einem Strom von 20-300 mA auf das Material im Tiegel, um es zu verdampfen. Die Proben können während des Aufdampfens mit flüssigem Stickstoff, der durch den Probenhalter fließt, gekühlt werden. Dies ist jedoch meist nur bei großen verwendeten Leistungen und thermisch sehr empfindlichen Proben nötig, da der Abstand des Verdampfers zur Probe ca. 40 cm beträgt. Ein 6 MHz Schwingquartzmonitor der Firma Inficon ermöglicht es, die aufgedampfte Schichtdicke zu

kontrollieren. Zur Kalibrierung dieses Schichtdickenmonitors wurden jeweils Eichproben hergestellt und deren Dicke mittels Röntgenreflektometrie bestimmt. Weitere Details zu diesem Gerät finden sich in der Dissertation von J. Schuler [55].

3.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der kristallinen Eigenschaften und der Phasenreinheit sowohl der PLD-Targets als auch der Dünnschichtproben. Mit Röntgenkleinwinkelstreuung lassen sich die Schichtdicken und Rauigkeiten genau bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Röntgendiffraktometer D8-Discover der Firma Bruker AXS (siehe Abbildung 7.13 im Anhang) in Betrieb genommen und für die in den folgenden Kapiteln gezeigten Messungen verwendet. Es handelt sich dabei um ein hochauflösendes 4-Kreis-Diffraktometer, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.6 gezeigt ist. Die Röntgenstrahlung wird in einer feststehenden, wassergekühlten Röhre mit Kupfer-Anode als Strichprofil erzeugt. Standardbetriebsparameter bei unseren Messungen waren 40 kV und 40 mA. Aus der Röhre gelangt die Strahlung durch eine

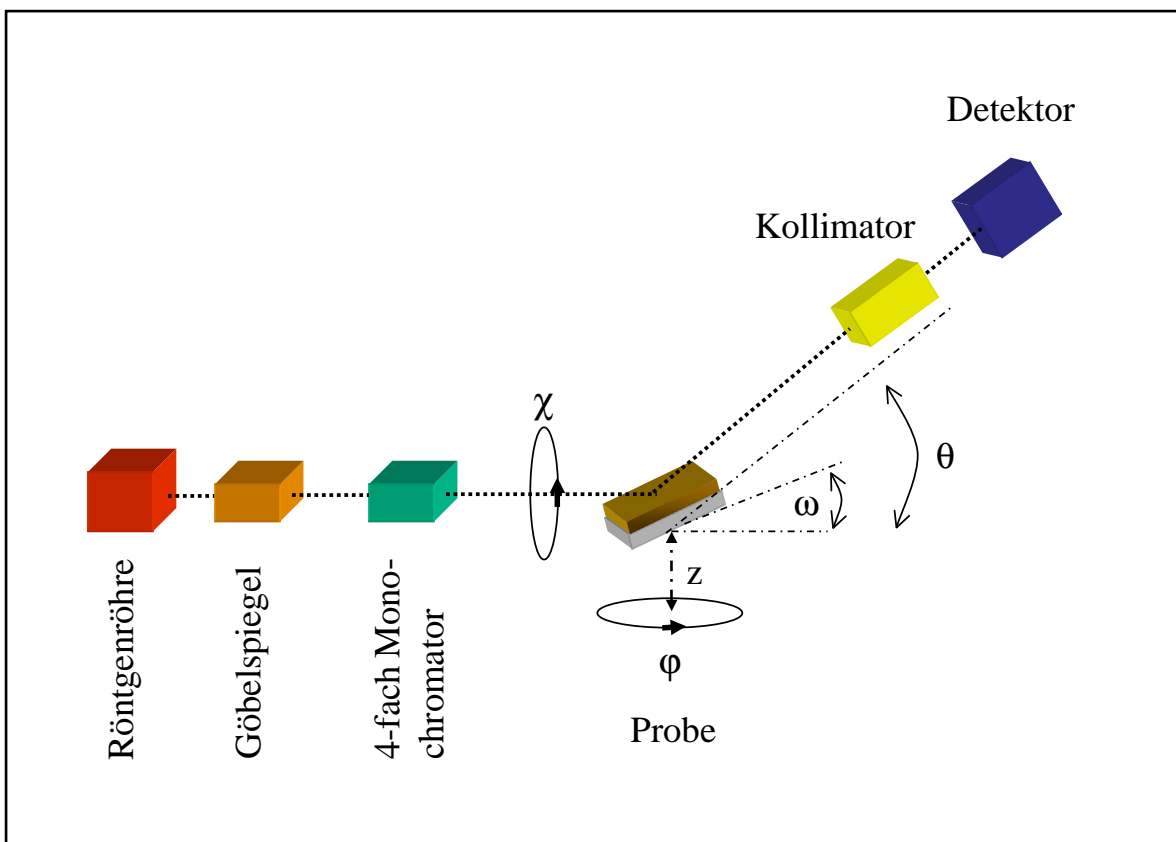


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der 4-Kreis Röntgendiffraktometrie.

0.6 mm Blende auf einen sogenannten Göbelspiegel. Dies ist ein leicht gewölbtes Halbleitersubstrat mit aufgedampften Multilag, das die Strahlung aus einem bestimmten Winkelbereich kollimiert und gleichzeitig nur für Cu-K $_{\alpha}$ Strahlung eine hohe Reflektivität besitzt. Danach folgt ein 4-fach-Monochromator mit zwei Germaniumkristallen und integrierter 0.6 mm Blende. Nach dieser Anordnung besteht der Strahl nur noch ausschließlich aus monochromatischer Cu-K $_{\alpha 1}$ Röntgenstrahlung mit Wellenlänge $\lambda=0.154056$ nm und ermöglicht so sehr scharfe und gut trennbare Röntgenreflexe. Nun trifft der Strahl auf die in 3 Winkeln und 3 Raumrichtungen bewegliche Probe und wird daran gestreut. Ein um den Winkel θ drehbarer Detektorarm mit Kollimator und Zählrohr registriert darauf folgend die Strahlung. Im Kollimator befinden sich als Standard eine 0.6 oder 0.4 mm Antiscatterblende, gefolgt von einer 5 mm Horizontalblende, und einer 0.4 oder 0.2 mm Detektorblende. Dies ermöglicht eine Auflösung im Winkel 2θ von ca. 0.001° .

Computergesteuert wurden mit diesem Setup sowohl $2\theta - \theta -$ bzw. (00ℓ) Scans, φ -Scans, $2\theta - \omega -$ und $2\theta - \chi$ -Mappings als auch Kleinwinkelröntgenstreuung durchgeführt. Genauere Details zu diesen Meßmethoden findet sich in den Arbeiten [53, 112] als auch in Lehrbüchern [56, 57, 58].

3.6 SQUID-Magnetometer

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Proben wurden Messungen in einem Magnetometer der Firma Quantum Design (siehe Abbildung 7.14 im Anhang) bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen durchgeführt. Ein supraleitender Magnet ermöglicht darin Felder bis zu 7 Tesla und die Temperatur kann im Heliumgasstrom von 2-400 K variiert werden. Für höhere Temperaturen steht ein Ofeneinsatz zur Verfügung, der jedoch bei Dünnschichtproben aufgrund von Befestigungsproblemen bis jetzt nicht effizient verwendet werden konnte. Bei der Messung werden die Proben im supraleitend magnetisch abgeschirmten Meßrohr in einer Spule (Gradiometer 2. Ordnung) auf und ab bewegt. Der in der Spule induzierte Strom wird von einem hochempfindlichen SQUID-Detektor erfaßt (zur Funktionsweise eines SQUID siehe z.B. [59]). Dieser Detektor ermöglicht es, auch die sehr kleinen Signale der ultradünnen Schichten zu erfassen. Die Auflösungsgrenze des Gerätes liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-6}$ emu (cgs-System) = $1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{J}}{\text{T}}$ (Si-System). Insbesondere ist hierbei zu beachten, daß das kleine Signal der dünnen Schichten von dem Signal der im Verhältnis dazu sehr dicken Substrate und der Probenbefestigung überlagert war. Daher wurden als Referenz Meßkurven von Substraten ohne dünne Schichten angefertigt. Günstigerweise lieferten die verwendeten Substratmaterialien SrTiO $_3$, MgO, und Si nur kleine diamagnetische Signale, die im Vergleich zu den ferromagnetischen Signalen der Schichten leicht herausgerechnet werden konnten. Dies erfolgte durch Abzug der bei hohen Magnetfeldern ermittelten Geradensteigung des diamagnetischen Signals. Die Messungen wurden in der Regel „zero field cooled“ durchgeführt. Für eine genauere Beschreibung zur Arbeitsweise des Magnetometers und zur Meßmethodik sein auf die Bedienungsanleitung des Gerätes verwiesen [60].

3.7 Mikrostrukturierung

Mit optischer Lithographie, Ionenstrahlätzen, Sputtern, Aufdampfen und Lift-Off Prozessen wurden die dünnen Schichten und Multilagen nach der Charakterisierung zu Meßbrücken für die Bestimmung der Transporteigenschaften und des Hall-Effekts sowie zu Tunnelkontakten weiterverarbeitet. Die Lithographie wurde im institutseigenen, neu errichteten Klasse-1000-Reinraum durchgeführt (siehe Abbildung 7.15 im Anhang).

3.7.1 Von der Maske zur Struktur

Die Proben wurden zuerst im Reinraum in Aceton und Isopropanol („p.a.“ Qualität) gereinigt und mit sauberem, trockenem Stickstoff abgeblasen. Dann wurde mit einem Spincoater bei 4000 U/min 40 Sekunden lang Fotolack Typ „AZ5214e“ von der Firma Clariant aufgeschleudert und anschließend auf einer Hotplate bei 110°C 70 Sekunden lang ausgehärtet. Dies ergab eine Lackdicke von ca. 1.4 μm .

Danach wurde die Belichtung durch UV-Licht mit einem Leica Belichtungsmikroskop im Projektionsverfahren oder mit einem Süss Maskaligner MJB3 im Kontaktverfahren durchgeführt. Für das Belichtungsmikroskop kamen dabei Dias als Masken zum Einsatz, beim Maskaligner wurden Glasmasken mit Chromstruktur verwendet. Das Mikroskop hat dabei den Vorteil, daß man die Masken schnell und billig im Haus herstellen kann, im Gegensatz zu den Chrom-Glasmasken. Ein komplizierter Prozeß, wie der für die Herstellung von Tunnelkontakten, konnte so in relativ kurzer Zeit mit verschiedenen Maskenrevisionen optimiert werden. Zum anderen beeinflussen Oberflächenrauigkeiten der Probe oder des Fotolackes bei der Projektionsbelichtung die Güte der Strukturen nur unwesentlich. Andererseits kann man mit dem Mikroskop bei hoher Auflösung und somit Vergrößerung nur noch eine kleine Fläche des Substrates belichten. Bei der Belichtung mit dem Maskaligner kann dagegen die Substratfläche in einem Schritt belichtet werden. Allerdings

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Probenhalter	0°
Ätzwinkel	30°
Ar-Druck	ca. $2 - 4 \cdot 10^{-6}$ mbar
Probentemperatur	21°C
Beam voltage	500 V
Accelerator voltage	350 V
Beam current	12 mA
Discharge voltage	55 V

Tabelle 3.1: Verwendete Parameter beim Ionenstrahlätzen. Die Winkel sind von der Senkrechten zum Ionenstrahl aus gemessen.

<i>Material</i>	<i>Ätzrate</i>
Fe ₃ O ₄	11-15 nm/min
MgO	11-15 nm/min
SrTiO ₃	11-15 nm/min
NdGaO ₃	11-15 nm/min
Au	50-100 nm/min
Ni	15-16 nm/min
TiN	ca. 3-10 nm/min
Manganate	11-15 nm/min

Tabelle 3.2: Ätzraten mit den Standardätzparametern.

muß für eine optimale Abbildung die Maske gut an der Probe anliegen. Deshalb müssen die Proben zuerst randentlackt werden. Dazu wird nur der Randbereich des Substrates mit dem Lackwulst, der sich beim Aufschleudern bildet, belichtet und entwickelt. Dies funktionierte leider bei den kleinen 5 mm x 5 mm Substraten nicht immer problemlos. Manchmal konnte der Lackwulst auch nach mehrmaliger Durchführung der Randentlackung nicht vollständig entfernt werden und es wurde schon der weiter innen liegende Lack angegriffen. Daher wurden die meisten Belichtungen mit dem Projektionsmikroskop durchgeführt. Diese Prozesse sind exemplarisch weiter unten erklärt. Die Auflösungsgrenze von beiden optischen Belichtungsmethoden lag praktisch bei ca. 1 μm . Wenn man Strukturen mit Ecken herstellen möchte, und die Ecken später nicht zu stark verundet sein sollen, ist eher von einem kleinen abzubildenden Quadrat von mindestens $5 \times 5 \mu\text{m}$ auszugehen. Das Belichtungsmikroskop wurde bei allen Belichtungen mit einer Intensität von 11 (spezifische Helligkeitsanzeige am Belichtungsmikroskop, nicht genormte Einheit), mit UV-Filter, aber ohne Rot- und Graufilter betrieben. Die Belichtungszeiten und verwendeten Vergrößerungsobjektive sind bei den jeweiligen Schritten weiter unten angegeben. Nach der Belichtung wurden die Proben in „AZ-Developer“ von Clariant, der 50:50 mit destilliertem Wasser verdünnt war, 25 s entwickelt. Anschließend wurden sie sofort in zwei verschiedenen Gläsern in destilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Jetzt wurden die Proben im Ar-Ionenstrahlätzer (siehe Abbildung 7.11 im Anhang) geätzt. Diese Ätzanlage ist eingehend in [54] beschrieben, wobei sich die Formeln 2.9 - 2.11 aus dieser Arbeit allerdings in unseren Tests als nicht anwendbar erwiesen haben. Die verwendeten Parameter für den Ätzprozeß stehen in Tabelle 3.1. Die Ätztiefe wurde über die Ätzzeit eingestellt. Dazu wurden von den Materialien zuvor Eichproben mit bekannter Dicke schrittweise geätzt, um für die jeweiligen materialspezifischen Ätzraten Ober- und Untergrenzen zu bestimmen (siehe Tabelle 3.2). Mit dem im Anhang in Abbildung 7.18 gezeigten Waferprober konnten feine Testspitzen auf die Probe abgesenkt werden und der Widerstand zwischen diesen gemessen werden. Auf diese Art wurde z.B. überprüft, ob

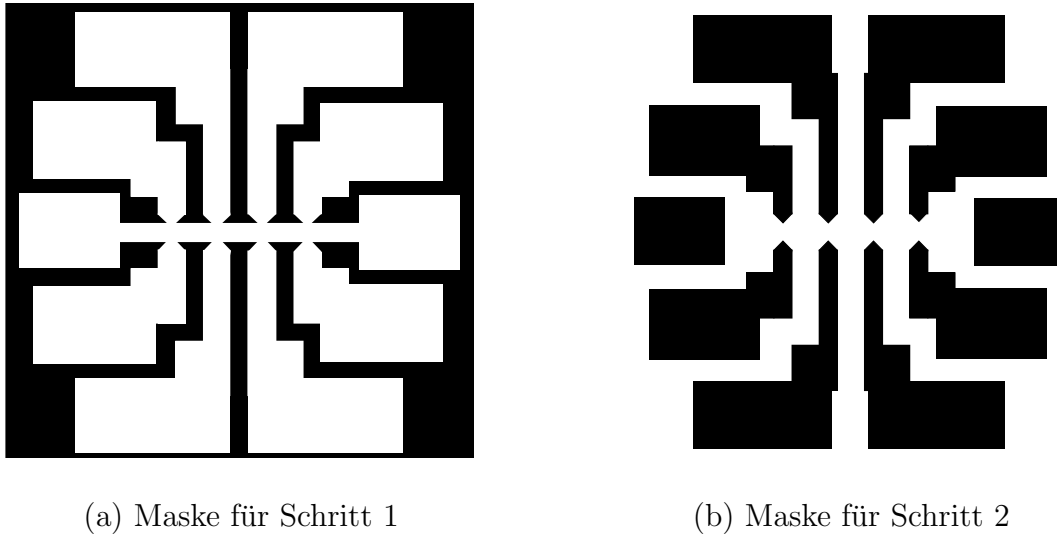


Abbildung 3.7: Lithographiemasken für Hall-Brücken.

man bei einem Ätzprozess schon bis zum isolierenden Substrat durchgeätzt hat. Bei den untersuchten ca. 50-120 nm dicken Schichten und Multilagenn konnte so auf ca. 5-10 nm genau in die Tiefe geätzt werden.

Nach dem Ende des Ätzprozesses wurde der Fotolack noch durch Spülen in Aceton, Isopropanol und Abblasen mit Stickstoff entfernt. Dann war der Strukturierungsschritt abgeschlossen. Bei einem „Selfaligned“ Lift-off Prozeßschritt wurde vor der Lackentfernung noch ein Material aufgedampft oder gesputtert. Dadurch gelangt es nur an die von der Maske freigelassenen Stellen und wird beim Lackentfernen an den Stellen mit Fotolack abgehoben und entfernt, daher der Name Lift-off. Dieser Lift-off Prozeß erfordert etwas Geduld. Es hat sich herausgestellt, daß der Lift-off Prozeß besser und vollständiger funktioniert, wenn die Proben mindestens eine Stunde in warmen Aceton eingelegt wurden. Meist halfen auch einige Sekunden im Ultraschallbad, um hartnäckige Lackreste zu entfernen.

3.7.2 Hall-Brücken

Die Strukturierung von Meßbrücken für elektrische Transportmessungen erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden die gereinigten und belackten Proben mit der in Abbildung 3.7(a) gezeigten Maske mit einem 10x Objektiv am Mikroskop 40 s belichtet und bis zum Substrat durchgeätzt (alle hier gezeigten Masken sind negative, d.h. in den weißen Bereichen bleibt der Fotolack stehen). Danach wurde der Fotolack entfernt und neuer aufgeschleudert. Jetzt wurde die Probe mit einer zweiten Maske, die in Abbildung 3.7(b) dargestellt ist, belichtet. Falls die Proben über der zu messenden Schicht noch mit einer Schutzschicht versehen waren, wurde diese jetzt so weit durchgeätzt, daß die darunter liegende Schicht erhalten blieb. Anschließend wurde mit der im Anhang in Abbildung 7.12

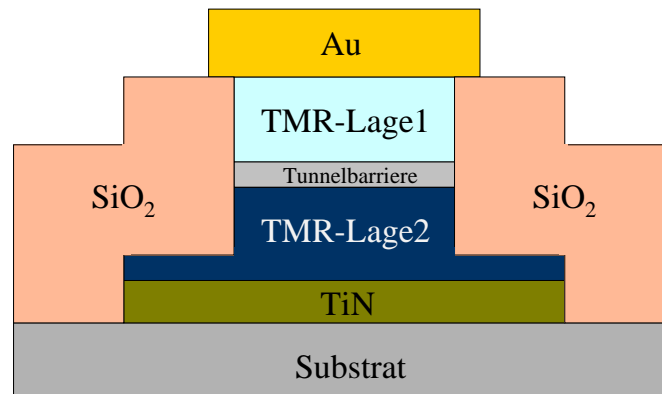


Abbildung 3.8: Seitlicher Schnitt durch einen TMR-Kontakt.

gezeigten Sputteranlage ca. 40 nm Gold für besseren Kontakt auf den Anschlußpads aufgebracht. Danach wurde in einem Lift-off Prozeß der Fotolack samt überschüssigem Gold entfernt. Dieses Verfahren führte zu etwa 30 μm breiten und 300 μm langen Meßstegen mit acht Spannungsabgriffen.

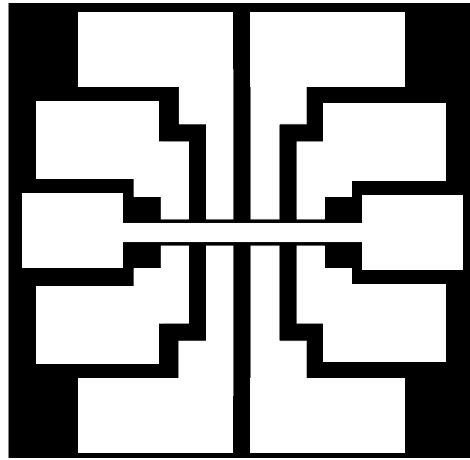
3.7.3 Tunnelkontakte

Die Strukturierung von magnetischen Tunnelkontakten erfolgte ausgehend von mehrlagigen Dünnschichtproben (siehe Kapitel 4) in mehreren Prozessschritten. Dadurch, daß bei diesem Herstellungsverfahren zuerst in-situ die komplette Mehrschicht abgeschieden und danach erst strukturiert wird, erhält man sehr saubere Grenzflächen an der Tunnelbarriere.

Zuerst wurden die gereinigten und belackten Proben mit einer in Abbildung 3.9(a) gezeigten Meßbrückenstruktur mit einem 10x Objektiv am Mikroskop 40 s belichtet, danach im Ionenstrahlätzer bis zum Substrat durchgeätzt.

Danach wurde der Lack entfernt, neuer aufgebracht und mit der in Abbildung 3.9(b) gezeigten Türmchen-Struktur unter Verwendung eines 20x Objektiv am Mikroskop 16 s belichtet. Dabei war die Maske so ausgerichtet, daß die Türmchen genau an den Kreuzungspunkten der Meßbrücke aus dem ersten Schritt abgelichtet wurden. Bedeckt mit dieser Lackmaske wurden die Proben dann im Ionenstrahlätzer bis unter den Layer für die Tunnelbarriere geätzt. Dabei blieb der untere Teil des Schichtsystems als spätere Zuleitung für den Meßstrom erhalten. Immer noch von dieser Maske bedeckt, wurden jetzt im Elektronenstrahlverdampfer die soeben geätzten Bereiche in einem Self-aligned Prozeß mit einer ca. 100 nm dicken Schicht des Isolators SiO_2 aufgefüllt. Jetzt wurde per Lift-Off der Fotolack samt überschüssigem SiO_2 entfernt.

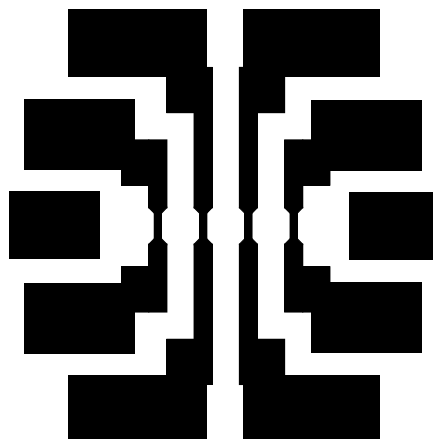
Gereinigt und mit neuem Fotolack versehen, wurden die Proben nun mit der in Abbil-



(a) Basisstruktur (Schritt 1)



(b) TMR-Türmchen (Schritt 2)



(c) obere Zuleitungen (Schritt 3)

Abbildung 3.9: Lithographiemasken für TMR-Kontakte.

dung 3.9(c) gezeigten Brücken-Struktur für die oberen Zuleitung zu den Türmchen unter Verwendung eines 10x Objektivs am Mikroskop 40 s belichtet. Dann wurde ca. 100 nm Gold aufgesputtert und in einem anschließenden Lift-Off Prozeß mit dem Lack an den unerwünschten Stellen wieder entfernt. Dadurch blieb das Gold nur an den in Maske 3 schwarzen Stellen auf der Probe.

Zum besseren Verständnis des Prozesses ist in Abbildung 3.8 ein seitlicher Schnitt durch einen fertig strukturierten TMR-Kontakt gezeigt. Jede Meßbrücke (siehe Maske 1) enthält vier dieser Türmchen. Um den Einfluß der Form, des Randes und die Qualität der Tunnelkontakte überprüfen zu können, haben diese Türmchen verschiedene Größen. Die sich auf der Probe ergebenden Türmchenflächen sind 10x10, 10x20, 20x20, und 20x40 μm^2 .

Auf ein 5x5 mm² Substrat wurden bis zu vier dieser Meßbrücken strukturiert und somit bis zu 16 Tunnelkontakte. Diese große Anzahl war bei diesem aufwendigen Herstellungsprozeß aus Gründen der Statistik hilfreich: Vom Substrat bis zur fertigen Messung waren bei den Tunnelkontakten eine Anzahl N von ca. 35 kritischen Prozeßschritten notwendig. Nimmt man bei jedem dieser Schritte eine Erfolgsquote P_E von 90% an, was für eine experimentelle Fertigung in einem Forschungsinstitut schon ein hoher Wert ist, so kommt man nach Formel 3.2 auf eine Gesamtausbeute P_G von funktionierenden Tunnelkontakten von nur 2.5% !

$$P_G = P_E^N \quad (3.2)$$

Die nach Optimierung des Prozesses und einiger Übung erreichte Ausbeute von funktionierenden Tunnelkontakten von ca. 50% bedeutet umgekehrt eine sehr gute durchschnittliche Erfolgsquote von über 98% pro Prozeßschritt. Eine fertige Brücke mit vier Türmchen ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

Abbildung 3.11(a) zeigt einen einwandfreien 20x20 μm^2 Tunnelkontakt. Man erkennt hierbei schön den Einfluß der verschiedenen verwendeten Verkleinerungsmaßstäbe (d.h. der verschiedenen Objektivs) des Projektionsmikroskopes. Die Rauigkeit an den Rändern des Hauptsteges, der mit dem 10x Objektiv belichtet wurde, ist viel größer, als die der Türmchenränder, die mit dem 20x Objektiv belichtet wurden.

Im Gegensatz dazu ist im Mikroskopfoto 3.11(b) ein fehlerhaftes TMR-Türmchen dargestellt. Zum einen sieht man Unregelmäßigkeiten in der SiO₂ Isolationschicht. Zum anderen ist der Goldsteg, der als obere Zuleitung fungiert, beim Lift-Off an der einen Seite abgerissen.

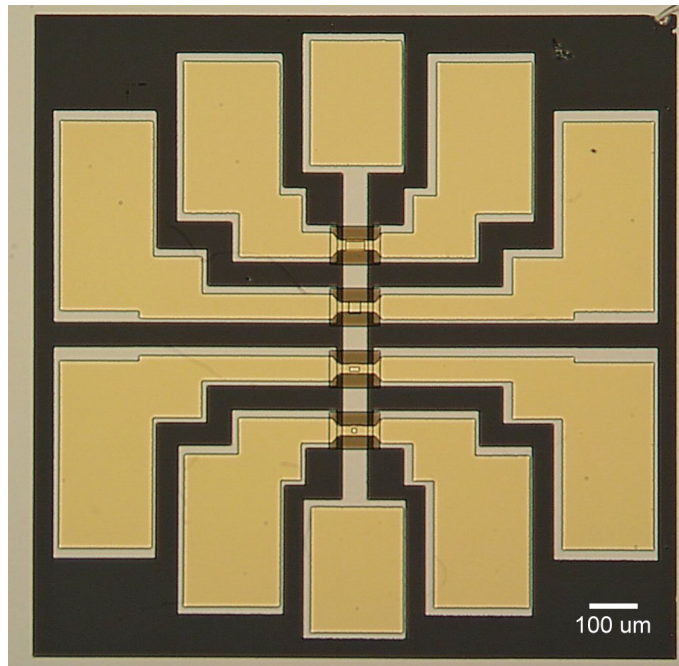
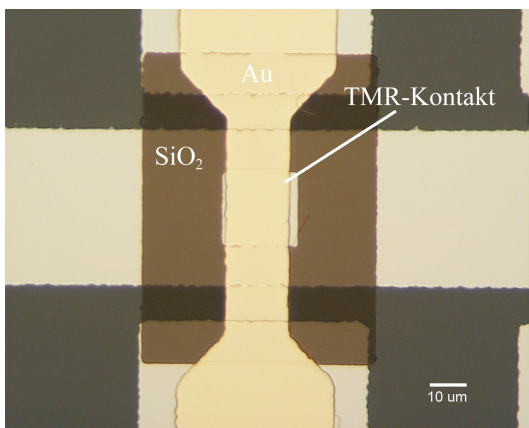
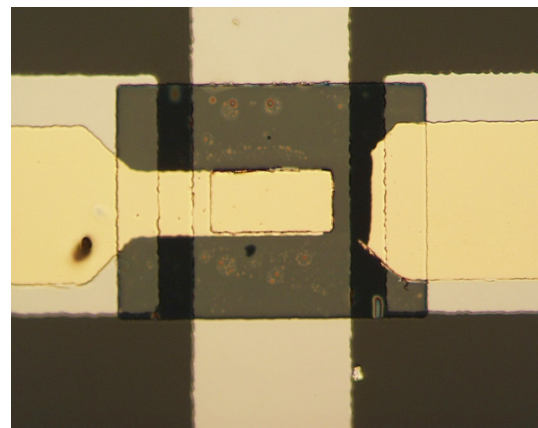


Abbildung 3.10: Fertige TMR-Brücke mit vier Tunnelkontakten.



(a) Einwandfreier $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontakt



(b) Fehlerhafter $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontakt

Abbildung 3.11: Mikroskopbilder von fertigen TMR-Kontakten.

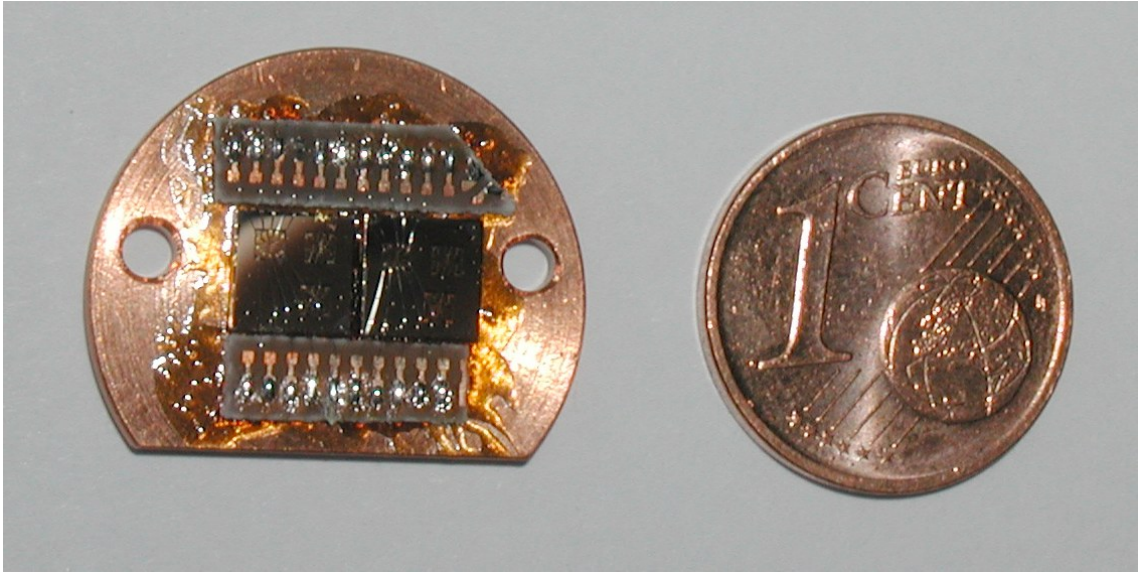


Abbildung 3.12: Kupferträger mit gebondeten TMR-Proben und ein Euro-Cent zum Größenvergleich.

3.8 Magnetotransportmessungen

Nach der Strukturierung wurden die Proben auf kleine Kupferträger aufgeklebt. Mit einem Ultraschallbinder (siehe Abbildung 7.17 im Anhang) wurden anschließend die Proben mit dünnem Aludraht kontaktiert. Abbildung 3.12 zeigt einen Kupferträger mit zwei $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Substraten und kontaktierten TMR-Meßbrücken. Abbildung 3.13 zeigt solch eine TMR-Brücke mit gebondeten Anschlußdrähten.

Diese Kupferträger wurden dann in Kryostaten eingebaut und bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen die Transporteigenschaften der Proben vermessen (Abbildung 7.16 im Anhang zeigt den Meßplatz). Es wurden dazu zwei Kryostaten der Firma Oxford mit Variable Temperature Insert (VTI) verwendet, bei dem die Proben im Heliumgasstrom auf Temperaturen zwischen 2 und 400 K gebracht werden konnten. Die Temperatur wurde dabei über einen am Probenhalter befestigten Temperatursensor und PID-Temperaturregler auf 0.01 K genau stabilisiert. Der absolute Meßwert der Temperatur kann allerdings aufgrund von Eichungenauigkeiten oder Temperaturgradienten vom Sensor zur Probe durchaus um ca. $\pm 0.5 \text{ K}$ von der wahren Probentemperatur abweichen. Der eine benutzte Kryostat verfügte über einen supraleitenden 8 Tesla Magneten, der andere über einen supraleitenden 15 Tesla Magneten. Die verwendeten Oxford Magnetnetzteile boten einen speziellen Modus mit vermindertem Rauschen bei Feldern kleiner als 0.3 Tesla, was für die Vermessung der Schaltcharakteristik der TMR-Kontakte hilfreich war. Die Transportmessungen wurden in 4-Punkt-Technik durchgeführt. Tabelle 3.3 listet die dabei verwendeten Geräte auf.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein automatisches Probenumschaltssystem 34970A der Firma Agilent in Betrieb genommen. Es ermöglicht eine 10-fach Umschaltung von vier

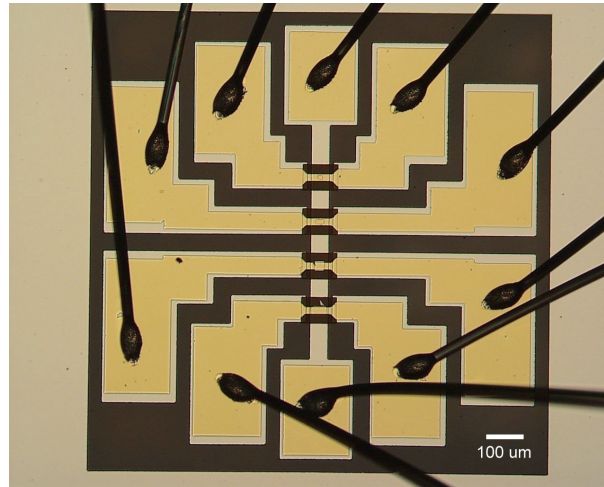


Abbildung 3.13: TMR-Meßbrücke mit gebondeten Anschlüssen. Die Messungen daran werden in Abschnitt 5.3 und folgenden näher beschrieben.

abgeschirmten Kanälen, oder eine 20-fach Umschaltung von zwei abgeschirmten Kanälen. Dadurch konnten bis zu 10 Proben in 4-Punkt-Meßtechnik in einem automatisierten Durchgang computergesteuert vermessen werden. Besonders für die TMR-Brücken mit den zahlreichen Tunnelkontakten war dies von Vorteil. Die Messungen konnten so auch über Nacht laufen und am Wochenende von Zuhause über das Internet ferngesteuert werden. Dies reduzierte die nötige Meßzeit und den Verbrauch an flüssigem Helium.

<i>Gerät</i>	<i>Bauart</i>	<i>Verwendung</i>
Keithley 2010	Multimeter	Spannungsmessung
Keithley 2182	Nanovoltmeter	Spannungsmessung
Keithley 2400	Current Source	Stromquelle
Agilent 34970A	34901A-Multiplexer	Umschalten der Proben
Oxford ITC503	VTI-Controller	Temperaturregelung VTI
Oxford ILM210	Helium Level Meter	Helium-Überwachung
Oxford IPS120-10	Magnet Power Supply	Stromversorgung Magnet
National GPIB PCI Card	IEEE PC Interface	PC-Anschluss IEEE 488
Labview 6	Software	Steuerung und Datenerfassung

Tabelle 3.3: Verwendete Meßgeräte für Transportmessungen.

Kapitel 4

Schichtherstellung und Charakterisierung

In diesem Kapitel wird die Herstellung der dünnen, epitaktischen Schichten und Multilagen behandelt. Dabei werden insbesondere der Wachstumsmodus, die Oberflächeneigenschaften, die kristallinen Eigenschaften, die magnetischen sowie die elektrischen Transporteigenschaften der dünnen Schichten betrachtet. Ausgehend von einer Beschreibung der verwendeten Substratmaterialien, über Homoepitaxie von MgO, Heteroepitaxie von Magnetit auf MgO, Multilagen auf MgO, bis zu Heteroepitaxie von Magnetit auf Si mit Hilfe von Bufferlayern wird das Thema dieses Kapitels entwickelt.

4.1 Substrate

Die Substrate sind als Ausgangspunkt für die Schichtherstellung sehr wichtig. Stimmen die Art, die Qualität, oder die Oberflächenbeschaffenheit nicht, so werden alle nachfolgenden Prozeßschritte der Dünnschichtherstellung stark negativ beeinflußt oder unmöglich gemacht.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Proben wurden ausschließlich hochwertige Einkristallsubstrate mit den Abmessungen $5 \times 5 \text{ mm}^2$ oder $10 \times 10 \text{ mm}^2$ der Firmen Crystec und Wacker verwendet. Die Dicke der Substrate lag zwischen 0.3 mm und 1 mm. Die Substrate waren einseitig möglichst gut poliert, mit einer typischen Oberflächenrauigkeit von kleiner als 0.4 nm, was durch AFM-Messungen stichprobenartig überprüft wurde. Abbildung 4.1 zeigt als Beispiel die Oberfläche eines Si-Substrates, aufgenommen mit dem UHV-AFM vor Beginn des Dünnschichtprozesses. Außerdem ergab sich ein Meßwert für die Rauigkeit der Substratoberfläche auch noch bei der Röntgenkleinwinkelstreuung des fertigen Schichtsystems.

Da die dünnen Schichten epitaktisch, d.h. möglichst einkristallin am Substrat orientiert, aufgewachsen werden sollten, mußte das Substrat von der Kristallstruktur dem aufzuwachsenden Material ähnlich sein, oder aber eine spezielle Gitterrelaxation mit Hilfe einer pas-

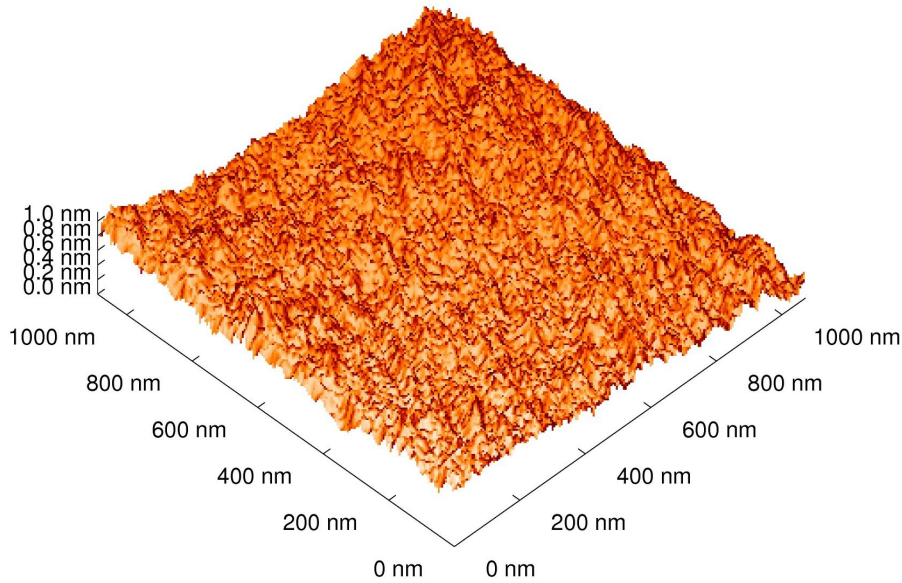


Abbildung 4.1: AFM-Bild von der Oberfläche eines Si-Substrates, Rauigkeit: Quadratmittel(RMS) = 0.13 nm, maximale Rautiefe(P2P) < 0.3 nm.

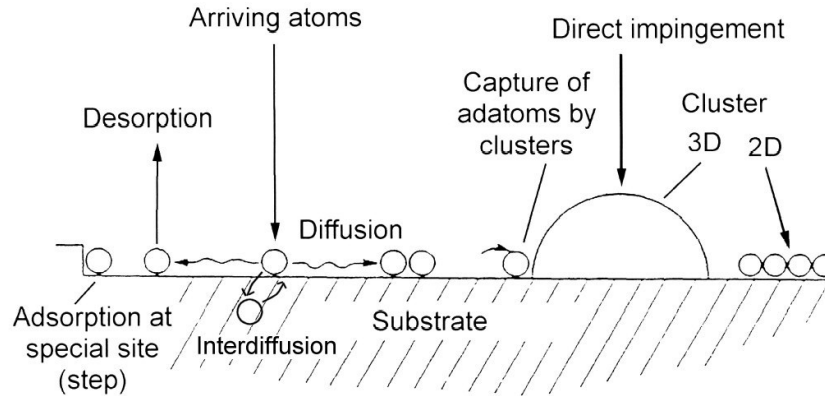
senden Pufferschicht vorgenommen werden. Daher wurde Magnetit auf (001) orientierten MgO-Substraten oder aber auf (001) orientierten Si-Substraten mit Hilfe eines TiN/MgO Pufferschichtsystems aufgewachsen, bei dem sich die Gitterkonstante in der Substratebene an der Grenzfläche Si/TiN ändert.

Es ist hilfreich, sich die Kristallstrukturen aller am späteren Wachstumsprozeß beteiligten Materialien, einschließlich der Substrate, vorher genau klar zu machen. Dadurch versteht man leichter, welche Gitterkonstanten in welcher Kristallorientierung am besten zueinander passen. Gute Dienste leistet in diesem Zusammenhang das Programm Powder Cell [61], mit dem auch unter Verwendung des Renderprogramms Povray [62] Abbildung 2.2 erstellt wurde.

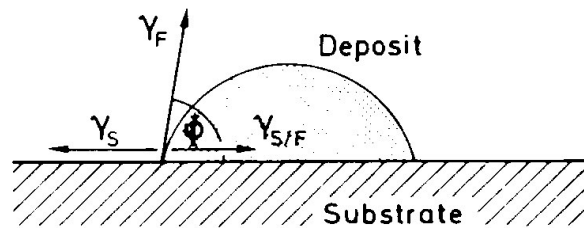
Das verwendete MgO besitzt eine kubische Kristallstruktur (Raumgruppe 225, $Fm\bar{3}m$ Symmetrie) mit den Gitterkonstanten $a = b = c = 0.4212$ nm. Das Magnesium sitzt dabei in der Zelle an der Wyckhoffposition $4a$, der Sauerstoff auf $4b$.

Silizium hingegen hat Diamantstruktur (Raumgruppe 227, $Fd\bar{3}m$ Symmetrie) mit den Gitterkonstanten $a = b = c = 0.5433$ nm. Das Siliziumatom sitzt hierbei in der Zelle auf der Wyckhoffposition $8a$. Zu beachten ist bei Silizium, daß sich an der Oberfläche an Luft relativ schnell eine Oxidschicht bildet, die aufgrund ihrer amorphen Natur für die Epitaxie hinderlich ist.

4.2 Theorie des Schichtwachstums



(a) Mögliche Prozesse auf der Substratoberfläche während der Schichtherstellung, aus [64], erweitert nach [65]



(b) Zum Verhältnis der Oberflächen- und Grenzflächenenergien von abgeschiedener Schicht und Substrat, aus [66]

Abbildung 4.2: Prozesse auf der Substratoberfläche.

Möchte man nun auf solch einer wohl definierten Substratoberfläche eine dünne Schicht abscheiden, spielen dabei grundsätzlich erst einmal die in Abbildung 4.2(a) gezeigten Prozesse eine Rolle. Aus der PLD-Plasma-Plume treffen zumeist ionisierte Atome auf der Substratoberfläche ein. Da deren Energien beim PLD Prozess bis zu 50 eV betragen [63], kann zunächst an der Oberfläche eine Durchmischung und Interdiffusion mit den Substratomen stattfinden. Dies kann man durch einen höheren Gasdruck in der Prozesskammer reduzieren, da dadurch die Atome und Ionen in der PLD-Plume abgebremst werden. Allerdings verringert ein höherer Druck auch die Anzahl der auf dem Substrat eintreffenden Teilchen und somit die Wachstumsrate. Die auf der Oberfläche eingetroffenen Atome desorbieren je nach Temperatur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zurück ins Vakuum. Weiterhin können sie auch je nach den Energieverhältnissen auf der Ober-

fläche entlang diffundieren, zusammenhängende 2D-Cluster oder 3D-Cluster bilden, oder aber an bevorzugten Stellen, wie z.B. Stufenkanten in der Substratoberfläche (siehe dazu Abbildung 7.2 im Anhang), adsorbiert werden.

Ob sich nun 3D-Inseln bilden oder eher ein 2D-Wachstum, hängt maßgeblich von der Oberflächenenergie des Substrates γ_S , der Oberflächenenergie des abgeschiedenen Materials γ_F und der Grenzflächenenergie zwischen beiden $\gamma_{S/F}$ ab. Ein System versucht bekanntlich immer den Zustand geringster Energie einzunehmen. Die Energie γ kann als Kraft mal Weg an der Oberfläche interpretiert werden. Wie in Abbildung 4.2(b) illustriert, herrscht am Rand eines 3D-Clusters auf der Substratoberfläche ein Kräftegleichgewicht und es ergibt sich folgender Zusammenhang [66]:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \Phi \quad (4.1)$$

In den Grenzfällen von 2D-Schichtwachstum und 3D-Inselwachstum vereinfacht sich Gleichung 4.1 zu:

$$\text{2D-Lagenwachstum : } \Phi = 0, \gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (4.2a)$$

$$\text{3D-Inselwachstum : } \Phi > 0, \gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (4.2b)$$

Die Schichtabscheidung ist ein Nichtgleichgewichtsprozeß und es müssen bei der Energiebetrachtung an der Oberfläche weiterhin auch noch die Temperatur und der Dampfdruck berücksichtigt werden. Die Übersättigung des Dampfdrucks p in der PLD-Plume oberhalb der Substratoberfläche im Vergleich zu seinem Gleichgewichtsgasdruck $p_0(T)$ ist dabei der eigentliche Antriebsfaktor. Erweitert man 4.2 um diese Faktoren gemäß der Gibbschen freien Enthalpie, so folgt:

$$\text{2D-Lagenwachstum : } \gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F + Ck_B T \ln(p_0/p) \quad (4.3a)$$

$$\text{3D-Inselwachstum : } \gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F + Ck_B T \ln(p_0/p) \quad (4.3b)$$

C ist dabei eine positive Konstante und k_B die Boltzmannkonstante. Man erkennt, daß der Wachstumsmodus durch Variation der Temperatur und der Übersättigung des Gases oberhalb der Substratoberfläche beeinflusst werden kann. Ein größerer Gasdruck p in der PLD-Plume, d.h. ein höheres Wachstumstempo, begünstigt das 2D-Lagenwachstum, da der natürliche Logarithmus in 4.3 bei $p \gg p_0$ stärker negativ wird. Eine höhere Temperatur hingegen begünstigt wegen dem mit der Temperatur steigenden Gleichgewichtsgasdruck $p_0(T)$ eher das Inselwachstum. Außerdem wird bei genauerer Betrachtung von Gleichung 4.3 klar, daß es je nach den Oberflächenenergien der verwendeten Materialien immer in einer Wachstumsabfolge zu eher glatten Schichten und in der umgekehrten Abfolge zu rauen Schichten mit Inseln führt. Wächst z.B. Material A (mit kleiner Oberflächenenergie) auf Material B als glatte Schicht, so wird umgekehrt Material B auf A eher als Inseln aufwachsen.

Bis jetzt wurden nur Oberflächen- und Grenzflächenenergien betrachtet. Bei der Epitaxie von kristallinen Schichten spielt aber auch noch die Energie innerhalb der Kristallstruktur

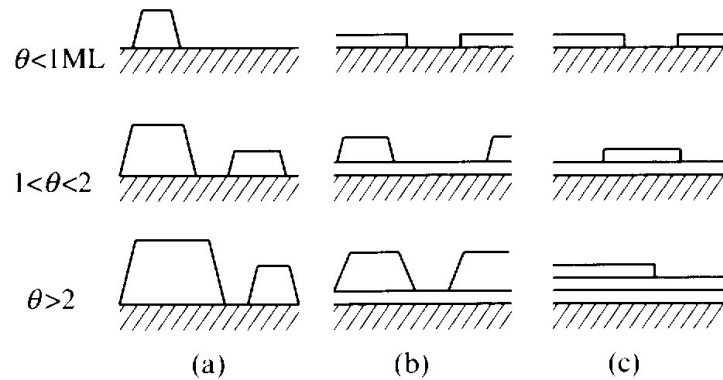


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der möglichen Wachstumsvarianten: a) Insel- bzw. Volmer-Weber-Wachstum, b) Lage-plus-Insel bzw. Stranski-Krastanov-Wachstum, c) Lagen- bzw. Frank-van-der-Merwe-Wachstum, aus [65].

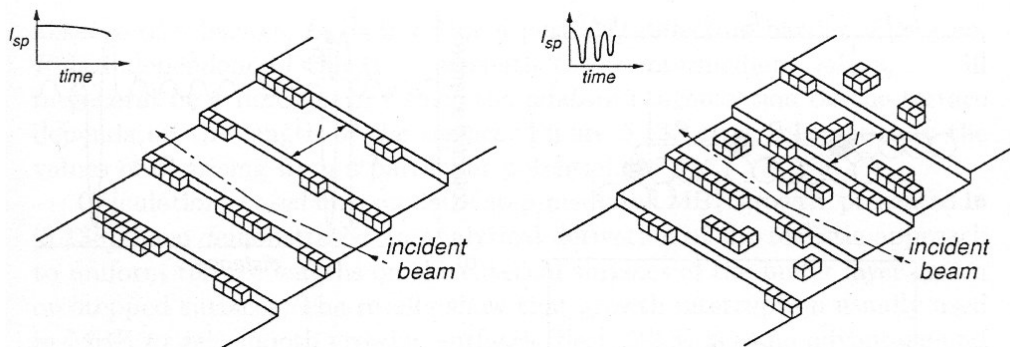


Abbildung 4.4: Verschiedene Arten des Lagen-Wachstums, links: Step-Flow-Wachstum, rechts: 2D-Nukleation, aus [64].

eine Rolle. Dies führt dazu, daß es neben dem Lagen- und Inselwachstum auch noch einen gemischten Modus gibt, das sogenannte Stranski-Krastanov-Wachstum. Dabei wachsen die ersten Lagen zunächst glatt auf. Weichen die Gitterkonstanten des aufgewachsenen Materials in der Substratebene von denen des Substrates ab, so baut sich mit zunehmender Lagenzahl im Kristall eine Verspannungsenergie auf, die noch in Gleichung 4.3 hinzu addiert werden muß. Ab einer bestimmten Schichtdicke, wenn diese Verspannungsenergie zu groß wird, kehren sich die Verhältnisse in der Gleichung um und es entstehen Inseln. In Abbildung 4.3 sind die verschiedenen Wachstumsmoden noch einmal in der Übersicht dargestellt.

Bei Einkristallsubstraten mit hoher Oberflächengüte kann dabei das Lagenwachstum in zwei verschiedenen Arten erfolgen. Dies ist besonders im Hinblick auf die später beschriebenen RHEED-Untersuchungen wichtig, da die beiden Wachstumsarten zu einem unterschiedlichem zeitlichen Intensitätssignal der gebeugten Elektronen führen. Wie in Abbildung 4.4 gezeigt, können die ankommenden Atome bei genügend hoher Beweglichkeit auf

der Oberfläche schnell bis zur nächsten Substratstufe wandern und so zum sogenannten Step-Flow-Wachstum führen. Dabei wächst die Schicht an allen Kanten der Stufen der Substratoberfläche gleichzeitig und diese wandern über die Oberfläche. Da dabei die Oberflächenrauigkeit im Verlauf der Zeit immer gleich bleibt, gibt es keine Oszillationen der gebeugten RHEED-Intensität. Im anderen Fall des 2D-Wachstums lagern sich die ankommenden Atome willkürlich auf der Oberfläche solange zusammen, bis die Lage geschlossen ist und danach fängt die nächste Lage an zu wachsen. Während diesem Wachstumsmodus ändert sich die Oberflächenrauigkeit und es sind RHEED-Oszillationen beobachtbar.

4.3 MgO Wachstum auf MgO

Für Wachstumsexperimente von dünnen Schichten ist es naheliegend mit Homoepitaxie zu beginnen. Das heißt, das Substrat ist aus dem gleichen Material wie die aufzuwachsene Schicht. Dadurch sollten auf jeden Fall die Gitterkonstanten und chemischen Bindungen passen, so daß nur noch die Depositionsparameter wie Temperatur, Prozeßgas und Druck, sowie Laserenergie und Rate als Variablen zur Optimierung übrig bleiben. Im folgenden Beispiel wird MgO auf ein (001) orientiertes MgO-Einkristallsubstrat mit Pulsed Laser Deposition aufgewachsen. Als Target dient ein stöchiometrisches, polykristallines ca. 1 Zoll großes Pellet aus MgO. Dieses wurde mit dem TUI-Laser bei 190 mJ Pulsenergie, fokussiert auf ca. 2 - 2.5 J/cm², verschiedenen Repetitionsraten und Substrattemperaturen ablatiert. Als Prozeßgas wurde neutrales Argon gewählt, da keine chemischen Reaktionen erwünscht waren. Der Druck wurde mit $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar so gewählt, daß die freie Weglänge der ablatierten Ionen im cm-Bereich lag. Dadurch wurden sie auf ihrer ca. 6 cm langen Flugbahn vom Target zum Substrat leicht moderiert. Das Wachstum und die Oberflächenbeschaffenheit wurden mittels RHEED beobachtet.

Abbildung 4.5 zeigt das RHEED-Muster des MgO Substrates bei $T_S = 340^\circ\text{C}$ auf dem Fluoreszenzschirm vor dem Beginn der Ablation. Die leichte Verzerrung des Bildes wird durch Aufladungseffekte des isolierenden Substrates bedingt, die den Elektronenstrahl ablenken. Man erkennt in der Mitte des Bildes den Hauptbeugungsreflex, sowie links und rechts davon die Beugungsreflexe höherer Ordnung (zur genaueren Beschreibung von RHEED Reflexen siehe [53, 67, 68]). Während des folgenden Ablationsprozesses wurde die Intensität des eingerahmten (0,-1) Reflexes durch ein Computerprogramm aufgezeichnet. Bei einer sich ändernden Oberflächenbeschaffenheit sollte sich die Reflektivität für Elektronen ändern und so auch die Intensität des beobachteten Reflexes.

Zunächst wurde bei einer relativ niedrigen Substrattemperatur und 2 Hz Laserwiederholrate mit der Ablation begonnen. Dabei änderte sich die Intensität des (0,-1) Reflexes nicht (siehe Graph 4.6(a)). Man kann sich dies so vorstellen, daß die auf die Substratoberfläche auftreffenden Teilchen einfach direkt dort haften bleiben, wo sie ankommen. Ihre thermische Energie reicht nicht aus, um sich auf der Oberfläche zu bewegen. Dadurch bleibt die Oberflächenrauigkeit nahezu gleich und die Intensität des gebeugten Elektronenstrahls ändert sich nicht.

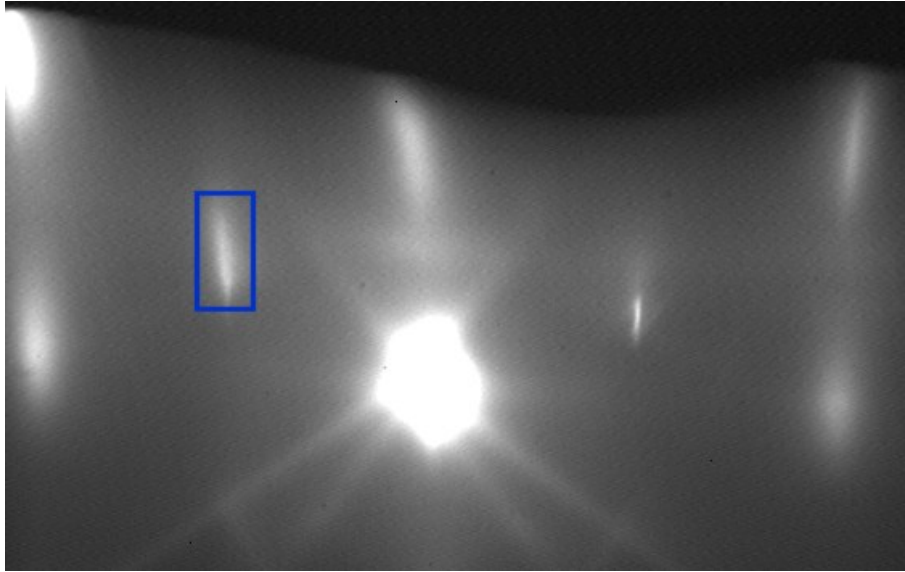
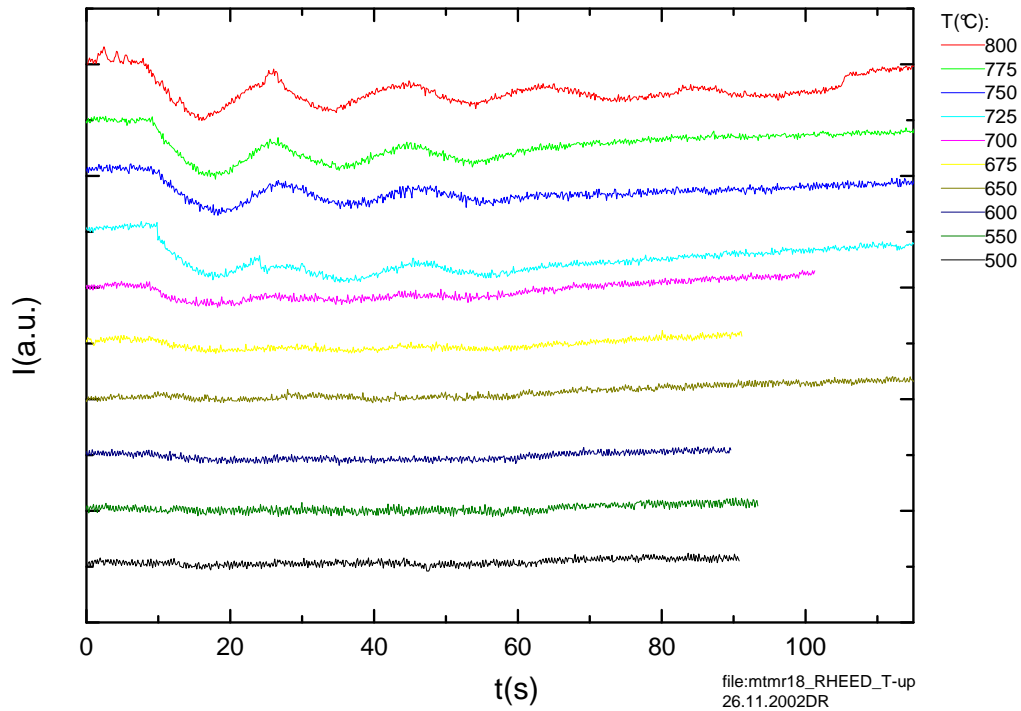


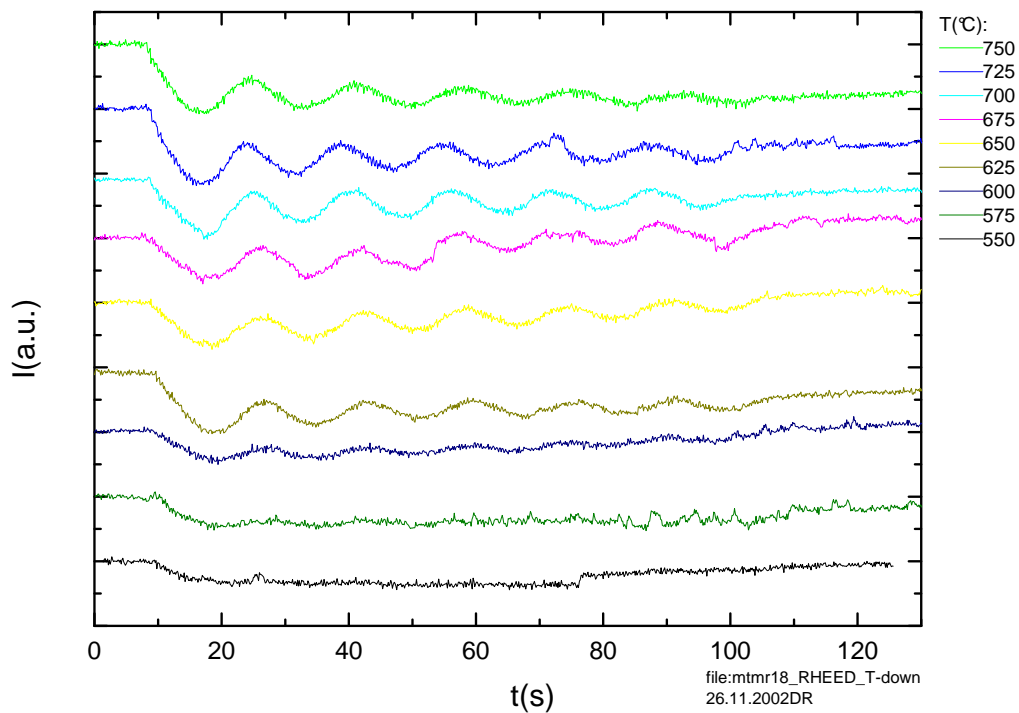
Abbildung 4.5: RHEED-Bild eines MgO-Substrates bei $T_S = 340^\circ\text{C}$ vor Beginn der Laserablation.

Dann wurde die Substrattemperatur schrittweise erhöht und jeweils wieder ein Paket Laserpulse mit 2 Hz abgegeben. Ab ca. $T_S = 725^\circ\text{C}$ begann die Intensität des beobachteten RHEED-Reflexes periodisch zu oszillieren. Dies bedeutet, daß die Oberfläche des Substrates mit aufwachsender Schicht periodisch glatter und wieder rauher wurde. Die auf der Oberfläche ankommenden Atome hatten ab dieser Temperatur genug Energie, um sich zu bewegen und Lage für Lage anzuordnen. Die RHEED-Oszillationen waren auch bei den folgenden höheren Temperaturen bis 800°C deutlich zu sehen. Danach wurde in einer zweiten Serie die Temperatur wieder schrittweise reduziert (siehe Graph 4.6(b)). Dabei waren die Oszillationen bis hinunter zu 600°C sichtbar. Das heißt, im Gegensatz zur Serie mit steigender Temperatur, bei der bei 600°C noch keine Oszillationen sichtbar waren, hatten hierbei die Atome noch genügend Energie, um sich auf der Substratoberfläche zu bewegen. Dies verdeutlicht sehr schön den Unterschied zwischen einer atomar glatten Oberfläche und einer etwas rauheren. Denn zu Anfang bei der ersten Serie mit steigender Temperatur hatten die Atome bei ihrer Bewegung auf der Oberfläche noch die Rauigkeit zu überwinden. Als das Wachstum dann erst einmal im Lagen-Modus erfolgte und die Oberfläche dadurch sehr glatt war, reichte auch die geringere thermische Energie von 600°C für eine Diffusion auf der Oberfläche noch aus.

Im Anschluß an diese Temperaturserie wurde der Einfluß der Laserwiederholrate auf das Wachstum untersucht. Dafür wurde die Substrattemperatur fest auf 780°C eingestellt, so daß ideale Bedingungen für RHEED-Oszillationen zu erwarten waren. Jetzt wurden bei 190 mJ Laserenergie Pulsserien mit 1 bis 10 Hz durchgeführt und wieder die RHEED-Intensität beobachtet (siehe Abbildung 4.7(a)). Man erkennt, daß mit zunehmender Laserwiederholrate die RHEED-Oszillationen enger zusammenrücken, ihre Frequenz also

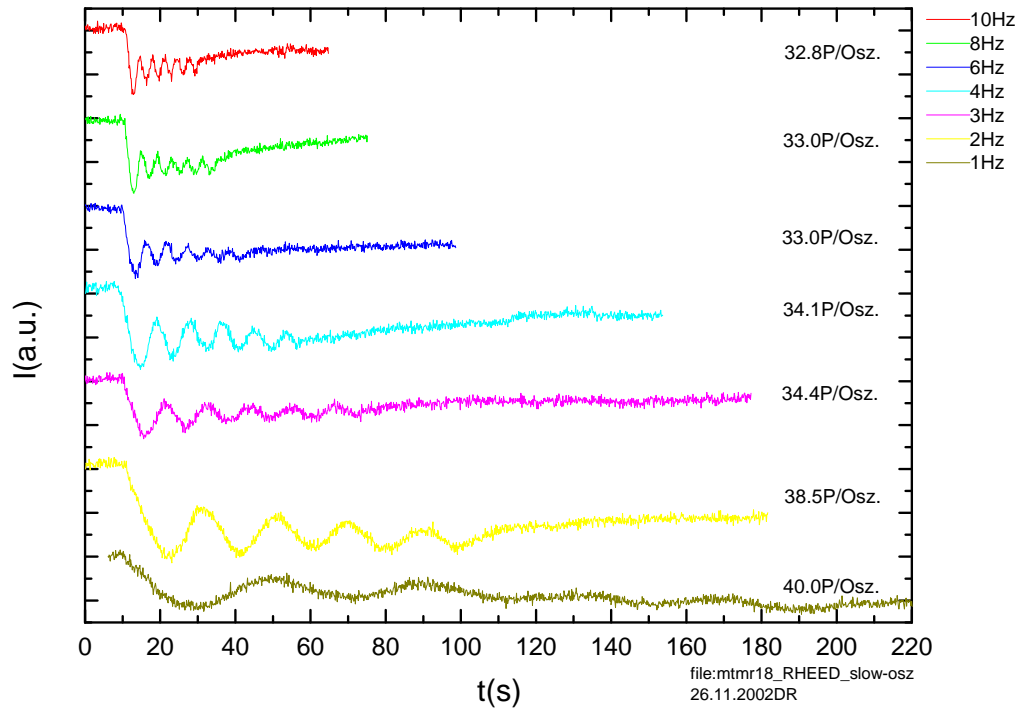


(a) RHEED-Intensität des (0,-1) Reflexes von MgO bei steigender Substrattemperatur gegen die Zeit aufgetragen

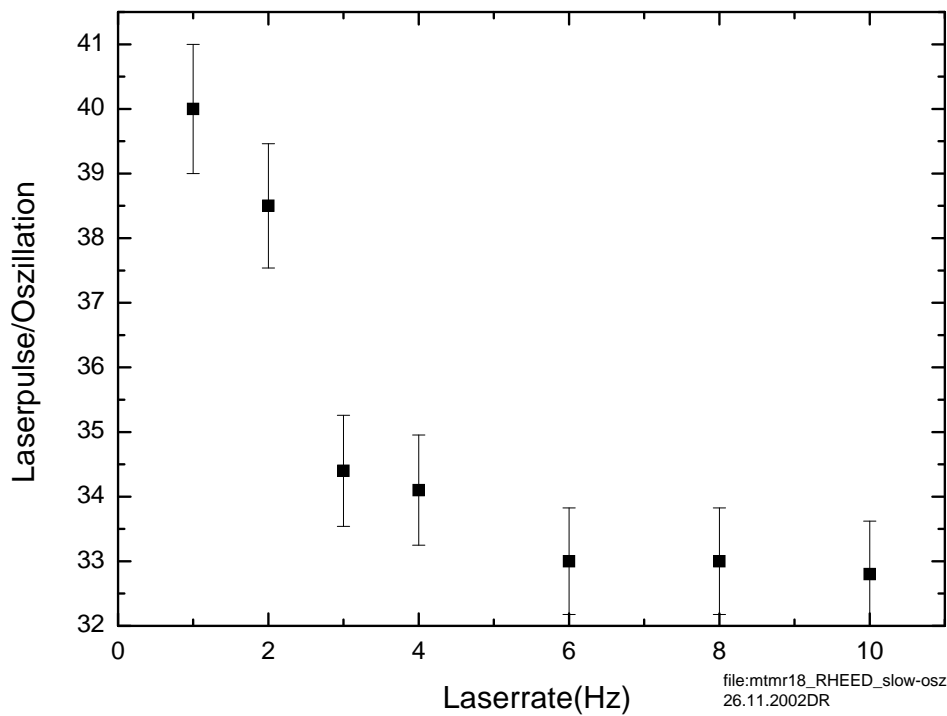


(b) RHEED-Intensität des (0,-1) Reflexes bei sinkender Substrattemperatur gegen die Zeit aufgetragen

Abbildung 4.6: RHEED-Intensität bei verschiedenen Substrattemperaturen.



(a) RHEED-Intensität des (0,-1) Reflexes von MgO bei verschiedenen Laserwiederholraten gegen die Zeit aufgetragen, $T_S=780^\circ\text{C}$



(b) Zahl der Laserpulse pro RHEED-Oszillation bei verschiedenen Laserwiederholraten

Abbildung 4.7: RHEED-Oszillationen bei verschiedenen Laserraten.

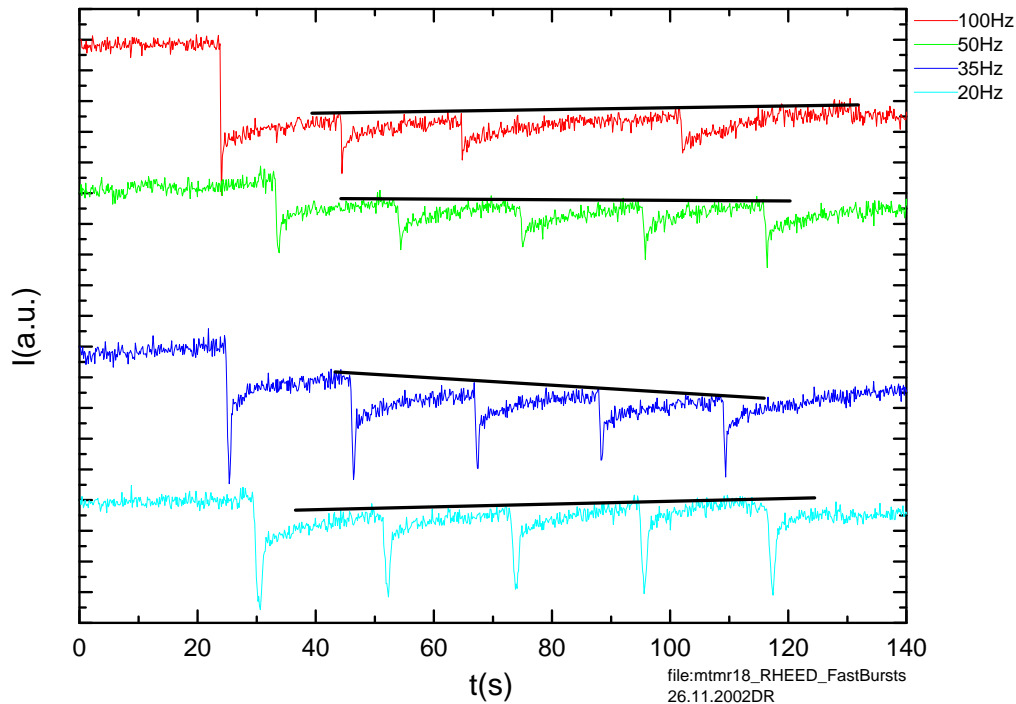


Abbildung 4.8: RHEED-Intensität bei schnellen Laserpulsserien von je 34 Laserpulsen und 20 s Pause, $T_S=780^\circ\text{C}$.

steigt. Das bedeutet, daß bei einer höheren Laserrate die Wachstumsgeschwindigkeit der dünnen Schicht steigt. Dies ist sofort verständlich, da ja pro Zeit mehr Material vom Target ablatiert wird. Bei genauerer Analyse zeigt sich jedoch, daß der Zusammenhang nicht linear ist. Wie in Graph 4.7(b) dargestellt, sinkt die Zahl der nötigen Laserpulse pro RHEED-Oszillation von ca. 40 bei 1 Hz Laserwiederholrate auf ca. 33 bei 6 Hz und bleibt dann bei höheren Raten bis 10 Hz nahezu konstant.

Ausgehend von der so ermittelten Zahl der nötigen Laserpulse pro aufgewachsener Lage wurden in einem weiteren Test Lagen mit sehr schneller Laserwiederholrate hergestellt. Dabei sollte möglichst schnell genau so viel Material vom Target ablatiert werden, wie für das Wachstum einer einzelnen Lage notwendig ist. Im Anschluß daran folgte eine Pause, um den Atomen Zeit zu geben, sich auf der Substratoberfläche in einer 2D-Lage zu arrangieren. Das Ergebnis ist in Graph 4.8 gezeigt. Es wurde dabei wieder bei einer Substrattemperatur von 780°C gearbeitet. Die Laserwiederholraten lagen zwischen 20 und 100 Hz. Nach einem Pulspaket von je 34 Schuß folgte je eine Pause von 20 s. Wie man sieht, sinkt die gebeugte RHEED-Intensität bei jedem Pulspaket ab, da die auf der Substratoberfläche eintreffenden Atome zuerst einmal die Rauigkeit erhöhen. Nach einer kurzen Pause erholt sich die RHEED-Intensität aber wieder auf ihren Ausgangswert, da sich die Atome dann zu einer geschlossenen Lage arrangiert haben. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Vorgangs zeigte sich aber, daß das Plateau der RHEED-Intensität während der Pausen nicht konstant war, sondern leicht nach oben oder unten weg driftete. Dies bedeutet, daß nicht genau die ideale Materialmenge für genau eine komplette Lage

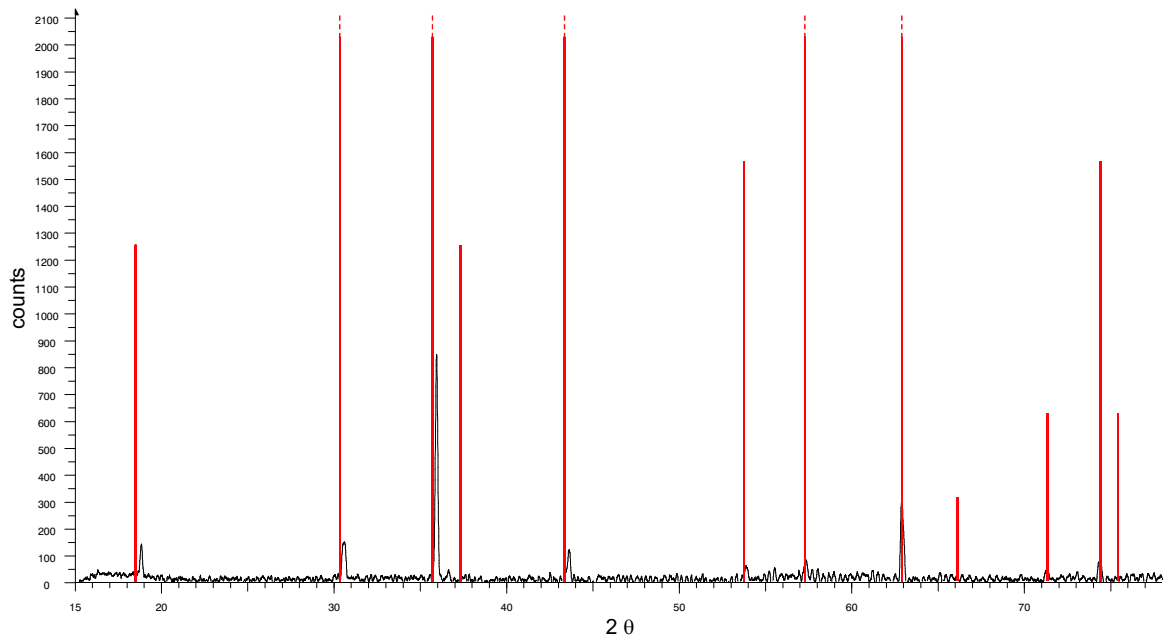
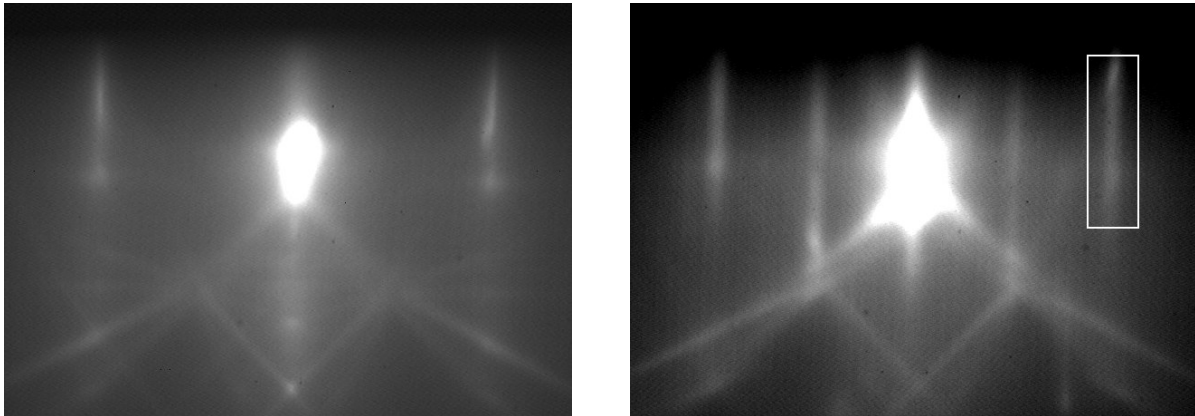


Abbildung 4.9: Röntgendiffraktometrie des Magnetit-Targets, die roten Linien sind die berechneten Peakpositionen. Wie man erkennt, ist das Target absolut phasenrein. Die leichten Abweichungen bei kleinen Winkeln stammen aus einer nicht exakten Einbauhöhe in der Röntgenanlage.

ablatiert wurde und sich daher die Oberflächenrauigkeit aufgrund von unvollständigen oder übervollen Lagen änderte. Da die Laserenergie des Excimerlasers bei jedem Puls um ca. 10% schwankte, ist dies auch nicht weiter verwunderlich. Um dieses erzwungene, ideale Lagenwachstum beliebig lange für dickere Schichten fortsetzen zu können, müßte man die Pulsanzahl in jedem Paket aktiv nachregeln.

4.4 Magnetit auf MgO

Nach der Homoepitaxie befaßt sich nun dieser Abschnitt mit der Heteroepitaxie von Fe_3O_4 auf MgO. Die Kristallstruktur des Magnetit ist ebenso kubisch wie die des MgO, die Gitterkonstanten des Magnetit sind in etwa doppelt so groß wie die des MgO. Daher sollte Magnetit in der gleichen Orientierung wie MgO aufwachsen, und eine Magnetit-Einheitszelle von der Fläche her je vier MgO Einheitszellen überspannen. Die Dicke der hergestellten Magnetitschichten lag im Bereich zwischen 25 nm und 60 nm. Zum Schutz vor Oxidation wurde auf sie als zweite Lage eine 10 nm - 20 nm dicke Schicht aus MgO aufgewachsen. Einen Überblick über die hergestellten Proben gibt Tabelle 7.3 im Anhang. Die Prozessparameter wurden ausgehend von Literaturdaten [69, 70, 71] und Vorarbeiten, die während dieser Promotion in einer Diplomarbeit [72] erarbeitet wurden, gewählt.

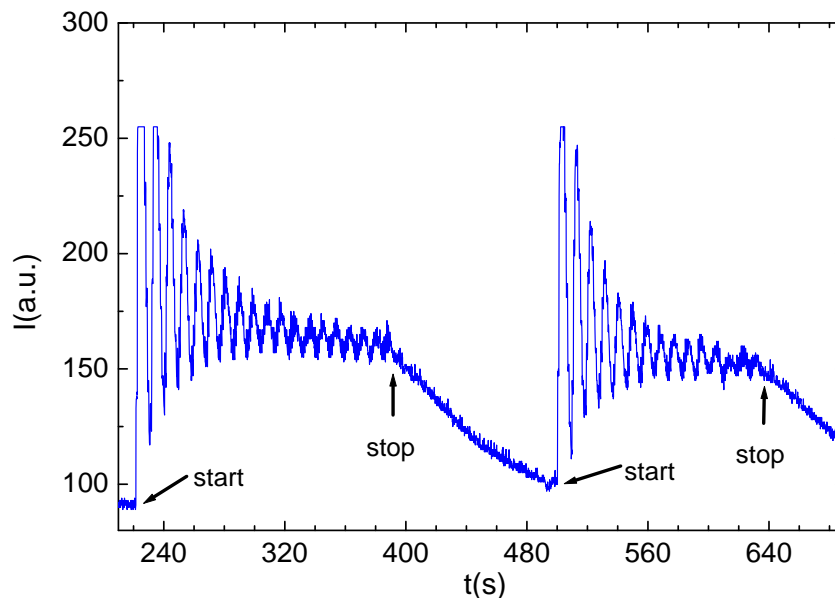


(a) MgO-Substrat vor der Ablation

(b) Nach 725 Laserpulsen Magnetit

Abbildung 4.10: RHEED-Bild von Magnetit auf MgO.

So hatte sich als ideale Herstellungstemperatur für hochwertige Magnetitschichten 320-340°C erwiesen. Als Prozessgas wurde $1.5 - 3.0 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar gewählt. Bei der Ablation kamen sowohl der TUI-Laser mit 190 mJ Pulsenergie, als auch der Lambda-Laser mit 450 mJ zum Einsatz. Die Energiedichte am Target betrug bei Magnetit und MgO ca. 2 J/cm^2 . Als Laserwiederholrate wurde meist 2 Hz verwendet. Das Target für die Herstellung der Magnetitschichten bestand aus phasenreinem, polykristallinem Magnetit, was durch Röntgendiffraktometrie des Targets überprüft wurde (siehe Graph 4.9).

Abbildung 4.11: RHEED-Oszillationen des (0,2) Beugungsreflexes während des Wachstums von Magnetit auf (001) MgO bei $T_S = 340^\circ\text{C}$.

Während der Ablation wurde das Wachstum mittels RHEED beobachtet. Abbildung

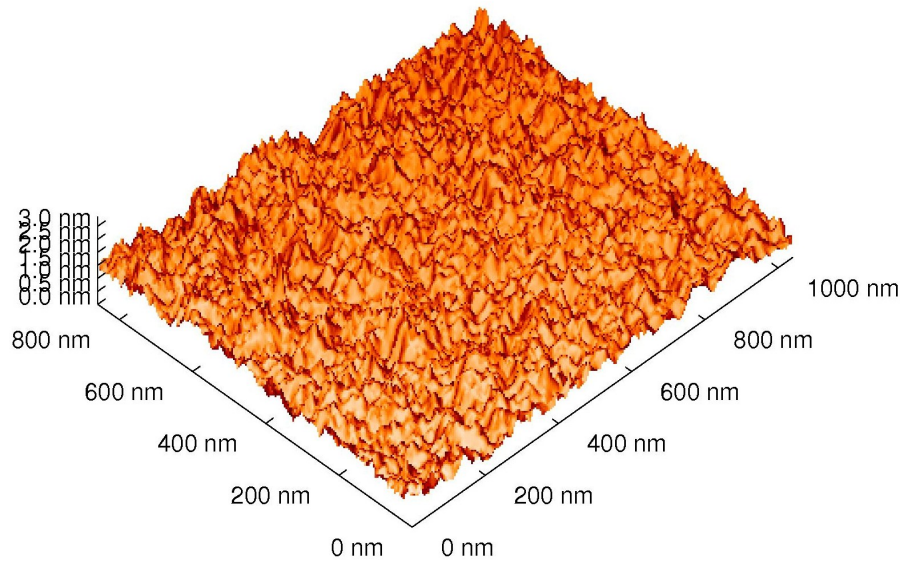


Abbildung 4.12: AFM-Bild der Oberfläche einer 44 nm Magnetitschicht auf einem MgO-Substrat, Rauigkeit: Quadratmittel(RMS) = 0.32 nm.

4.10(a) zeigt das RHEED-Bild des MgO-Substrates bei 340°C vor Beginn der Schichtdeposition und 4.10(b) das Bild nach 725 Laserpulsen auf das Magnetit-Target. Man erkennt deutlich, daß zwischen den bei MgO vorhandenen Beugungsreflexen neue auf halber Distanz hinzugekommen sind. Dies resultiert aus der doppelt so großen Gitterkonstanten von Magnetit im Vergleich zu MgO. Die RHEED-Oszillationen während des weiteren Wachstums wurden an dem eingerahmten (0,2) Beugungsreflex beobachtet. Dabei erscheinen die Oszillationen gegenüber der Beobachtung am $(0, \pm 1)$ Reflex, wie in den vorherigen Beispielen, um -90° Phasenverschoben.

Wie in Graph 4.11 dargestellt, verlief das Wachstum von Magnetit bei diesen Prozessparametern mit schönen RHEED-Oszillationen. Dies bedeutet Lagenwachstum. Der Laser wurde während der gezeigten Messung zweimal gestartet und wieder angehalten, um der Oberfläche Zeit zur Relaxation zu geben. Es wurden ca. 9.3 Laserpulse pro RHEED-Oszillation benötigt. Das RHEED-Beugungsbild blieb so, wie in Abbildung 4.10(b) gezeigt, bis zum Schluß der Deposition erhalten. Dies bedeutet ausgehend von der Theorie zu RHEED und den Erfahrungen, die durch den Vergleich mit AFM-Bildern von Magnetitschichten gewonnen wurden, daß die Oberfläche kristallin geordnet und sehr glatt war.

Eine Abbildung einer solchen Magnetitschicht, mit dem AFM-Mikroskop an der UHV-Anlage aufgenommen, zeigt Abbildung 4.12. Die mittlere Rauigkeit eines $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Ausschnittes der Magnetitoberfläche betrug typischerweise nur ca. 0.3 nm.

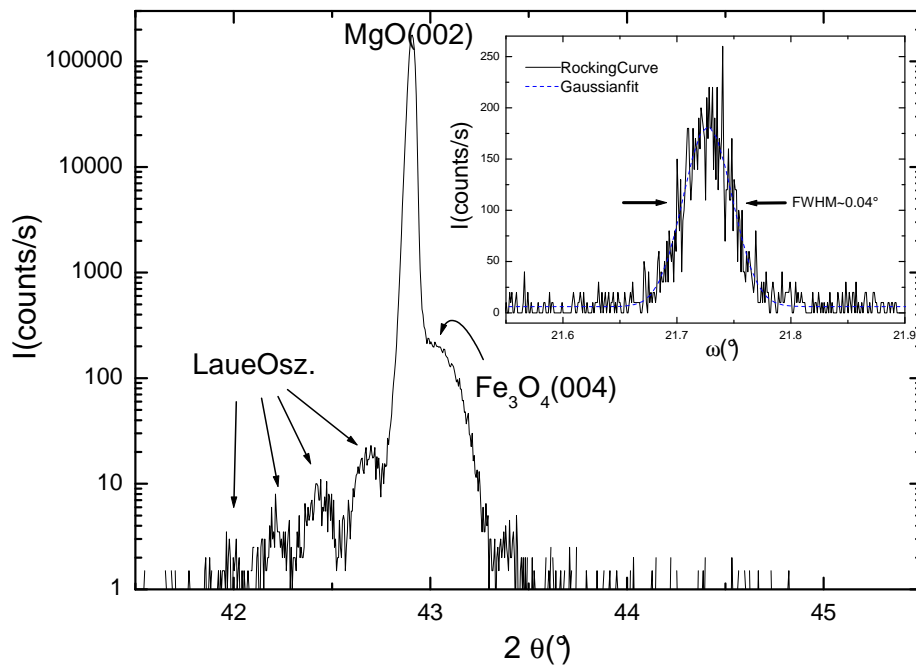
4.4.1 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie an den so hergestellten Magnetitschichten auf MgO-Substraten zeigt klar das epitaktische Wachstum. Wie in Graph 4.13(a) zu sehen, besitzt das aufgewachsene Magnetit die gleiche c -Achsen-Kristallorientierung wie das Substrat. Dies erkennt man daran, daß bei diesem (00ℓ) -Scan in Bezug zur Substratorientierung nur (00ℓ) -Peaks des Magnetit zu sehen sind. Außerdem zeigen diese Röntgenmessungen keinerlei Fremdpeaks, neben den zu erwartenden Magnetitpeaks. Dies ist ein Zeichen für die chemische Phasenreinheit der hergestellten Schichten innerhalb der Meßgenauigkeit von ca. 5%. Wie in der Literatur beschrieben [73], sind in qualitativ minderwertigeren Schichten zum Beispiel Röntgenpeaks von Hämatit (Fe_2O_3) zu sehen. Laue-Oszillationen, wie in dieser Messung zu erkennen, sind ein Zeichen für eine die Röntgenstrahlung im Ganzen kohärent streuende Schicht, und treten nur bei Schichten höchster kristalliner Qualität und Homogenität auf. Die im Inset gezeigte Rockingkurve (d.h. ω -Scan bei feststehendem Detektor) des (004) -Magnetitpeaks weist eine volle Halbwertsbreite von nur 0.04° auf, was ebenfalls für die gute kristalline Orientierungsgüte spricht. Aus dem (00ℓ) -Scan wurde die c -Achsen-Gitterkonstante des aufgewachsenem Magnetit zu 0.8399 nm bestimmt.

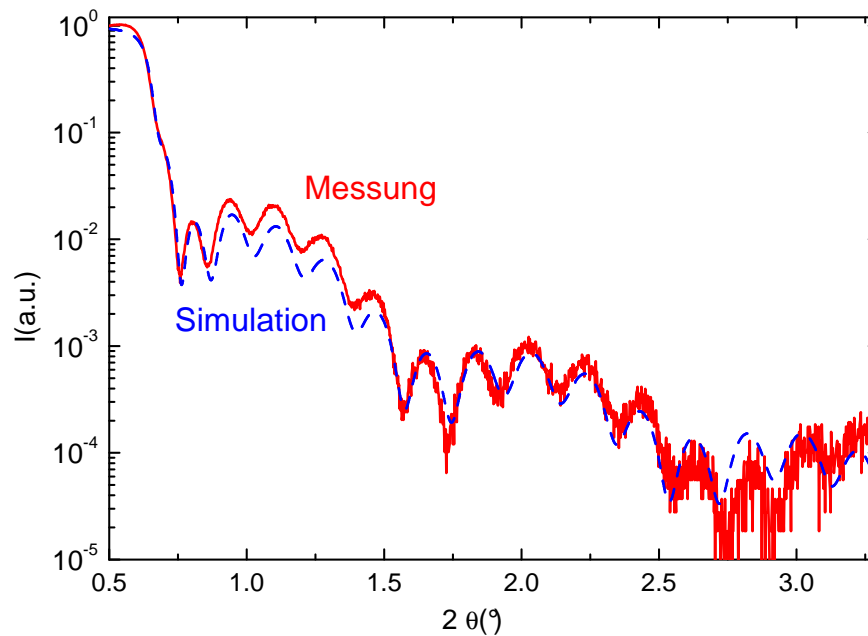
Zur Bestimmung der Gitterkonstanten a und b in der Substratebene wurde ein Mapping an einem Peak der Magnetitschicht durchgeführt, der neben einer Komponente in c -Richtung auch eine Komponente in a - oder b -Richtung enthielt. Als aussichtsreicher Kandidat mit hinreichender Intensität wurde nach einer Berechnung mit dem Programm Powder Cell [61] der (044) bzw. (404) -Peak ausgesucht. Um diesen zu finden und auch die Orientierung des Substrates in der Ebene zu bestimmen, wurde zuerst ein φ -Scan, bei $\chi = 45^\circ$, an dem intensiven, bekannten (022) -Peak des MgO durchgeführt und daraus eine geeignete φ -Einstellung gewählt (es gibt aufgrund der Kristallsymmetrie davon vier). Dann wurden bei verschiedenen ω -Offsets 2θ -Scans durchgeführt (ein sogenanntes Mapping), das in Abbildung 4.14 dargestellt ist. Man erkennt darin sehr schön den (044) -Peak der Magnetitschicht neben dem (022) -Peak des Substrates. Aus dem daraus ermittelten 2θ -Wert des Magnetitpeaks und der vorher aus dem (00ℓ) -Scan bestimmten c -Gitterkonstanten ließen sich dann nach Formel 4.4 die Gitterkonstanten der Magnetitschicht in der Ebene zu $a = b = 0.8423$ nm berechnen. Dieser Wert ist ziemlich genau das Doppelte der MgO-Gitterkonstanten. Dies bedeutet, daß die Magnetitschicht in der Substratebene kohärent verspannt an das Gitter des MgO angepaßt aufgewachsen ist.

$$a = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{\ell}{c}\right)^2}} \quad (4.4)$$

Mittels der in Abbildung 4.13(b) dargestellten Kleinwinkelröntgenstreuung wurden die Schichtdicken und Rauigkeiten der Oberfläche und Grenzflächen bestimmt. Dazu wurde die Kurve mit einer Simulationssoftware [74] für Röntgendiffraktometrie nach dynamischer Streutheorie berechnet und mit den Parametern Schichtdicke und Rauigkeit an

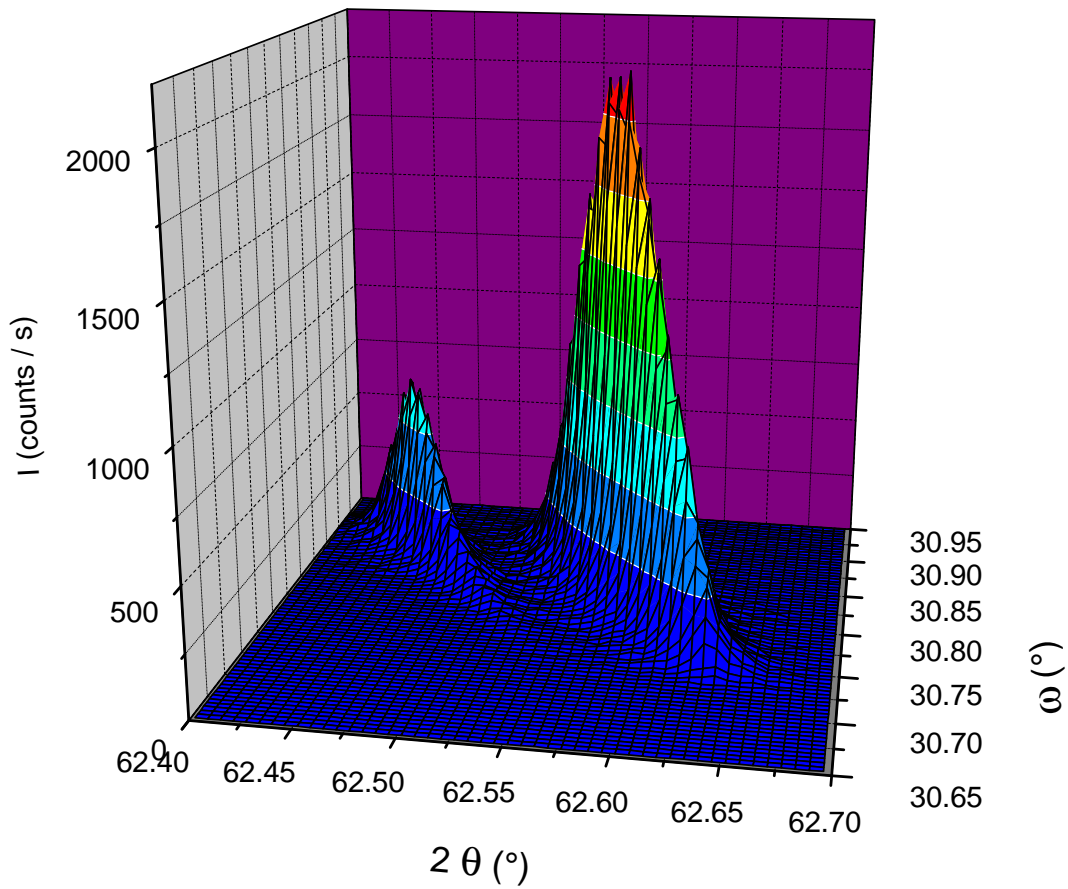


(a) (00ℓ) -Röntgenscan einer 35 nm dicken Magnetitschicht auf MgO, der Inset zeigt eine Rockingkurve des (004)-Magnetitpeak

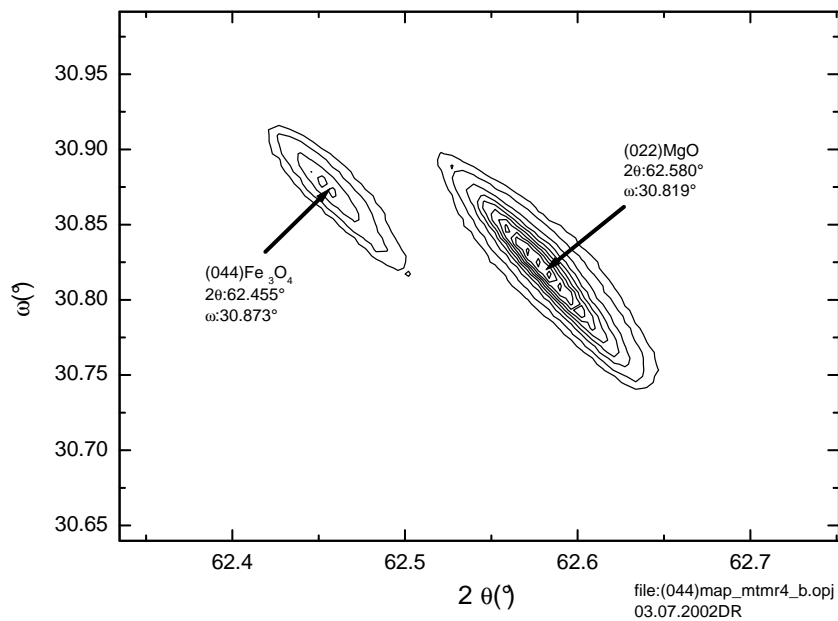


(b) Kleinwinkelröntgenstreuung an einer MgO/Magnetit Bilage auf MgO inklusive Simulationskurve

Abbildung 4.13: Röntgendiffraktometrie von Magnetit auf MgO.



(a) In 3D-Darstellung



(b) Als 2D-Plot

Abbildung 4.14: Röntgenmapping des (044)-Magnetit-Peaks auf MgO.

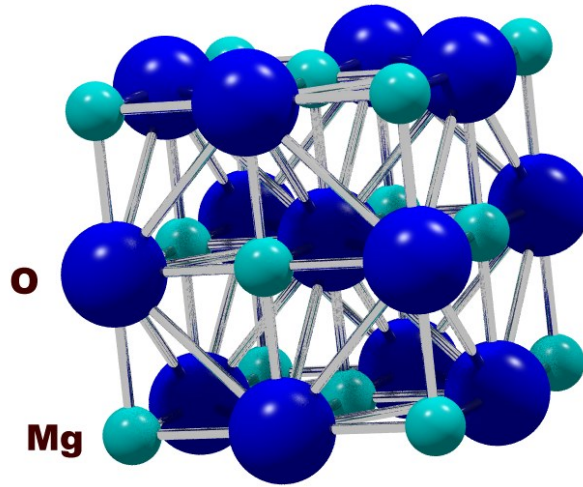


Abbildung 4.15: Kristallstruktur von MgO.

die gemessenen Daten angepaßt. Aus der in der Abbildung gezeigten Kurve folgt eine Schichtdicke für Magnetit von 34.5 nm und 8.9 nm für die MgO Deckschicht. Als mittlere Rauigkeiten folgen für das MgO-Substrat 0.2 nm, für die Magnetitschicht 0.4 nm und für die MgO-Deckschicht 0.2 nm, was konsistent mit den AFM-Messungen ist.

4.4.2 Sub-Unit-Cell Wachstum

Vergleicht man nun die Daten der RHEED-Untersuchung und der Röntgenmessung, so kann man wertvolle Informationen über das Lagenwachstum gewinnen. Die Frage ist nämlich, wie dick die jeweils sich bildenden kristallinen Lagen sind, ehe die nächste Lage anfängt zu wachsen. Es geht also um den kristallinen Wachstumsmodus auf atomarer Skala. Es gilt der nach Gleichung 4.5 dargestellte Zusammenhang zwischen der durch Röntgenreflektometrie bestimmten Schichtdicke d_S , und der bei der Ablation angewandten Anzahl an Laserpulsen N_L .

$$d_S = \frac{\Delta N_O}{\Delta t} \frac{N_L}{f_L} \frac{1}{F_s} c \quad (4.5)$$

$\Delta N_O/\Delta t$ sind dabei die aufgetretenen RHEED-Oszillationen pro Zeit, f_L die Laserwiederholrate (in Hz), c die aus Röntgendiffraktometrie bestimmte c -Achsen-Gitterkonstante (bei (001) orientierten Schichten, sonst entsprechende), und F_s der Sub-Unit-Cell-Faktor. Dieser Faktor beschreibt, in wie vielen Lagen beim Wachstumsprozeß eine kristallographische Einheitszelle entsteht.

Bei der Auswertung der Daten von Magnetit ergab sich, daß die in Abbildung 2.2 gezeigte Einheitszelle in vier ladungsneutralen Blöcken aufwächst. Das heißt, man beobachtet vier RHEED-Oszillationen pro Einheitszelle. Im Gegensatz dazu ergab sich bei MgO und TiN ein F_s von zwei. Daraus folgt, daß sich je nach Material die kristallographische Einheitszelle beim Wachstum unterschiedlich aufbaut. *Aus diesen Ergebnissen läßt sich als Regel*

ableiten, daß ausgehend vom verwendeten Target, die kleinste übertragbare stöchiometrische Einheit zur Bildung einer Wachstumslage benutzt wird, die nach der Kristallstruktur unter Vernachlässigung der Symmetrie chemisch äquivalent ist.

Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung 4.15 die kristallographische Einheitszelle von MgO gezeigt. Man erkennt darin Lagen aus Mg und O, die einfach nur gegeneinander verschoben sind. Da das von uns verwendete Ablationstarget aus MgO besteht, folgt nach der von uns aufgestellten Regel, daß diese Zelle in zwei Schritten bzw. Lagen wächst (die obere dritte Lage ist dabei ja schon die untere Lage der nächsten Zelle).

4.4.3 Magnetische und elektrische Eigenschaften

Die etwa 50 nm dicken Magnetitschichten mit MgO-Schutzschicht zeigten im SQUID-Magnetometer ein klares ferromagnetisches Verhalten (siehe Abbildung 4.16). Bei Raumtemperatur erreichten die Schichten eine Sättigungsmagnetisierung von $3.6 \mu_B/\text{f.u.}$ bei 6.5 Tesla. Dieser Wert stieg bei 150 K auf etwa $3.9 \mu_B/\text{f.u.}$, und liegt somit fast genau am theoretisch zu erwartenden Wert von $4 \mu_B/\text{f.u.}$ (0 K). Diese Werte sind, verglichen mit den in der Literatur für dünne Schichten veröffentlichten [75, 73, 71], die bisher höchsten. Unsere gemessene Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur erreicht ca. 96% des bekannten Wertes von massiven Einkristallen [76]. Das Koerzitivfeld der Schalthysterese lag bei beiden Temperaturen bei etwa 30 mT. In der bei 10 mT aufgenommenen $M(T)$ -Kurve erkennt man deutlich die Verwey-Transition bei ca. 116 K. Die Abnahme der Magnetisierung bei Raumtemperatur beträgt im Vergleich zum Maximalwert ca. 10% und das T_C liegt, wie von Magnetit zu erwarten, beträchtlich oberhalb der Raumtemperatur.

Die Messungen zur Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften von Magnetit wurden anhand der in Abbildung 4.18 gezeigten Meßbrückengeometrie in 4-Punkt-Technik durchgeführt. Dabei floß der Strom zwischen den Anschlüssen 1 und 2, die Längsspannung wurde zwischen den Abgriffen 3 und 4 gemessen, und die Hall-Spannung zwischen den Anschlüssen 5 und 6. An den mit Gold beschichteten Anschlußpads wurde vor dem Aufspütern des Goldes die MgO-Schutzschicht mittels Ionenstrahlätzen entfernt. Der eigentliche Meßsteg in der Mitte war nach wie vor mit der Schutzschicht bedeckt. Zur Eliminierung möglicher Thermo- und Kontaktspannungen wurde die Stromrichtung während der Messung alterniert.

Der gemessene spezifische Widerstand betrug bei Raumtemperatur $45 \mu\Omega\text{m}$. Dies ist vergleichbar mit den Werten eines Einkristalls von $40 \mu\Omega\text{m}$ [77] und dem von einer anderen Gruppe veröffentlichten Wert $53 \mu\Omega\text{m}$ einer dünnen Schicht [78]. Bei Raumtemperatur ändert sich der Widerstand nur schwach mit der Temperatur, wohingegen er in der Nähe der Verwey-Transition bei ca. 120 K zu tieferen Temperaturen hin nahezu exponentiell ansteigt. In dem Graphen 4.17 sind Messungen über verschiedene Meßbrücken eingezeichnet, wobei die mit KG bezeichneten über eine 24° Korngrenze gemessen wurden. Allerdings war in keiner Messung, weder bei $R(T)$ noch bei $R(H)$, ein Einfluß der Korngrenze feststellbar.

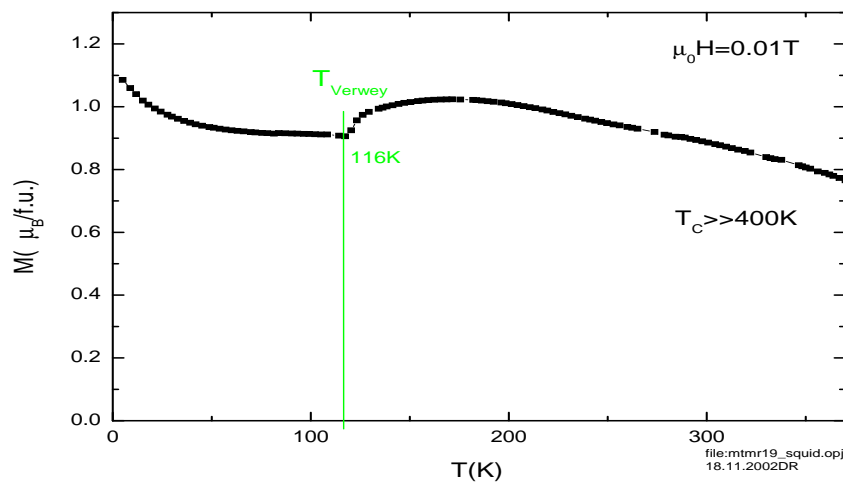
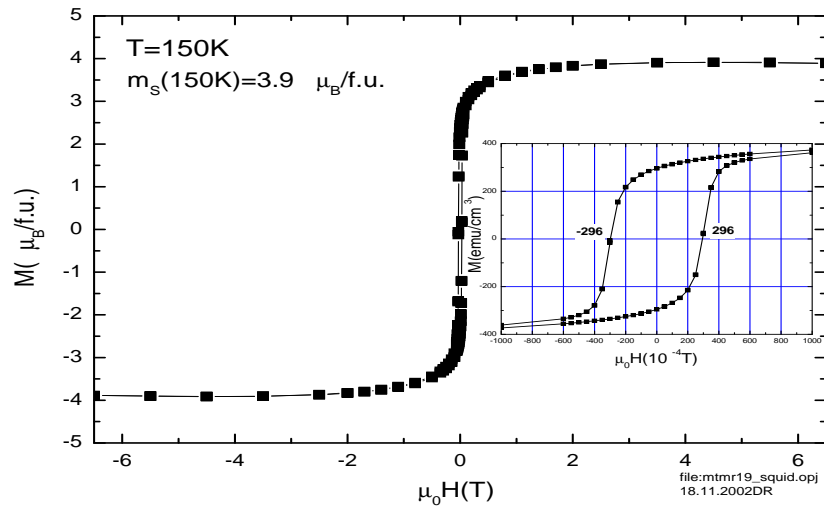
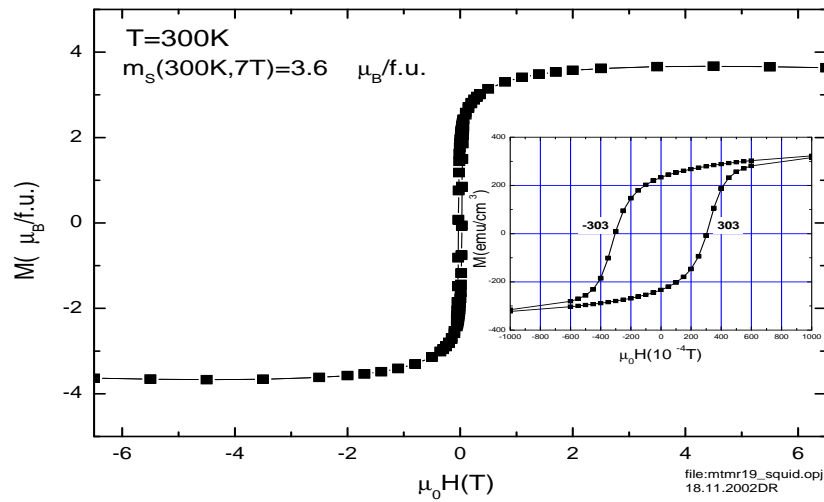


Abbildung 4.16: Magnetisierungsmessung von Magnetit auf MgO.

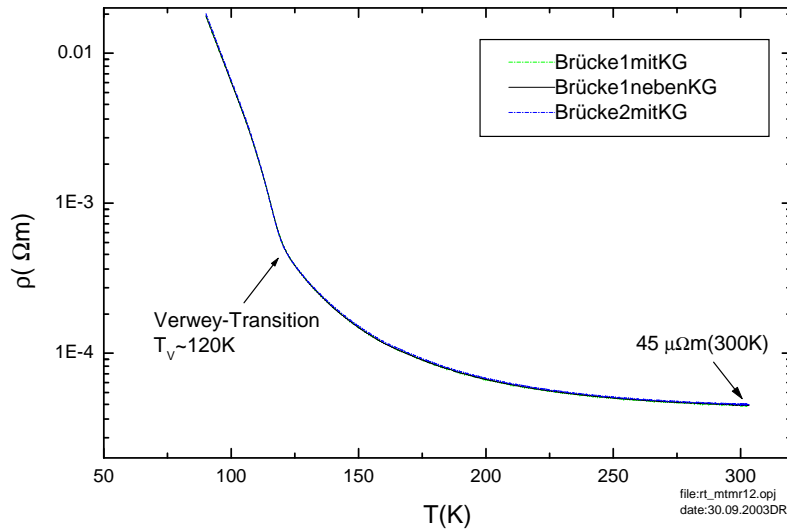


Abbildung 4.17: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur einer etwa 45 nm dünnen Magnetschicht auf MgO.

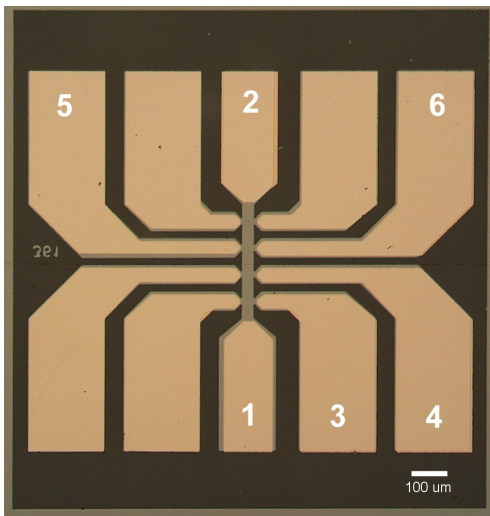


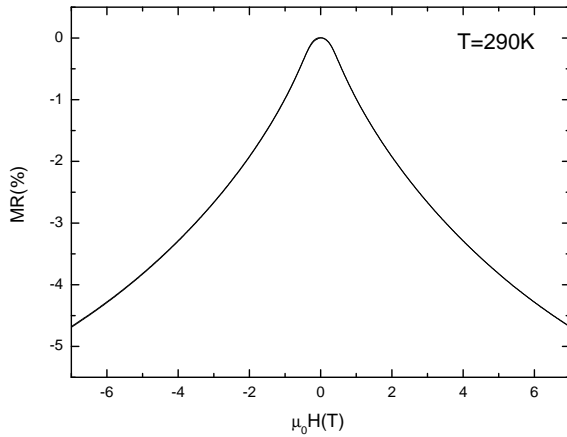
Abbildung 4.18: Mikroskopbild einer Meßbrücke für elektrische Transportmessungen.

Bemerkenswert ist allgemein der Vergleich der Magnetisierungsdaten bei tiefen Temperaturen unterhalb der Verwey-Transition und den elektrischen Eigenschaften von Magnetit. Obwohl der elektrische Widerstand bei diesem Übergang um mehrere Größenordnungen steigt, ändert sich die Magnetisierung kaum. Das bedeutet, daß in Magnetit die elektrischen Transporteigenschaften nahezu unabhängig vom Magnetismus sind.

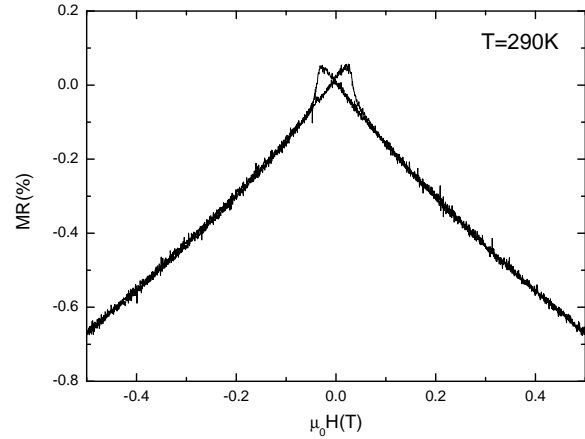
In Graph 4.19 ist die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes bei Raumtemperatur gezeigt. In großen Feldern von 7 Tesla ändert sich der Widerstand gegenüber dem im Nullfeld gemessenen Wert um ca. 4.6%. Wird das Magnetfeld in der Schichtebene angelegt, so gibt es beim Nulldurchgang eine kleine Schalthysterese (siehe 4.19(b)). Dies wird in der Literatur ausgehend von TEM-Untersuchungen

[79] als eventueller Einfluß von Antiphasengrenzen erklärt [33]. Allerdings wird dies auch für hochqualitative, mittels PLD hergestellte Schichten auf MgO wieder in Frage gestellt [71].

Der Hall-Effekt wurde bei 160 K und 290 K gemessen. Das Magnetfeld wurde dabei jeweils von -7 Tesla nach +7 Tesla gefahren und die Meßwerte von positivem und negativem Feld miteinander verrechnet, um den parasitären Magnetowiderstand zu eliminieren. Das genaue Meßverfahren und die verwendeten Gleichungen zur Auswertung sind ausführlich



(a) Magnetfeld senkrecht zur Schichtoberfläche



(b) Magnetfeld in der Schichtebene

Abbildung 4.19: Magnetwiderstand $MR = \frac{R(H) - R(0T)}{R(0T)}$ einer dünnen Magnetitschicht.

in meiner Diplomarbeit beschrieben [112]. Der gemessene Hall-Effekt setzt sich aus einem normalen Anteil und einem anomalen Anteil zusammen:

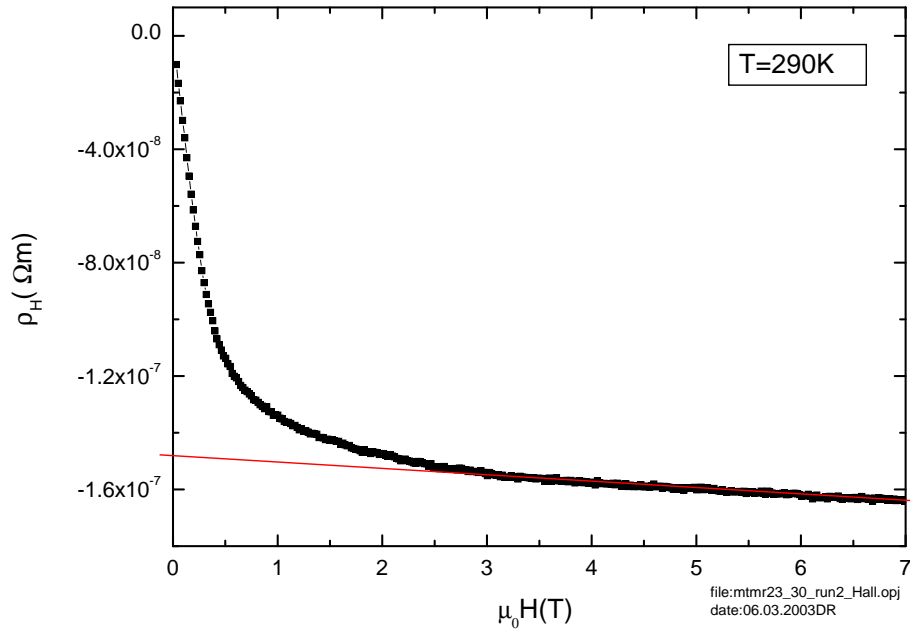
$$\rho_H = \frac{U_H d}{I} = R_H B + R_a \mu_0 M \quad (4.6)$$

Dabei ist $R_H = 1/(nq)$ der normale Hall-Koeffizient, R_a der anomale Hall-Koeffizient, d die Probendicke, und U_H die gemessene Hall-Spannung beim Strom I . B ist das senkrecht zur Probenoberfläche angelegte Magnetfeld und M die Probenmagnetisierung. Wie in Abbildung 4.20 zu sehen, ist der anomale Hall-Effekt klar negativ. Er beruht auf der Wechselwirkung des Spins der Leitungselektronen mit den ortsfesten magnetischen Momenten im Material. Deshalb ist der anomale Anteil am Hall-Effekt auch oberhalb der magnetischen Sättigungsfeldstärke des Materials konstant. Daher konnte in der Messung sehr gut aus einem Geradenfit oberhalb 3 Tesla der normale Hall-Koeffizient bestimmt werden und aus dem Achsenabschnitt der anomale Anteil $R_A = R_a \mu_0 M [\frac{\text{Vm}}{\text{A}}]$. Der normale Hall-Effekt ist klar negativ und somit sind die Ladungsträger Elektronen. In den Tabellen 4.1 und 4.2 sind die genauen Zahlenwerte aufgelistet.

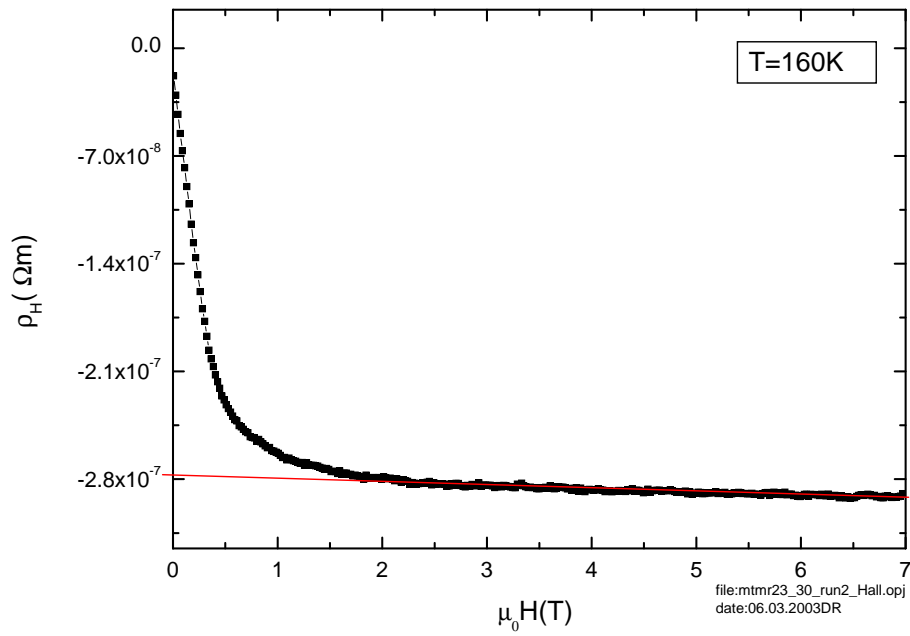
	$n \text{ pro m}^3$		$n \text{ pro f.u.}$	
$T [K]$	MTMR23	MTMR30	MTMR23	MTMR30
160	$3.48 \cdot 10^{27}$	$3.69 \cdot 10^{27}$	0.26	0.27
290	$2.85 \cdot 10^{27}$	$3.06 \cdot 10^{27}$	0.21	0.23

Tabelle 4.1: Ladungsträgerkonzentration der Magnetitschichten.

Mit den Werten des normalen Hall-Koeffizienten und des spezifischen Längswiderstandes



(a) bei 290 K



(b) bei 160 K

Abbildung 4.20: Halleffekt einer dünnen Magnetitschicht auf MgO.

	$R_A [\frac{\text{Vm}}{\text{A}}]$	
T [K]	MTMR23	MTMR30
160	$-2.79 \cdot 10^{-7}$	$-2.50 \cdot 10^{-7}$
290	$-1.50 \cdot 10^{-7}$	$-1.39 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.2: Werte des anomalen Hall-Effektes der Magnetitschichten.

ergibt sich im Durchschnitt aus beiden Proben eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $1.57 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$ bei 160 K und von $4.61 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$ bei 290 K.

Ausgehend von einem naiven Ionenbild würde man von dem Fe^{2+} im Wechselspiel mit dem Fe^{3+} auf den B-Plätzen der Spinellstruktur einen Wert von 1 Ladungsträger pro Formeleinheit erwarten. Der durchschnittliche gemessene Wert der Ladungsträgerkonzentration von 0.24 Elektronen pro Formeleinheit spricht daher eher für einen kooperativen Ladungstransportprozess. Dies würde von den bisher umstrittenen Modellen für den Ladungstransport in Magnetit das Polaronmodell favorisieren [40, 41, 42].

Obwohl der Hall-Effekt seit über 120 Jahren bekannt ist, fehlt bis heute eine verständliche Erklärung für den anomalen Hall-Effekt, der in nahezu jedem magnetischen Material auftritt. Ausgehend von quantenmechanischen Theoriearbeiten aus den 70er Jahren, die ihn mit „Skew-Scattering“ [80] und „Side-Jump“ [81] erklärten, gibt es neue Arbeiten, die ihn mit sogenannten „Berry-Phasen“ zu erklären versuchen [82]. In wie weit dies auf Magnetit zutrifft ist unklar. Auf jeden Fall ist es bemerkenswert, daß der anomale Hall-Effekt bei Magnetit ein anderes Vorzeichen besitzt als in dem Doppelperovskit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [83]. Und dies, obwohl beide Materialien Ferrimagneten sind, von Bandstrukturrechnungen her an der Fermienergie ähnliche Ladungsträgerkonfigurationen besitzen, und in beiden Materialien wahrscheinlich ein Hoppingtransport über Fe^{3+} Plätze vorliegt.

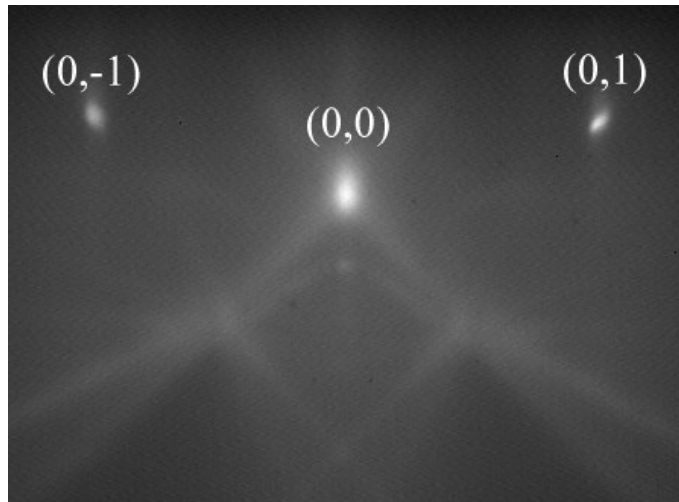


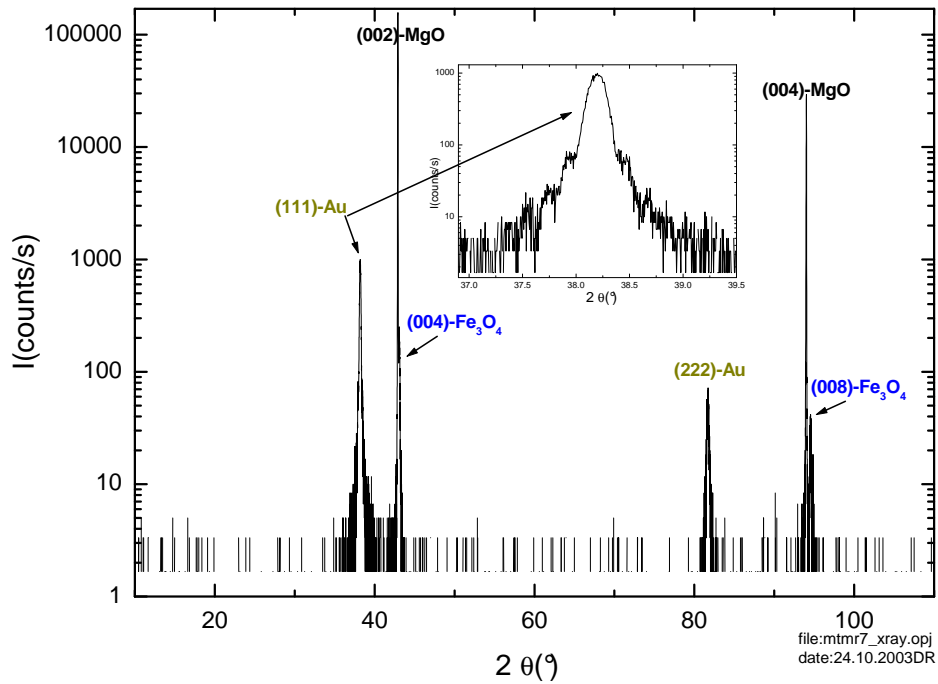
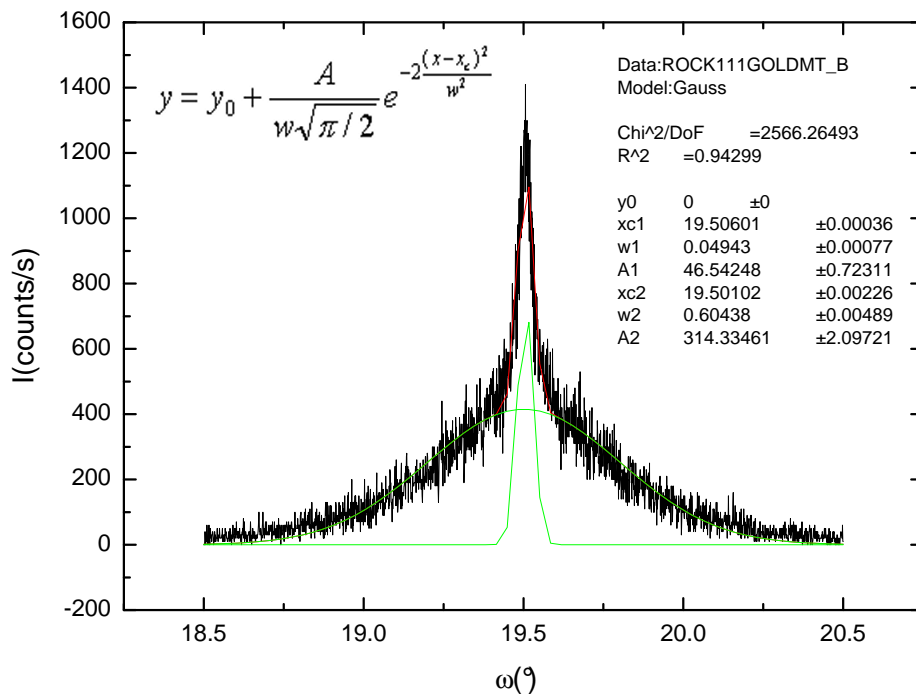
Abbildung 4.21: RHEED-Bild nach dem Wachstum von ca. 15 nm TiN auf MgO.

4.4.4 Mehrfachschichten für Tunnelkontakte

Als Basis für die Herstellung von Tunnelkontakten wurden verschiedene Mehrfachschichtsysteme auf MgO-Substrate aufgebracht. Dabei wurde gemäß Abbildung 3.8 als untere Tunnelelektrode immer Magnetit mit den im letzten Abschnitt beschriebenen Parametern abgeschieden. Im Laufe der Weiterentwicklung der Proben wurde dazu übergegangen, unter die Magnetitelektrode eine TiN Schicht zur Verringerung des Zuleitungswiderstandes zur unteren Elektrode aufzuwachsen. TiN besitzt metallische Leitfähigkeit und somit einen geringeren elektrischen Widerstand als Magnetit. Außerdem hat TiN mit Raumgruppe 225 die gleiche Kristallstruktur wie MgO und in etwa die gleichen Gitterkonstanten ($a = b = c = 0.4239$ nm). Daher läßt es sich epitaktisch auf MgO abscheiden und überträgt die Kristallorientierung weiter auf das folgende Magnetit.

TiN wurde ausgehend von einem stöchiometrischen Target mittels PLD bei einer Energiedichte von ca. 2 J/cm^2 und einer Laserwiederholrate von 2 Hz abgeschieden. Als Prozeßgas dienten ca. $2.8 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar. Die Substrattemperatur betrug 600°C . Die TiN Schichten waren in etwa 15 nm dick. Abbildung 4.21 zeigt ein RHEED-Bild nach dem Wachstum von ca. 15 nm TiN auf einem MgO-Substrat. Es besitzt alle Anzeichen einer perfekten glatten Oberfläche. Im Vergleich zum RHEED-Bild des MgO-Substrates vorher (siehe Abbildung 4.10(a)) sind die Beugungsreflexe klarer und schärfer geworden. Dies waren ideale Ausgangsbedingungen, um im Anschluß auf das TiN eine Schicht aus ca. 40-50 nm Magnetit epitaktisch abzuscheiden. Das Wachstum des Magnetit auf TiN war genauso gut, wie das im letzten Abschnitt auf MgO beschriebene.

Als weitere Lage wurde das Material für die Tunnelbarriere aufgebracht. Dabei wurden fünf verschiedene Materialien getestet. Zum einen wurden ausgehend von stöchiometrischen Targets mittels PLD bei einer Energiedichte von ca. 2 J/cm^2 und einer Laserwiederholrate von 2 Hz einige Nanometer MgO, SrTiO_3 und NdGaO_3 aufgewachsen. Als Prozeßgas dienten wieder ca. $2.8 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar und die Substrattemperatur betrug 320°C .

(a) (00ℓ) -Scan, der Inset zeigt den (111)-Peak von Au vergrößert

(b) Rockingkurve des Au (111)-Peaks mit Doppel-Gauss-Fit

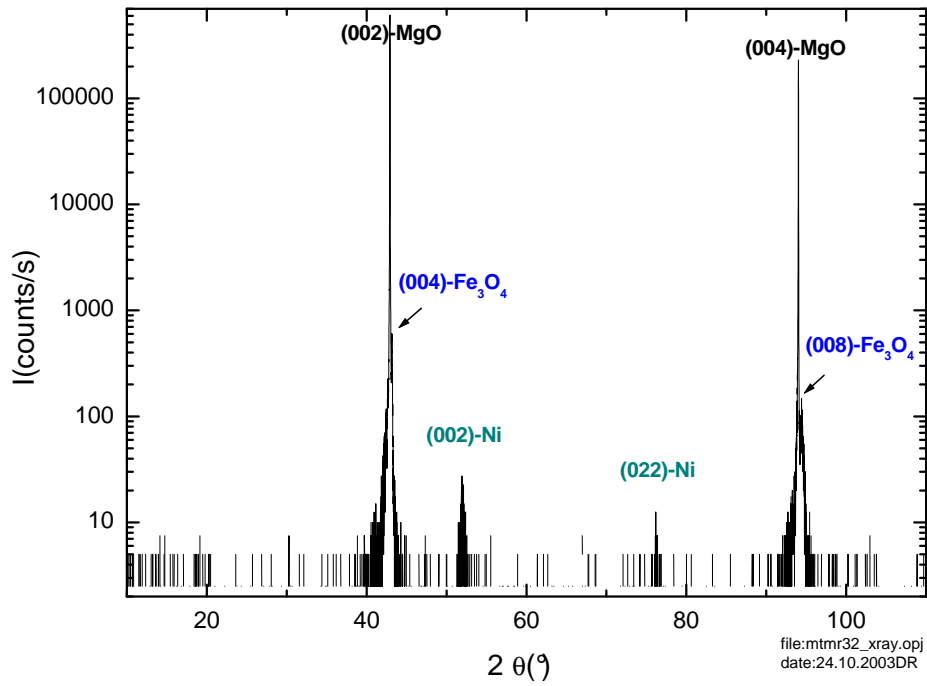
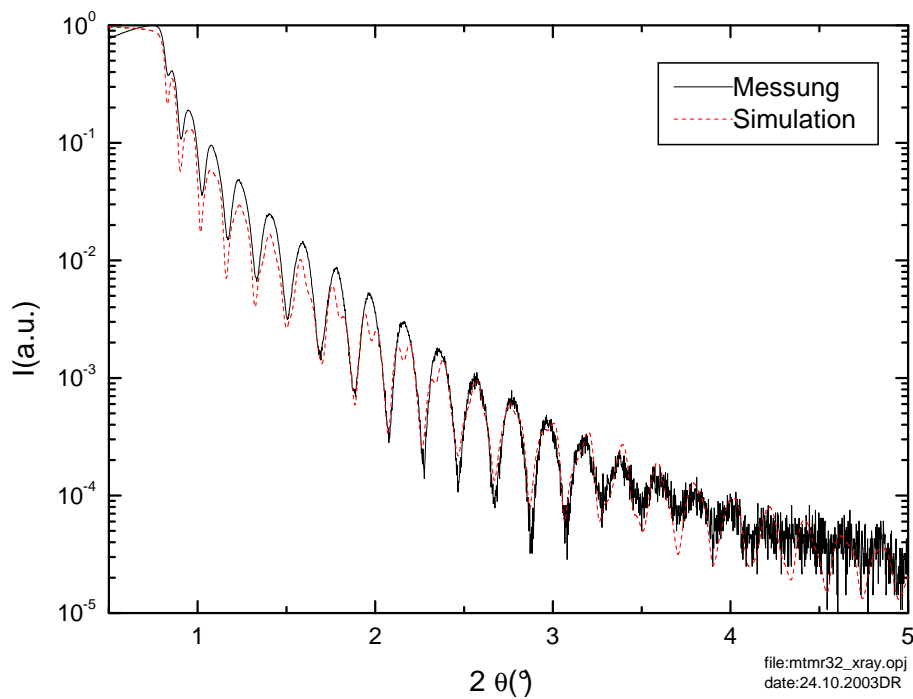
Abbildung 4.22: Röntgendiffraktometrie an einem $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Schichtsystem.

MgO wurde zusätzlich auch noch bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus 1% Sauerstoff in 99% Ar und $3.4 \cdot 10^{-3}$ mbar Druck gewachsen. Alleine beim MgO blieb das RHEED-Beugungsbild in beiden Fällen erhalten. Bei SrTiO₃ und NdGaO₃ verschwand das Beugungsbild schon nach wenigen Laserpulsen und es war nur noch ein gleichmäßiges, diffuses, schwaches Leuchten auf dem ganzen Schirm zu sehen. Dies ist ein klares Zeichen für den Verlust der Ordnung auf der Oberfläche der Probe und für amorphes Wachstum. Als weitere zwei Materialien wurden SiO₂ und Al im Elektronenstrahlverdampfer bei Raumtemperatur aufgebracht. Das Al wurde anschließend in der PLD-Kammer ebenfalls bei Raumtemperatur in ca. $9 \cdot 10^{-2}$ mbar reinem Sauerstoff 10 min oxidiert. Da nicht genau bekannt war, wie tief das Aluminium durchoxidiert, wurden verschiedene Proben mit unterschiedlich hergestellten Al₂O_{3-x} Barrieren getestet. Zur Herstellung der Tunnelbarrierschicht aus diesen fünf Materialien ist anzumerken, daß bei den beiden dazu verwendeten Herstellungsmethoden PLD und Elektronenstrahlverdampfen die Teilchen mit stark unterschiedlichen Energien auf der Probenoberfläche auftreffen. Während bei der PLD die meist ionisierten Atome aus der Plume mit bis zu 50 eV auf der Probenoberfläche einschlagen, werden beim Elektronenstrahlverdampfen die Teilchen mit eher gemäßigten thermischen Energien von maximal einigen Hundert meV auf der Probenoberfläche angelagert. Dies hat Konsequenzen im Bezug auf die Interdiffusion an der Grenzfläche zur darunter liegenden Schicht und im Bezug auf chemische Reaktionen.

Als nächstes wurde die obere TMR-Lage aufgebracht. Diese bestand entweder aus ca. 30-50 nm Magnetit, das wie im letzten Abschnitt beschrieben ablatiert wurde, oder aus ca. 40 nm Nickel, welches im Elektronenstrahlverdampfer bei Raumtemperatur aufgebracht wurde. Magnetit wurde dabei nur auf Tunnelbarrierschichten aus MgO verwendet, da es sich auf den anderen verwendeten amorphen Schichten nicht epitaktisch abscheiden ließ. Zum Teil wurde auf die obere Magnetitschicht noch eine ca. 40 nm Schicht Nickel zur Veränderung des magnetischen Koerzitivfeldes durch Exchange-Bias aufgedampft. Auch wurden einige Proben zum Abschluß noch mit einer 30-50 nm Schicht Gold zum Schutz vor Oxidation und zur Verminderung des Kontaktwiderstandes bedampft.

Abbildung 4.22 zeigt Röntgendiffraktometrie-Messungen an einem Fe₃O₄ / MgO / Fe₃O₄ / Au Schichtsystem auf einem MgO-Substrat. Erwähnenswert ist dabei das epitaktische Wachstum von Gold in (111)-Orientierung auf Magnetit in (001)-Orientierung. Man erkennt sogar Laue-Oszillationen am (111)-Peak von Gold, was für eine sehr gute Kristallqualität spricht. Da ein doppelter Gauss-Fit zur Simulation der Rocking-Kurve notwendig war, gab es allerdings wahrscheinlich auch einen Bereich der Goldschicht, der weniger gute Kristallqualität besaß. Der innere Peak mit der meisten Intensität der Rocking-Kurve zeigte eine sehr gute volle Halbwertsbreite von nur 0.05°.

Auch Nickel wächst nicht amorph, sondern zumindest mit einer Kristalltextur auf Magnetit. Wie in Abbildung 4.23(a) anhand von Röntgendiffraktometrie an einem Fe₃O₄ / MgO / Fe₃O₄ / Ni Schichtsystem gezeigt, traten (002) und (022)-Peaks des Nickel auf (001)-orientiertem Magnetit auf. Allerdings bedeutet das gleichzeitige Auftreten von zwei Peaks unterschiedlicher Orientierung im (00ℓ)-Scan, daß Nickel nicht epitaktisch gewachsen ist.

(a) (00ℓ) -Scan

(b) Kleinwinkelstreuung mit Simulationskurve

Abbildung 4.23: Röntgendiffraktometrie an einem Fe₃O₄/MgO/Fe₃O₄/Ni Schichtsystem.

Vielmehr gibt es verschiedene kristalline Bereiche mit unterschiedlichen Orientierungen.

Die Schichtdicken und Grenzflächenrauigkeiten der hergestellten Multilagen wurden wieder mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt. Abbildung 4.23(b) zeigt ein Beispiel. Mit zunehmender Anzahl der Schichten wurde es aufgrund der steigenden Zahl an freien Parametern schwieriger, einen guten Simulationsfit zu finden. Daher war es von Vorteil, die Schichtdicken anhand von RHEED-Oszillationen bei PLD und Daten des Schwingquarzsystems bei Elektronenstrahlverdampfen evaluieren zu können. Die Grenzflächenrauigkeiten betragen durchschnittlich etwa 0.4 nm (siehe Tabelle 7.3 im Anhang), und waren so eine gute Voraussetzung für die Präparation von Tunnelkontakten mit Barrierendicken von wenigen Nanometern. Bei sehr rauhen Oberflächen, wie sie z.B. beim Stranski-Krastanov-Wachstum von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ auf SrTiO_3 entstehen (siehe Abbildung 7.3 im Anhang), wäre es aussichtslos solch dünne Schichten als Tunnelbarrieren aufzubringen, da Kurzschlüsse zur Gegenelektrode auftreten würden.

4.5 Magnetit auf Silizium

In diesem Abschnitt wird die Epitaxie von Magnetit auf Silizium mit Hilfe eines Pufferschichtsystems aus Titanitrit und Magnesiumoxid zur Gitteranpassung beschrieben. Aufbauend auf den vorangegangenen Abschnitten ist dies der höchste Schwierigkeitsgrad der Dünnschichtepitaxie. Silizium wurde neben MgO als Substratmaterial gewählt, da es das heute gebräuchlichste Substrat in der Halbleiterindustrie darstellt. Dadurch wird eine Kombination mit herkömmlichen Techniken und Halbleiterbauelementen im Hinblick auf neue Spinelektronik möglich.

4.5.1 Hochtemperatur-Substratbehandlung

An der Oberfläche von Si bildet sich in Luft recht schnell eine amorphe Schicht aus Siliziumoxid. Da auf dieser amorphen Schicht keine Epitaxie möglich ist, muß diese vor der Schichtherstellung entfernt werden. Die Oxidschicht läßt sich chemisch zum Beispiel mit Flußsäure abtragen. Jedoch bildet sich beim anschließenden Transfer in das Vakuumsystem unausweichlich schon wieder eine neue dünne Oxidschicht. Daher wurden die Siliziumsubstrate im Rahmen dieser Arbeit in-situ, d.h. erst in der Vakuumkammer durch eine Hochtemperaturbehandlung gereinigt. Diese Hochtemperaturbehandlung entfernt nicht nur die unerwünschte Oxidschicht, sondern auch alle anderen organischen Verunreinigungen.

Dazu wurden die Si-Substrate mittels Laserheizung im Vakuum zuerst mit einer Rate von 100 K/min auf 900°C geheizt und anschließend mit 50 K/min weiter auf 1150°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Substrat 10 min gehalten und anschließend mit 200 K/min bis 600°C, der Temperatur für das Aufwachsen der ersten Schicht, abgekühlt. Während des gesamten Prozesses wurde die Substratoberfläche mittels RHEED beobachtet. Die entsprechenden RHEED-Bilder sind in Abbildung 4.24 zu sehen. Bei niedrigen Temperaturen zu Beginn des Heizprozesses (600°C, Teilbild a)) ist ein starkes diffuses Leuchten im Hintergrund der Hauptreflexe zu sehen. Dieses wird durch die amorphe Siliziumoxidschicht verursacht. Bei höheren Temperaturen ab etwa 900°C (Teilbild b)) tauchen zusätzliche Zwischenreflexe auf dem Lauekreis auf, die auf eine 2x1 Oberflächenrekonstruktion des Si zurückzuführen sind. Diese 2x1 Rekonstruktion der Si (001) Oberfläche entsteht durch eine Dimerisation der Si-Atome aufgrund von aus der Oberfläche heraus schauenden sogenannten Dangling-Bonds [66, 84]. Beim weiteren Aufheizen verschwinden die Zwischenreflexe oberhalb von 1100°C wieder. Möglicherweise lösen sich also die Si-Dimerverbindungen ab dieser Temperatur. Beim Abkühlen des Substrates nach 10 min tauchen die Zwischenreflexe erneut auf. Es ergibt sich ein perfekter Laue-Halbkreis 0. Ordnung mit klaren Beugungsreflexen und feinen Kikuchi-Linien (siehe Teilbild d)). Das diffuse Leuchten im Hintergrund ist verschwunden. Dies bedeutet, daß nun die Siliziumoberfläche sehr sauber, 2x1 geordnet und glatt ist. Eine perfekte Ausgangslage also, um die erste Schicht aufzuwachsen.

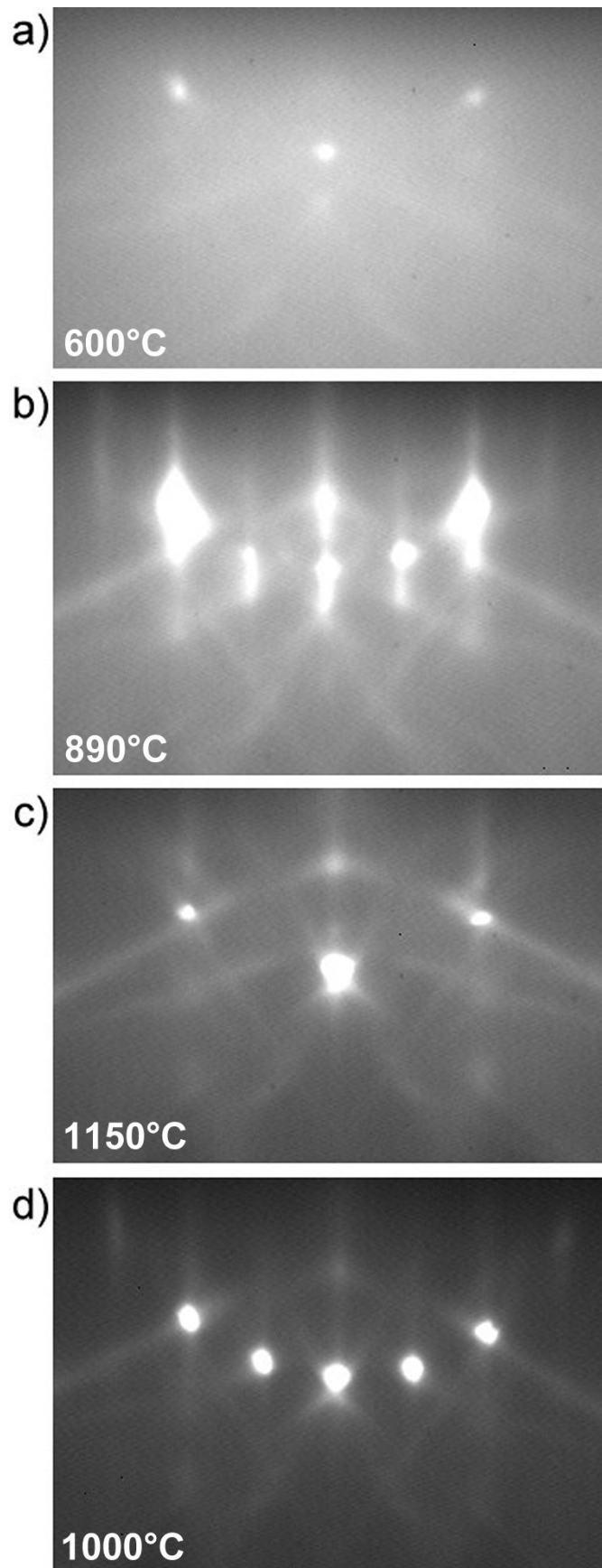


Abbildung 4.24: RHEED-Bilder einer Si(001)-Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen.

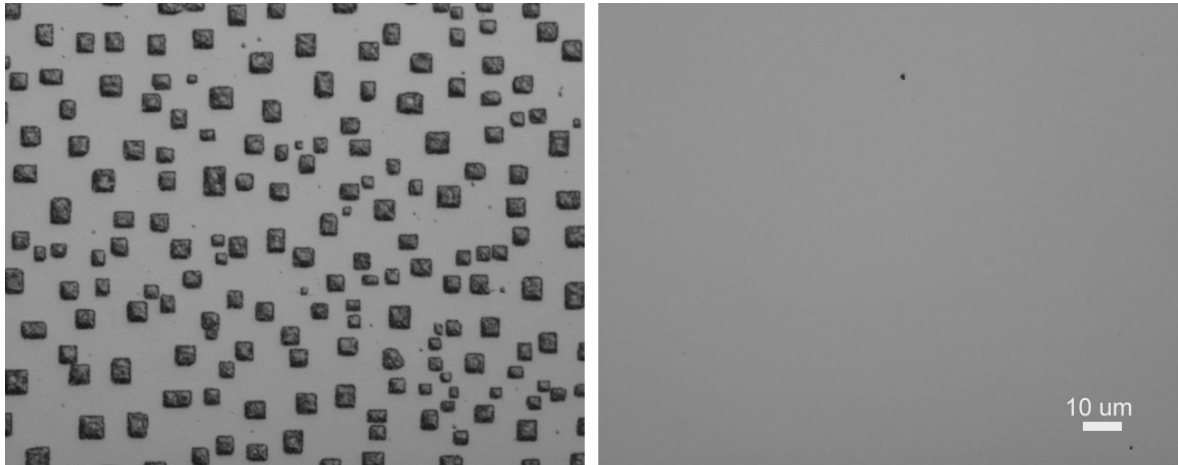
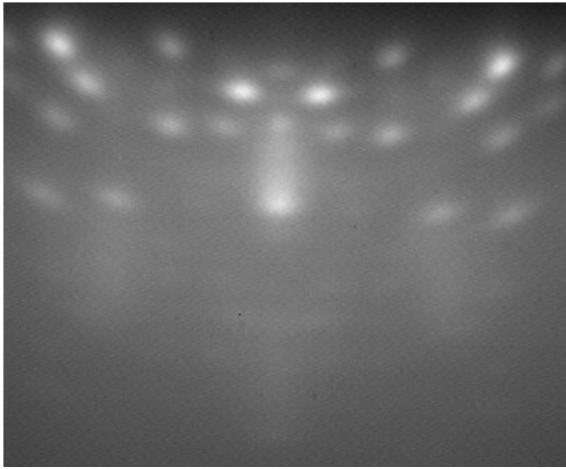


Abbildung 4.25: Mikroskopbilder von TiN auf (001)-Si, links: Inselwachstum bei $T_S = 650^\circ\text{C}$, rechts: glattes 2D-Wachstum bei $T_S = 600^\circ\text{C}$.

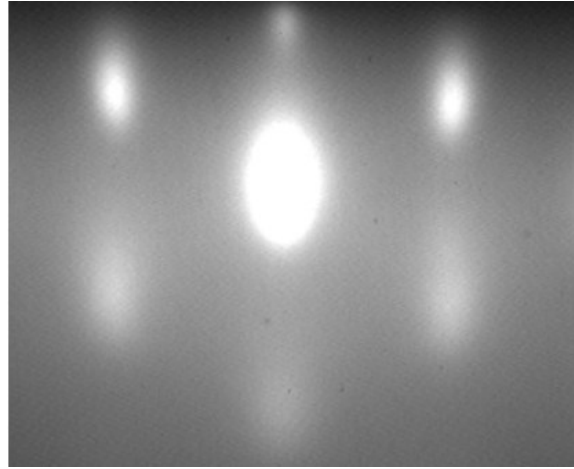
4.5.2 TiN und MgO Schicht

Nun wurde als erstes eine TiN Schicht aufgewachsen. Dazu wurde ein stöchiometrisches TiN-Target bei einer Energiedichte von ca. 2 J/cm^2 und einer Laserwiederholrate von 5 Hz ablatiert. Als Prozeßgas diente Argon bei einem Druck von $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_S ergab sich beim Wachstum von (001)-orientierten TiN auf (001)-Si entweder 3D-Inselwachstum oder aber 2D-Lagenwachstum. Dies zeigt sehr deutlich Abbildung 4.25. Interessanterweise waren die, sich bei $T_S = 650^\circ\text{C}$ im Volmer-Weber-Modus ergebenden, rechteckigen Inseln alle selbstorganisiert in [110]-Richtung des (001)-Si-Substrates orientiert. Ihre Größe lag recht homogen bei ca. $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Im Gegensatz dazu ergab sich bei einer Substrattemperatur von 600°C ein glattes 2D-Lagenwachstum mit einer [100]-Orientierung in Bezug auf das Si-Substrat, wie spätere Röntgendiffraktometrie zeigte. Es ist nicht direkt offensichtlich, warum die Inseln alle [110]-orientiert gewachsen sind. Möglicherweise liegt dies an der 45° -Richtung der Dimerreihen an der Oberfläche der 2×1 -Rekonstruktion. Mit der Gitterkonstanten von Si ergibt sich in [110]-Richtung ein Atomabstand von $a/\sqrt{2} = 0.384 \text{ nm}$. Dies entspricht einer Gitterfehlانpassung zum TiN von 9.4%. Das 2D-Lagenwachstum in [100]-Richtung erfolgte wahrscheinlich in einer 4-auf-3 oder 5-auf-4 Überstruktur [85, 86]. Dabei überlappen 4 TiN-Einheitszellen 3 Si-Einheitszellen beziehungsweise 5 TiN-Einheitszellen 4 Si-Einheitszellen mit einer Gitterfehlانpassung von respektive 4% oder 2.4%.

Das RHEED Beugungsbild während der Ablation von TiN auf Silizium zeigt Abbildung 4.26. Am Anfang der Schichtherstellung während der ersten etwa 70-140 Laserpulse, entsprechend ca. 0.4 - 0.8 nm, ergab sich ein mannigfaltiges Beugungsmuster mit vielen Reflexen. Dies resultierte aus dem Übergang der Siliziumoberflächenstruktur zu einer entspannten TiN Gitterstruktur. Mit zunehmender Schichtdicke verschwand diese Überstruktur und es entstanden klare Beugungsreflexe einer relativ glatten TiN Oberfläche.



(a) nach 70 Laserpulsen, entspricht ca. 0.5 nm Schichtdicke



(b) nach 1000 Laserpulsen

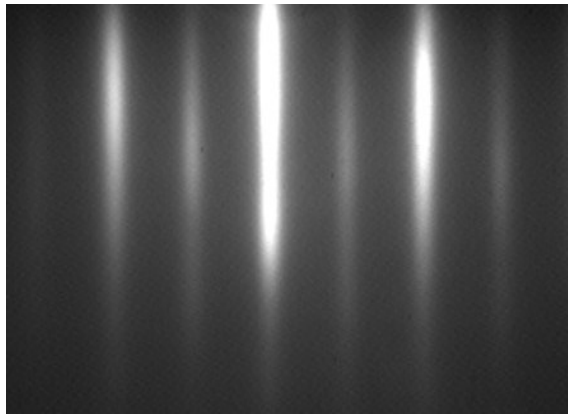
Abbildung 4.26: RHEED-Bilder von TiN-Schichten auf Si(001)-Substraten.

Dies ist konsistent mit in-situ AFM Messungen, die eine durchschnittliche Oberflächenrauigkeit von etwas weniger als 1 nm auf einer Fläche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bei einer Schichtdicke von einigen 10 nm TiN ergaben.

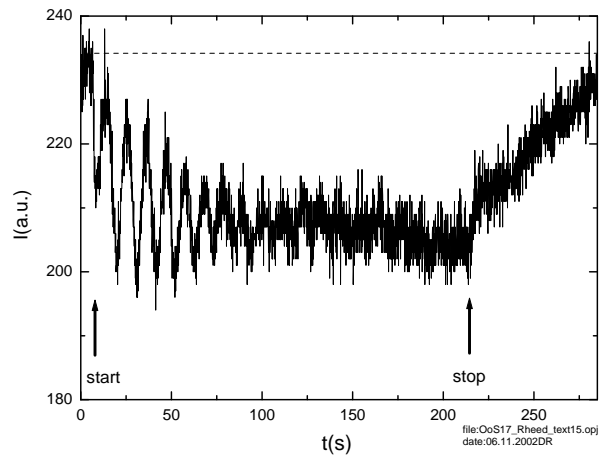
Nach dem Wachstum der TiN Schicht wurde die Substrattemperatur auf 330°C abgesenkt. Dann wurde als zweite Pufferschicht MgO in der gleichen Ar-Atmosphäre bei ebenfalls 2 J/cm^2 und 5 Hz Laserwiederholrate ablatiert. Während dieses Wachstums blieb das in Abbildung 4.26(b) gezeigte RHEED-Bild im wesentlichen erhalten. Die Beugungsreflexe wurden nur etwas länglicher beziehungsweise streifenförmiger. Dies entspricht einer Glättung der Oberfläche. Auch dies ist konsistent mit in-situ AFM Messungen, welche auf einer Fläche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ eine durchschnittliche Oberflächenrauigkeit von etwa 0.6 nm bei einer aufgewachsenen MgO Schichtdicke von einigen Nanometern ergaben.

4.5.3 Fe_3O_4 Schicht

Nun konnte auf dieser glatten und bezüglich der Gitterkonstanten passenden MgO Schicht, wie im letzten Abschnitt auf MgO-Substraten beschrieben, Magnetit aufgewachsen werden. Dazu wurde die Substrattemperatur bei 330°C belassen und bei etwa $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar Argon Gasdruck das stöchiometrische Fe_3O_4 Target mit 2 J/cm^2 Energiedichte und 2 Hz Laserwiederholrate ablatiert. Dabei ergab sich ein streifiges RHEED-Beugungsbild mit den für die doppelte Gitterkonstante von Magnetit im Vergleich zu MgO typischen Zwischenstreifen, wie in Abbildung 4.27(a) dargestellt. Dies spricht für eine geordnete und glatte Magnetitoberfläche, wie durch in-situ AFM Messungen bestätigt wurde. Aus diesen AFM-Messungen ergab sich eine durchschnittliche Oberflächenrauigkeit von etwa 0.3 nm auf einer Fläche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.



(a) RHEED-Bild von Magnetit auf dem TiN/MgO Pufferschichtsystem auf Si nach 5000 Laserpulsen, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 40 nm



(b) RHEED-Oszillationen, beobachtet am (0,1) Beugungsreflex während der Ablation

Abbildung 4.27: RHEED-Untersuchung des Wachstums von Magnetit auf MgO/TiN/Si.

Während des Magnetitwachstums auf dem TiN/MgO-Pufferschichtsystem konnten deutliche RHEED-Oszillationen beobachtet werden, wie in Abbildung 4.27(b) zu sehen. Im Laufe der Ablation wurden die Oszillationen aufgrund zunehmender Oberflächenrauigkeit schwächer. Während einer Ablationspause stieg die RHEED-Intensität aber erneut auf den Ausgangswert. Dies bedeutet, daß sich die Atome wieder zu einer glatten Oberfläche arrangierten. Aus der Auswertung dieser RHEED-Oszillationen und Kleinwinkelstreudaten gemäß Formel 4.5 ergab sich ein Sub-Unit-Cell-Wachstum der Magnetit Einheitszelle in vier Lagen. Das heißt, daß Magnetit auf dem TiN/MgO Pufferschichtsystem auf Silizium im gleichen Lagenwachstumsmodus wie auf den MgO-Einkristallsubstraten aufgewachsen ist.

Abbildung 4.28 zeigt noch einmal im Überblick AFM-Bilder der Schichtoberflächen nach den einzelnen Wachstumsschritten.

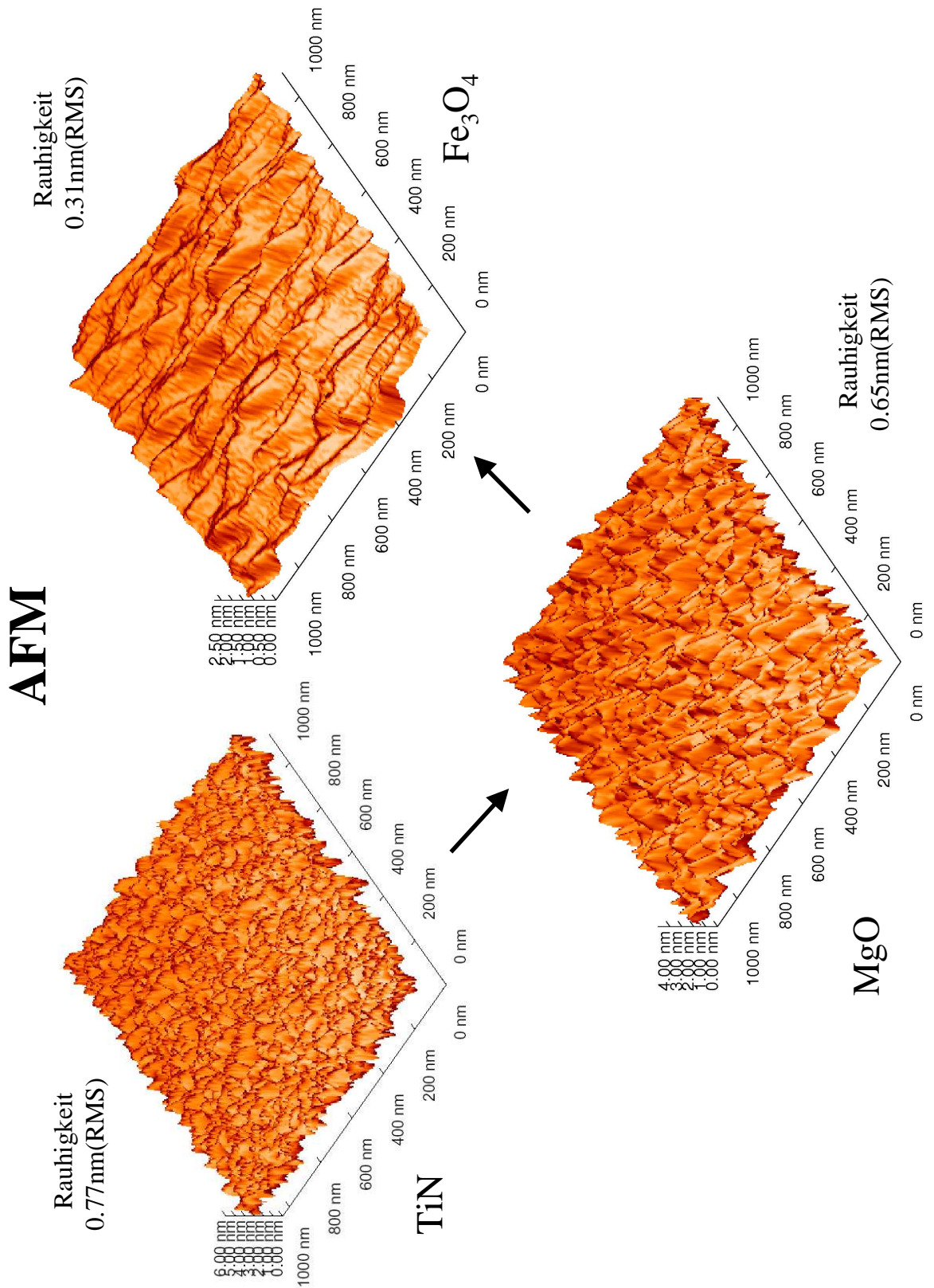


Abbildung 4.28: AFM Bilder der Schichtoberflächen nach den einzelnen Wachstumsschritten von Magnetit auf MgO/TiN/Si.

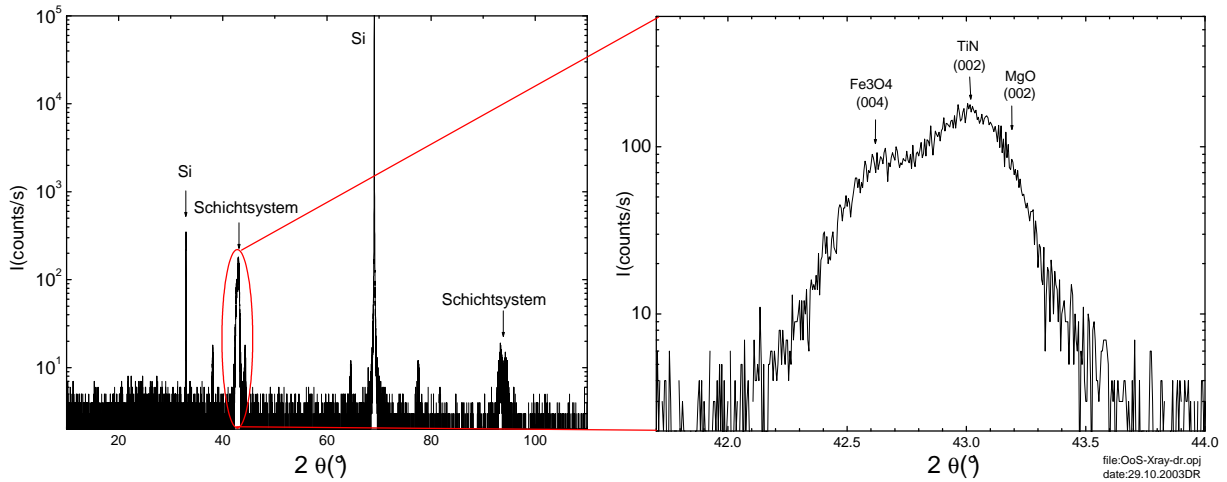


Abbildung 4.29: Röntgendiffraktometrie eines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{TiN}$ Schichtsystems auf Si.

4.5.4 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde das epitaktische Wachstum der Schichten überprüft. Abbildung 4.29 zeigt einen (00ℓ) -Scan eines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{TiN}$ Schichtsystems auf Silizium. Man erkennt, daß die Schichten alle epitaktisch in (00ℓ) -Orientierung auf dem (001) -Si-Substrat aufgewachsen sind, da nur Röntgenpeaks von dieser Orientierung vorhanden sind. Die sehr schwachen unbeschrifteten Peaks darin waren auch schon bei einem blanken Si-Substrat vorhanden und haben daher nichts mit dem Schichtsystem zu tun. Mit Hilfe des 4-fach-Monochromators konnte, wie in der Ausschnittvergrößerung zu sehen, der Multilagenpeak so gut aufgelöst werden, daß die Anteile der verschiedenen Schichten zu sehen sind. Welcher Peak zu welcher Schicht gehört wurde anhand von schrittweise fertig gestellten Proben zweifelsfrei festgestellt.

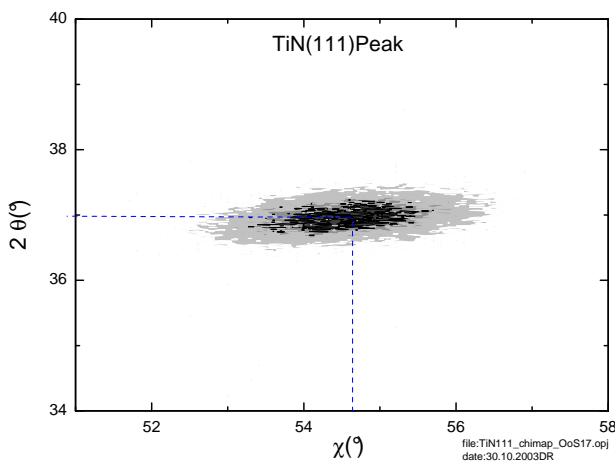


Abbildung 4.30: $2\theta - \chi$ Röntgenmapping des (111) TiN Peaks auf Si.

Als c -Achsen-Gitterkonstanten ergaben sich daraus: Fe_3O_4 : $c = 0.847$ nm, MgO : $c = 0.418$ nm, und TiN : $c = 0.420$ nm. Die Rockingkurve des (004) Magnetit Peaks besaß eine volle Halbwertsbreite von 0.7° , was etwa dem zehnfachen des Wertes von Magnetit auf MgO -Substraten entspricht. Dieser Unterschied liegt wahrscheinlich daran, daß auf Silizium in den Pufferschichten beim Abbau der großen Gitterfehlpassung Gitterfehler und Fehlstellen entstehen. In dem darauf gewachsenen Magnetit führt dies dann zu einer Mosaik-Verteilung in der kristallinen Schicht.

Weiterhin war es wichtig herauszufinden, inwieweit sich die Gitterkonstanten in der Substratebene beim Aufwachsen entspannt haben. Dazu wurden Röntgenmappings an bestimmten Schichtpeaks aufgenommen, die auch Komponenten der Gitterkonstanten in der Substratebene enthielten. Abbildung 4.30 zeigt ein $2\theta - \chi$ Röntgenmapping des (111) TiN Peaks auf Silizium. Unter Verwendung der aus dem (00 ℓ)-Scan bestimmten c -Achsgitterkonstanten lassen sich nach Formel 4.4 die Gitterkonstanten in der Substratebene bestimmen. Man erhält danach für TiN $a = b = 0.422$ nm, was sehr nahe am Bulkwert von 0.424 nm liegt. Dies bedeutet, daß die TiN-Schicht nahezu vollständig entspannt aufgewachsen ist. Aus dem gezeigten Mapping läßt sich die Gitterkonstante in der Substratebene und die tetragonale Verspannung auch noch unter Verwendung des χ -Wertes bestimmen :

$$\frac{c\sqrt{2}}{a} = \tan \chi \quad (4.7)$$

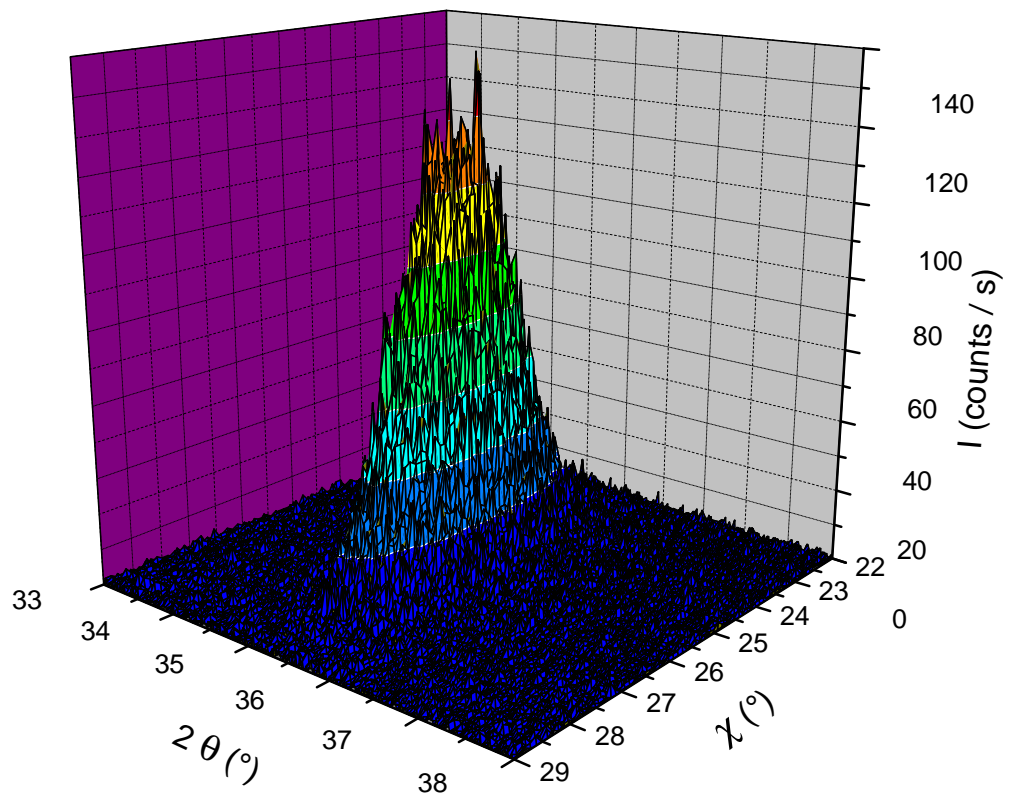
Diese Gleichung folgt direkt aus der Symmetrie der tetragonalen Einheitszelle. Für ein unverspanntes Gitter sollte der χ -Wert des (111) TiN Peaks 54.74° betragen. Der gemessene Wert liegt bei 54.64° , entsprechend einer a -Gitterkonstanten von 0.42 nm, was konsistent ist mit dem ermittelten Wert nach Gleichung 4.4. Dabei ist zu beachten, daß der Peak in χ -Richtung viel breiter ist als in 2θ -Richtung und somit auch der Meßfehler in χ größer ist als in 2θ . Dies wird durch die verwendete Meßgeometrie und einem Röntgenstrahl mit Linienprofil verursacht.

Genauso wurde der (113) Peak der aufgewachsenen Magnetitschicht untersucht (siehe Abbildung 4.31). Daraus ergaben sich die Gitterkonstanten von Magnetit in der Substratebene zu $a = b = 0.832$ nm. Dieser Wert liegt nahe am Bulkwert von 0.839 nm aus Literaturquellen bzw. 0.835 nm aus unseren Messungen am polykristallinen Target. Dies bedeutet, daß Magnetit mit Hilfe des TiN/MgO-Pufferschichtsystems nahezu verspannungsfrei auf (001)-Si aufgewachsen werden kann.

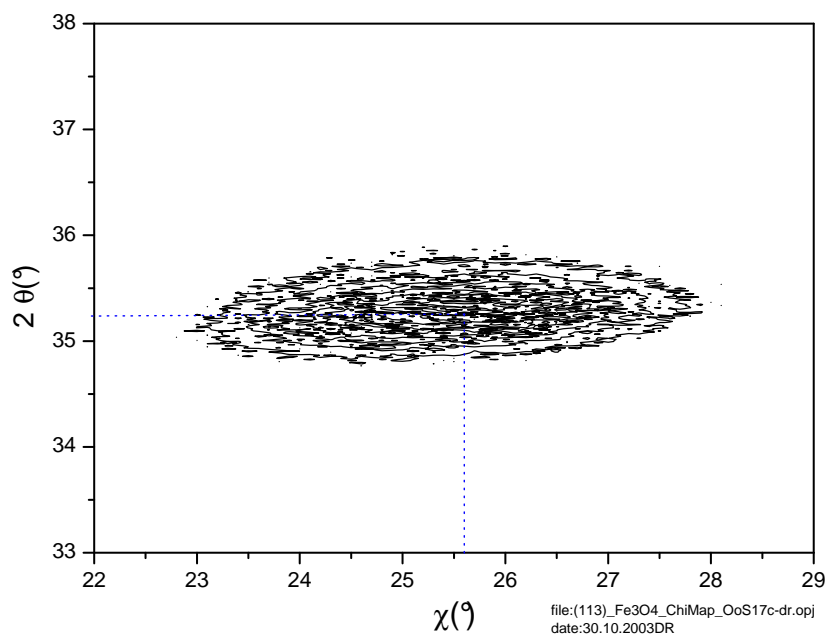
Aus φ -Röntgenscans wurden außerdem die Orientierungen der Gittervektoren in der Substratebene untersucht. Daraus ergab sich, daß der (111) TiN, (113) Magnetit, und (111) Si Peak in den φ -Scans immer bei den gleichen φ -Winkeln mit vierzähliger Symmetrie auftraten. Bei keinen anderen Winkeln traten Peaks auf. Dies zeigt, daß die Gittervektoren in der Substratebene alle strikt parallel zu denen des Si-Substrates ausgerichtet waren und unterstreicht die epitaktische Natur des Schichtwachstums. Es ergaben sich aus den φ -Röntgenscans folgende epitaktische Relationen:

$$[100]_{Fe_3O_4} \parallel [100]_{MgO} \parallel [100]_{TiN} \parallel [100]_{Si}.$$

Die Dicke und die Grenzflächenrauigkeiten der Schichten wurde abschließend mit Hilfe von Kleinwinkelröntgenstreuung bestimmt. Die Meßergebnisse wurden wiederum mittels einer Simulationssoftware [74] auf Basis von dynamischer Streutheorie gefittet. Abbildung 4.32 zeigt eine solche Messung inklusive Simulation von einem kompletten Schichtsystem aus TiN/MgO/Fe₃O₄ auf einem (001)-Si-Substrat. Aus dem Refinement ergaben sich in diesem Beispiel Schichtdicken von 43 nm für Magnetit, 3.9 nm für MgO, und 12 nm für



(a) In 3D-Darstellung



(b) Als 2D-Plot

Abbildung 4.31: $2\theta - \chi$ Röntgenmapping des (113) Magnetit Peaks auf MgO/TiN/Si.

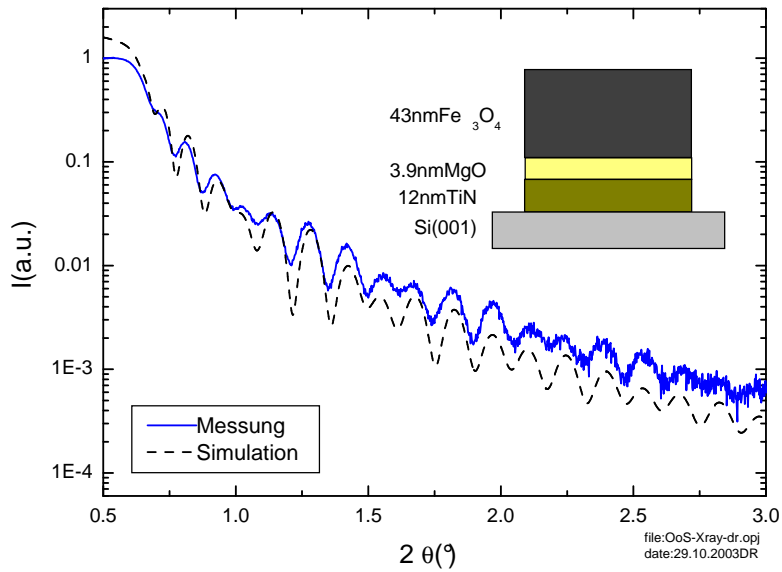


Abbildung 4.32: Röntgenkleinwinkelstreuung an einem $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{TiN}$ Schichtsystem auf Si.

TiN. Die Grenzflächenrauigkeiten lagen im Bereich zwischen 0.1 nm und 1.4 nm, wobei die Rauigkeit von der TiN Schicht zur Magnetitschicht hin abnahm. Dies ist in etwa konsistent mit den Rauigkeitswerten aus AFM Messungen.

4.5.5 Magnetisierung

Von den so auf Silizium hergestellten Magnetitschichten wurden die magnetischen Eigenschaften im SQUID-Magnetometer vermessen. Abbildung 4.33(a)-(c) zeigt $M(H)$ -Kurven bei Temperaturen von 300 K, 150 K und 5 K. Dabei erreichte Magnetit in allen Fällen jeweils fast den theoretisch zu erwartenden Wert von $4 \mu_B/\text{f.u.}$ für die Sättigungsmagnetisierung. Auch ist sehr gut eine ferromagnetische Hysterese zu erkennen. Das Koerzitivfeld lag für 300 K bei etwa 37 mT, für 150 K bei etwa 33 mT, und für 5 K bei etwa 78 mT. Die Messung bei 5 K war auf Silizium in Gegensatz zu MgO problemlos möglich, da das Siliziumsubstrat bei 5 K nur ein kleines Signal lieferte, das abgezogen werden konnte. Die MgO-Substrate verfälschten bei 5 K die Messungen im Gegensatz dazu so stark, daß sie nicht ausgewertet werden konnten.

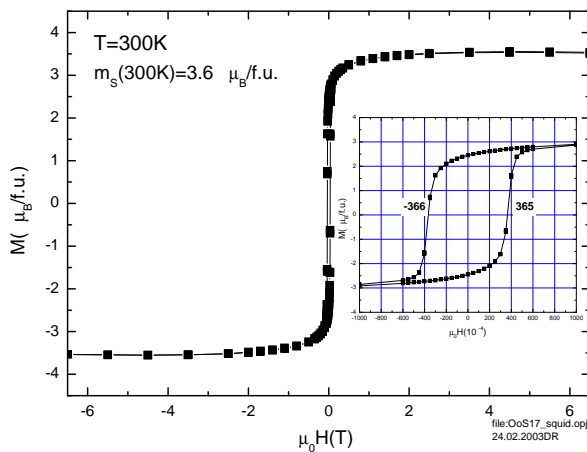
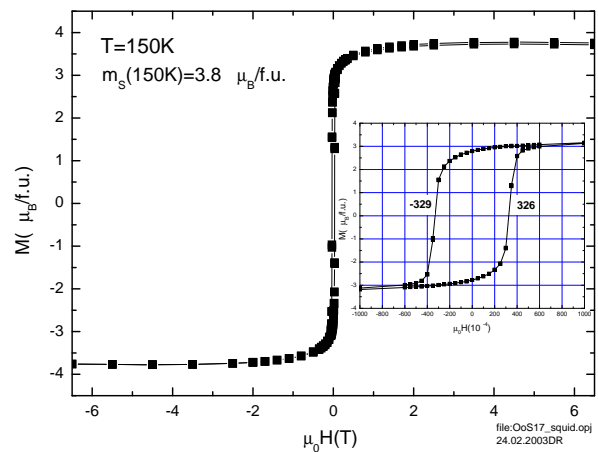
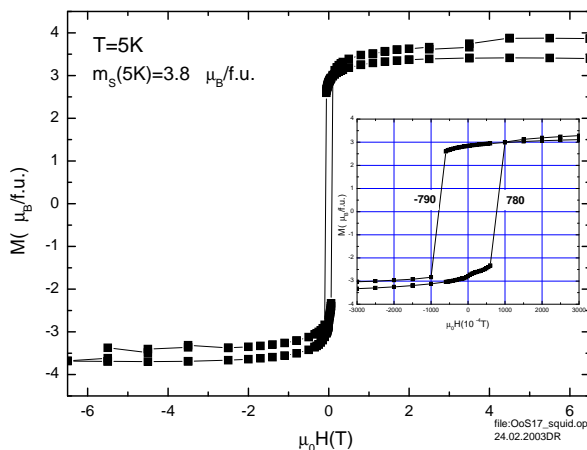
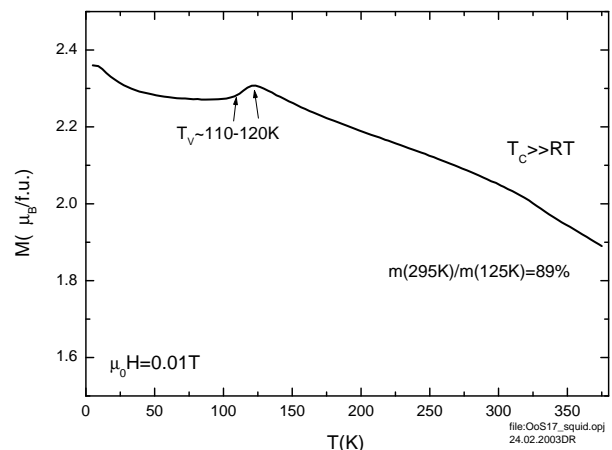
(a) $M(H)$ bei 300 K(b) $M(H)$ bei 150 K(c) $M(H)$ bei 5 K(d) $M(T)$ bei 10 mT

Abbildung 4.33: Magnetisierungsmessung einer ca. 50 nm dicken Magnetitschicht auf Silizium.

In Graph 4.33(d) ist die Magnetisierung M gegen die Temperatur T aufgetragen. Das Magnetfeld betrug während dieser Messung 10 mT, so daß noch nicht die volle Sättigungsmagnetisierung erreicht war. Man erkennt deutlich an einem Buckel bei etwa 110 K - 120 K die Verwey-Transition. Die Magnetisierung stieg aber unterhalb von T_V recht schnell wieder auf ihren alten Wert oberhalb des Überganges. Von 125 K bis hinauf zu Raumtemperatur bei 295 K verringerte sich die Magnetisierung bei dieser Messung nur um ca. 11%, was für ein hohes T_C weit oberhalb der Raumtemperatur erwartet wird.

Die Magnetisierungsdaten von Magnetitschichten, die mit Hilfe des MgO/TiN-Pufferschichtsystems auf (001)-Silizium gewachsen wurden, sind also nahezu direkt vergleichbar mit den Werten von Magnetitschichten auf (001)-MgO-Substraten. Das bedeutet, daß die magnetische Ordnung innerhalb der Kristallstruktur der auf Silizium gewachsenen Magnetitschichten voll erhalten geblieben ist. Daher können diese Schichten gut für neue Anwendungen in der Spinelektronik genutzt werden.

Eine Anwendungsmöglichkeit wäre die Spininjektion in Halbleiter. Dabei könnte ein spinpolarisierter Strom aus der Magnetitschicht in das Silizium injiziert und dort beispielsweise für einen Spintransistor genutzt werden. Allerdings ist dies keinesfalls trivial. Der große Unterschied in der Leitfähigkeit und der Bandstruktur zwischen einem Halbmetall und einem Halbleiter setzen dieser Spininjektion Grenzen im Fall diffusiven Transports über die Grenzfläche [87]. Andererseits sagen theoretische Berechnungen voraus, daß im Falle ballistischen Transports die Injektionseffizienz größer ausfallen kann [88]. Eine Tunnelbarriere zwischen Halbmetall und Halbleiter könnte die Injektionseffizienz weiter steigern [89, 90], weil in diesem Fall das Band- und Leitungsmismatch keine Rolle mehr spielt. Da MgO ein guter Isolator ist, könnte die verwendete MgO-Pufferschicht in dieser Hinsicht eventuell eine willkommene Doppelfunktion übernehmen. Allerdings gibt es noch viele offene Fragen. Zum Beispiel ist unklar, inwieweit Spinstreuung in dem Pufferschichtsystem oder am Schottkyübergang zum Silizium die Spinpolarisation vermindert. Oder aber auch wie groß die elektrische Spinpolarisation des Magnetit überhaupt ist. Zur Klärung dieser Fragen können magnetische Tunnelexperimente beitragen, wie sie im nächsten Kapitel beschrieben werden.

Kapitel 5

Magnetische Tunnelkontakte

In diesem Kapitel werden nach einer theoretischen Einführung die Messungen an magnetischen Tunnelkontakten behandelt. Diese wurden ausgehend von den in Kapitel 4.4.4 beschriebenen Mehrschichten mittels des in Kapitel 3.7 vorgestellten Lithographieprozesses hergestellt. Demnach kamen fünf verschiedene Materialien in verschiedenen Dicken als Tunnelbarriere zum Einsatz. Die Gegenelektrode zur zu untersuchenden Magnetit-schicht bestand entweder aus Nickel, Magnetit, oder aber aus einer austauschgekoppelten Magnetit/Nickel-Doppelschicht. Daran werden zum einen Magnetisierungsmessungen vorgestellt, mit deren Hilfe die magnetische Kopplung der beiden Tunnelelektroden untersucht wurde. Zum anderen werden die Ergebnisse aus elektrischen Transportmessungen präsentiert, in denen das Verhalten der Tunnelkontakte in Abhängigkeit vom Magnetfeld, der Temperatur und des Tunnelstroms untersucht wurde.

5.1 Theorie

Befindet sich zwischen zwei Leitern ein Isolator, so kann nach klassischer Vorstellung kein Strom zwischen ihnen fließen. Es zeigte sich jedoch in Experimenten, daß doch ein Strom

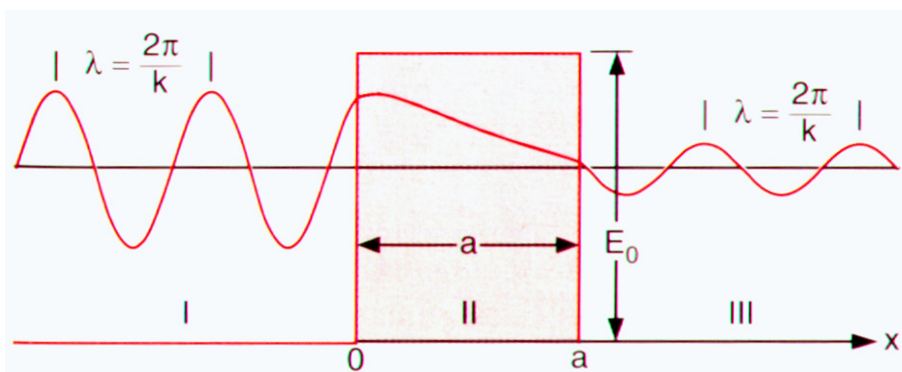


Abbildung 5.1: Zum Tunneleffekt durch eine rechteckige Barriere, aus [91].

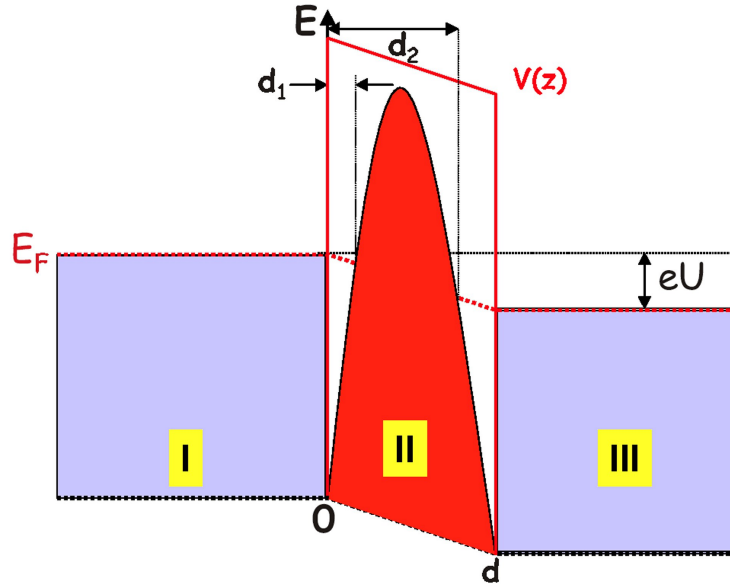


Abbildung 5.2: Beim Modell von Simmons wird durch Berücksichtigung des Bildpotentials die Barriere effektiv niedriger und dünner, aus [94].

fließt, wenn der Isolator sehr dünn ist. Dieser sogenannte Tunneleffekt läßt sich durch die quantenmechanische Beschreibung der Teilchen als Wellenpakete verstehen. In den meisten Lehrbüchern wird sehr anschaulich durch bereichsweises Lösen der eindimensionalen Schrödingergleichung für das Teilchenwellenpaket folgende Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Tunnelbarriere hergeleitet [91] (siehe auch Abbildung 5.1):

$$T = \frac{16E}{E_0^2} (E_0 - E) \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m(E_0 - E)}}{\hbar}\right) \quad (5.1)$$

Dabei ist E die Energie des ankommenden Teilchens, E_0 die Barrierehöhe, m die Teilchenmasse, und a die Dicke der rechteckigen Tunnelbarriere. Man erkennt, daß die Transmissionswahrscheinlichkeit T , die proportional zum Strom durch die Barriere ist, mit der Dicke der Barriere exponentiell abnimmt. Daher haben die Tunnelbarrieren typischerweise nur eine Dicke von einigen Nanometern.

Da dieses anschauliche sehr einfache Modell weder intrinsische Materialeigenschaften, reale Barrierenformen oder Spinpolarisation der Elektronen berücksichtigt, waren Erweiterungen nötig:

5.1.1 Simmons-Modell

J. G. Simmons lieferte in den 60er Jahren ein Modell, daß einer realen Barrierenform deutlich näher kam (siehe Abbildung 5.2). Dazu berücksichtigte er, ausgehend von der WKB-Näherung (siehe z.B. [92]), die Verformung der Barriere und das Bildpotential der

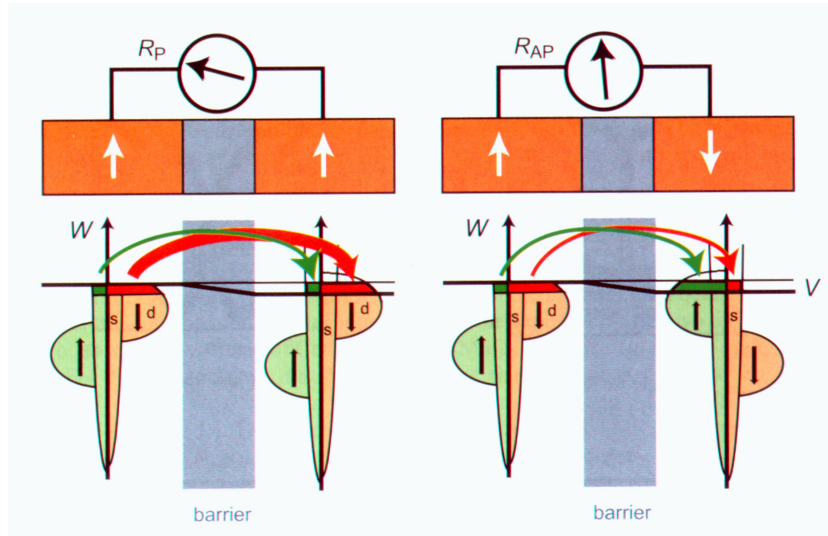


Abbildung 5.3: Spinpolarisiertes Tunneln in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung in den beiden Tunnelelektroden, aus [12].

Elektronen. Er leitete folgenden Ausdruck für die Tunnelstromdichte J in A/m^2 her [93]:

$$J = J_0 \left[\varphi_I \exp(-A\sqrt{\varphi_I}) - (\varphi_I + eU) \exp(-A\sqrt{\varphi_I + eU}) \right] \quad (5.2)$$

$$\text{mit } A = \frac{4\pi\Delta d\sqrt{2m}}{h}$$

Dabei ist φ_I die durch das Bildpotential verringerte durchschnittliche Barrierenhöhe und $\Delta d = d_2 - d_1$ die Barrierendicke auf Höhe der Fermienergie E_F . U ist die an die Tunnelbarriere angelegte Spannung. Die beiden Hauptsummanden in der Gleichung repräsentieren jeweils Elektronentunneln von beiden Seiten der Barriere. Durch die angelegte Spannung wird das Gleichgewicht zwischen beiden Richtungen aufgehoben und es entsteht ein Nettostrom durch die Barriere.

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich bei Tunnelexperimenten meist schon Kurvenfits von $I(U)$ -Kennlinien mit guter Übereinstimmung anfertigen. Daraus erhält man dann Werte für die effektive Dicke und Höhe der Tunnelbarriere.

5.1.2 Spinpolarisiertes Tunneln

Um die Spinpolarisation der Elektronen beim Tunnelprozeß mit zu berücksichtigen, teilt man den Strom auf in Anteile mit paralleler und antiparalleler Spinausrichtung in Bezug auf eine Vorzugsrichtung, die durch intrinsische Effekte oder äußere Magnetfelder definiert wird. Den Tunnelprozeß betrachtet man dann getrennt für beide Kanäle (sogenanntes Mott'sches Zweikanalmodell). Handelt es sich bei den beiden Tunnelelektroden um magnetische Materialien oder Halbmetalle, so spaltet das Leitungsband aufgrund der magnetischen Austauschwechselwirkung auf. Wie in Abbildung 5.3 skizziert ist, entsteht

so an der Fermienergie eine unterschiedliche Zustandsdichte von beweglichen Ladungsträgern für die beiden Spinrichtungen.

Je nach paralleler oder antiparalleler Ausrichtung der beiden Tunnelelektroden zueinander finden die tunnelnden Elektronen so viele oder wenige freie Zustände auf der anderen Seite vor. Dadurch ist die Tunnelwahrscheinlichkeit und somit die elektrische Leitfähigkeit niedrig oder hoch.

Jullière lieferte ein einfaches Modell zur Beschreibung dieses Tunnelmagnetowiderstand-Effektes [95]. Er nahm dabei vereinfachend an, daß beim Tunnelprozeß keine Spinflip-Ereignisse auftreten und zum anderen die Tunnelleitfähigkeit direkt proportional zur effektiven Zustandsdichte der jeweiligen Spinrichtung in den beiden Elektroden ist. Dies gilt jedoch streng genommen nur für ein freies Elektronengas, da in einem realen Material die verschiedenen Zustände unterschiedliche effektive Massen und Geschwindigkeiten besitzen. Außerdem nahm er vereinfachend an, daß der Überlapp der Wellenfunktionen der beiden Elektroden vernachlässigbar ist, was nur für kleine Tunnelwahrscheinlichkeiten gilt. Die Tunnelleitfähigkeit G ergibt sich nach dem **Jullière-Modell** für den parallelen und den antiparallelen Fall zu:

$$G_p \propto a_1 a_2 + (1 - a_1)(1 - a_2) = \frac{1}{2}(1 + P_1 P_2) \quad (5.3)$$

$$G_{ap} \propto a_1(1 - a_2) + (1 - a_1)a_2 = \frac{1}{2}(1 - P_1 P_2) \quad (5.4)$$

Dabei ist $a_i = N_{i\uparrow}/(N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}) = (1 + P_i)/2$ der Bruchteil der Majoritätsladungsträger und $(1 - a_i) = N_{i\downarrow}/(N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}) = (1 - P_i)/2$ der Bruchteil der Minoritätsladungsträger in den beiden Elektroden $i = 1, 2$. $P_i = [0..1]$ beschreibt die Spinpolarisation der beiden Elektroden. Die im Experiment meßbare relative Änderung der Leitfähigkeit ergibt sich demnach zu:

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{G_p - G_{ap}}{G_p} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2} \quad (5.5)$$

Nach Definition folgt daraus als Differenz der Tunnelwiderstände für den *Junction Magnetoresistance JMR* normiert auf den Widerstand bei antiparalleler Ausrichtung, und für den *Tunnel Magnetoresistance TMR* normiert auf den Widerstand bei paralleler Ausrichtung:

$$JMR = \frac{R_a - R_p}{R_a} = \left(\frac{1}{G_a} - \frac{1}{G_p} \right) G_a = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2} \quad (5.6)$$

$$TMR = \frac{R_a - R_p}{R_p} = \left(\frac{1}{G_a} - \frac{1}{G_p} \right) G_p = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (5.7)$$

Slonczewski erweiterte dieses Modell, indem er die Überlappung der Wellenfunktionen der beiden Elektroden mit berücksichtigte [96]. Bei seiner Rechnung ging er dabei von

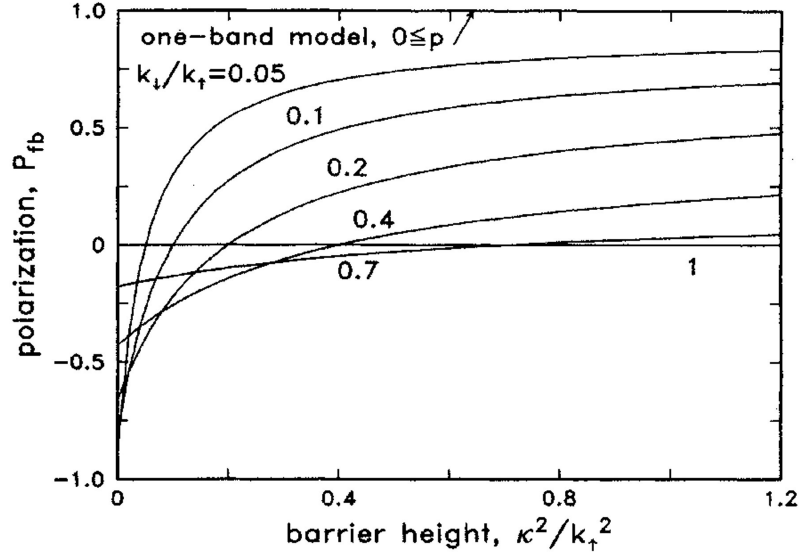


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der effektiven Spinpolarisation von der Barrierenhöhe normiert auf die Fermienergie E_F , aus [96].

austauschaufgespaltenen, einfachen, parabolischen Bändern in den Tunnelelektroden aus. In diesem Modell ergibt sich die Tunnelleitfähigkeit zwischen zwei Elektroden gleichen Materials, deren Magnetisierungsrichtungen sich um den Winkel θ unterscheiden, zu:

$$G = G_0 (1 + P_{eff}^2 \cos \theta) \quad (5.8)$$

Im Vergleich zu Gleichung 5.5 bedeutet dies $G_p = G_0(1 + P_{eff}^2)$ und $G_{ap} = G_0(1 - P_{eff}^2)$. Dabei ist P_{eff} eine effektive Spinpolarisation, die von der Barrierenhöhe V_0 über den Abklingwellenvektor $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E_F)}/\hbar$ abhängt:

$$P_{eff} = \frac{k_{\uparrow} - k_{\downarrow} \kappa^2 - k_{\uparrow} k_{\downarrow}}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow} \kappa^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow}} \quad (5.9)$$

Die k_{\uparrow} und k_{\downarrow} sind hierbei die Fermi-Wellenvektoren der Elektronen in den Spin-up und Spin-down Bändern. Die k -Werte sind im Fall von parabolischen Bändern proportional zur Zustandsdichte $N(E_F)$ für die jeweilige Spinrichtung. Daher ist der erste Faktor vergleichbar mit dem Ergebnis des Jullière-Modells. Der zweite Faktor resultiert aus dem von Slonczewski durchgeführten Wave-Matching der Wellenfunktionen auf beiden Seiten der Barriere. Durch diesen Faktor kann die gemessene Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Barriere sogar ihr Vorzeichen ändern. Dies ist in Abbildung 5.4 veranschaulicht. Sind die beiden Tunnelelektroden aus verschiedenen Materialien, so ist in Gleichung 5.8 P_{eff}^2 durch $P_{eff1} P_{eff2}$ mit den jeweiligen k -Werten für die beiden verschiedenen Elektroden zu ersetzen.

Bratkovsky erweiterte Formel 5.9 um den Einfluß der effektiven Masse m^* der Elektronen

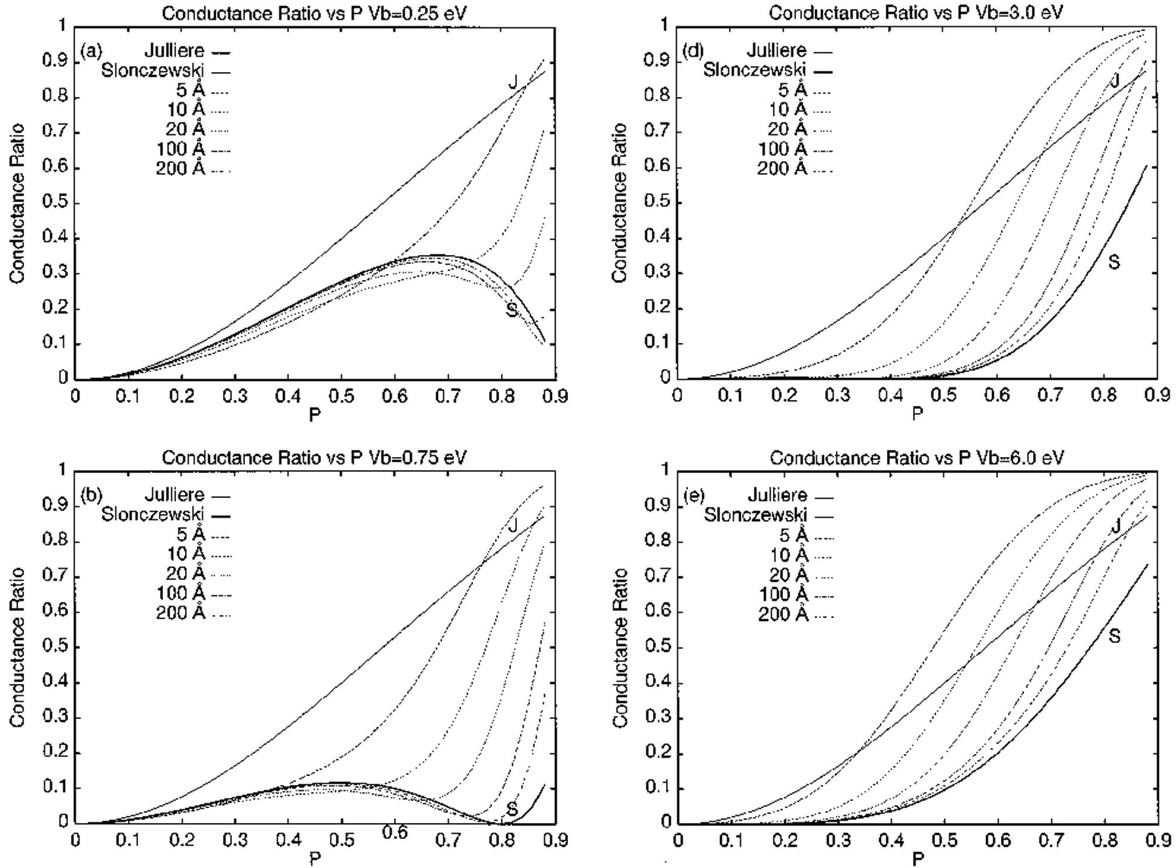


Abbildung 5.5: TMR-Effekt nach einer numerischen Rechnung von MacLaren für eine reale Bandstruktur im Vergleich zum Modell von Jullière und Slonczewski, aus [98].

in der Tunnelbarriere. Dadurch wird einer realeren Bandstruktur Rechnung getragen [97]:

$$P_{eff} = \frac{k_{\uparrow} - k_{\downarrow} \kappa^2 - m^* k_{\uparrow} k_{\downarrow}}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow} \kappa^2 + m^* k_{\uparrow} k_{\downarrow}} \quad (5.10)$$

Unter Einbeziehung einer realen Bandstruktur wurden von **MacLaren** und Kollegen numerische Rechnungen für das Tunneln durch eine rechteckförmige Barriere durchgeführt und mit den Ergebnissen nach dem Modell von Jullière und Slonczewski verglichen [98]. Abbildung 5.5 zeigt das Ergebnis der Berechnung für verschiedene Barrierenhöhen und -breiten. Man erkennt deutliche Unterschiede und die zum Teil große Abweichung des einfachen Jullière-Modells.

In einer weiterführenden Theoriearbeit beschreiben MacLaren und Kollegen den Tunnelprozeß unter Einbeziehung der Symmetrie der Blochzustände in den Elektroden und der auslaufenden Zustände in der Barriere [99]. Außerdem berücksichtigen sie dabei Quanteninterferenzeffekte zwischen den verschiedenen Zuständen in der Barriere. Dies führt unter anderem möglicherweise zu Oszillationen des TMR-Effektes in Abhängigkeit von der Dicke der Barriere.

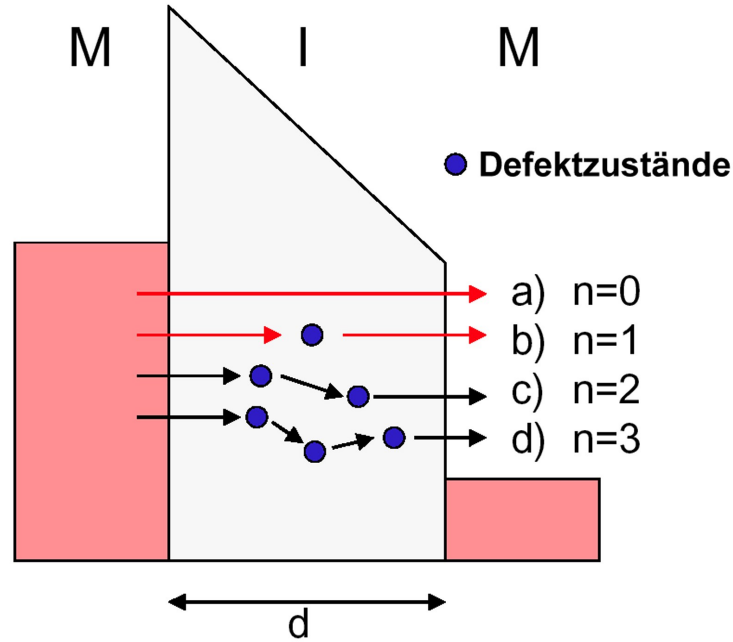


Abbildung 5.6: Tunneln über Zwischenzustände, aus [94].

5.1.3 Defektzustände in der Barriere

Bisher wurde nur Tunneln durch eine ideale, defektfreie Barriere beschrieben. In einer realen Tunnelbarriere gibt es jedoch Defektzustände, die den Tunnelprozeß beeinflussen. Dies können zum Beispiel Sauerstoff-Fehlstellen in Barrieren aus oxidischen Materialien sein. Oder aber auch Fremdatome oder Verunreinigungen in der Tunnelbarriere, die wie Dotierungsatome in einem Halbleiter wirken. Der Tunnelprozeß kann dann in mehreren Schritten über diese Zwischenzustände ablaufen (siehe Abbildung 5.6). Dabei kann die Spinrichtung der tunnelnden Elektronen umklappen, und somit der TMR-Effekt drastisch vermindert werden. Je dicker die Tunnelbarriere ist, desto stärker fallen diese inelastischen Tunnelkanäle ins Gewicht, da sie eine schwächere exponentielle Abhängigkeit von der Barrierendicke d besitzen als direkte Tunnelprozesse.

Glazman und **Matveev** haben eine Theorie zur Beschreibung dieses mehrstufigen Tunnelprozesses entwickelt [102]. Aus ihrem Modell folgt für den Beitrag eines n -stufigen Tunnelprozesses zur Leitfähigkeit [94]:

$$G_n(U) \propto \exp\left(\frac{-2\kappa d}{n+1}\right) U^{n-\frac{2}{n+1}}, \quad \text{für } eU \gg k_B T \quad (5.11)$$

$$G_n(T) \propto \exp\left(\frac{-2\kappa d}{n+1}\right) T^{n-\frac{2}{n+1}}, \quad \text{für } eU \ll k_B T \quad (5.12)$$

Dabei ist $1/\kappa = \sqrt{\hbar^2/(2m\phi^*)}$ die räumliche Ausdehnung eines Zwischenzustandes bei der lokalen Barrierenhöhe ϕ^* , und d die Barrierendicke. Diese Formeln gelten nur, solange eU und $k_B T$ klein sind gegenüber der Barrierenhöhe. Durch Messung von $G(T)$ bei kleinen

Spannungen kann man durch einen Kurvenfit nach Gleichung 5.11 die einzelnen Beiträge G_0, G_1, G_2, \dots bestimmen. Üblicherweise reicht es, dabei Terme bis zu $n = 2$ oder $n = 3$ zu berücksichtigen.

Diese inelastischen Tunnelkanäle sind elektrisch quasi parallel zum direkten, elastischen Tunnelkanal geschaltet. Nimmt man an, daß bei diesem inelastischen Tunneln über Zwischenzustände die Spinrichtung verloren geht, so folgt für den TMR-Effekt dadurch eine Verminderung:

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2} \frac{G_{el}}{G_{el} + G_{in}} \quad (5.13)$$

Für den oft vorliegenden Grenzfall, daß der inelastische Beitrag klein ist und dabei nur der $n = 2$ Kanal dominiert, folgt für die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des TMR-Effektes beim Tunneln über Zwischenzustände:

$$TMR(T) \propto 1 - \alpha T^{\frac{4}{3}} \quad (5.14)$$

$$TMR(U) \propto 1 - \beta U^{\frac{4}{3}} \quad (5.15)$$

5.1.4 Grenzflächeneffekte

Neben den Vorgängen in der Tunnelbarriere spielen die Grenzflächen zwischen den Elektroden und der Barrierenschicht auch eine entscheidende Rolle. Zum einen ändert sich die Bandstruktur dort maßgeblich. Zum anderen verändern Grenzflächenrauigkeit und chemische Bindungen zum benachbarten Material die Spinkonfiguration in der Grenzflächenregion.

Aus energetischen Gründen ist an der Grenzfläche im Gleichgewichtszustand die Fermienergie in den angrenzenden Materialien auf gleichem Niveau und die Bänder werden entsprechend verbogen, um einen ausgeglichenen Ladungszustand einzustellen („Fermi-Surface-Matching“). Dies kann zum Beispiel dazu führen, daß ein im ausgedehnten Festkörper ungefülltes Spin-up Band an der Grenzfläche mit Ladungsträgern gefüllt wird, was die Spinpolarisation verringert. Die in theoretischen Modellen berechneten Bandstrukturen gelten meist nur für unendlich ausgedehnte Systeme und nicht am Rand. So ist es zum Beispiel dadurch nicht ohne weiteres möglich, in Gleichung 5.9 oder 5.10 die richtigen Werte für die k 's zu wählen, da man die Werte aus den Bandstrukturechnungen nicht verwenden kann.

De Teresa und Kollegen zeigten in Experimenten eindeutig, daß sich der TMR-Effekt in Abhängigkeit des verwendeten Barrierenmaterials drastisch ändert [103]. Dazu verwendeten sie Kobalt-Manganat Tunnelkontakte mit Barrieren aus SrTiO_3 , Al_2O_3 , CaLaO_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$. Der TMR-Effekt fiel je nach Barriere unterschiedlich groß aus und änderte sogar sein Vorzeichen (siehe Bild 5.7). Dies erklärten sie mit einer chemischen $sp-d$ -Hybridisierung an der Grenzfläche, die den Ausgangszustand der evaneszenten Elektronenwelle in die Barriere beeinflusst.

Rauigkeit an der Grenzfläche kann neben Problemen mit einer ungleichmäßigen Dicke der Tunnelbarriere zu unkompensierten Spins führen. Dies ist in Abbildung 5.8 am Beispiel

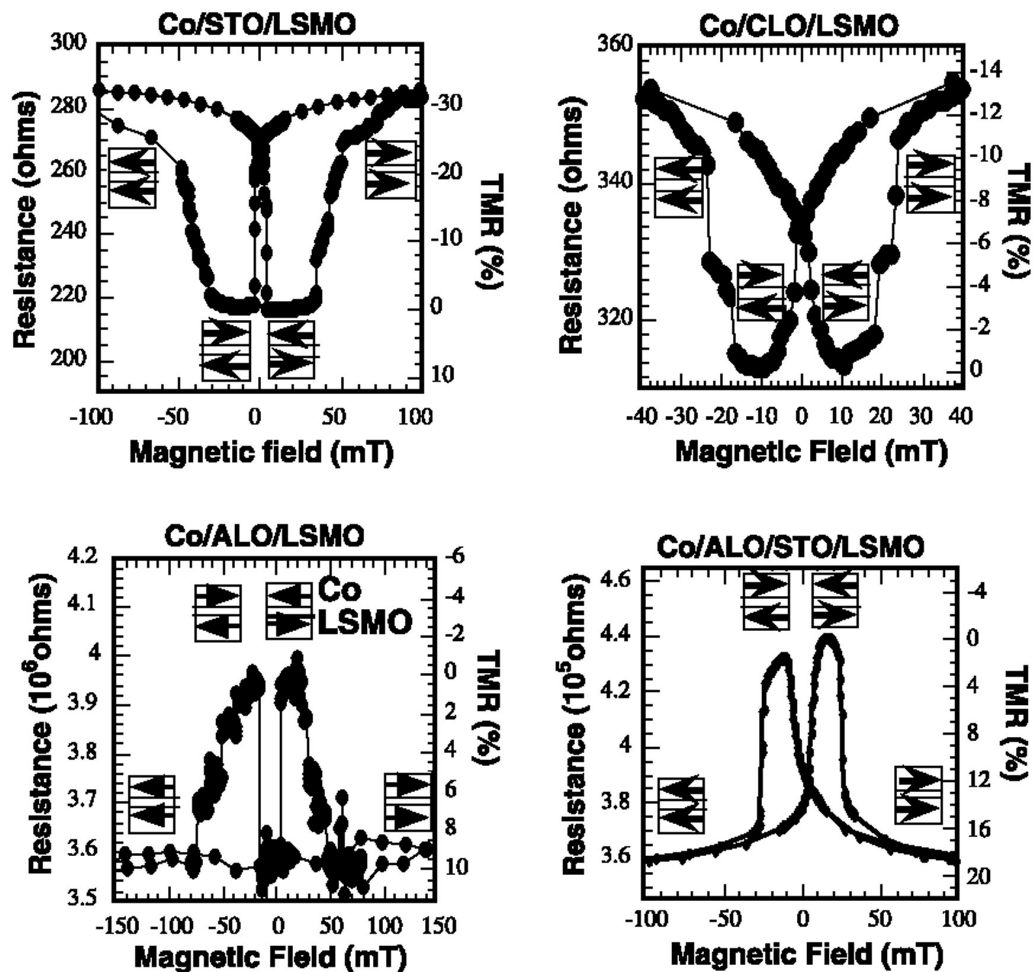
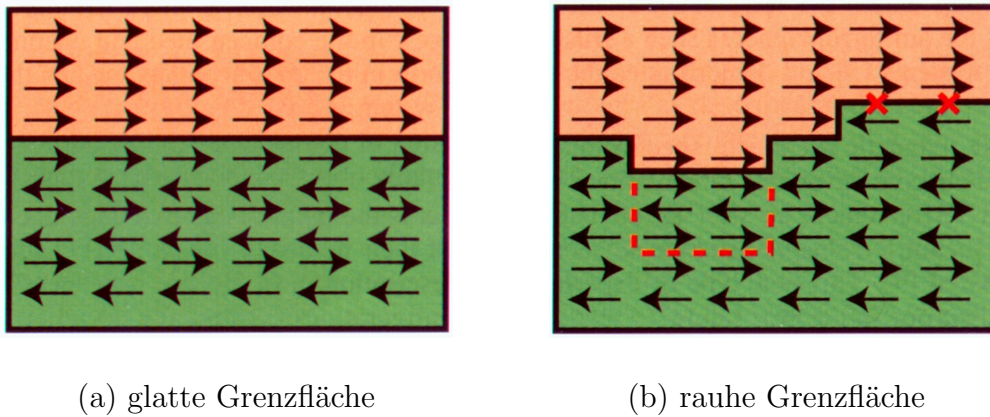


Abbildung 5.7: TMR-Effekt bei verschiedenen Barrierenmaterialien, gemessen bei 4 K, aus [103].

einer Ferromagnet/Ferrimagnet-Grenzfläche dargestellt. Im Fall einer glatten Grenzfläche stehen sich immer wohlgeordnet die magnetischen Momente in der von der Gesamtenergie her am günstigsten Konfiguration gegenüber. Bei einer rauhen Grenzfläche jedoch passiert es, daß hervorstehende Atome mit ihren Momenten nicht in die Konfiguration passen. Dies kann unter anderem zu einer erhöhten Spinstreuung an der Grenzfläche führen. Bei den hier untersuchten Tunnelkontakten befindet sich zwischen dem Ferrimagneten Magnetit und der Gegenelektrode aus dem Ferromagneten Nickel noch eine isolierende Tunnelbarriere. Spinstreuung kann jedoch auch in diesem Fall an den hervorstehenden Momenten bei rauhen Grenzflächen auftreten und so den TMR-Effekt vermindern.

Abschließend muß betont werden, daß sich die Theorie zu magnetischen Tunnelkontakten noch in einer rapiden Weiterentwicklung befindet. Es kann noch nicht zuverlässig im Voraus berechnet werden, wie groß der genaue Wert und das Vorzeichen des TMR-Effektes



(a) glatte Grenzfläche

(b) rauhe Grenzfläche

Abbildung 5.8: Spinkonfiguration an einer Ferromagnet/Ferrimagnet-Grenzfläche. Bei den roten Kreuzchen liegen frustrierte Spins vor, an der gestrichelten Linie bildet sich eine neue Domäne, aus [12].

für eine bestimmte Tunnelkonfiguration ausfällt. Das einfache Jullière-Modell kann in der Regel eine erste Abschätzung für den maximal zu erwartenden Effekt unter idealen Bedingungen liefern. Für TMR-Elemente bestehend aus klassischen magnetischen Elektroden wie Fe, Co, Ni, und deren Legierungen, sowie Al_2O_3 als Tunnelbarriere wurden nach langjährigen Optimierungsarbeiten nahezu die Werte des Jullière-Modells erreicht [100].

Als guter Review zum Thema der magnetischen Tunnelkontakte ist ein Artikel von J. S. Moodera und G. Mathon zu empfehlen [101].

5.2 Magnetisierungsmessungen

Durch $M(H)$ -Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde die magnetische Kopplung der beiden Tunnelelektroden bei verschiedenen Barrierenmaterialien untersucht. Bei guten Barrieren von einigen Nanometern Dicke und glatten Grenzflächen sollten die Elektroden praktisch nicht mehr gekoppelt sein, da die direkte magnetische Wechselwirkung sehr schnell mit dem Abstand abfällt [104]. Daher sollte sich die Magnetisierungsrichtung der Elektroden in diesem Fall leicht getrennt umschalten lassen. Dies ist sehr wichtig für die mögliche Beobachtung eines TMR-Effektes bei späteren elektrischen Transportmessungen. Außerdem konnte aus den $M(H)$ -Messungen anhand der gesamten Sättigungsmagnetisierung des fertigen Multilagensystems überprüft werden, ob die einzelnen magnetischen Lagen ihre theoretisch zu erwartende Sättigungsmagnetisierung auch im Mehrschichtverbund erreichen.

5.2.1 MgO-Barriere

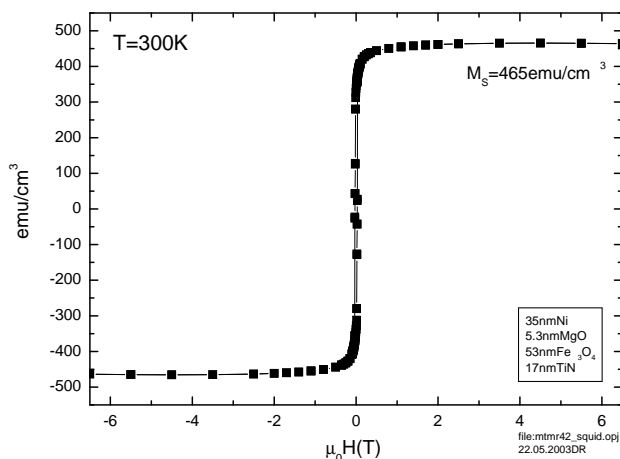


Abbildung 5.9: Sättigungsmagnetisierung einer TiN/Fe₃O₄/MgO/Ni Multilage bei Raumtemperatur.

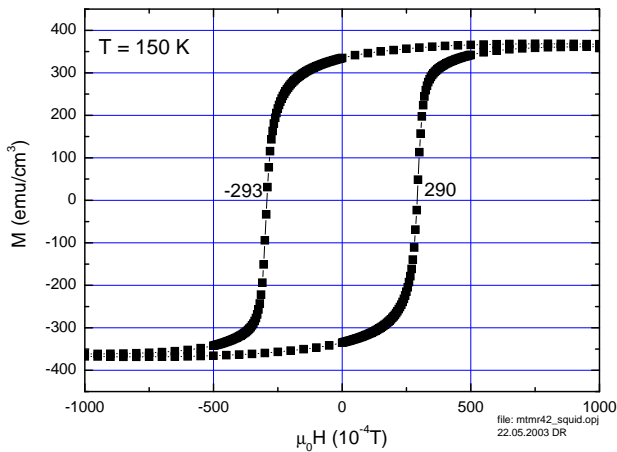
Zunächst wurde ein TMR-Schichtsystem bestehend aus 17 nm TiN, 53 nm Fe₃O₄, 5.3 nm MgO als Barriere, und 35 nm Ni als Gegenelektrode untersucht. Dafür ergab sich bei Raumtemperatur eine Sättigungsmagnetisierung von 465 emu/cm³, wie in Graph 5.9 dargestellt ist. Aus den Daten einzelner Magnetitschichten, die in Kapitel 4 vorgestellt wurden, und Referenzmessungen an einer einzelnen Nickelschicht auf einem SrTiO₃ Substrat, die in Abbildung 5.10 gezeigt sind, läßt sich die zu erwartende Sättigungsmagnetisierung des Schichtsystems berechnen. Mit 453 emu/cm³ für Magnetit und 495 emu/cm³ für Nickel je-

weils bei Raumtemperatur ergibt sich ein zu erwartender Wert von:

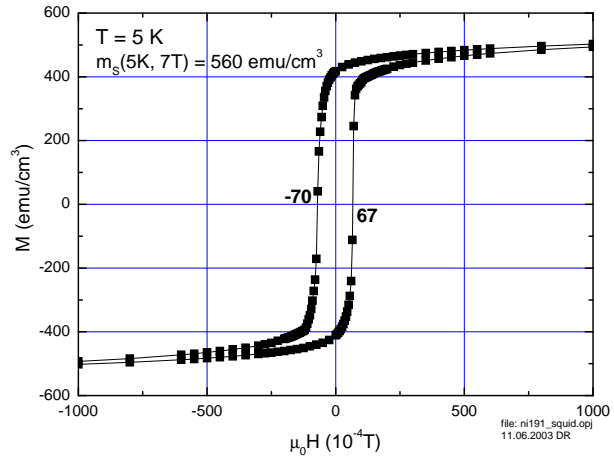
$$M_S = \frac{53 \text{ nm}}{88 \text{ nm}} 453 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} + \frac{35 \text{ nm}}{88 \text{ nm}} 495 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} = 470 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \quad (5.16)$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlertoleranz von ca. 5% sehr gut mit dem gemessenen Wert von 465 emu/cm³ überein. Dies bedeutet, daß die magnetischen Schichten innerhalb des Multilagensystems hinsichtlich ihrer Sättigungsmagnetisierung den Referenzwerten entsprechen und ihre intrinsische magnetische Ordnung ideal ist.

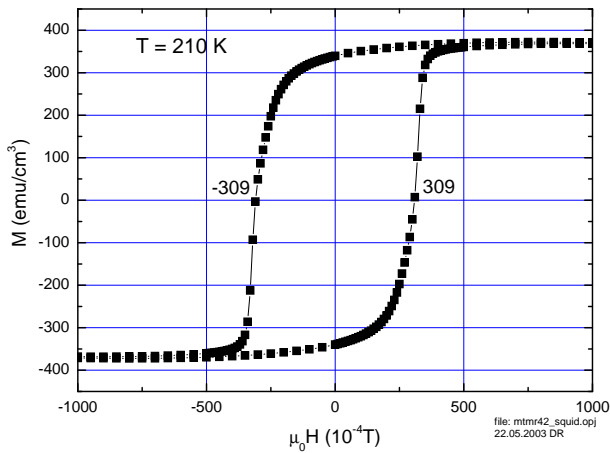
Bei genauerer Betrachtung der Schalthysterese dieses Mehrschichtsystems (siehe Abbildung 5.10) fällt jedoch auf, daß bei Temperaturen kleiner 210 K kein getrenntes Schalten der beiden magnetischen Lagen sichtbar ist. Das Koerzitivfeld betrug sowohl bei 150 K



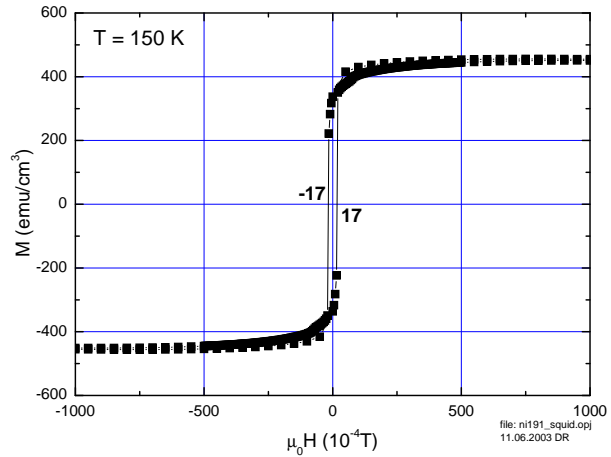
(a) $M(H)$ der TiN/Fe₃O₄/MgO/Ni Multilage bei 150 K



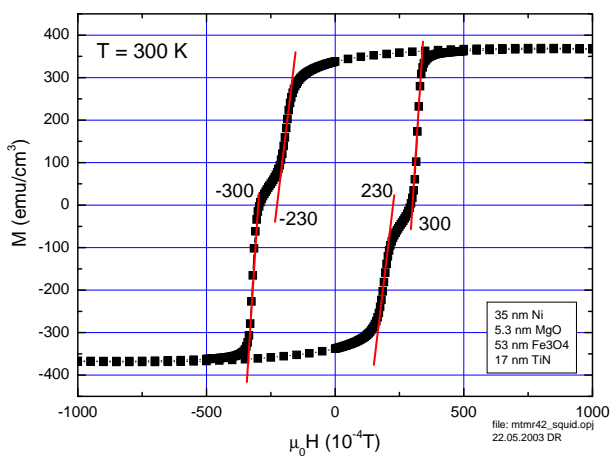
(b) $M(H)$ der Ni-Schicht bei 5 K



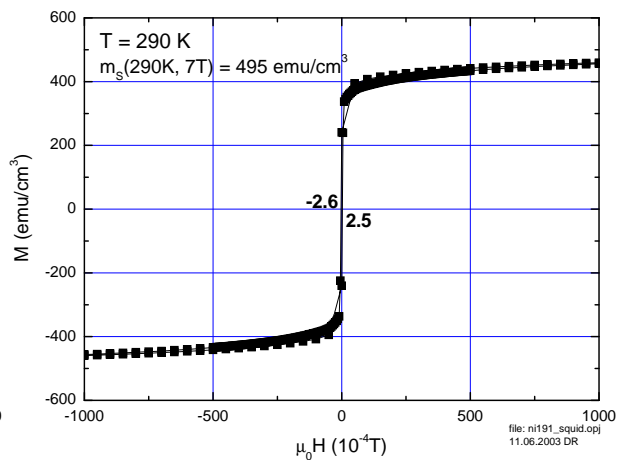
(c) $M(H)$ der TiN/Fe₃O₄/MgO/Ni Multilage bei 210 K



(d) $M(H)$ der Ni-Schicht bei 150 K



(e) $M(H)$ der TiN/Fe₃O₄/MgO/Ni Multilage bei 300 K



(f) $M(H)$ der Ni-Schicht bei 290 K

Abbildung 5.10: Magnetisierungsmessung an einer TiN/Fe₃O₄/MgO/Ni Multilage (links) und einer Ni-Referenzschicht (rechts).

als auch bei 210 K etwa 30 mT. Erst bei Raumtemperatur schalteten die Lagen getrennt voneinander, was man an einer Stufe in der Hysterese erkennt. Demnach schaltete bei 300 K die Magnetitlage bei ca. 30 mT und die Nickellage bei ca. 23 mT. Im Vergleich zu den Hysteresekurven der einfachen Nickelreferenzschicht ist dieser Wert deutlich erhöht, da die einfache Nickelschicht bei Raumtemperatur schon bei etwa 0.3 mT schaltete. Dies bedeutet, daß die Nickelschicht in der Multilage immer noch durch die Magnetitschicht beeinflusst wurde. Die beiden magnetischen Lagen waren scheinbar noch durch die MgO-Barriere hindurch gekoppelt. Für einen später zu untersuchenden TMR-Effekt ist dies schlecht, da eine maximale Widerstandsänderung nur bei klar getrenntem Schalten der beiden magnetischen Elektroden zu messen ist. Nach Formel 5.8 ergibt sich der größte Widerstand bei antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung in den Elektroden, d.h. $\theta = 180^\circ$, und der niedrigste Widerstand bei paralleler Ausrichtung mit $\theta = 0^\circ$. Bei einer Kopplung der Elektroden mit gegenseitiger Beeinflussung kann der maximale Winkelunterschied vermindert sein und außerdem können eventuell einzelne Bereiche an der Tunnelbarriere bei unterschiedlichen Feldern schalten. Dies erkennt man auch an einer Verrundung der Schaltstufen in der magnetischen Hysteresekurve, wie beispielsweise in Abbildung 5.10(e) zu sehen ist.

Um diese unerwünschte Kopplung bei der MgO-Barriere genauer zu untersuchen, wurde eine Probe mit einer 21 nm dicken Barriere hergestellt und untersucht. Die erheblich dickere Barriere schließt bei den aus AFM-Messungen und Röntgenkleinwinkelstreuung bekannten niedrigen Werten für die Grenzflächenrauigkeit < 1 nm eine direkte Kopplung über Materialbrücken aus. Da auch eine eventuelle Kopplung über den Probenrand in Frage kam, wurde bei dem Schichtsystem mit einem Lithographieprozeß und Ionenstrahlätzen der Rand entfernt, so daß nur ein ca. 3×3 mm² großer Bereich des Schichtsystems auf der Mitte des Substrates übrig blieb. Die Magnetisierungsmessungen der Probe mit und ohne Rand sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Man erkennt, daß die Messungen der Probe mit und ohne Rand nahezu identisch ausfielen. Lediglich der Absolutwert der Sättigungsmagnetisierung war aufgrund des unterschiedlichen Probenvolumens verschieden. Die für die Kopplung entscheidenden Schalthysteresen und Koerzitivfelder waren jedoch innerhalb der Messtoleranz bei den verschiedenen Temperaturen absolut identisch. Daraus läßt sich folgern, daß *keine* Kopplung der magnetischen Lagen über den Probenrand erfolgte. Bei tiefen Temperaturen ≤ 210 K waren die Lagen jedoch auch bei einer mit 21 nm sehr dicken MgO-Barriere gekoppelt. Ihre Magnetisierung klappte gemeinsam bei einer magnetischen Feldstärke von etwa 36 mT um. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Messungen an dem Schichtsystem mit der 5.3 nm dünnen MgO-Barriere kann man so folgern, daß die Kopplung durch die MgO-Barriere selbst vermittelt worden sein muß. Zum Beispiel ist vorstellbar, daß beim PLD-Herstellungsprozeß leicht Fe-Atome in die MgO-Schicht diffundieren können, da Magnetit und MgO von der Gitterstruktur gut übereinstimmen [105]. Dadurch kann die MgO-Schicht zum magnetischen Halbleiter werden. Diese These wird dadurch unterstützt, daß die Kopplung nur bei tiefen Temperaturen wirksam ist: Die magnetisch verunreinigte

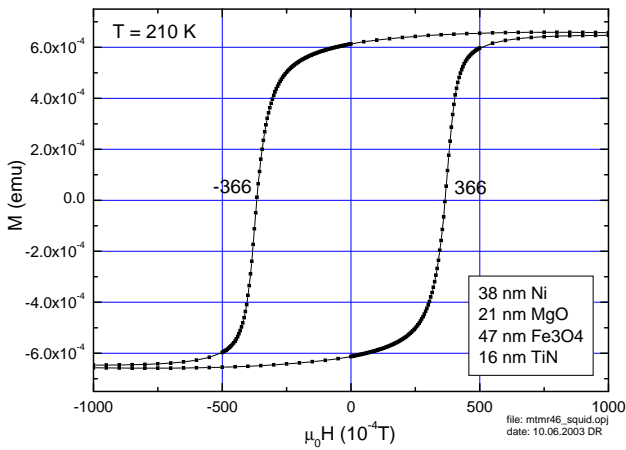
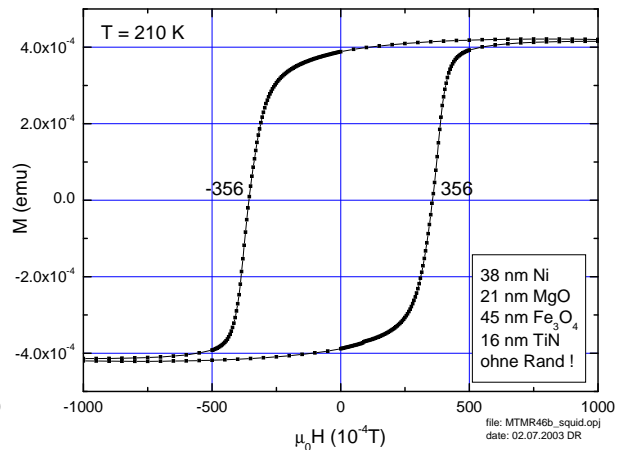
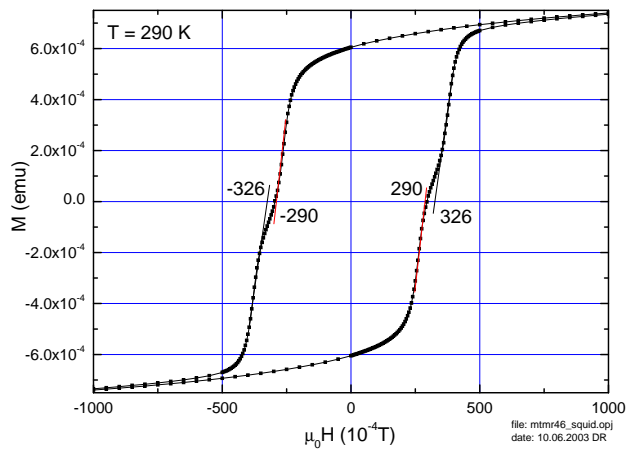
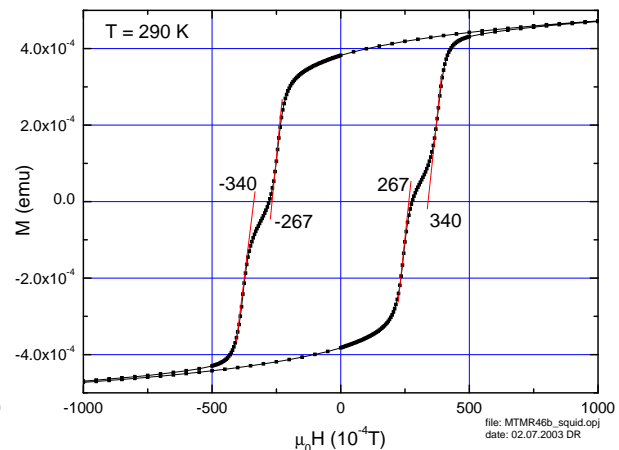
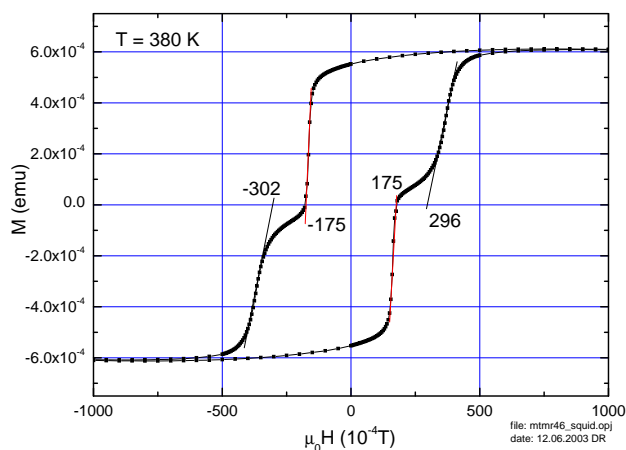
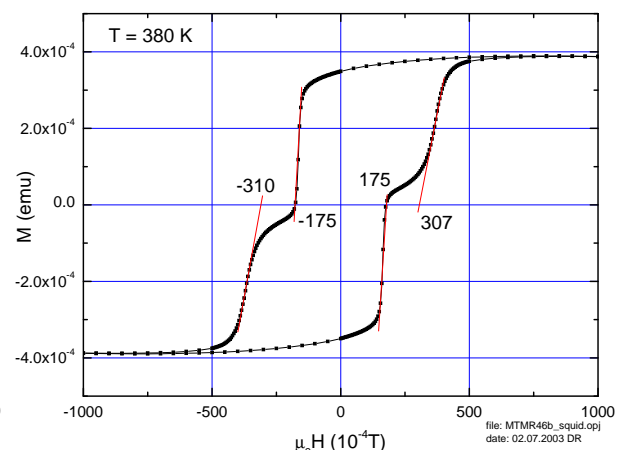
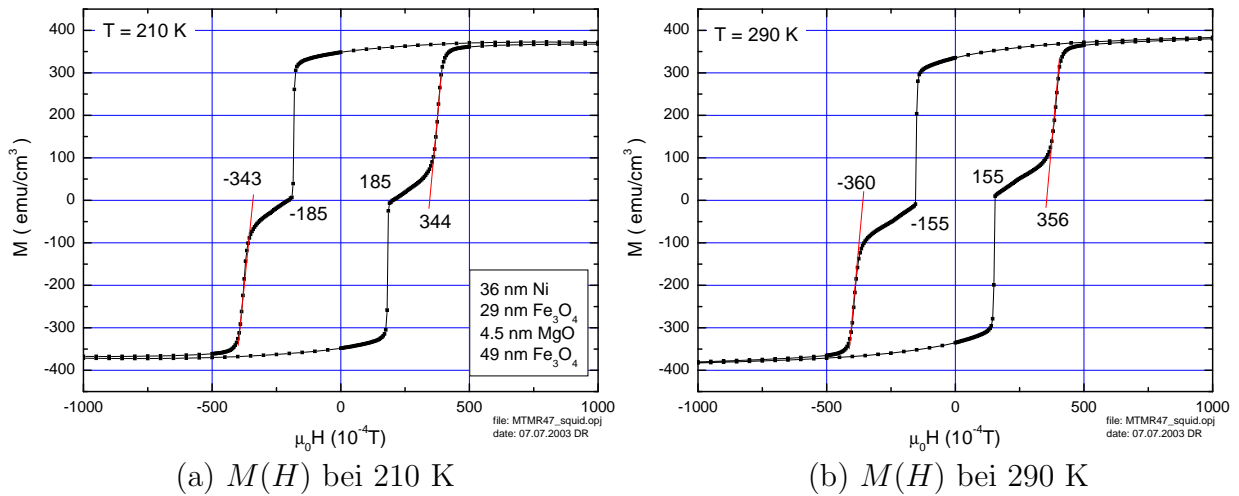
(a) $M(H)$ bei 210 K mit Rand(b) $M(H)$ bei 210 K ohne Rand(c) $M(H)$ bei 290 K mit Rand(d) $M(H)$ bei 290 K ohne Rand(e) $M(H)$ bei 380 K mit Rand(f) $M(H)$ bei 380 K ohne Rand

Abbildung 5.11: $M(H)$ einer TiN/Fe₃O₄/MgO/Ni Multilage mit 21 nm dicker Barriere; (a),(c),(e): 5×5 mm² bis zum Substratrand; (b),(d),(f): ca. 3×3 mm² des Schichtsystems nach Randentfernung.

Abbildung 5.12: $M(H)$ einer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ Multilage.

MgO-Schicht scheint ein T_C in der Nähe von 210 K zu haben, oberhalb dessen sie als Paramagnet die Kopplung nicht mehr vermitteln kann. In diesem Zusammenhang ist an die hohe Teilchenenergie in der Plasmaplume beim PLD-Prozeß zu erinnern. Dadurch findet an der Wachstumsfront der Schicht eine Durchmischung statt, die Interdiffusion stark unterstützt.

Um trotz dieser ungünstigen Eigenschaften der MgO-Barriere eine bessere Chance zu haben, den TMR-Effekt zu beobachten, wurde das Schichtsystem durch eine zusätzlich eingefügte Lage Fe_3O_4 modifiziert: 49 nm Fe_3O_4 / 4.5 nm MgO / 29 nm Fe_3O_4 / 43 nm Ni. Magnetit ist magnetisch wesentlich härter als Nickel, was in seinem deutlich höheren Koerzitivfeld zum Ausdruck kommt. Daher können sich die Magnetitschichten durch eine schwache magnetische Kopplung durch die Barriere hindurch nicht so leicht beeinflussen. Jedoch besteht das Problem darin, daß die zwei Magnetitschichten alleine natürlich in etwa das gleiche Koerzitivfeld haben und so auch getrenntes Schalten schwierig zu beobachten ist. Durch die obere Nickellage aber wird die dazu benachbarte Magnetitschicht durch direkte magnetische Austauschkopplung stark beeinflusst und ihr Koerzitivfeld verändert. Mit diesem Trick gelang es, wie in Abbildung 5.12 dargestellt ist, getrenntes Schalten der magnetischen Lagen bei einer 4.5 nm dünnen MgO-Barriere auch bei tiefen Temperaturen zu realisieren.

5.2.2 SiO_2 und $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barrieren

Weiterhin wurden Schichtsysteme bestehend aus 47 nm Fe_3O_4 / 5 nm SiO_2 / 40 nm Ni und 14 nm TiN / 49 nm Fe_3O_4 / 2.5 nm $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ / 32 nm Ni im SQUID-Magnetometer untersucht. Diese Barrieren wurden mittels Elektronenstrahlverdampfen bei Raumtemperatur hergestellt. Die Oxidation des Al erfolgte hierbei in zwei Schritten. Sowohl im Falle der SiO_2 Barriere, als auch bei der $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere, schalteten die magnetischen

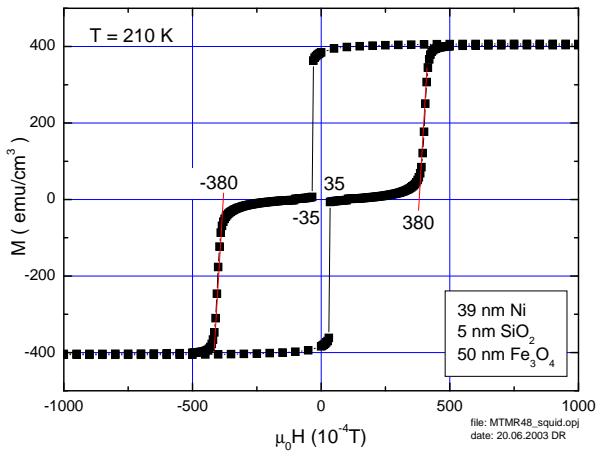
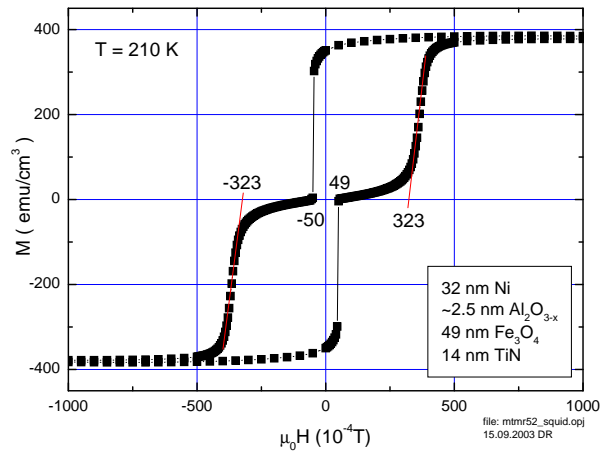
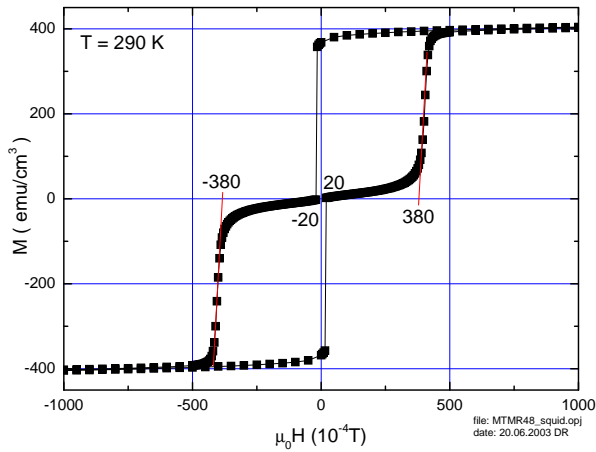
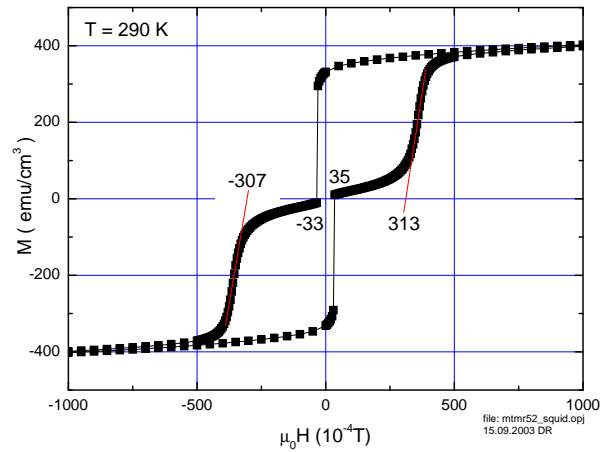
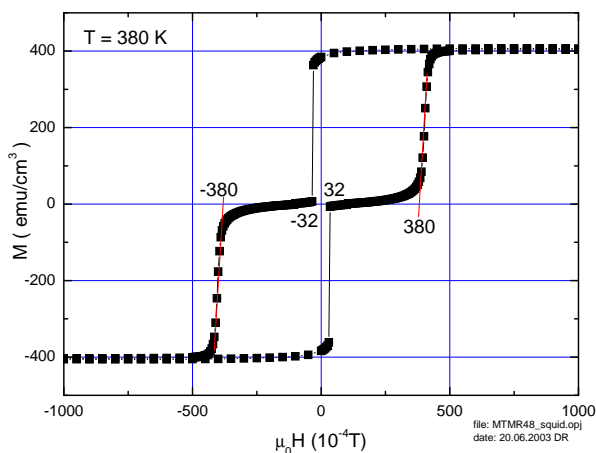
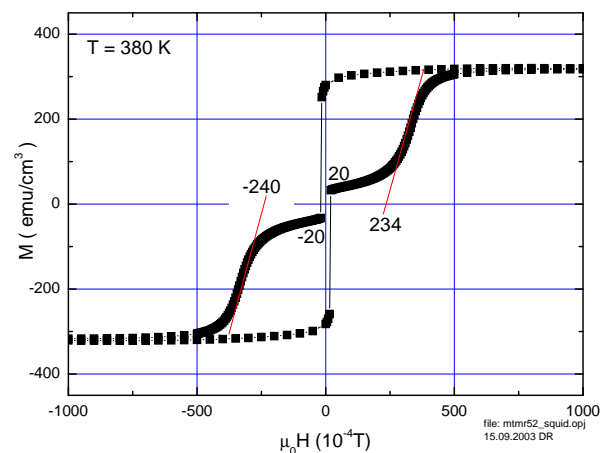
(a) SiO₂ Barriere bei 210 K(b) Al₂O_{3-x} Barriere bei 210 K(c) SiO₂ Barriere bei 290 K(d) Al₂O_{3-x} Barriere bei 290 K(e) SiO₂ Barriere bei 380 K(f) Al₂O_{3-x} Barriere bei 380 K

Abbildung 5.13: $M(H)$ einer Fe₃O₄/SiO₂/Ni Multilage und einer TiN/Fe₃O₄/Al₂O_{3-x}/Ni Multilage.

Elektroden, wie in Abbildung 5.13 dargestellt, klar getrennt voneinander. Auch bei tiefen Temperaturen war keine Tendenz zur Kopplung wie bei der MgO-Barriere feststellbar. Die Koerzitivfelder der Magnetitelektroden waren mit 31 - 38 mT vergleichbar zu denen des Schichtsystems mit MgO-Barriere. Die Schaltfelder der Nickelschicht jedoch fielen mit 2 - 5 mT deutlich geringer aus als bei der MgO-Barriere und entsprechen damit viel eher denen der Nickel-Referenzschicht. Dies spricht dafür, daß die Elektroden bei der SiO₂ und Al₂O_{3-x} Barriere viel schwächer magnetisch gekoppelt waren als bei der MgO-Barriere. Im Falle der SiO₂ Barriere waren die Schaltstufen fast ideal eckig, was für ein einheitliches, komplettes Durchschalten der Elektroden spricht. Bei der Al₂O_{3-x} Barriere lag vor allem bei höheren Temperaturen eine starke Tendenz zur Verrundung der Schaltstufen vor. Dies könnte ein Hinweis auf Probleme an der Fe₃O₄ / Al₂O_{3-x} Grenzfläche sein. Dort könnte eventuell durch das Aluminium selbst oder aber durch den Oxidationsprozeß des Aluminiums eine dünne Schicht einer anderen Oxidationsstufe des Eisens aus der Magnetschicht entstanden sein, die bei einem anderen Koerzitivfeld schaltet. Auch die deutliche Abnahme der Sättigungsmagnetisierung bei 380 K ist im Falle der Al₂O_{3-x} Barriere im Vergleich zur SiO₂ nicht ideal.

Zusammenfassend ergaben die Magnetisierungsmessungen an den Mehrschichtsystemen deutliche Unterschiede bei der magnetischen Kopplung der Elektroden in Abhängigkeit von dem verwendeten Material für die Tunnelbarrierenschicht. Durch PLD hergestelltes MgO scheint zu einer deutlichen Kopplung zwischen den Elektrodenschichten zu führen. Bei mittels Elektronenstrahlverdampfer aufgebrachtem Al, welches danach in reinem Sauerstoff oxidiert wurde, waren die Schichten nicht gekoppelt. Allerdings waren die Schaltstufen dabei stark verrundet. Mittels Elektronenstrahlverdampfen hergestelltes SiO₂ zeigte nahezu ideales Verhalten.

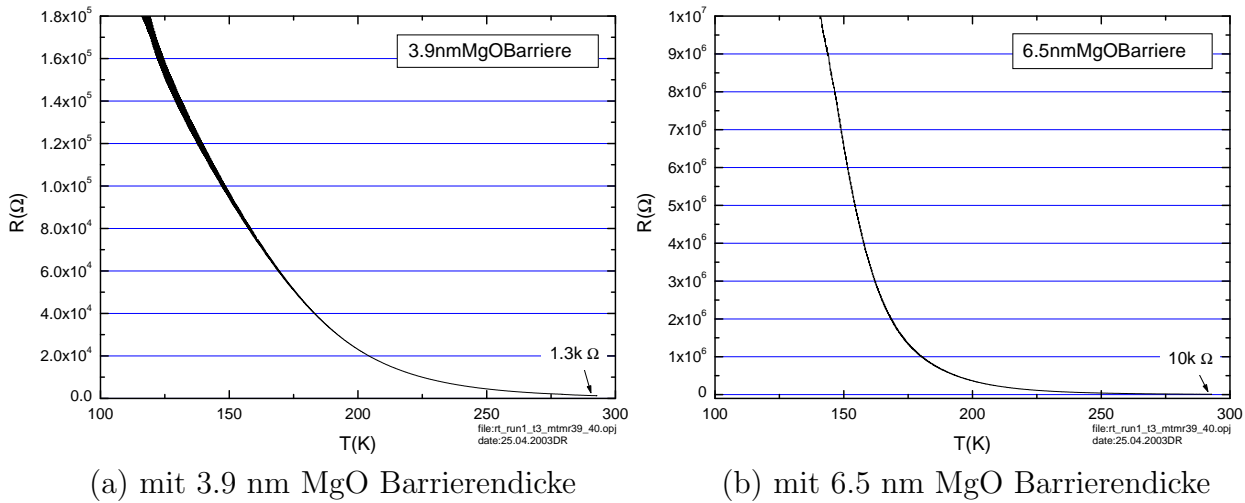


Abbildung 5.14: $R(T)$ von zwei $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Ni}$ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontakten.

5.3 Transportmessungen

In diesem Abschnitt werden elektrische Transportmessungen an $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ bis $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ kleinen TMR-Türmchen behandelt. Der Meßstrom floß dabei durch den unteren Zuleitungssteg parallel zur Substratoberfläche bis zum Türmchen, dann senkrecht zur Substratoberfläche im Türmchen durch den Schichtstapel inklusive Tunnelbarriere, und anschließend durch den oberen Goldzuleitungssteg parallel zur Substratoberfläche. Durch die Vierpunktmessung wurde nur der Widerstand im Türmchen selbst erfaßt. Das Magnetfeld wurde jeweils parallel zur Substratoberfläche, d.h. in der Schichtebene, angelegt.

5.3.1 $R(T)$ -Messungen

Alle vermessenen Proben besaßen bei Raumtemperatur eine relativ schwache Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. Zu tieferen Temperaturen hin stieg der Widerstand allerdings stark an. Die Temperatur, bei der der Anstieg einsetzte, variierte bei den verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Tunnelbarrieren. Allen Proben gemein war die Tatsache, daß bei Temperaturen im Bereich der Verwey-Transition die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der unteren Magnetitelektrode in den $R(T)$ -Kurven sichtbar wurde. Während der $R(T)$ -Messungen war jeweils ein Magnetfeld von etwa 0.3 Tesla angelegt, um die Elektroden in einer definierten Orientierung zu halten.

Abbildung 5.14 zeigt $R(T)$ -Messungen¹ an zwei $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontakten mit MgO-Barriere und Ni-Gegelektrode. Zunächst erkennt man, daß der Widerstand der dickeren

¹Die Widerstandswerte ergaben sich aus der in 4-Punkt-Technik gemessenen Spannung über den TMR-Kontakt geteilt durch den konstanten Meßstrom. Der Meßstrom wurde dabei möglichst klein gewählt, so daß man sich im linearen Bereich der $U(I)$ -Kennlinie befand. Bei den sehr großen Widerstandsanstiegen bei tiefen Temperaturen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die $R(T)$ -Kurven eine Faltung mit der entsprechenden $U(I)$ -Kennlinie darstellen.

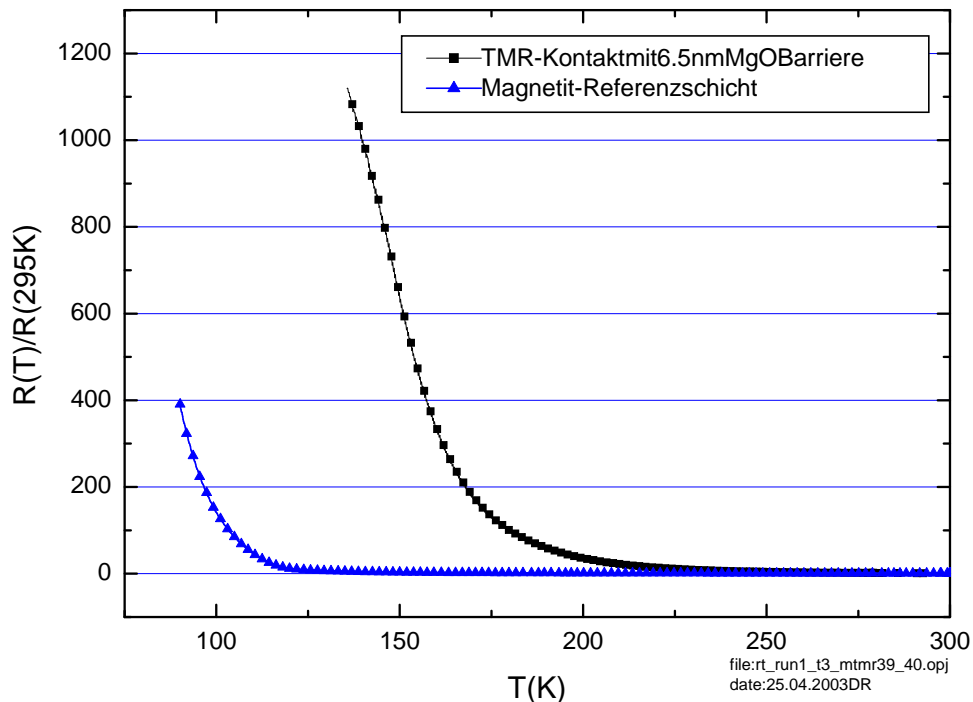


Abbildung 5.15: $R(T)$ eines TMR-Kontaktes im Vergleich zu einer Fe_3O_4 Referenzschicht.

Tunnelbarriere höher liegt als bei der dünneren. Bei guten Tunnelkontakten, in denen der Strom den gewünschten Weg nimmt und keine Kurzschlüsse vorliegen, sollte dies zu erwarten sein. Unterhalb von 200 K setzt bei beiden Proben ein mehr oder weniger steiler Widerstandsanstieg ein. Im qualitativen Vergleich mit den Messungen an einzelnen Magnetitschichten (siehe Abbildung 4.17) fällt auf, daß der Anstieg dort erst bei tieferen Temperaturen richtig einsetzt. Dies deutet darauf hin, daß bei den hier untersuchten Proben die Tunnelbarriere eine entscheidende Rolle in Bezug auf den Widerstandsanstieg spielt.

Zur genaueren quantitativen Analyse ist die Meßkurve aus Abbildung 5.14(b) zusammen mit einer Vergleichskurve einer einzelnen Magnetitschicht, normiert auf den Widerstand bei Raumtemperatur, in Abbildung 5.15 dargestellt. Man erkennt, daß zum Beispiel bei 150 K der Widerstand des TMR-Kontaktes mit der MgO-Barriere schon mehr als ein Faktor 1000 über seinem Widerstand bei Raumtemperatur liegt. Im Gegensatz dazu liegt der Widerstand der Magnetitreferenzschicht bei 150 K noch nahezu auf dem Niveau von Raumtemperatur. Dieser große Unterschied weist darauf hin, daß der Widerstandsanstieg der TMR-Probe unterhalb 200 K durch die MgO-Tunnelbarriere verursacht wird. Diese scheint erst bei tiefen Temperaturen zunehmend isolierend zu werden. Bei höheren Temperaturen sinkt ihr Widerstand wahrscheinlich durch Tunneln über thermisch aktivierte Zwischenzustände rapide. Zusammen mit der im letzten Abschnitt dargestellten magnetischen Kopplung über die MgO-Barriere, ist dies ein Hinweis auf wohl zahlreich in der Barriere vorhandene Sauerstoff-Fehlstellen oder Fremdatome. Eine ideale Barriere sollte demgegenüber ein relativ temperaturunabhängiges Widerstandsverhalten aufweisen.

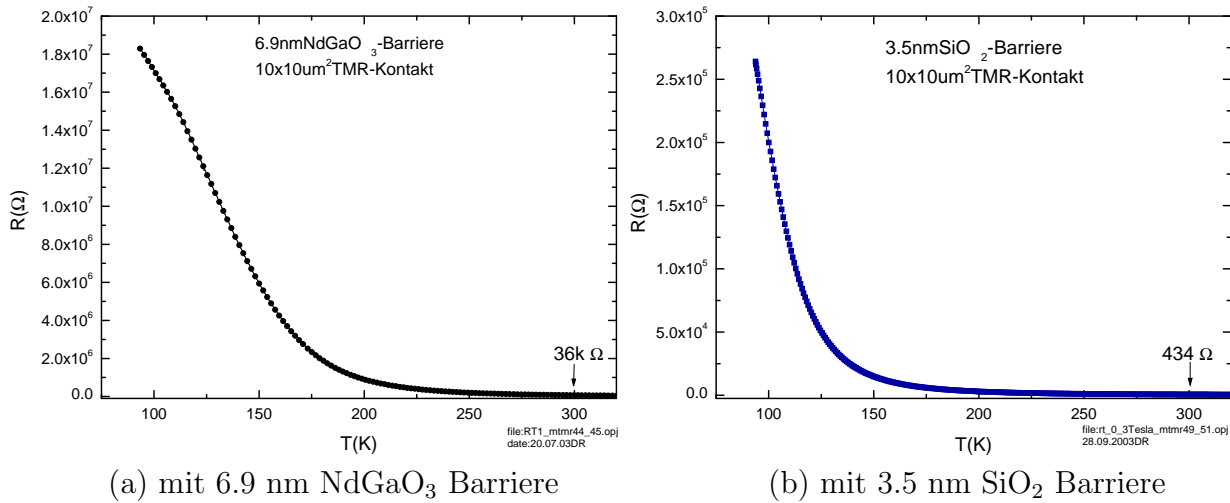
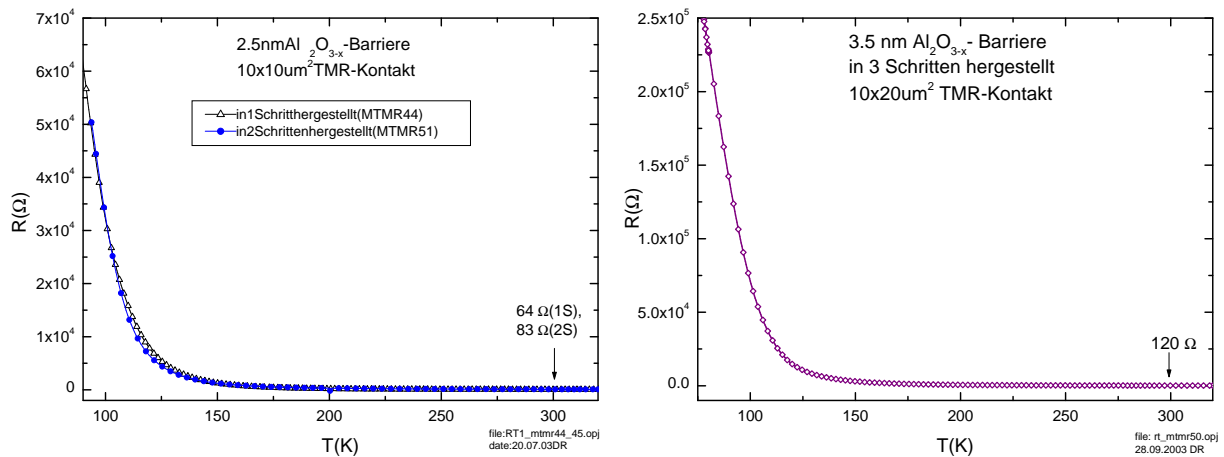


Abbildung 5.16: $R(T)$ von TMR-Kontakten mit NdGaO_3 und SiO_2 Barriere.

Abbildung 5.16 zeigt das $R(T)$ -Verhalten von TMR-Kontakten mit NdGaO_3 und SiO_2 Barriere. Auch hier ist ein starker Widerstandsanstieg zu tiefen Temperaturen hin zu erkennen. Die Probe mit NdGaO_3 -Barriere besaß allgemein einen erheblich höheren Widerstand als die mit der SiO_2 Barriere. Allerdings war dies auch wegen der mit 6.9 nm recht dicken Tunnelbarriere zu erwarten. Der Widerstandsanstieg setzte bei der NdGaO_3 Probe schon bei Temperaturen von etwa 180 K ein, vergleichbar denen der MgO -Barrieren, verlief aber flacher. Der Widerstandsanstieg der SiO_2 Probe setzte erst unterhalb 150 K richtig ein, verlief dann aber fast exponentiell.

In Graph 5.17 sind $R(T)$ -Kurven von TMR-Kontakten mit $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barrieren dargestellt. Die Barrieren waren 2.5 nm und 3.5 nm dick und wurden in einem oder mehreren Schritten hergestellt und oxidiert. In Abbildung 5.17(a) erkennt man, daß es nahezu keinen Einfluß auf den Kurvenverlauf hatte, ob die Barriere in einem oder zwei Schritten hergestellt wurde. Allerdings war der Absolutwert des Widerstandes der in zwei Schritten hergestellten Tunnelbarriere etwa um ein viertel höher. Dies läßt sich mit einer vollständigeren Durchoxidation der Al-Schicht beim zweistufigen Herstellungsverfahren erklären. Bei allen Proben mit $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere setzte, wie zu sehen, der Widerstandsanstieg erst unterhalb von etwa 150 K richtig ein.

Um das Anstiegsverhalten des elektrischen Widerstandes besser vergleichen zu können, wurden auch diese Kurven auf den Widerstand bei Raumtemperatur normiert, und zusammen mit einer Referenzkurve einer Magnetit-Einfachschicht in Abbildung 5.18 gezeichnet. Man sieht, daß der Widerstandsanstieg der Proben mit $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ und SiO_2 Barriere in der Nähe der Verwey-Transition des Magnetit bei etwa 130 K erfolgte und ein ähnliches, nahezu exponentielles Anstiegsverhalten zeigte. Daher ist es schwierig, bei diesen Proben den Anteil der Barriere am Widerstandsverhalten zu bestimmen. Diese Proben sind scheinbar durch das Verhalten des Magnetit dominiert und ihre Barrieren sind wahrscheinlich



(a) mit 2.5 nm $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere in 1 oder 2 Schritten hergestellt und oxidiert

(b) mit 3.5 nm $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere in 3 Schritten hergestellt und oxidiert

Abbildung 5.17: $R(T)$ von TMR-Kontakten mit $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere.

nicht so defektreich wie die aus MgO. Die Probe mit NdGaO_3 -Barriere hingegen zeigte ein deutlich anderes Verhalten. Hierbei erkennt man klar den Einfluß der Barriere, da der Widerstandsanstieg ab 180 K nicht durch die Magnetitelektrode verursacht worden sein kann. Bemerkenswert ist dabei, daß die NdGaO_3 -Schicht für die Tunnelbarriere ebenso wie die MgO-Schicht mittels PLD hergestellt wurde. Die anderen hier gezeigten Barrieren mit einem unauffälligerem Widerstandsanstieg in der Nähe der Verwey-Transition wurden im Gegensatz dazu mittels Elektronenstrahlverdampfen hergestellt. Dies könnte auch ein Hinweis für die These sein, daß der PLD-Prozeß mit seinen recht hohen Teilchenenergien in der Plasma-Plume die Diffusion von Fremdatomen in die Barrierschicht begünstigt. Wie aus der obigen Beschreibung klar wird, ist es nicht einfach, den Einfluß der Magnetitelektrode auf den gemessenen Widerstand im Vergleich zum Widerstand der Tunnelbarriere genau zu bestimmen. Anhand der Meßwerte des spezifischen Widerstandes von Referenz-Magnetitschichten, die in Kapitel 4 beschrieben wurden, ist es jedoch möglich, zumindest einen maximalen Widerstand der Magnetitelektroden abzuschätzen. Bei Raumtemperatur ergibt sich mit dem ermittelten spezifischen Widerstand des Magnetit von $45 \mu\Omega\text{m}$ für eine 50 nm dicke Elektrode mit einer Fläche von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ein Widerstand von $5.6 \cdot 10^{-3} \Omega$ in Türmchenrichtung senkrecht zur Substratoberfläche. Dieser geringe Elektrodenwiderstand wäre bei allen hier verwendeten Tunnelbarrieren vernachlässigbar. Allerdings kann es aufgrund einer inhomogenen Stromverteilung innerhalb des Türmchens auch zu einem Querspannungsanteil kommen, der eventuell mitgemessen wird. Im schlimmsten Falle würde man so einen Querspannungsanteil der Spannung parallel zur Substratoberfläche über $20 \mu\text{m}$ mit erfassen, und es könnte sich daraus ein Widerstand von 900Ω ergeben. Bei den meisten vermessenen Proben wurde diese Gefahr jedoch durch die gut leitende Basisschicht aus TiN stark vermindert. Diese TiN Schicht sorgt mit ihrem

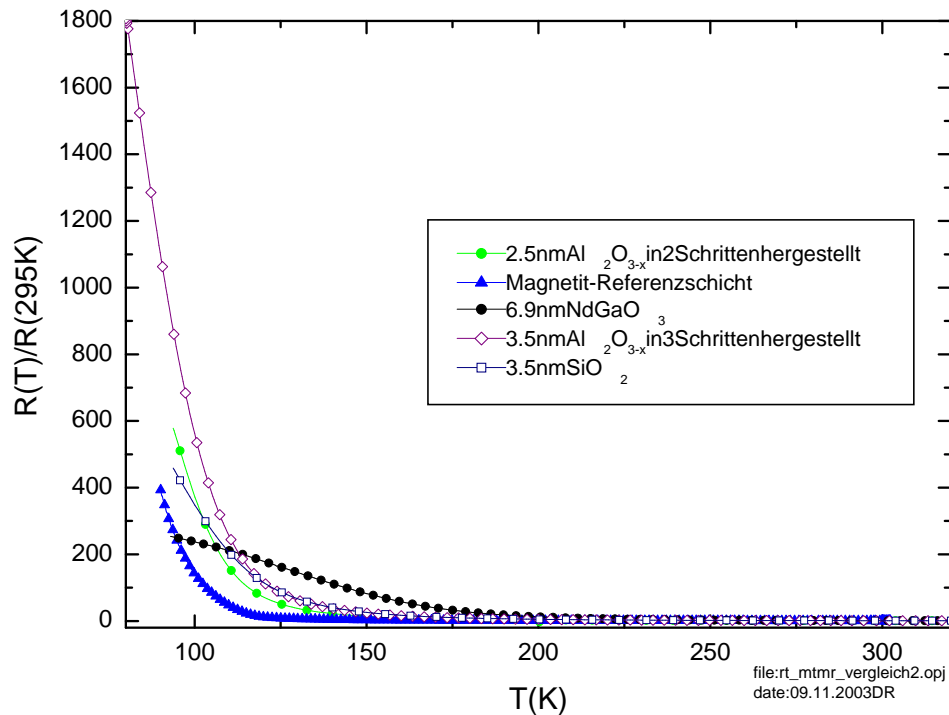


Abbildung 5.18: $R(T)$ von TMR-Kontakten mit verschiedenen Tunnelbarrieren im Vergleich zu einer Fe_3O_4 Referenzschicht.

im Vergleich zum Magnetit geringen Widerstand für eine homogene Stromverteilung im TMR-Türmchen. Bei tieferen Temperaturen wird jedoch der Einfluß der Magnetitelektrode aufgrund ihres steigenden Widerstandes größer. So ergibt sich für obiges Beispiel bei 150 K mit einem spezifischen Widerstand des Magnetit von $1.5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$ ein Widerstand von $1.9 \cdot 10^{-2} \Omega$ in Türmchenrichtung senkrecht zur Substratoberfläche und ein Widerstand von $3 \cdot 10^3 \Omega$ für den Queranteil. Daran sieht man aber, daß auch bei 150 K im Falle einer gut homogenen Stromverteilung im Türmchen der Widerstandsanteil der Magnetitelektrode im Vergleich zur Tunnelbarriere recht klein sein sollte.

Eine weitere Möglichkeit, den starken Widerstandsanstieg mit abnehmender Temperatur zu erklären, ist ein Serienwiderstand bzw. eine zweite Tunnelbarriere, die sich an der oberen Kontaktierung der TMR-Türmchen bilden könnte. Dies wird in Abschnitt 5.3.3 diskutiert.

Interessant im Hinblick auf die Qualität der Tunnelbarrieren ist neben dem $R(T)$ -Verhalten die Skalierung des Tunnelwiderstandes mit der Barrierenfläche. Bei einer relativ homogenen Barriere und geringem Einfluß des Randes sollte das Produkt aus Widerstand und Fläche nahezu konstant sein. Bei den durchgeführten Messungen konnte dies wegen der vier verschiedenen Querschnittsflächen der TMR-Türmchen überprüft werden. Tabelle 5.1 zeigt die Werte einer gut funktionierenden Probe mit einer 2.5 nm dicken $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere bei Raumtemperatur. Man sieht, daß zum einen der gemessene 2-Punkt-Widerstand mit länger werdenden Zuleitungen im Meßsteg (siehe Abbildung 3.10) größer wird. Der 4-

Fläche	2P-Widerstand	4P-Widerstand	$R_{4P} \cdot F$
10 μm x 10 μm	172 Ω	66 Ω	$6.6 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}^2$
10 μm x 20 μm	292 Ω	36 Ω	$7.1 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}^2$
20 μm x 20 μm	407 Ω	23 Ω	$9.1 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}^2$
20 μm x 40 μm	539 Ω	5.0 Ω	$4.0 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}^2$

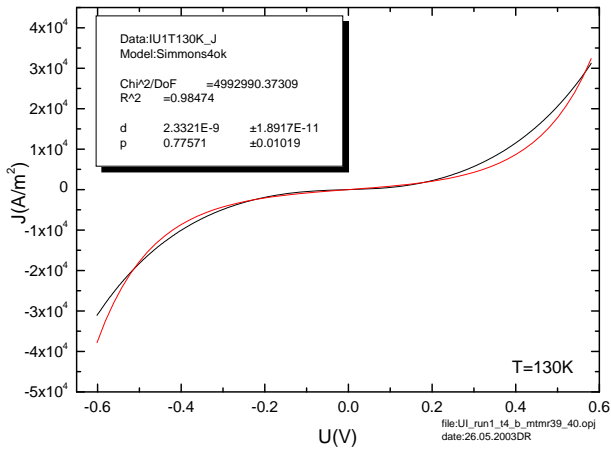
Tabelle 5.1: $R \cdot F$ Produkt von vier in einer Meßbrücke angeordneten TMR-Kontakten mit 2.5 nm $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere bei Raumtemperatur.

Punkt-Widerstand jedoch skaliert in etwa umgekehrt proportional zur Fläche des Tunnelkontaktes. Daher ist das sich ergebende Produkt $R_{4P} \cdot F$ zumindest von der Größenordnung her konstant. Dieses Ergebnis verdeutlicht die gute Qualität der hergestellten Tunnelkontakte. Keiner der vier, nebeneinander in dieser Meßbrücke liegenden, Kontakte zeigte Ausfallerscheinungen. Im Vergleich zu Literaturwerten sind die Werte für die $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere in der richtigen Größenordnung [106]. Chen und Kollegen erhielten für eine 0.7 - 1.5 nm Al-Schicht, die in Luft oxidiert wurde, $R_{4P} \cdot F$ -Werte von 1 - $230 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}^2$ bei Raumtemperatur. Bei der Oxidation mittels Sauerstoffplasma konnte der Wert gegenüber Luftoxidation in etwa vervierfacht werden. Auch der dabei erzielte maximale TMR-Effekt verdoppelte sich. Dies legt nahe, daß die in dieser Arbeit beschriebenen $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barrieren in Bezug auf ihre Oxidation noch weiter optimiert werden könnten.

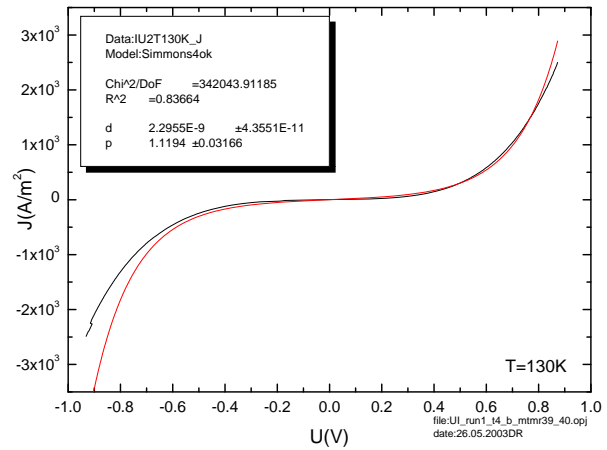
5.3.2 U(I)-Kennlinien

Bei verschiedenen Temperaturen wurden $U(I)$ -Kennlinien der Tunnelkontakte vermessen. Dabei sollten sich im Falle von guten Tunnelbarrieren gemäß Gleichung 5.2 bei genügend hoher angelegter Spannung nichtlineare Kennlinien ergeben. Es ist zu beachten, daß typische Tunnelbarrieren im eV-Bereich liegen und man den Meßbereich entsprechend groß wählen muß, um nichtlineare Kennlinien beobachten zu können. Ist die über den Tunnelkontakt abfallende Spannung nur einige meV, so befindet man sich im linearen Bereich und mißt annäherungsweise eine Gerade. Bei sehr niederohmigen dünnen Barrieren war es bei den Messungen zum Teil nicht möglich in den nichtlinearen Bereich zu kommen, da der maximale Meßstrom über die TMR-Kontakte auf 1 mA beschränkt war, um diese nicht zu beschädigen. Bei einem Strom von 1 mA ergibt sich in einen $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ kleinen Tunnelkontakt immerhin eine Stromdichte vergleichbar der in einem voll ausgelasteten 400 V, 16 A Starkstromkabel (nach VDE-Norm).

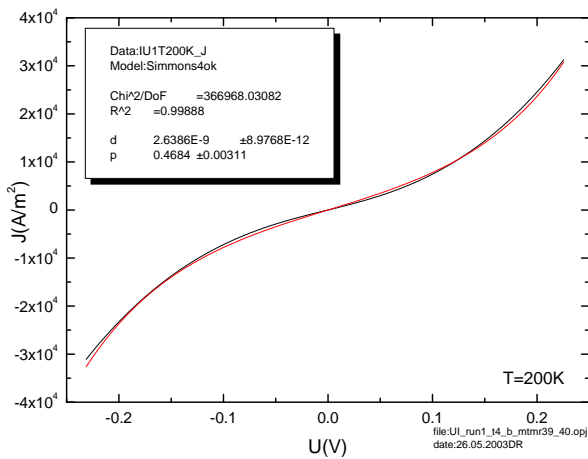
Abbildung 5.19 zeigt Kennlinien von Tunnelkontakten mit 3.9 nm und 6.5 nm dicken MgO-Tunnelbarrieren bei verschiedenen Temperaturen. Dabei ist die Stromdichte $J = I/F$ gegen die Spannung U über den Kontakt aufgetragen. Man erkennt eindeutig nichtlineares Verhalten. Bei höheren Temperaturen ist der Kurvenverlauf flacher, die Tunnelbarriere weniger stark ausgeprägt. Der Kurvenverlauf wurde nach dem Simmons-Modell angefitet und als Fitparameter ergaben sich daraus die durchschnittliche effektive Barrierendicke (in



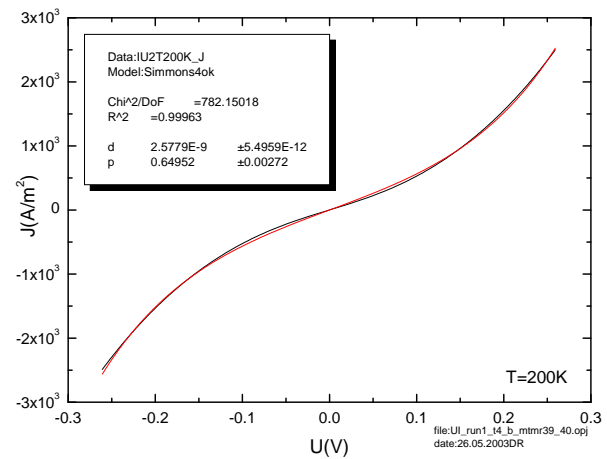
(a) 3.9 nm MgO Barriere bei 130 K



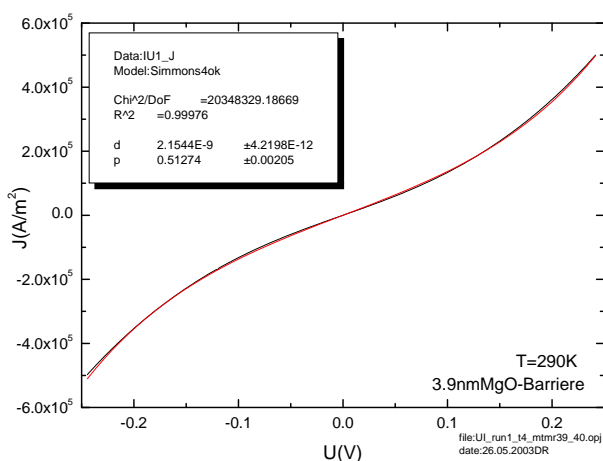
(b) 6.5 nm MgO Barriere bei 130 K



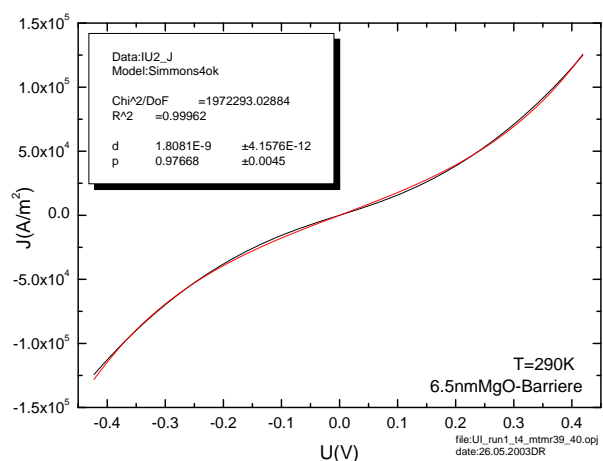
(c) 3.9 nm MgO Barriere bei 200 K



(d) 6.5 nm MgO Barriere bei 200 K



(e) 3.9 nm MgO Barriere bei 290 K



(f) 6.5 nm MgO Barriere bei 290 K

Abbildung 5.19: $J(U)$ -Kennlinien von $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontakten mit MgO-Barriere bei verschiedenen Temperaturen (schwarze Kurven), jeweils mit Fitkurve nach dem Simmons-Modell (rote Kurven).

<i>Material</i>	<i>bei 160 K</i>	<i>bei 295 K</i>
NdGaO ₃	5 eV	2 eV
SrTiO ₃	1.6 eV	1.5 eV
SiO ₂	1.2 eV	0.9 eV
MgO	0.9 eV	0.7 eV
Al ₂ O _{3-x}	0.7 eV	0.6 eV

Tabelle 5.2: Effektive Barrierenhöhen bei Tunnelbarrieren aus verschiedenen Materialien im Überblick, aus den Kurvenfits nach Simmons.

den Graphen mit d bezeichnet und in nm angegeben) und -höhe (in den Graphen mit p bezeichnet und in eV angegeben). Die so ermittelten Werte von 1.8 nm bis 2.6 nm für die Barrierendicke und 0.5 eV bis 1.1 eV für die Barrierenhöhe liegen in einer vernünftigen Größenordnung [107]. Allerdings passen, wie man sieht, die Kurvenfits nicht immer ideal. Dies ist darauf zurück zu führen, daß das Simmons-Modell nur eine Näherung ist und nicht alle in der Barriere auftretenden Prozesse berücksichtigt. Daher sind die aus den Fitdaten gewonnen quantitativen Daten nur als Anhaltswerte zu sehen. Dies gilt vor allem, falls die Transportmessungen noch einen Serienwiderstand an der oberen Kontaktierung der TMR-Türmchen enthalten.

In Abbildung 5.20 sind die Kennlinien von TMR-Kontakten mit SrTiO₃ und NdGaO₃ Barriere dargestellt und in Abbildung 5.21 die von Tunnelkontakten mit SiO₂ und Al₂O_{3-x} Barriere. Auch hier fallen die Kennlinien bei höheren Temperaturen flacher aus und sind bei Raumtemperatur bei Barrieren aus NdGaO₃, SiO₂ und Al₂O_{3-x} fast linear. Die aus den Kurvenfits ermittelte effektive Höhe der Tunnelbarriere nach Simmons ist bei NdGaO₃ mit ca. 2 eV bei Raumtemperatur und etwa 5 eV bei 160 K im Vergleich der Barrierenmaterialien deutlich am größten. Am niedrigsten ist die effektive Barrierenhöhe bei Al₂O_{3-x} mit 0.6 eV bei Raumtemperatur und etwa 0.7 eV bei 160 K. MgO Barrieren liegen mit durchschnittlich ca. 0.7 eV bei Raumtemperatur und 0.9 eV bei 130 K etwas höher. Die Barrieren aus SiO₂ und SrTiO₃ liegen mit 0.9 eV und 1.5 eV bei Raumtemperatur sowie etwa 1.2 eV und 1.6 eV bei 160 K im Mittelfeld (siehe auch Übersichtstabelle 5.2). Die bestimmten effektiven Barrierendicken sind bei allen Proben deutlich geringer als die deponierten Schichtdicken, aber von der selben Größenordnung. Dies liegt daran, daß die effektive Barrierendicke nach Simmons auf Höhe der Fermienergie bestimmt wird, dieses Modell kein Tunneln über Zwischenzustände berücksichtigt, und auch Grenzflächenrauigkeiten den effektiven Abstand der Elektroden verringern.

Insgesamt bestätigt sich in den $U(I)$ -Kennlinien die in den $R(T)$ -Kurven festgestellte Tendenz, daß die Tunnelbarrieren aller hier getesteten Materialien zu höheren Temperaturen hin signifikant durchlässiger werden. Dies ist vor allem für Messungen und Anwendungen bei Raumtemperatur ungünstig, da der Transport durch die Barriere dann vermutlich über Zwischenzustände erfolgt, wobei die Spins der Elektronen umklappen können. Dies hätte einen deutlich verminderten TMR-Effekt zur Folge.

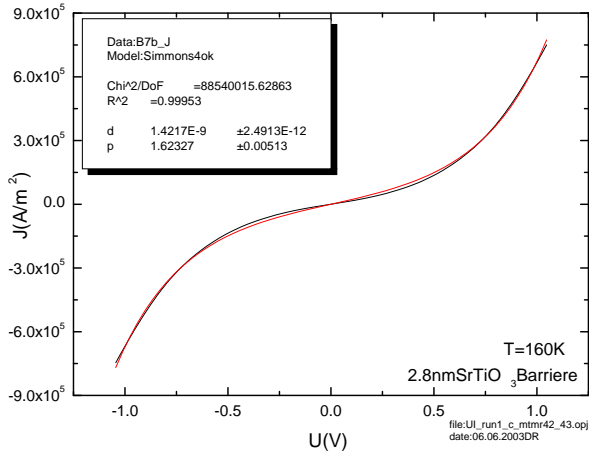
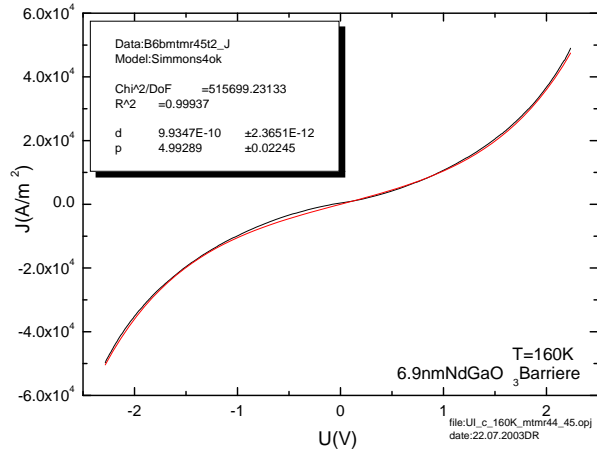
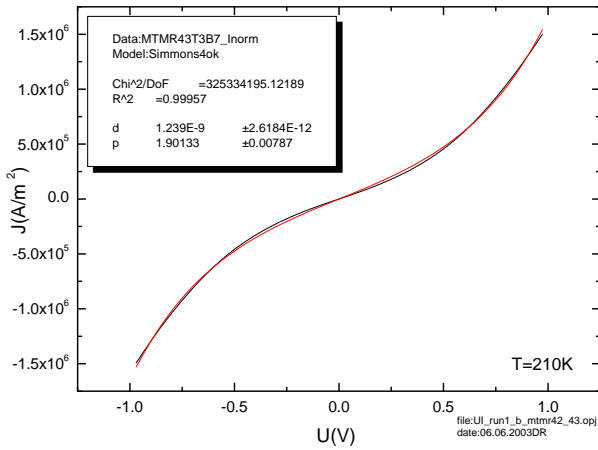
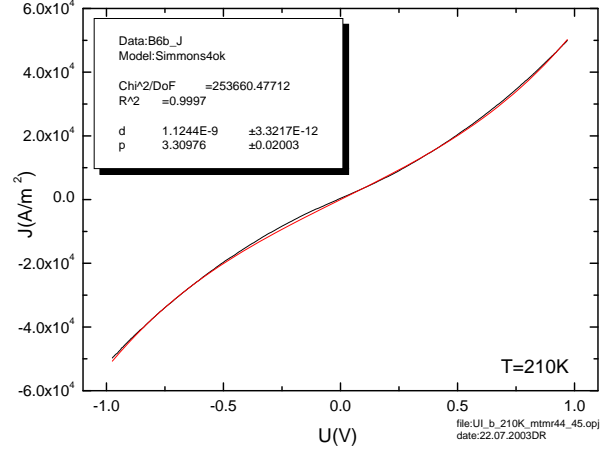
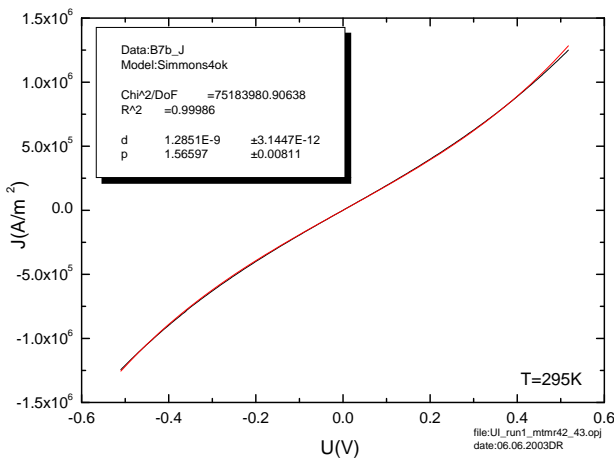
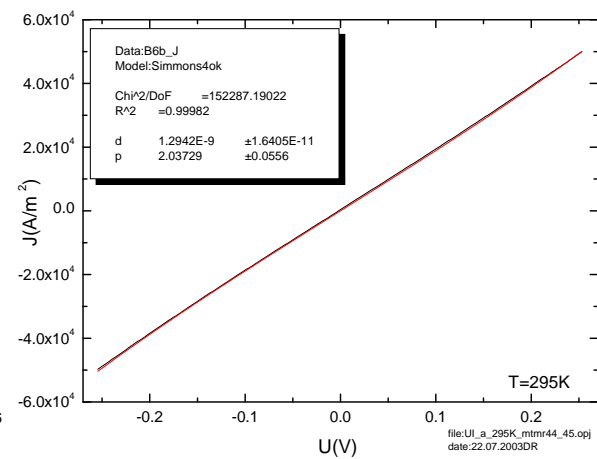
(a) 2.8 nm SrTiO₃ Barriere bei 160 K(b) 6.9 nm NdGaO₃ Barriere bei 160 K(c) 2.8 nm SrTiO₃ Barriere bei 210 K(d) 6.9 nm NdGaO₃ Barriere bei 210 K(e) 2.8 nm SrTiO₃ Barriere bei 295 K(f) 6.9 nm NdGaO₃ Barriere bei 295 K

Abbildung 5.20: $J(U)$ -Kennlinien eines $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontaktes mit SrTiO₃ Barriere und eines $10 \times 20 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontaktes mit NdGaO₃ Barriere bei verschiedenen Temperaturen (schwarze Kurven), jeweils mit Fitkurve nach dem Simmons-Modell (rote Kurven).

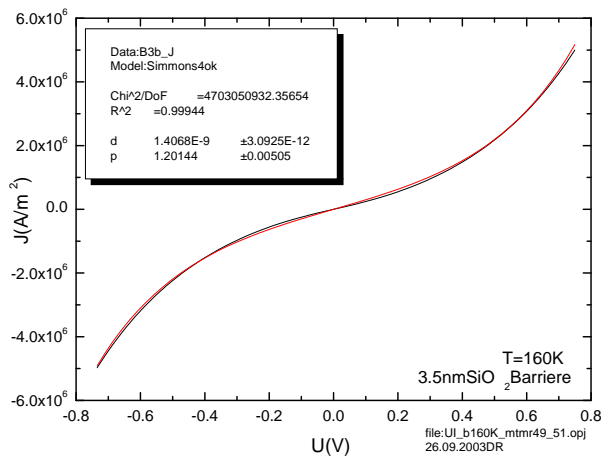
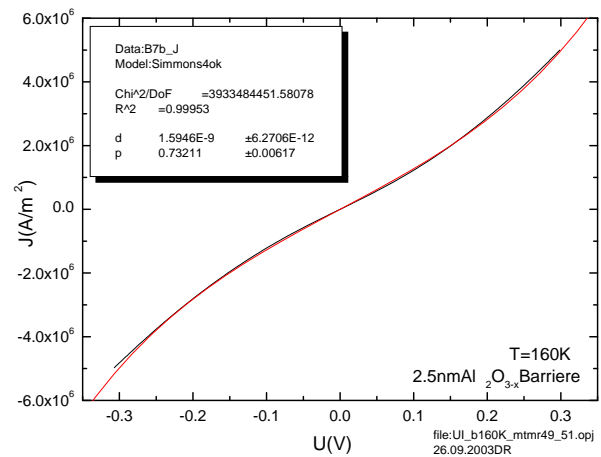
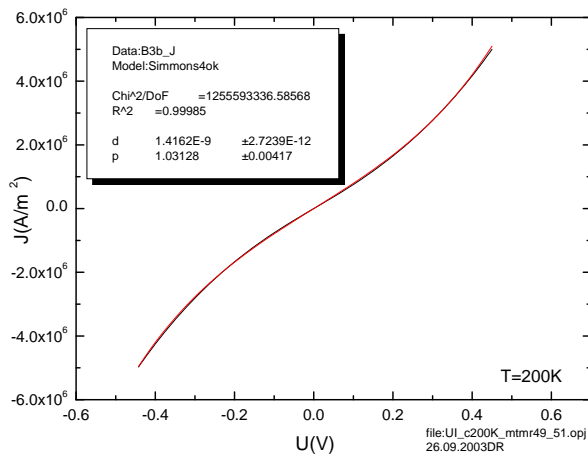
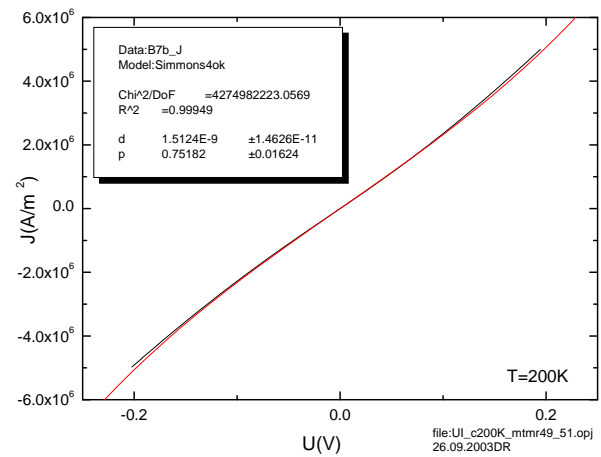
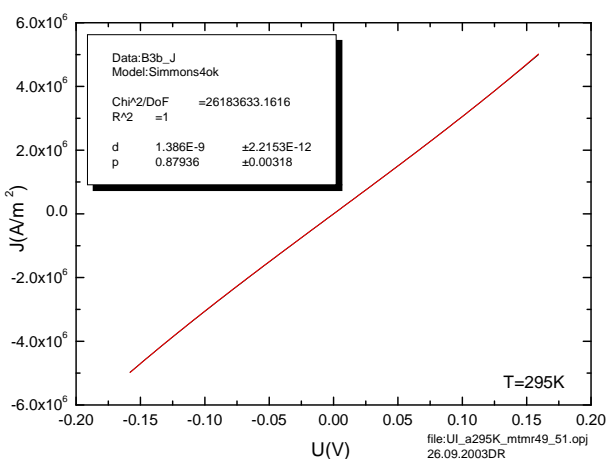
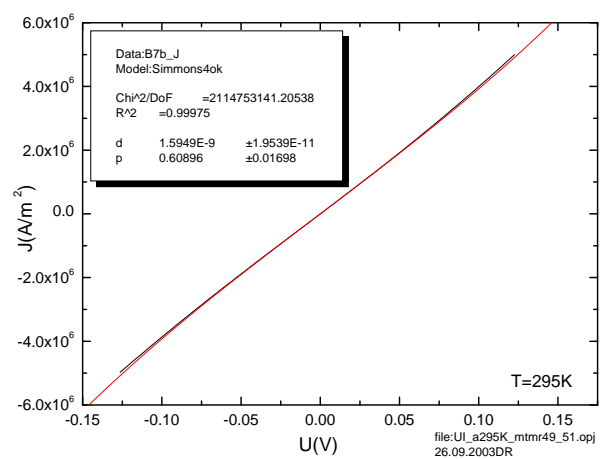
(a) 3.5 nm SiO₂ Barriere bei 160 K(b) 2.5 nm Al₂O_{3-x} Barriere bei 160 K(c) 3.5 nm SiO₂ Barriere bei 200 K(d) 2.5 nm Al₂O_{3-x} Barriere bei 200 K(e) 3.5 nm SiO₂ Barriere bei 295 K(f) 2.5 nm Al₂O_{3-x} Barriere bei 295 K

Abbildung 5.21: $J(U)$ -Kennlinien von $10 \times 20 \mu\text{m}^2$ TMR-Kontakten mit SiO₂ und Al₂O_{3-x} Barrieren bei verschiedenen Temperaturen (schwarze Kurven), jeweils mit Fitkurve nach dem Simmons-Modell (rote Kurven).

5.3.3 R(H)-Messungen

Durch $R(H)$ -Messungen an den Tunnelkontakten wurde der Tunnelmagnetowiderstand (TMR) untersucht. Dabei wurde die Widerstandsänderung der Proben während der Variation des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen und Tunnelströmen vermessen. Das Magnetfeld wurde zuerst immer auf 5 Tesla gefahren, um die Magnetisierung in den Tunnelelektroden parallel auszurichten. Danach folgte ein langsamer Feldsweep mit der $R(H)$ -Messung über den Nullpunkt. Gemäß Gleichung 5.7 wurde der TMR bei den Messungen folgendermaßen definiert:

$$TMR(\%) = 100 \cdot \frac{R_a - R(H)}{R_p} \quad (5.17)$$

Die Proben mit Tunnelbarriere aus MgO und SiO₂ zeigten nur einen recht kleinen TMR-Effekt $\leq 0.5\%$ bei tieferen Temperaturen (siehe Abbildung 5.22). Proben mit SrTiO₃ und NdGaO₃ Barriere zeigten so gut wie gar keinen TMR-Effekt, sondern nur einen normalen MR-Effekt, zu erkennen an dem fast linear abfallenden Widerstandsverlauf mit steigendem Magnetfeld. Dies deutet auf eine mangelhafte Tunnelbarriere hin, da bei einer dichten Tunnelbarriere der Barrierenwiderstand den der Elektroden weit überwiegen sollte und so eine Widerstandsänderung der Elektroden im Magnetfeld nahezu nicht sichtbar sein sollte. Das heißt, ein Qualitätskriterium für einen guten Tunnelkontakt ist ein konstantes Widerstandsniveau in $R(H)$ -Kurven bei Magnetfeldern außerhalb des Schaltbereiches der Elektroden (wie z.B. in Graph 5.23 zu sehen).

Proben mit 2.5 nm dicker Al₂O_{3-x} Barriere zeigten reproduzierbar fast bei allen gemessenen Temperaturen, aber vor allem bei Raumtemperatur, einen deutlichen TMR-Effekt von bis zu 5%. Das Schaltverhalten war dabei nahezu ideal symmetrisch (siehe Abbildung 5.23). Abbildung 5.24 zeigt das Schaltverhalten der jeweils anderen drei Kontakte dieser beiden Meßbrücken bei Raumtemperatur (in einer Meßbrücke gibt es jeweils vier Tunnelkontakte mit verschiedenen Größen, siehe dazu Abbildung 3.10). Besonders hervorzuheben ist, daß dabei jeweils alle in einer Brücke enthaltenen Tunnelkontakte reproduzierbar einen deutlichen TMR-Effekt mit idealem symmetrischem Schalten zeigten. Die unterschiedliche Querschnittsfläche der Kontakte hatte keinen systematischen Einfluß auf die Größe des Effektes, was ein klares Indiz für eine homogene Barriere und einen vernachlässigbar kleinen Einfluß des Randes der TMR-Türmchen ist. Diese gute Reproduzierbarkeit verdeutlicht die Qualität des Herstellungsprozesses. Im Vergleich dazu zeigen solche Messungen anderer Gruppen bei neuen Materialien oft einen guten Effekt nur in einigen von sehr vielen hergestellten Tunnelkontakten [108, 116]. Dabei fällt der Effekt meist nur bei sehr tiefen Temperaturen sehr groß aus, bei Raumtemperatur ist in den meisten Fällen kein Effekt mehr meßbar. Diese Kurven zeigen außerdem oft ein chaotisches, unsymmetrisches Schaltverhalten, was nicht gut reproduzierbar ist. Im weltweiten Vergleich zu anderen TMR-Messungen an Magnetit-basierten Tunnelkontakten sind die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse von sehr guter Qualität. Eine Arbeit von Li, Gupta

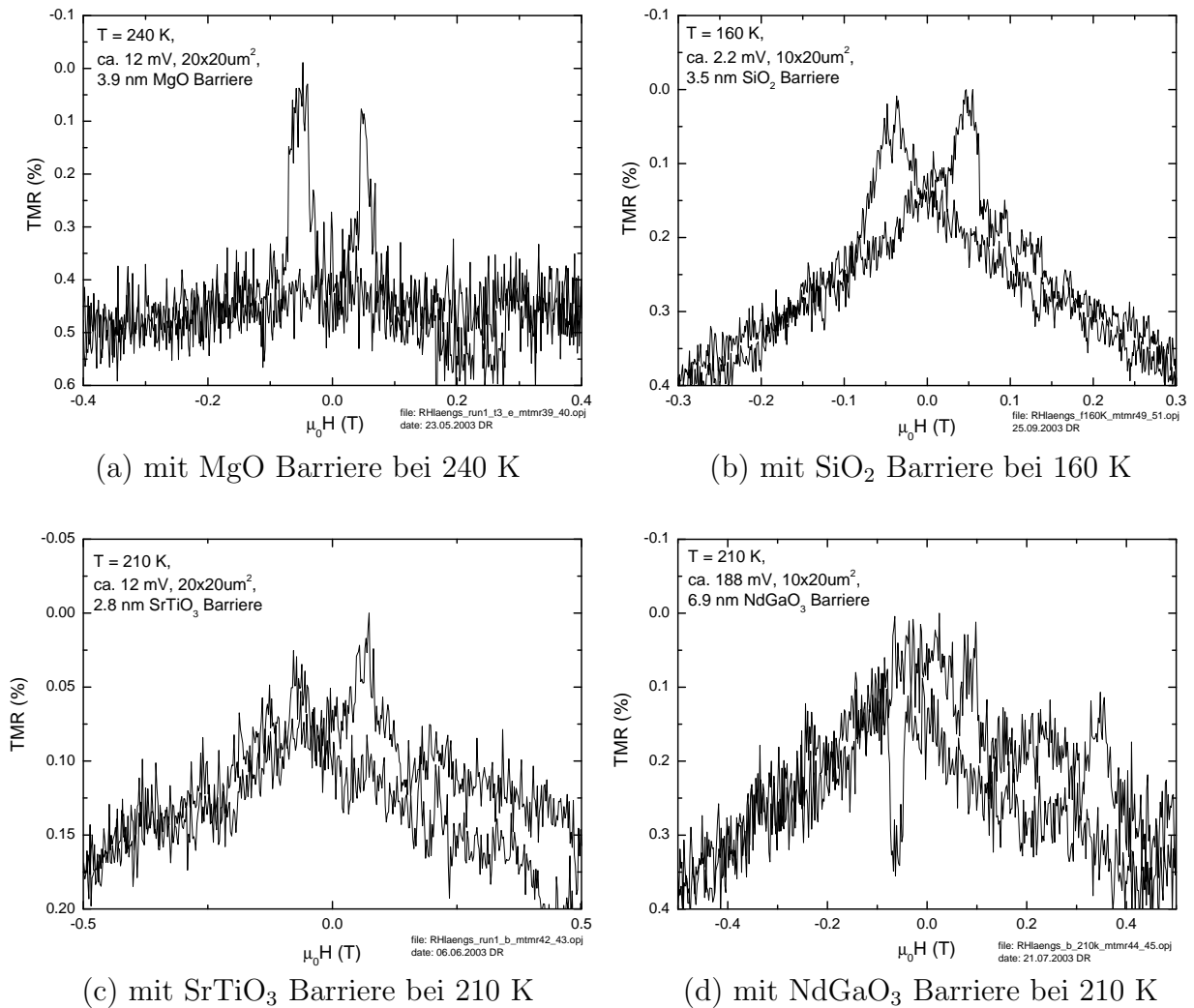
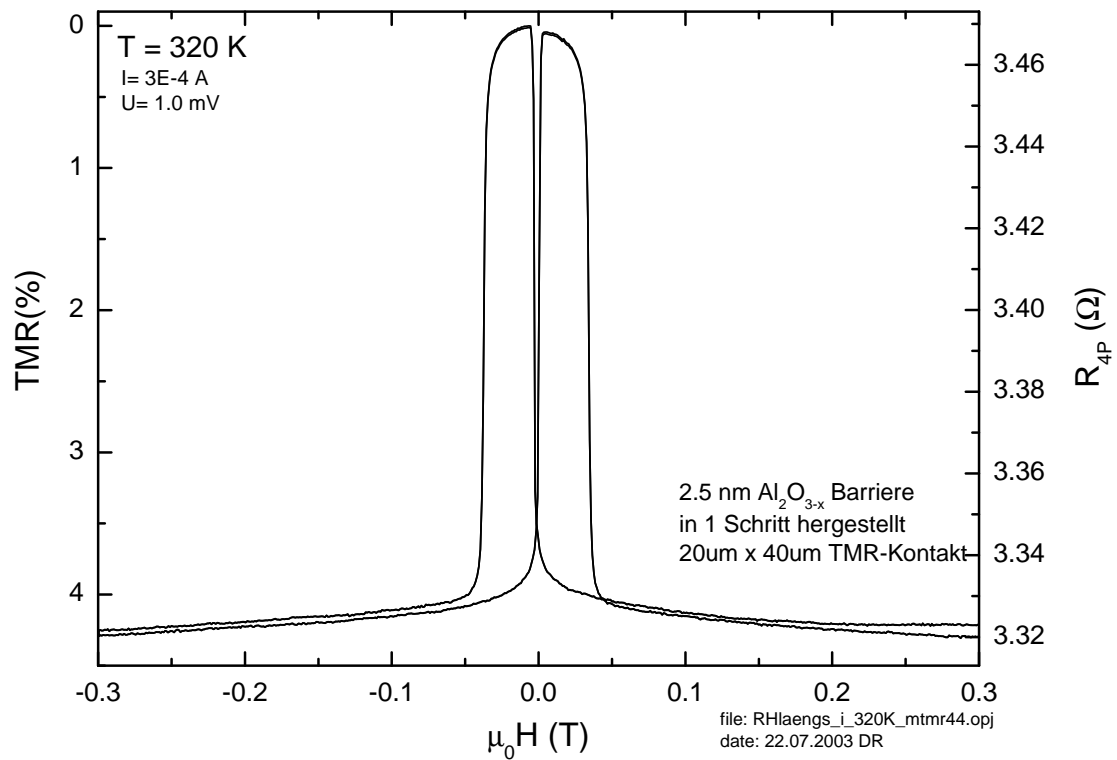


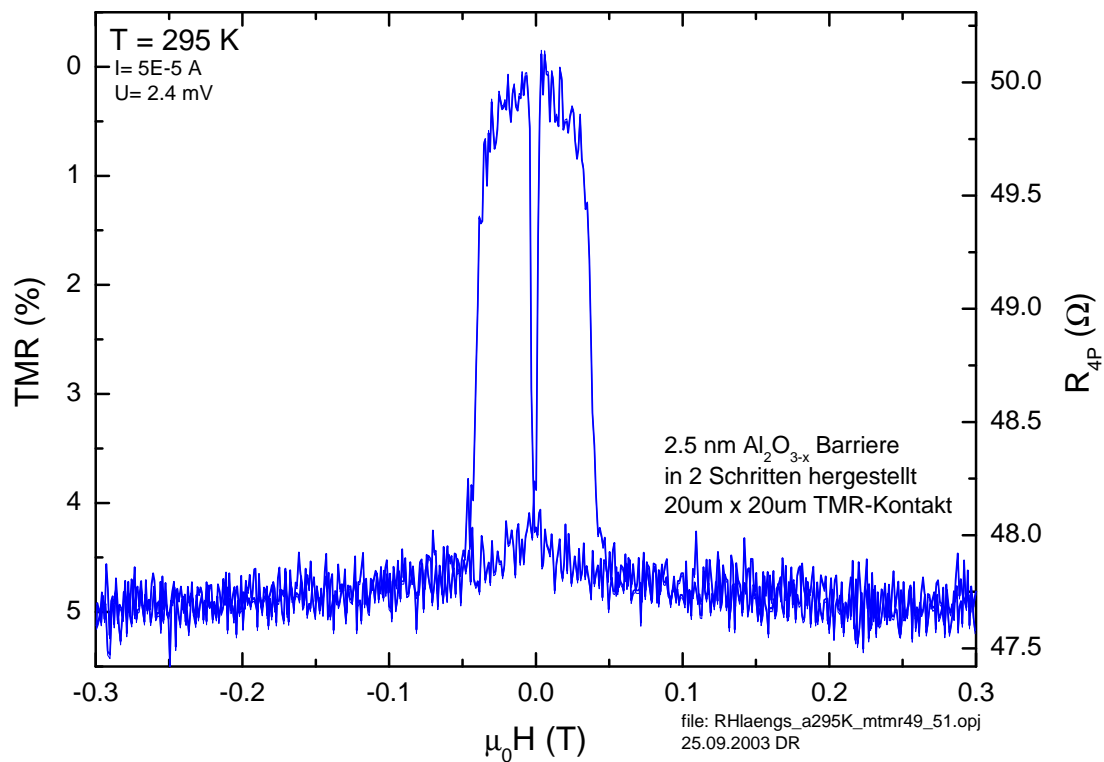
Abbildung 5.22: TMR-Effekt von Fe₃O₄/ Barriere/ Ni Kontakten mit MgO, SrTiO₃, SiO₂ und NdGaO₃ als Barriere.

und Kollegen erzielte in Zusammenarbeit mit IBM bei magnetischen Tunnelkontakten mit Magnetitschichten lediglich einen TMR-Effekt von 0.5% bei Raumtemperatur [109]. Matsuda und Kollegen erzielten in Zusammenarbeit mit Matsushita Electric mehr als 10% TMR-Effekt bei Raumtemperatur für Magnetitschichten[110]. Allerdings wurde dabei als Gegenelektrode Co₇₅Fe₂₅ benutzt, was eine wesentlich größere Spinpolarisation bei Raumtemperatur aufweist, als das in dieser Arbeit verwendete Nickel. Dadurch fällt der gemessene TMR-Effekt größer aus.

Bei den gut funktionierenden Tunnelkontakten mit 2.5 nm Al₂O_{3-x} Barriere wurde der Einfluß der über den Kontakt abfallenden Spannung auf die Größe des TMR-Effektes untersucht. In Graph 5.25 ist der maximale TMR-Effekt bei verschiedenen Tunnelströmen gegen die Tunnelspannung aufgetragen. Die einzelnen Meßpunkte resultieren dabei je-



(a) ideales symmetrisches Schalten der Probe MTMR44



(b) maximaler Effekt bei Probe MTMR51

Abbildung 5.23: TMR-Effekt von Tunnelkontakten mit 2.5 nm dicker $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere bei Raumtemperatur.

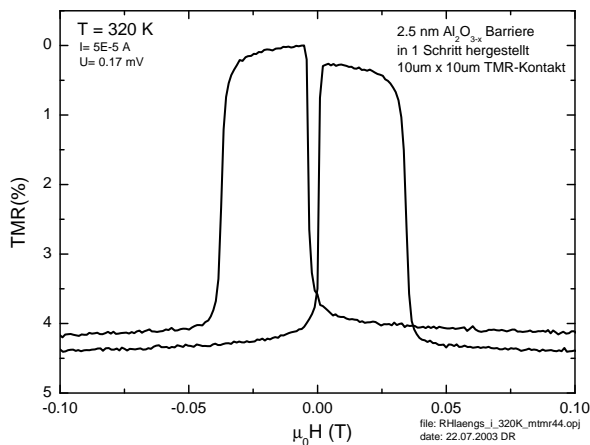
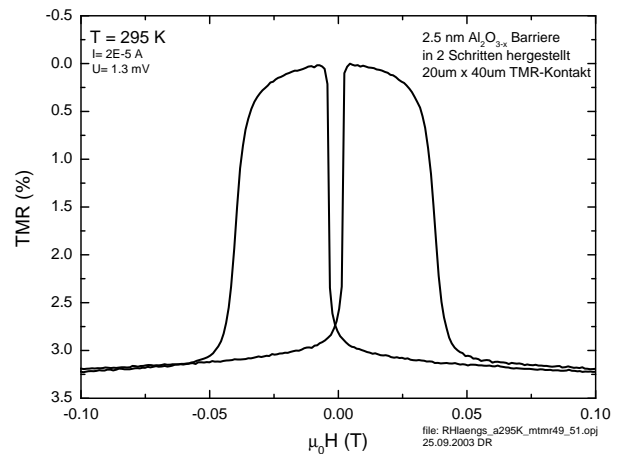
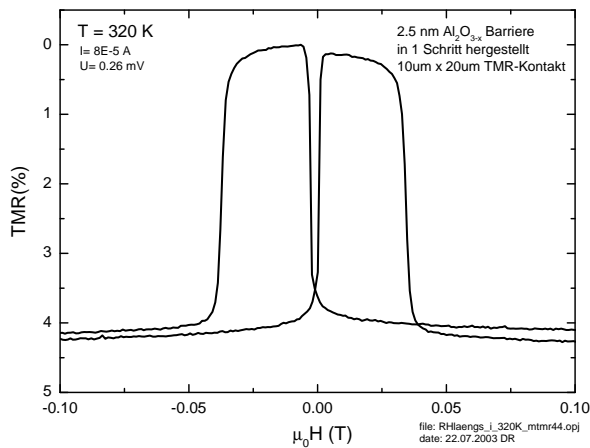
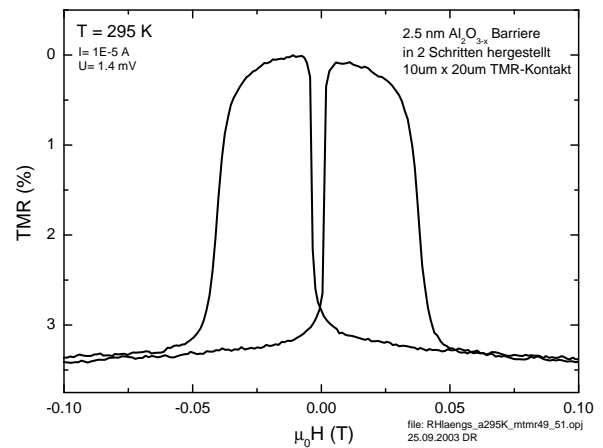
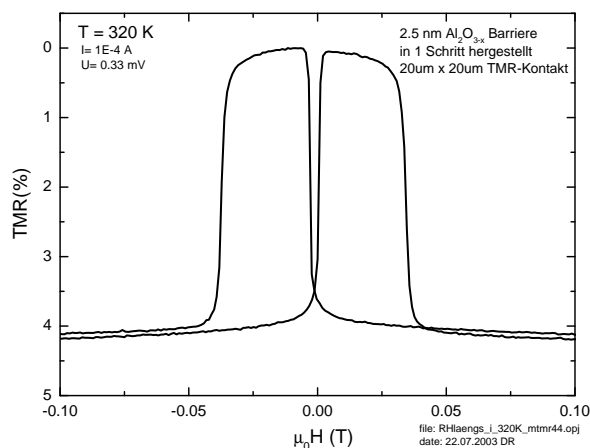
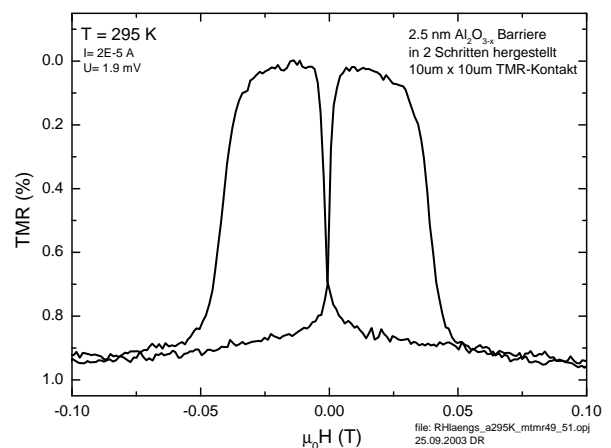
(a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, Probe MTMR44(b) $20 \times 40 \mu\text{m}^2$, Probe MTMR51(c) $10 \times 20 \mu\text{m}^2$, Probe MTMR44(d) $10 \times 20 \mu\text{m}^2$, Probe MTMR51(e) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, Probe MTMR44(f) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, Probe MTMR51

Abbildung 5.24: Reproduzierbares Schalten in verschiedenen TMR-Kontakten unterschiedlicher Größe mit 2.5 nm dicker $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere bei Raumtemperatur.

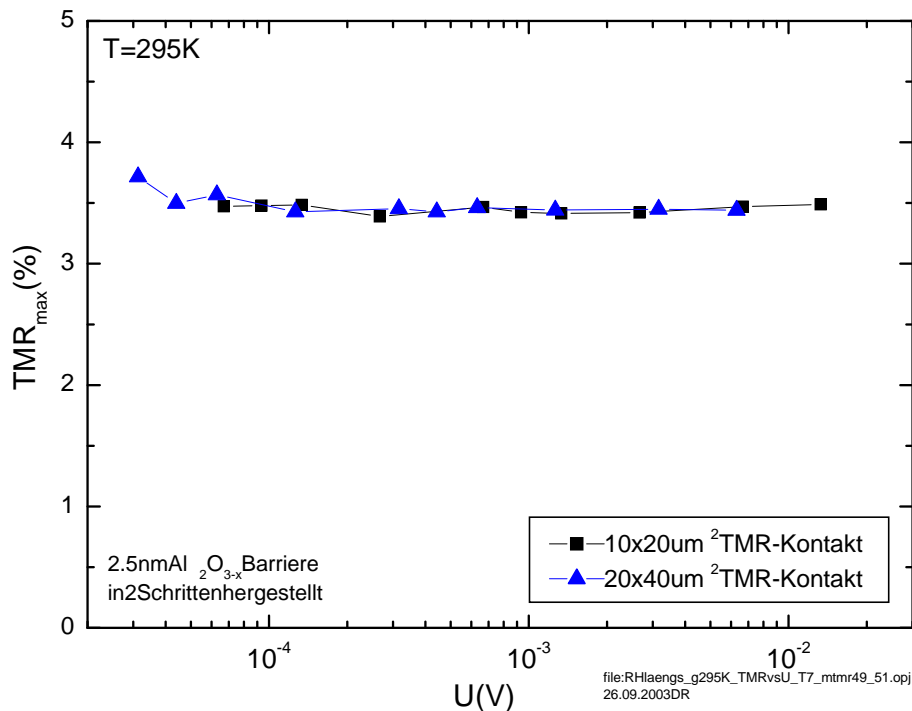


Abbildung 5.25: TMR-Effekt in Abhängigkeit von der Spannung bei Proben mit 2.5 nm dicker $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere, gemessen bei Raumtemperatur.

weils aus der maximalen Widerstandsänderung in einzelnen $R(H)$ -Messungen, wie sie in Abbildung 5.24 dargestellt sind. Es zeigte sich, daß im gemessenen Bereich von etwa 10^{-5} bis 10^{-2} Volt keine wesentliche Änderung zu beobachten war. Betrachtet man die Bandstruktur von Magnetit aus Abbildung 2.5(a), so ist dies auch zu erwarten, da die Austauschspaltung größer als 0.5 eV ist. Das heißt, man müßte am Tunnelkontakt eine Spannung größer 0.5 V abfallen lassen, um die spin-up und spin-down Bänder so gegeneinander zu verschieben, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit beeinflusst wird.

Trägt man den gemessenen maximalen TMR-Effekt gegen die Temperatur auf, so ergibt sich die in Graph 5.26 gezeigte interessante Abhängigkeit. Der TMR-Effekt hat demnach ein Maximum, welches bei den unterschiedlich hergestellten und oxidierten 2.5 nm dicken $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barrieren bei verschiedenen Temperaturen liegt. Bei der in zwei Schritten hergestellten Barriere (Probe MTMR51) mit dem etwas höheren Tunnelwiderstand liegt das TMR-Maximum bei einer tieferen Temperatur als bei der in einem Schritt hergestellten Barriere (Probe MTMR44) und ist vom Wert her größer. Die beiden gezeigten Kurvenverläufe scheinen bei Temperaturen ab etwa 280 K zu konvergieren und von der Kurvenform der gleichen Gesetzmäßigkeit zu folgen.

Diese Abhängigkeit des maximalen beobachteten TMR-Effektes läßt sich durch einen Serienwiderstand erklären, der neben dem Widerstand der Tunnelbarriere berücksichtigt werden muß. Beim Tunnelmagnetowiderstandseffekt ändert sich nämlich nur der Widerstand über die Tunnelbarriere R_B in Abhängigkeit vom Magnetfeld, der Serienwiderstand

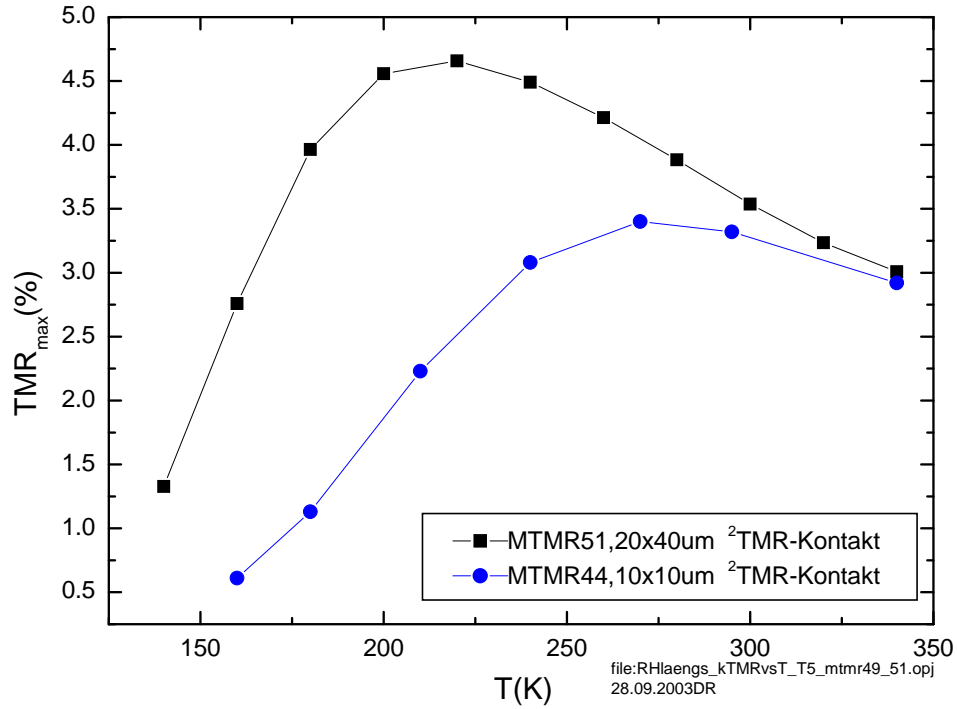


Abbildung 5.26: TMR-Effekt in Abhängigkeit von der Temperatur bei Proben mit 2.5 nm $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ Barriere.

R_S bleibt gleich und vermindert den gemessenen TMR-Effekt.

$$TMR_{gemessen} = \frac{\Delta R}{R_B + R_S} = \frac{(R_a + R_S) - (R_p + R_S)}{R_p + R_S} \quad (5.18)$$

Daraus ergibt sich der wahre TMR-Effekt zu:

$$TMR_{true} = \frac{\Delta R}{R_B} = TMR_{gemessen} \left(1 + \frac{R_S}{R_B} \right) \quad (5.19)$$

Berücksichtigt man, daß der gemessene 4-Punkt-Widerstand R_{4P} des Türmchens sich aus R_B und R_S zusammensetzt, so kann man Gleichung 5.19 umformen zu:

$$TMR_{true} = \frac{\Delta R}{R_B} = TMR_{gemessen} \left(1 + \frac{R_{4P} - R_B}{R_B} \right) \quad (5.20)$$

Setzt man für R_{4P} die in Abbildung 5.27 dargestellten Meßwerte der Türmchen ein, und für R_B einen realistischen Wert von 10Ω (entspricht etwa $10^{-9} \Omega\text{m}^2$, siehe Abschnitt 5.3.1), so ergeben sich ausgehend von den in Graph 5.26 gezeigten Kurven des gemessenen TMR, die in Abbildung 5.28 gezeigten Verläufe für den TMR_{true} . Man erkennt, daß sich fast lineare Verläufe ergeben, und die Abnahme des gemessenen TMR-Effektes bei tiefen Temperaturen durch diese Umrechnung vollständig kompensiert wird. Außerdem

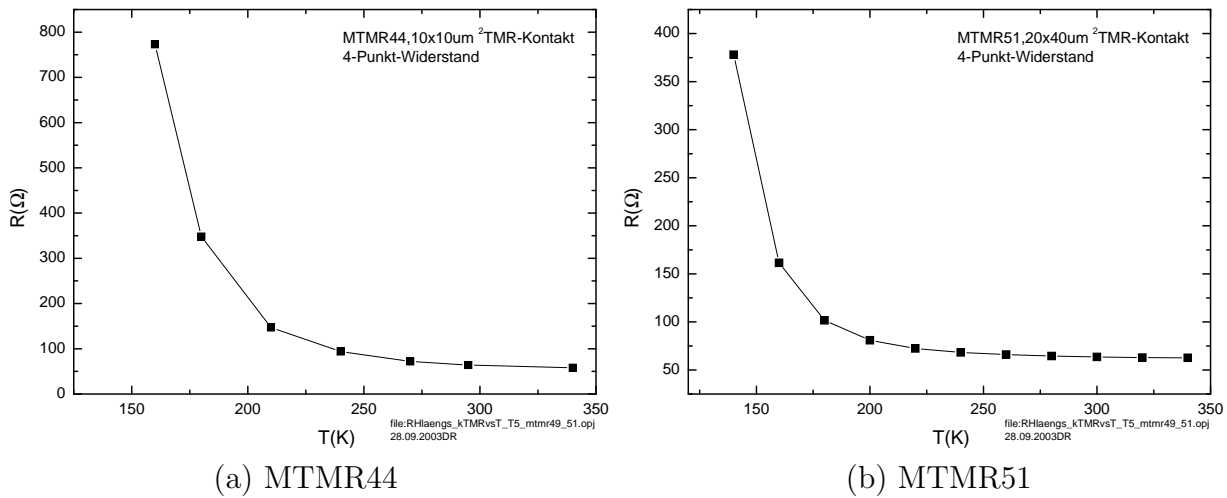


Abbildung 5.27: Temperaturabhängigkeit von R_{4P} für zwei Tunnelkontakte der Proben MTMR44 und MTMR51.

sieht man, daß sich dadurch recht hohe Werte des wahren TMR-Effektes ergeben, wie sie für eine hohe Spinpolarisation von Magnetit zu erwarten wären. Als Kurvenverlauf bleibt eine Abnahme des TMR-Effektes zu höheren Temperaturen hin übrig. Zum einen geht diese auf eine Abnahme der Spinpolarisation in den Tunnelelektroden zurück, zum anderen wahrscheinlich auf Spinflip-Streuung beim Tunneln über Zwischenzustände in der Barriere. Aus den durchgeführten Magnetisierungsmessungen an Magnetit- und Nickelschichten ergab sich eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung zwischen 150 K und 300 K von etwa 10% respektive 11.6%. Da die Sättigungsmagnetisierung im Allgemei-

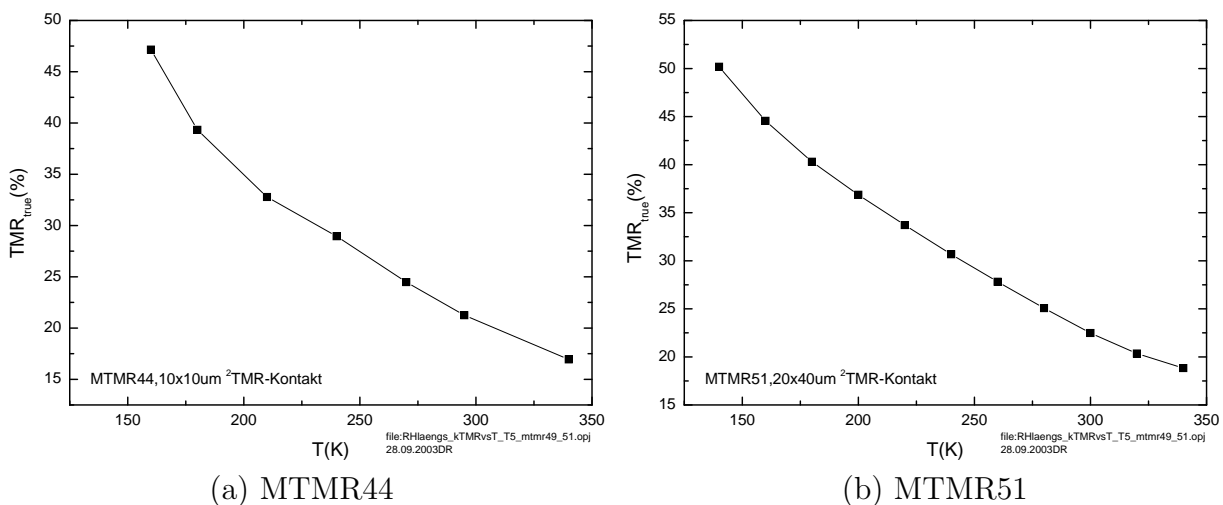


Abbildung 5.28: Temperaturabhängigkeit von TMR_{true} für zwei Tunnelkontakte der Proben MTMR44 und MTMR51.

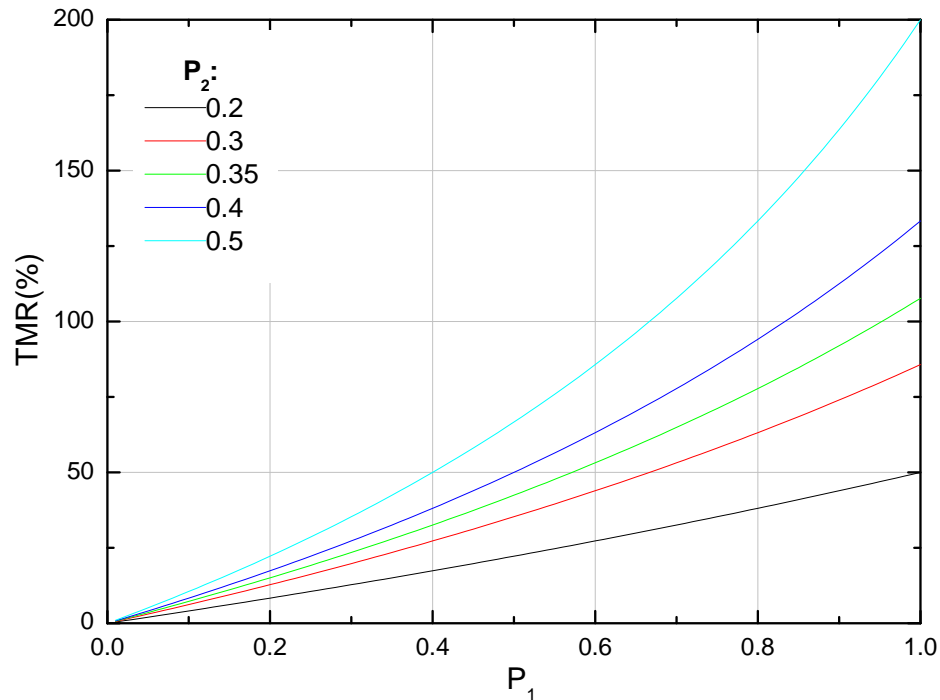


Abbildung 5.29: Berechneter maximaler TMR-Effekt nach Jullière, P_1 und P_2 sind die Spinpolarisationen der Tunnelelektroden.

nen proportional zur Spinpolarisation ist, kann man demnach mit Formel 5.7 eine daraus resultierende Verringerung des TMR-Effektes zwischen 150 K und Raumtemperatur von etwa 28% abschätzen. Die beobachtete Abnahme liegt mit ca. 55% wesentlich höher. Die Differenz resultiert wohl aus der erwähnten Spinflip-Streuung beim Tunneln über Defektzustände in der Barriere, die mit steigender Temperatur zunimmt, wie aus den $R(T)$ und $U(I)$ Kurven gefolgert wurde.

Nach Formel 5.7 ergibt sich mit der Spinpolarisation der Elektrode P_1 und der Spinpolarisation der Elektrode P_2 ein maximal zu erwartender TMR-Effekt im Idealfall, wie in Graph 5.29 berechnet. Für die Gegenelektrode aus Nickel kann man einen Literaturwert von etwa $P_2 = 0.33$ annehmen, der aus Messungen nach der Meservey-Tedrow Methode bei sehr tiefen Temperaturen stammt [101]. Damit folgen aus den bestimmten Werten des TMR_{true} schon recht hohe Werte für die Spinpolarisation P_1 der Magnetitelektrode. Diese Werte sind allerdings mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet, da die durchgeführte Berechnung eine Abschätzung des Widerstandes der Tunnelbarriere enthält. Für eine genauere Bestimmung wären Referenzmessungen an einer Probe nötig, die aus einer genauso hergestellten Tunnelbarriere und zwei Elektroden mit bekannter Spinpolarisation besteht. Damit wären die genauen Eigenschaften der Tunnelbarriere bestimmbar und eine genaue Berechnung des wahren TMR-Effektes möglich. Außerdem könnte man auch durch eine Vergleichsmessung mit einer anderen Gegenelektrode (zum Beispiel Cobalt) mit verschiedenem P_2 die Spinpolarisation von Magnetit bei Raumtemperatur genau be-

stimmen, selbst bei störenden Effekten wie einem Serienwiderstand. Dies wäre möglich, da der TMR-Effekt, wie aus Graph 5.29 zu ersehen, nicht linear von P_2 und P_1 abhängt. Das bedeutet, daß man aus dem Verhältnis der gemessenen TMR-Werte von zwei Proben mit unterschiedlicher Gegenelektrode (und jeweils bekanntem P_2) genau bestimmen kann, wie groß P_1 ist, unabhängig von den dabei gemessenen Absolutwerten des TMR-Effektes.

Insgesamt unterstützen die durchgeführten $R(H)$ -Messungen mit ihrem deutlichen, reproduzierbaren TMR-Effekt bei Raumtemperatur die in theoretischen Berechnungen vorhergesagte halbmetallische Natur des Magnetit. Auch die Richtung der Widerstandsänderung (bei paralleler Magnetisierungsrichtung der Elektroden ist der Widerstand geringer als bei antiparalleler - sowohl bei MgO, SiO₂ und Al₂O_{3-x} Barriere) stimmt in Zusammenhang mit der negativen Spinpolarisation des Nickels [64] mit der in den Berechnungen vorhergesagten negativen Spinpolarisation des Magnetit überein. Zur genaueren Bestimmung absoluter Zahlenwerte für die Spinpolarisation sind allerdings weiterführende Messungen notwendig. Die ausgeprägte Abhängigkeit des TMR-Effektes von der Temperatur deutet wie schon die $R(T)$ und $U(I)$ Messungen auf zahlreiche in der Barriere vorhandene Defektzustände hin. Diese führen mit steigender Temperatur zu einer Verringerung des gemessenen TMR-Effektes. Außerdem beeinträchtigte wahrscheinlich ein Serienwiderstand zum Tunnelbarrieren-Widerstand die Messungen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Promotionsarbeit wurde die Herstellung und Charakterisierung von dünnen, epitaktischen Magnetitschichten und Multilagen in Kombination mit anderen Materialien beschrieben. Die Eignung von Magnetit für Anwendungen in der Spinelektronik wurde durch Magnetotransportmessungen an mesoskopischen Tunnelkontakten unter Beweis gestellt. Somit könnten zukünftige Bauelemente in diesem aufstrebenden Gebiet von der hohen Spinpolarisation des Magnetit bei Raumtemperatur profitieren.

Die Schichten wurden auf MgO und Silizium Einkristallsubstraten mittels PLD und Elektronenstrahlverdampfen abgeschieden. Die PLD-Anlage wurde zur Verbesserung der Schichtqualität mit einer Laserheizung für die Substrate und einer pyrometrischen Temperaturmessung ausgestattet. Weiterhin wurde eine Teleskopoptik für den Strahlengang des Ablations-Excimerlasers entwickelt, die zu einer starken Verbesserung der Oberflächenqualität der hergestellten Schichten führte. Außerdem wurden zahlreiche Detailverbesserungen am System vom Vakuum bis hin zu einer atomaren Sauerstoffquelle vorgenommen.

Der Wachstumsmodus und die Kristalleigenschaften der Schichten wurden durch RHEED, AFM und ein während dieser Arbeit in Betrieb genommenes, hochauflösendes 4-Kreis-Röntgendiffraktometer untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Schichten epitaktisch mit hoher Kristallqualität im Lagenwachstumsmodus hergestellt werden konnten. Für Magnetit wurde ein blockweises Sub-Unit-Cell Wachstum festgestellt, bei dem die Einheitszelle in vier abgeschlossenen, ladungsneutralen Lagen aufwächst. Auch auf dem für industrielle Anwendungen wichtigen Standardsubstrat Silizium konnte qualitativ hochwertiges, epitaktisches Wachstum mit Hilfe eines TiN/MgO Pufferschichtsystems nachgewiesen werden.

Magnetisierungsmessungen und elektrische Transportmessungen an den Schichten ergaben annähernd die Werte von Einkristallen, die aus der Literatur bekannt sind. So wurde bei Raumtemperatur eine Sättigungsmagnetisierung von $3.6 \mu_B/\text{f.u.}$, ein spezifischer Widerstand von $45 \mu\Omega\text{m}$ und eine Ladungsträgerkonzentration von etwa $0.25/\text{f.u.}$ gemessen. Dies spricht für die sehr gute Qualität der dünnen Schichten.

Auf diesen dünnen und sehr glatten Magnetitschichten wurden einige Nanometer dünne,

isolierende Schichten aus den Materialien MgO, SrTiO₃, NdGaO₃, SiO₂ und Al₂O_{3-x} als Tunnelbarrieren kontrolliert abgeschieden, darauf folgend eine Schicht aus Nickel als Gegenelektrode. Ausgehend von diesen Schichtsystemen wurden mittels optischer Lithographie und Ionenstrahlätzen 10 μm x 10 μm bis 20 μm x 40 μm kleine Tunnelkontakte in einem aufwendigen Prozeß erfolgreich hergestellt.

An diesen magnetischen Tunnelkontakten wurde die magnetische Kopplung der Elektroden über die verschiedenen Barrierenmaterialien durch Magnetisierungsmessungen untersucht. Außerdem wurden durch $R(T)$ - und $U(I)$ -Messungen Erkenntnisse über die Eigenschaften der Tunnelbarrieren gewonnen. Mittels $R(H)$ -Messungen wurde der Tunnelmagnetowiderstandseffekt (TMR) untersucht. Dabei zeigte sich bei Raumtemperatur ein deutlicher Effekt von bis zu 5% mit reproduzierbarem, idealem symmetrischem Schaltverhalten. Insgesamt konnten im Vergleich zu anderen Literaturdaten internationale Spitzenwerte erzielt werden. Der gefundene TMR-Effekt spricht grundsätzlich für die in Berechnungen vorhergesagte halbmetallische Natur von Magnetit, kann die absoluten Zahlenwerte jedoch nicht zweifelsfrei bestätigen. Der gemessene Effekt wurde wahrscheinlich durch Tunneln über Defektzustände in nicht idealen Barrieren und durch einen Serienwiderstand beeinträchtigt. Daher wären folgende weiterführende Untersuchungen sinnvoll:

- Vergleichende Messungen an Tunnelkontakten aus TiN/Fe₃O₄/Ni/Al₂O_{3-x}/Ni und Ni/Al₂O_{3-x}/Co auf MgO Substraten als Referenz zur Bestimmung der genauen Eigenschaften der Tunnelbarriere.
- Aufbringen einer dünnen Goldschicht in-situ auf die obere Elektrodenschicht zur Verringerung eines dort eventuell vorhandenen Serienwiderstandes. Zweiteilung der oberen Anschlußleitung (Maske 3) zur Optimierung der 4-Punkt-Messung.
- Vergleichende Herstellung der Tunnelbarrierenschicht mittels PLD oder Elektronenstrahlverdampfen, zur Klärung des Einflusses des Herstellungsprozesses auf die elektrischen Transporteigenschaften.
- Verwendung einer anderen Gegenelektrode (zum Beispiel Cobalt) im Vergleich zu Nickel zur genauen Bestimmung der Spinpolarisation von Magnetit bei Raumtemperatur.
- Tunnelkontakte mit einer sehr dünnen Fe₃O₄ Elektrode, da sich bei sehr dünnen Magnetitschichten möglicherweise die Materialeigenschaften ändern und T_V sinkt [78, 111].
- Tunnelkontakt mit einer dünnen, an der Barriere eingefügten Nickelschicht: TiN/Fe₃O₄/Ni(1nm)/Al₂O_{3-x}/Ni zur Veränderung der magnetischen und chemischen Grenzflächeneigenschaften. Ist die Ni Schicht hinreichend dünn, besitzen die tunnelnden Elektronen eventuell noch die hohe Spinpolarisation des darunterliegenden Magnetit.

Kapitel 7

Anhang

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Zu Anfang meiner Promotionsphase wurden als Fortsetzung der Diplomarbeit [112] dünne Schichten aus $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mittels PLD hergestellt und durch RHEED, AFM, HRXRD, SQUID-Magnetometrie, elektrische Transportmessungen und Andreev-Punkt-Kontakt-Spektroskopie untersucht.

Dabei ergaben sich je nach Herstellungsparametern wie Substrattemperatur, Prozessgas und Druck stark unterschiedliche Probeneigenschaften. So war es zum Beispiel möglich im Layer-by-Layer Wachstumsmodus (siehe RHEED und AFM Bilder) sehr glatte Schichten herzustellen. Diese hatten dann aber eine erheblich zu niedrige Sättigungsmagnetisierung oder ein erniedrigtes T_C (siehe SQUID-Magnetometer Meßkurven in Abbildung 7.5). Andererseits gelang die Herstellung von dünnen Schichten mit einer dem Idealwert von $4 \mu_B/f.u.$ recht nahe kommenden Sättigungsmagnetisierung von bis zu $3.7 \mu_B/f.u.$, die dann jedoch wiederum im Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus zerklüftete Oberflächen hatten. Dadurch war es nicht ohne weiteres möglich, planare magnetische Tunnelkontakte herzustellen, um eine theoretisch erwartete, hohe Spinpolarisation bei Raumtemperatur nachzuweisen. Daher wurde als alternative Methode zur Bestimmung der Spinpolarisation Andreev-Punkt-Kontakt-Spektroskopie mit einer Niob Spitze an dünnen Schichten mit hoher Sättigungsmagnetisierung durchgeführt (siehe Abbildung 7.6). Die dabei gewonnenen Meßkurven waren ausgehend von der von metallischen Kontakten bekannten Theorie vielversprechend [113, 114], da demnach eine Spinpolarisation von $> 50\%$ folgte. Allerdings stellte sich bei genauerer Auswertung heraus, daß diese für ballistischen Transport gültige Theorie bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mit seinem hohem elektrischen Widerstand wahrscheinlich zu falschen Ergebnissen für die Spinpolarisation führt [115].

Mittlerweile gelang es der Gruppe um A. Fert durch ein sehr trickreiches Verfahren bei 50 K magnetische Tunnelkontakte auf den Wachstums-Terrassen von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ herzustellen und zu vermessen [116]. Außerdem gibt es einen interessanten Vorschlag mittels einer Pufferschicht $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ unverspannt, glatt und mit hoher Sättigungsmagnetisierung herzustellen [117].

Magnetit besitzt, wie sich im Rahmen dieser Promotion gezeigt hat, ein viel günstigeres Wachstumsverhalten und ein erheblich höheres T_C . Daher steht das Material Magnetit im Mittelpunkt dieser Arbeit.

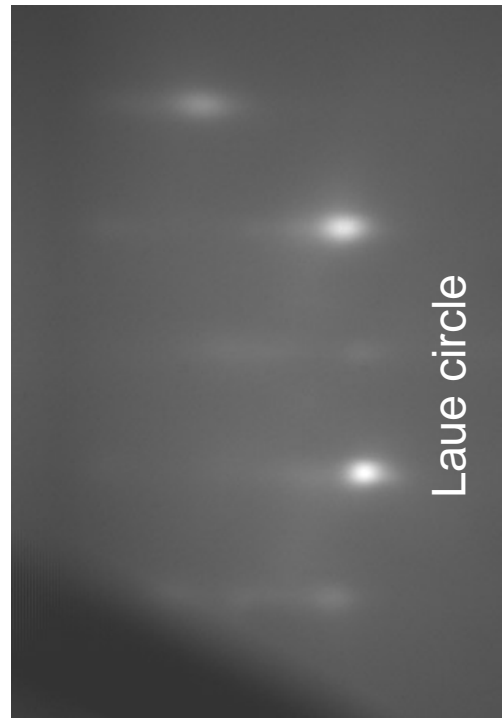
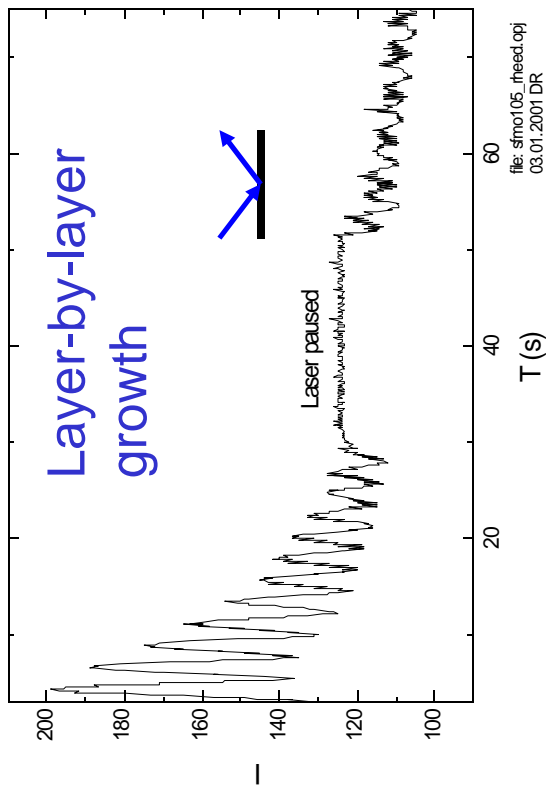
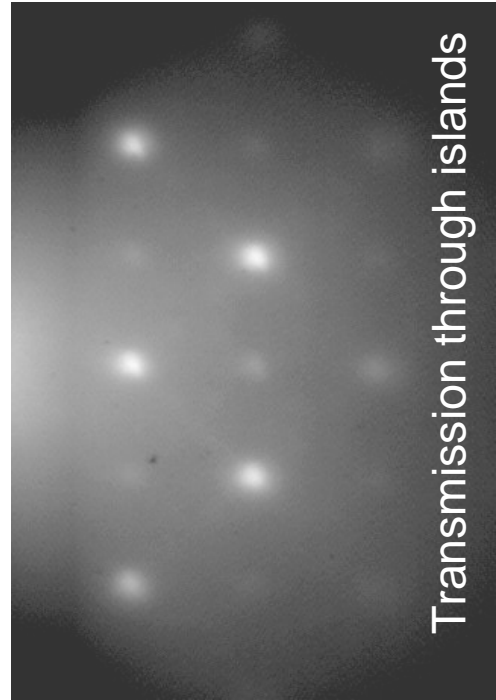
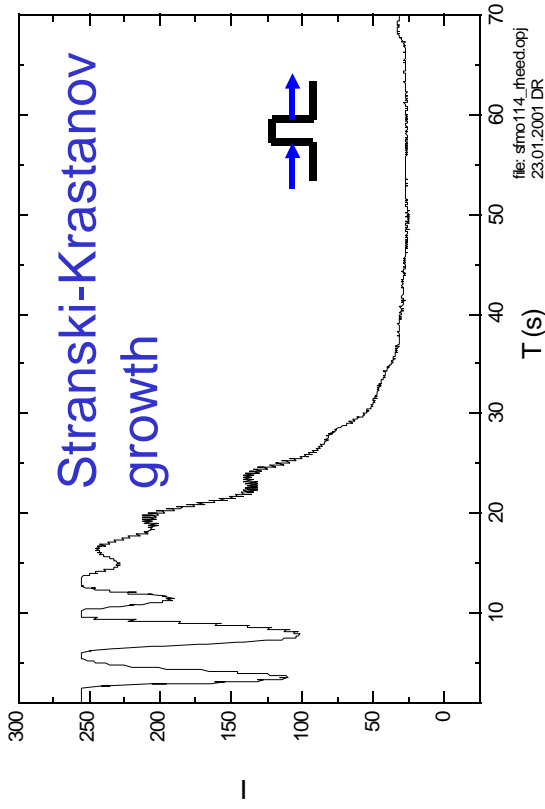


Abbildung 7.1: RHEED-Untersuchung des Wachstums von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Schichten.

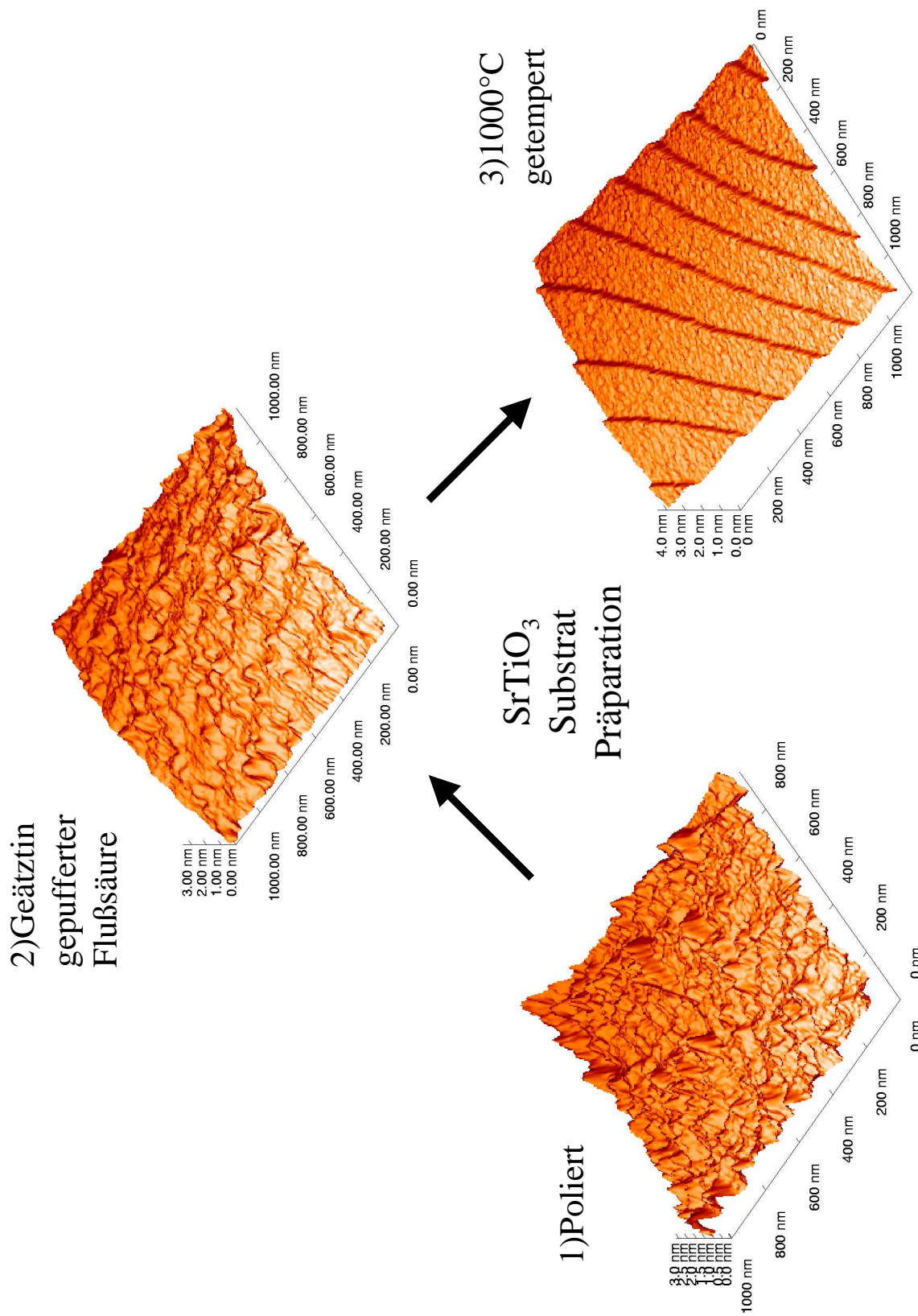
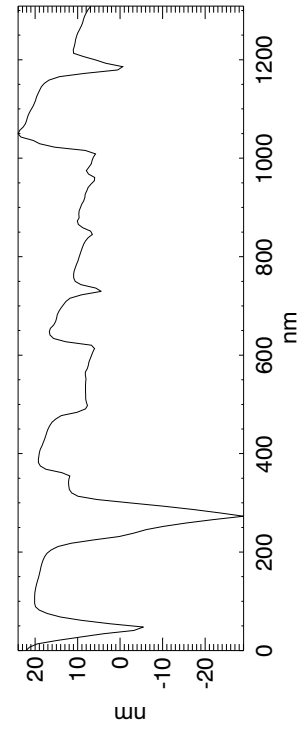
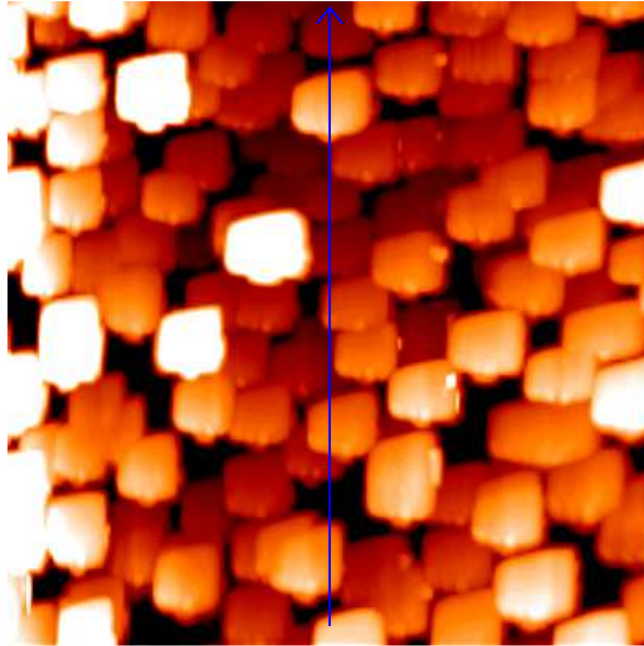


Abbildung 7.2: AFM Bilder von der Substratvorbehandlung vor der Schichtherstellung, Literatur dazu: [118, 119, 120].

Stranski-Krastinov Wachstum



Layer-by-Layer Wachstum

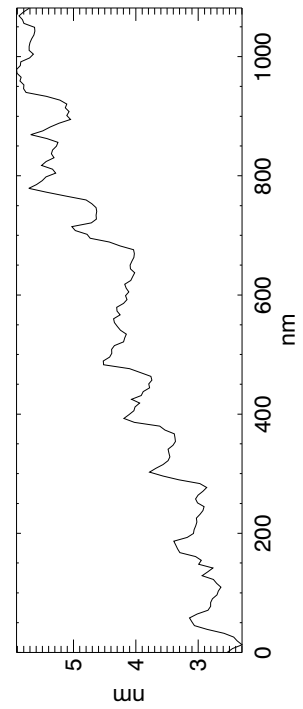
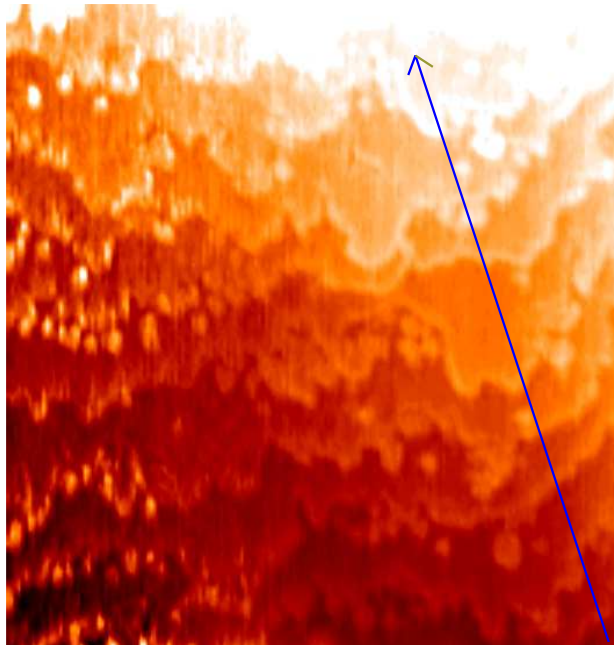


Abbildung 7.3: AFM Bilder der verschiedenen $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Wachstumsmoden. Die Pfeile zeigen die Position des unter den Bildern dargestellten Höhenprofils.

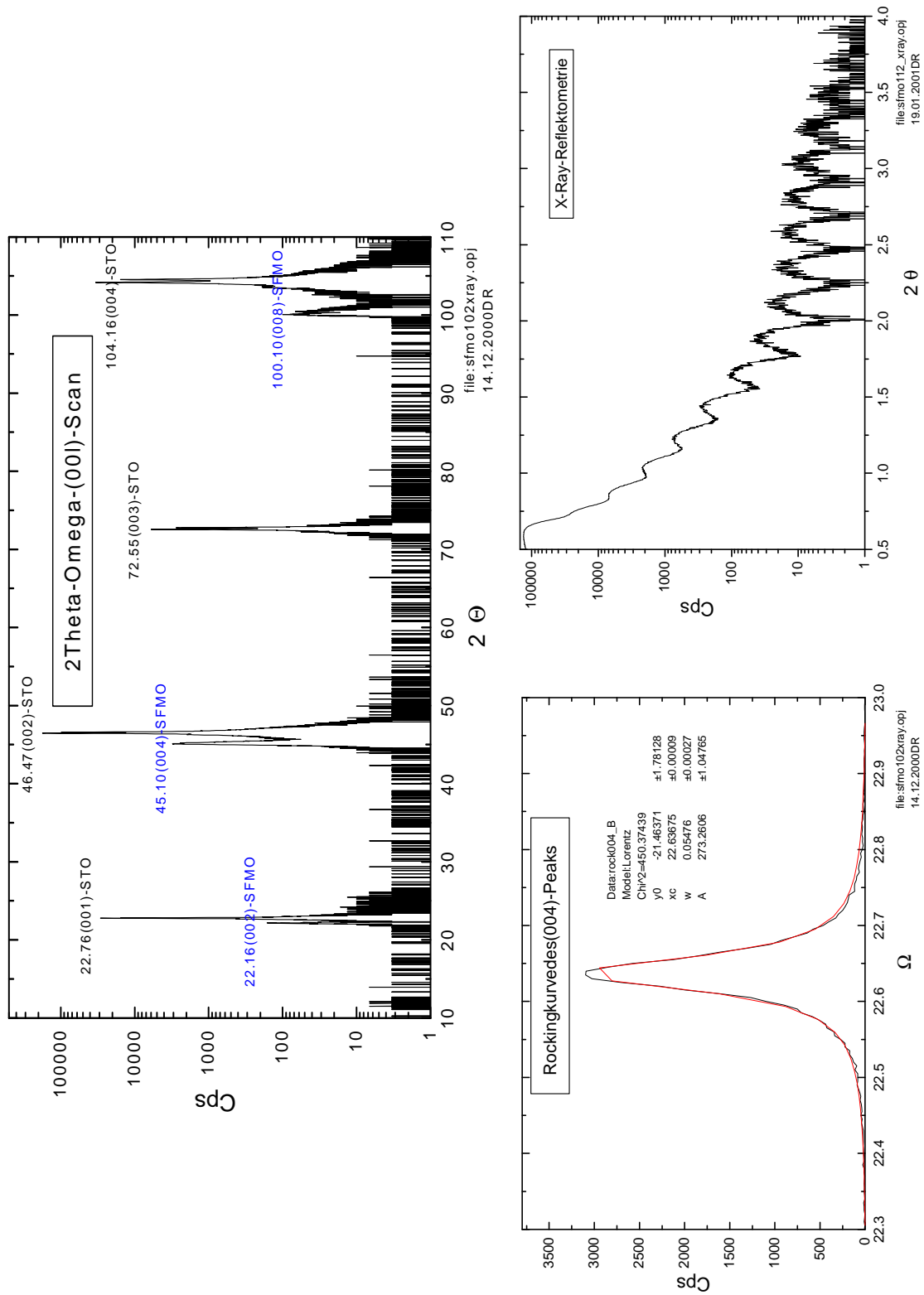


Abbildung 7.4: Röntgendiffraktometrie und Reflektometrie an einer epitaktischen 37 nm dicken $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Schicht auf $(001)\text{SrTiO}_3$.

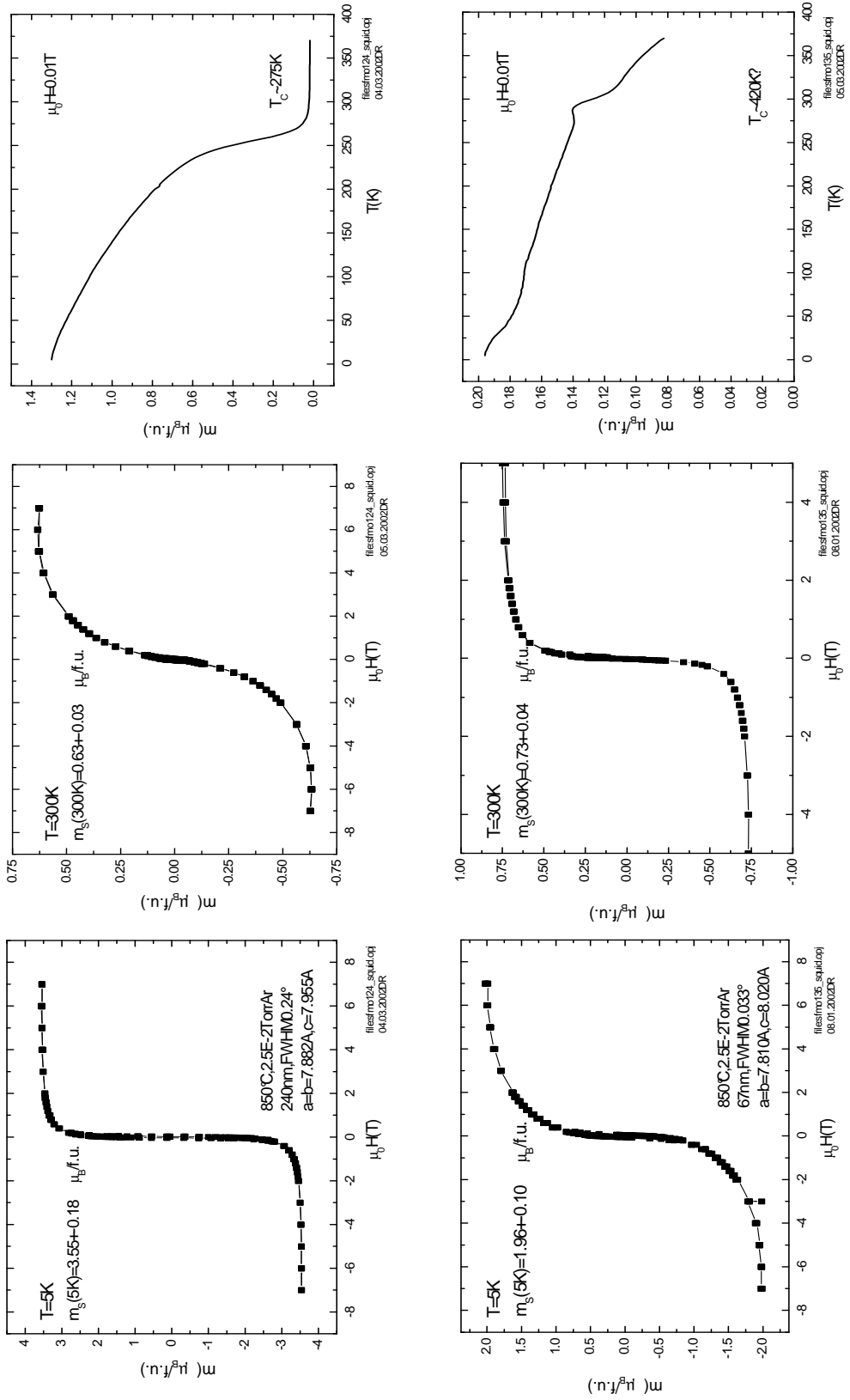


Abbildung 7.5: Magnetisierungsmessungen an Sr₂FeMoO₆ Schichten.

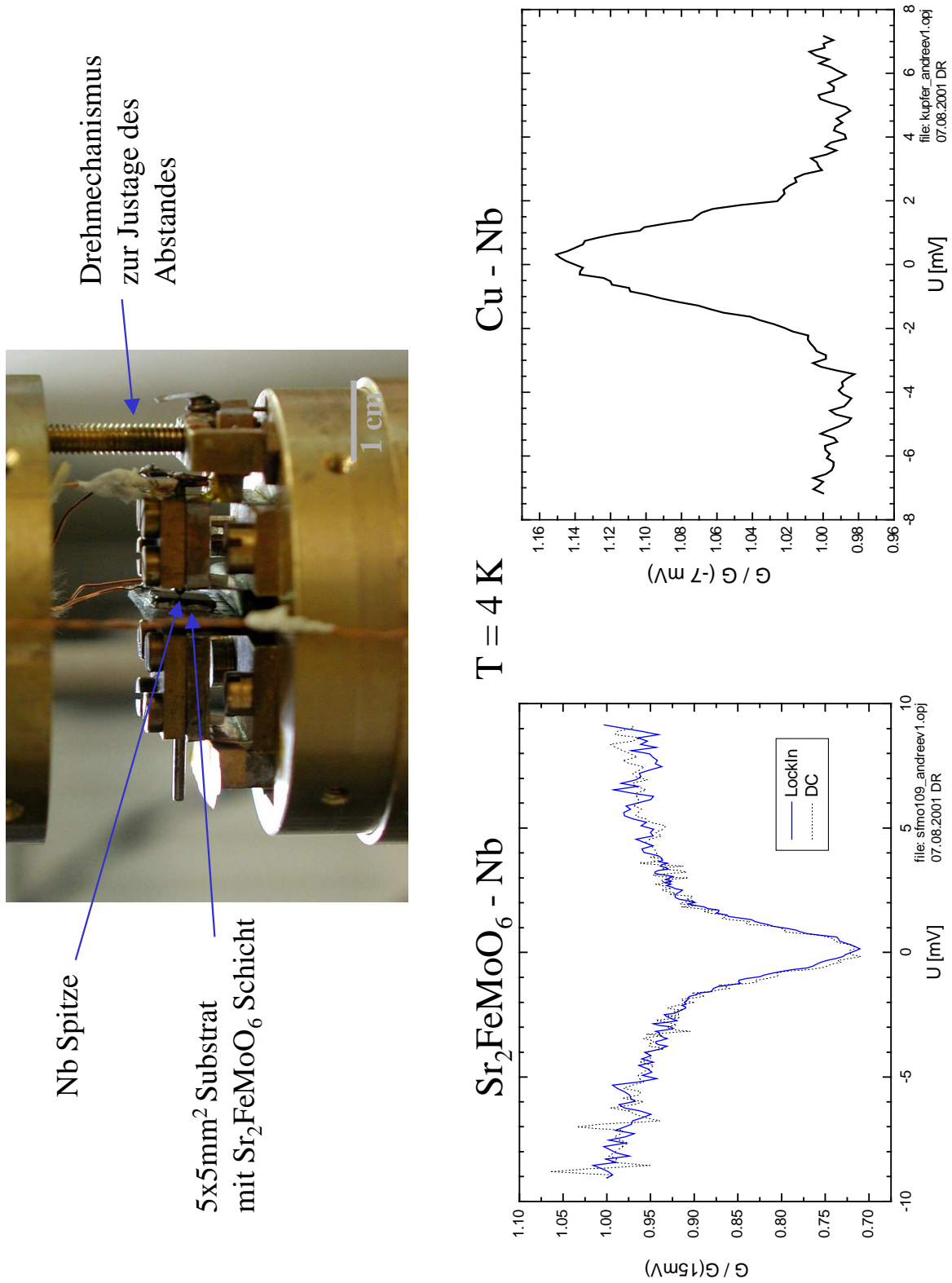


Abbildung 7.6: Andreev-Punktkontaktspektroskopie an einer Sr₂FeMoO₆ Schicht und Kupfer zum Vergleich.

Sr₂FeMoO₆Serie

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +/-5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1200x1200nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
07.11.00	SFMO101	STO(001)	100Ar	920	450	2000				7.18nm	4MΩ	n.g.	Nadeln,sehrschlecht
08.11.00	SFMO102	STO(001)	50Ar	500	450	4000		8.033	0.055	1.67nm	250Ω	n.g.	hl
13.11.00	SFMO103	STO(001)	50Ar	500	450	4000		7.97	0.04,0.26	1.75nm	35Ω	n.g.	1)hl
17.11.00	SFMO104	STO(001)	500 ₂	500	450	4000				3,924nm	∞	-	isolierend
20.11.00	SFMO105	STO(001)	505%H ₂ /Ar	500	450	4000		8.02	0.18	2)	50Ω	32Osz.	hl,schöneRheedOsz.
23.11.00	SFMO106	STO(001)	505%H ₂ /Ar	800	450	4000		7.99	0.194	11.37nm	80Ω	1	m,Ordnungspeak
27.11.00	SFMO107	STO(001)	505%H ₂ /Ar	900	450	4000		7.97	0.104	0.33nm	56Ω	3,3,5,1	RheedOsz.,hl
30.11.00	SFMO108	STO(001)	505%H ₂ /Ar	800	450	40x100P		7.977	0.088	10.9nm	66Ω	7,7,7	hl/mmmitHubbel
04.12.00	SFMO109	STO(001)	505%H ₂ /Ar	800	450	88x43P	55,51,41	8.02	0.13	1.2nm,18,0nm	40Ω	5	3),m
14.12.00	SFMO110	STO(001)	50Ar	930	460	4000				19.52nm	11MΩ	1	sehrhell,schlecht,4)
20.12.00	SFMO111	STO(001)	50Ar	800	460	308+67x55P		8.00	0.047	28.16nm	2.3kΩ	1	sehrhell,schlecht,hl
04.01.01	SFMO112	STO(001)	505%H ₂ /Ar	700	460	4000	37	8.01	0.030	6.1nm	300Ω	3,10	15Osz.beiKl_xray,m
04.01.01	SFMO113	STO(001)	3.3E-5	900	460	4000		7.99	0.205	7.2nm	500Ω	1	
23.01.01	SFMO114	STO(001)	505%H ₂ /Ar	750	456	4000	59	8.00	0.174	9.7nm	230Ω	4	m
24.01.01	SFMO115	STO(001)	505%H ₂ /Ar	830	456	4000	48	8.01	0.143	13.6nm	210Ω	2	5),m
26.01.01	SFMO116	STO(001)	1005%H ₂ /Ar	800	456	4000	28	8.01	0.029	29.1nm	970Ω	-	
29.01.01	SFMO117	STO(001)	505%H ₂ /Ar	800	456	4000	34	8.02	0.030	2.1nm	300Ω	1	4)
31.01.01	SFMO118	STO(001)	505%H ₂ /Ar	500	456	4000	21	8.06	0.021	0.7nm	1.5kΩ	1	hl
01.02.01	SFMO119	STO(001)	255%H ₂ /Ar	800	456	4000,5Hz		8.05	0.033	17nm	20kΩ	1	
06.02.01	SFMO120	STO(001)	505%H ₂ /Ar	500	456	4000	25	7.98	0.049	0.31,5.13nm	2.5kΩ	3,10	6)
22.02.01	SFMO121	STO(001)	1.25%H ₂ /Ar	760	450	2600	38	8.08	0.162	2.81nm	1kΩ	75kleine	Laserausgefallen
23.03.01	SFMO122	STO(001)	1.25%H ₂ /Ar	800	450	4000		8.02	0.271	0.72nm	300Ω	3	
16.11.01	SFMO123	NGO(110)	2.4E-2Ar	800	450	4000	218	7.917	0.054	0.68nm+T.			Substratnach910°C ₂ ,superStufen:7)
14.08.01	SFMO124	STO(001)	50Ar	850	450	12000	240	7.955	0.240	7-11nm	23Ω	-	ersterFilmamWMI,8)
07.09.01	SFMO125	STO(001)	505%H ₂ /Ar	800	450	6000	84	7.958	0.317	6.98nm	50Ω	-	8a)

1)1.FilmnachTempendesTargetsin1200°Cin95%Ar5%H₂.

2)0.811mmmitTischgerät, Wertnichtsehrzuverlässig.

3)neuerSubstratliefer(Katal, Substratvonhinterseite).

4)SubstratinHfBehandlungdgetempert, Tc~300K, 1.35u₀/f.u.

5)rechteckigesInselwachstum(ca. 10x100nm)sehr schön, sowohl im AFM als auch im REM zu sehen

6)nachHerstellungundAFM, 1)bei800°Cin50mbar5%H₂/95%Argetempert

7)SFMO normal aufgewachsen, in dertetragonalenEZ(001)orientiert, a=7.882Å, b=7.92Å, im AFM bis zu

8)neues Target SFMO0701, neue Heizentwicklung, Tc=275K, m_s=3.55uB/f.u., a=b=7.882Å

8a)SubstratvorSchiichterherstellung, 10min, H₂0.30sec, BHF, a=b=7.856Å, Tc=275K, m_s=3.7uB/f.u.

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Target2", Dicke:55(Gixa), 51(n°2Fr), 41 (Interf

Tabelle 7.1: Übersicht der Sr₂FeMoO₆ Proben.

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1200x1200nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
11.09.01	SFMO126	STO(001)	9.5E-45% H_2	830	450	6000?				8.2nm	70Ω	-	Targethell/dunkel
12.09.01	SFMO127	STO(001)	6E-45% H_2	800	400	6000		7.98	0.448	6.7nm	150Ω	-	
14.09.01	STO128	STO(001)	Vakuum	850	-	-		3.905	0.025	0.32nm	10kΩ	-	STO nach 1h Temperrschwarze Färbung
08.10.01	STO129	STO(001)	9)	9)	-	-		-	-	0.133nm	∞	-	9)
22.10.01	STO130	STO(001)	unbehandelt	-	-	-		3.905	0.024	-	-	-	Röntgenreferenzprobe
26.10.01	SFMO130	STO(001)	2.5E-25% H_2	750	450	6000		s.u.		4.1nm	100Ω	-	10),17)
23.10.01	STO131	STO(001)	2.6E-25% H_2	800	-	-		-	-	-	-	-	wurdeschwarz
13.11.01	SFMO132	STO(001)	2.6E-25% H_2	780	450	5000,5Hz		8.023	0.068	15.6nm	-	-	in O ₂ hochgeheizt, AFMBild-Serie
	STO133	STO(001)											liegt im AFM
20.11.01	SFMO135	STO(001)	2.5E-2Ar	850	450	3000,1Hz	67nm	8.020	0.033	0.47nm	-	viele	bis zum Schluß RHEED-Osz. !16)
03.12.01	SFMO136	STO(001)	2.6E-25% H_2	850	450	2000,1Hz	-	-	-	30nm	-	-	12)
03.12.01	SFMO137	STO(001)	2.65% H_2	850	450	2000,1Hz	57nm	7.983	0.117	1.12nm	-	unregelm.	13)
29.11.01	SFMO138	NGO(001)	2.6E-25% H_2	800	450	2000,1Hz	55nm	14)	0.034	0.47nm	-	3Überg.	zerbrochen
19.12.01	SFMO139	STO(001)	2.6E-25% H_2	600	450	2000,1Hz	52nm	8.043	0.028	3.51nm	-	viele	a=b=7.81A,15)
17.12.01	SFMO140	STO(001)	2.5E-2Ar	800	450	2000,1Hz	-	7.976	0.183	6.26nm	-	4Überg.	ohne Leitsilber, Spezialcarrier, SO)
22.01.02	SFMO141	STO(110)	2.5E-2Ar	800	450	2000,1Hz	in BHF wegen (110)-Ori	Gräben geätzt, Durchstr.-Bild	0.30	-	-	dim R.	SO, neues Thermoelement-25°C
04.02.02	STB36/3	STB(001)	3.6E-4Ar	800	450	3000,1Hz		8.050				1	SFMO auf 25° STO-Bikr., a=b=7.81A
06.02.02	SFMO147	STO(110)	2.6E-25% H_2	600	450	2000,1Hz	48			1.49nm		-	
06.02.02	SFMO149	STO(111)	2.6E-25% H_2	600	450	2000,1Hz	47.5			2.43nm		-	

9) zuerst getempert 1h, 700°C, Vakuum < 9.6E-7 Torr -> Substrat wird schwarz und leitend, danach bei 800°C, 1h, 8E-2 Torr Sauerstoff -> wieder hell und isolierend
 10) Vorher in 3.7E-2 Torr (0.050) O₂ 800°C chochegeheizt, dann auf 750°C, aufH₂ / Ar umgeschaltet, lag in AFM-Kammer;
 zwei (004) xray-Peaks: c=1=7.943a, b=7.913(607 cps, Rock.FWHM 0.26°), c=2=8.018, a, b=7.81(180 cps, Rock.FWHM 0.06°)
 12) 10min H₂ Odest., 30s BHF, Substrat bei 1000°C, 10h, in O₂ getempert -> super Stufen im AFM-Bild, Film hat leide Flecken, Fremdphasen im Röntgen
 13) Substrat bei 1000°C, 10h in O₂ getempert, a=b=7.84, 1.95u_{B/f.u.}
 14) Orthorhombisch 45° EZ; NGO a=5.424, b=5.5036, c=7.7218A; SFMO: a=5.5819, b=5.6167, c=7.869A
 15) nicht getempert, nur BHF-Behandlung vorher, direkt zu 600°C im Vakuum geheizt, dann auf H₂ umgeschaltet und Film hergestellt, 1.47u_{B/f.u.}, Tc~300K komische Kurvenform
 SO) 10min H₂ Odest., 30s BHF, Substrat bei 1000°C, 10h, in O₂ getempert, neues Standardverfahren
 16) a=b=7.81A, kein (111), (333)-Ordnungspeak, 10min H₂ Odest., 30s BHF, temperiert in PLD 920°C 2.5E-2 Torr O₂, 1.96u_{B/f.u.}, Tc~375K
 17) ab hier wieder keines Target T06 aus Pulver 11 50, super Phasenrein

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +5%	c,a,b [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1200x1200nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
19.03.02	SFMO150	STO(001)	1.2E-5O ₂ +1.3E-3Ar	830	450	2000,1Hz	81.5	8.047,7.81	0.219	7.47,0.52	10MΩ	einige	0.33uB,OH
20.03.02	SFMO151	STO(001)	5.0E-5O ₂ +1.0E-3Ar	830	450	2000,1Hz		8.075,7.81	0.027	16.8nm	3.0KΩ	einige->	0.25uB,19),OH
21.03.02	SFMO152	STO(001)	1.0E-5O ₂ +2.5E-2Ar	840	450	2000,1Hz		7.981,7.81	0.05	3.26,0.54	2.0KΩ	-	0.36uB,18),OH
21.03.02	SFMO153	STO(001)	1.0E-4O ₂ +1.0E-3Ar	830	450	2000,1Hz		8.077,7.81	0.02	21nm	17MΩ	einige	0.2uB,Fremdphasensp.,OH
19.04.02	SFMO154	STO(001)	5.0E-6O ₂	860	450	2000,1Hz	70.9	8.070	0.137		400Ω	viele	1.16uB,OH
23.08.02	SFMO155	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P920	450,L1	2000,1Hz						wenige	20)
23.08.02	SFMO156	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P950	450,L1	2000,1Hz	61	8.031	0.076	R0.74nm	560Ω	wenige	ca.0.36uB,21)
26.08.02	SFMO157	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P1000	450,L1	2000,2Hz	67	7.917	0.045	R1.75nm	500Ω	keine	0.38uB
28.08.02	SFMO158	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P1050	450,L1	2000,2Hz	-	-	-	-	-	keine	Substratistschwarzgew.
29.08.02	SFMO159	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P900	450,L1	2000,2Hz	63	8.024	0.079	R0.81nm	500Ω	keine	0.13uB
29.08.02	SFMO160	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P925	450,L1	2000,2Hz	64	8.041	0.035	R0.68nm	500Ω	keine	0.14uB
30.08.02	SFMO161	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P875	450,L1	2000,2Hz	59	8.031	0.086	R0.84nm	500Ω	keine	0.20uB
30.08.02	SFMO162	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P850	450,L1	2000,2Hz	61	8.045	0.064	R0.61nm	600Ω	keine	0.19uB
02.09.02	SFMO163	STO(001)	1E-35%H ₂ /Ar	P900	450,L2	2000,2Hz	78	8.006	0.086	R0.76nm	550Ω	keine	0.13uB
03.09.02	SFMO164	STO(001)	6.3E-4Ar	P900	450,L2	2000,2Hz	71	8.014	0.093	R0.73nm	400Ω	keine	0.10uB
03.09.02	SFMO165	STO(001)	5.4E-41%O ₂ /Ar	P900	450,L2	2000,2Hz	71	8.001	0.151	R0.65nm	500Ω	keine	0.12uB
03.09.02	SFMO166	STO(001)	1.3E-31%O ₂ /Ar	P900	450,L2	2000,2Hz	68	7.980	0.087	R1.0nm	600Ω	keine	0.11uB

18)Plattenventilizu.überBypassgep.,hateinpaa rFlecken
 19)doppelsolangeRHEED-Osz.SrMoO₃Fremdphasenpeaks
 OH)SubstratimSauerstoff>6E-4torrhochegeizt
 20)30min.Tempern95°Cin5.5E-2mbarO₂dannzu
 ErsteProbemiteuemLaser-Heizer,NormalerCarrie
 21)abhierwirdfürdieTemperaturen>=850°Cders
 gemessen.DieSTOSubstratrückseitewärmiteitstil
 berbestrichenzurVerbesserungderAbsorption.
 unterstkurzvorAblationsbeginnauflendengültig
 enProzeßgasdruckumgeschaltet
 rzuorAblationsbeginnauflH₂umschalten,Flow10, Plattenventilaufr.
 elung,ProbebeimAbkühlenabgefallen->PLD-Kamme r,Pyrometer-Standarde=0.85
 tvonhintenmitdemLaserheizerbestrahltundvon vornemittedemPyrometer(e=0.85)

OoSSerie1

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1000x1000nm	R (300K)	RHEED Osz.	Bemerkung
25.09.02	OoS1	Si(001)	Vakuum	1400?	-	-	-	-	-	-	-	-	geschmolzen
25.09.02	OoS2	Si(001)	8.0E-4O2	760	T180	1000,2HzSTO	75nm	-	-	-	-	keine	
25.09.02	OoS3	Si(001)	2.9E-2O2	750	T180	1000,2HzSTO	48nm	-	-	-	-	keine	
25.09.02	OoS4	Si(001)	2.5E-3Ar	350	T190	300,2Hz,TiN	14nm?	4.241?	-	-	-	keine	
				600	T190	700,2HzTiN						keine	
				900		5minTempern							
				600	T190	1000,2HzMgO	10nm?	4.211?	-	-	-	keine	
25.09.02	OoS5	Si(001)	2.5E-3Ar	600	T200	1000,2HzTiN	13nm?	-	-	-	-	keine	
				600	T200	1000,2HzMgO	13nm?	-	-	-	-	keine	
26.09.02	OoS6	Si(001)	2.4E-3Ar	650	450L1	20,2HzTiN	-	4.242	-	-	-	3?	ersteRHEED-Osz?
				800	450L1	980,2HzTiN						keine	
				800	450L1	1000,2HzMgO						keine	
				800	450L1	1000,5HzMgO		4.211	-	-	-	keine	
26.09.02	OoS7	Si(001)	2.6E-35%H2	770	450L1	40,2HzSTO	-	-	-	-	-	keine	
				950		3minTempern						keine	
				770	450L1	610,2HzSTO						keine	
				770	450L1	350,2HzSTO						keine	
				770	450L1	1000,5HzSTO						keine	
01.10.02	OoS8	Si(001)	2.5E-3Ar	770	450L1	5000,5HzTiN	?	4.235	0.25	-	-	keine	
				770	450L1	5000,5HzMgO	?	4.201	0.21	-	-	keine	
02.10.02	OoS9	Si(001)	Vakuum	1100	-	10minTempern	-	-	-	0.5nm	25kΩ		Substrat-Test
				1200		10minTempern				0.25nm			
07.10.02	OoS10	Si(001)	2.4E-3Ar	770	450L1	5000,5HzTiN	55nm	4.237	0.31	-	-	keine	
07.10.02	OoS11	Si(001)	2.4E-3Ar	700	450L1	5000,5HzTiN	39nm	4.234	0.28	-	-	keine	
08.10.02	OoS12	Si(001)	2.4E-3Ar	650	450L1	5000,5HzTiN	45nm	4.226	0.42	-	-	StepFlow?	
08.10.02	OoS13	Si(001)	2.4E-3Ar	600	450L1	5000,5HzTiN	38nm	4.202	0.74	-	100Ω	-	Steuerungs-PCdefekt
10.10.02	OoS14	Si(001)	2.4E-3Ar	550	450L1	5000,5HzTiN	35nm	4.200	0.64?	R0.35nm		keine	
11.10.02	OoS15	Si(001)	2.4E-3Ar	500	450L1	5000,5HzTiN	29nm	4.200?	-	-	-	keine	
14.10.02	OoS16	Si(001)	2.4E-3Ar	400	450L1	5000,5HzTiN	27nm	4.20?	-	-	-	keine	
14.10.02	OoS17	Si(001)	2.4E-3Ar	600	400-490	5000,5HzTiN	50nm?	4.202	-	-	-	keine	versp.c=4,082?,a=4,20
				600	400-490	5000,5HzMgO	9nm?	4.192	-	-	-	keine	
				340	400-490	5000,2HzFe3O4	~48nm	8.469	0.7	-	-	viele	a=b=8,3

1) Si10902 Chargen von Wacker, Standardvorbereitet

Tabelle 7.2: Übersicht der Magnetit Proben auf Si.

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +/-5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1000x1000nm	R (300K)	RHEED Osz.	Bemerkung
16.10.02	OoS18	Si(001)	2.4E-3Ar	600 330 330	450L1 450L1 450L1	1000,2HzTiN 1000,2HzMgO 5000,2HzFe3O4	~7nm ~9nm 41nm	8.469	0.87			keine keine viele	
17.10.02	OoS19	Si(001)	2.4E-3Ar	600 330 330	450L1 450L1 450L1	2000,2HzTiN 1000,2HzMgO 5000,2HzFe3O4	12nm 3.9nm 43nm	8.475	0.48	0.76nm 0.65nm 0.31nm	1kΩ	keine keine einige	AFMBildnachjedem Layergemacht
21.10.02	OoS20	Si(001)	2.4E-3Ar	600 330	450L1 450L1	1000,2HzTiN 5000,2HzMgO	? ?	- -			2.2kΩ	keine keine	
04.12.02	OoS21	Si(001)	2.8E-3Ar	600 600 330	190L6 190L6 190L6	2000,2HzTiN 2000,2HzMgO 2600,2HzFe3O4						mix mix keine	10x10mmSubstr.,2)

2)10x10mmSubstratHochtemperaturtest->mangelhaft teOptikdesHeizlasersfürIrtzusehirinhomogenerT
Blende.NachderHerstellungistinderMittedesS ubstratesderFilmsFleckmitca.5mmDurchmesse
emperturverteilungaufdemSubstr.,dT~60Kbei70 0°C.TUI-Ablationslaserohne
rzusehen,aufgrundderinhomogenenTemperaturvert eilung.

MagnetitSerie

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +/-5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1000x1000nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
23.04.02 *	MTMR1	MgO(001)	2.4E-2Ar	P370 P640	450	5000,3HzFe3O4; 3000,1HzMgO	25.8nm 2.3nm	8.368	0.046	(0.82nm) 0.91nm	∞	- -	beimMgOwarso gutwie keinePlumezusehen,OH
25.04.02	MTMR2	MgO(001)	5.0E-4Ar	P357 P596	460	3000,2HzFe3O4 2000,2HzMgO	RH:39nm RH:13nm	8.380	0.040	0.30nm	100kΩ	viele viele	neuerLinsenfokusPos.1
26.04.02	MTMR3	MgO(001)	3.7E-2Ar	P362 P611	460	3000,2HzFe3O4 2000,2HzMgO	12.5nm 5.0nm	n.m.		0.141nm	∞	- -	
07.05.02	MTMR4	MgO(001)	1.7E-3Ar	P350	450	3000,2HzFe3O4 2000,2HzMgO	35nm 8.9nm	8.393	0.051	(0.43nm) 0.20nm	4kΩ	viele viele	InplaneKöntgenmapping
10.05.02 *	MTMR6	MgO(001)	1.7E-3Ar	P340	450	3000,2HzFe3O4 441,2HzMgO	RH32nm 10ROsz~2.1	8.389	0.021	0.35nm 1nm		viele viele viele	
15.05.02 *	MTMR7	MgO(001)	1.7E-3Ar	RT P338	450	3000,2HzFe3O4 610,2HzMgO	RH33nm 16ROsz~3.4	8.389	0.035	0.175nm		viele viele viele	GoldpeakmitLaue-Osz.!
13.06.02	MTMR8	MgO(001) Bi22.4°S	1.7E-3Ar	P335	450	4000,2HzFe3O4 3000,2HzMgO	RH32nm RH6nm					einige einige	SubstratziemlichRauh, RMS~10nm
13.06.02	MTMR9	MgO(001) Bi22°S	1.7E-3Ar	P340	450	4000,2HzFe3O4 3000,2HzMgO	? ?					- -	SubstratziemlichRauh, RMS~10nm
14.06.02 *	MTMR10	MgO(001)	1.7E-3Ar	P318	450	4000,2HzFe3O4 1150,2HzMgO	RH40nm 9ROsz~1.9	8.380	0.020	0.25nm		viele viele viele	
20.06.02	MTMR11	MgO(001)	1.7E-3Ar	RT P340	450	4000,2HzFe3O4 50nmAu	RH40nm 9ROsz~1.9	8.380				viele viele	vorherLaserstrahlengang gereinigtundneujustiert ->~doppelteAblationsrate
24.06.02	MTMR12	MgO(001) Bi24.8°S	1.7E-3Ar	RT P340	450	2500,2HzFe3O4 197,2HzMgO	RH53nm 11ROsz~2.3			0.4nm		viele viele -	5x5x1Ssubstrathiefvorher MTMR5.nochmalPoliert
02.07.02	SiO2test1	STO(001)	2E-8Vac.	RT	8KV	~13mA,~3minSiO2	45nm 9.5nm 89nm	8.397	0.02	0.18nm ~3nm		viele+ viele+	SiO2 TestinderEVAP -> Toolingfaktor56.2

OH)HochheizenimSauerstoff>5E-4torr->910°C, dannzurProztemperaturundersturzvorAblatio
WerteinKlammerbeiderRMS-RauheitsindausRönt
gen-Kleinwinkelstreuungberechnet.
DasPbeidenTemperaturangabenstehtfürPyrometer
messung,Dabeiwarstandardmäßige=0.85eingestellt

nsbeginnaufendgültigenGasdruckumschgeschaltet
P320aufKanthalentspricht~P315aufMgOmitLe
itsilberdahinter.

Tabelle 7.3: Übersicht der Magnetit Proben auf MgO.

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +-5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1000x1000nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
05.08.02	MTMR13	MgO(001)	2.5E-3Ar	P312	450	3000,2HzFe3O4 1500,4HzMgO	44nm 20nm		-	0.32nm		viele einige	BlendenamLaserenger eingestellt
06.08.02	MTMR14	MgO(001)	2.5E-3Ar	P340	450	2200,2HzFe3O4 316,2HzMgO 2500,2HzFe3O4 50nmAu	31nm 20ROz~4nm 36nm	8.404	-	0.21nm		viele viele viele	
07.08.02	MTMR15	MgO(001)	2.5E-3Ar	P336	450	2500,2HzFe3O4 500,2HzMgO 2100,2HzFe3O4 50nmAu	35nm 5.5nm 30nm	8.393	0.026	-		einige einige einige	
08.08.02	MTMR16	MgO(001)	2.5E-3Ar	P333	450	2500,2HzFe3O4 200,2HzMgO 2100,2HzFe3O4 50nmAu	34nm 2nm? 29nm	8.395	0.031	-		viele keine viele	
11.10.02	MTMR17	MgO(001)	2.5E-3Ar	P340	450L1	3000,2HzFe3O4 1500,2HzMgO	34nm 5.7nm	8.379	0.018	R0.4nm		viele einige	RHEED-Halbkreisunter45° E-Beam auf Substr. zusehen
30.10.02	MTMR18	MgO(001)	2.5E-3Ar	P340	200L1	Series von MgO	?	-	-	-		viele	superRHEED-Messung
31.10.02	MTMT19	MgO(001)	2.5E-3Ar	P320	200L1	5000,3HzFe3O4 3000,5HzMgO	59nm 27nm	8.390 4.262	-	R0.3nm R0.7nm	2.4kΩ ∞	einige keine	3.7uB/f.u.(300K)
06.11.02	MTMR20	MgO(001)	2.6E-3Ar	P340	200L1	5000,4HzFe3O4	57nm	8.382	-	-	2.0kΩ	keine	3.3uB/f.u.(300K)
13.11.02	MTMR21	MgO(001)	2.6E-3Ar	P290	200L1	5000,4HzFe3O4		-	-	-	1.8kΩ	-	1)
14.11.02	MTMR22	MgO(001)	2.6E-3Ar	260-450	190L1,2	ca.5100 Serie Fe3O4	~23p./Osz.	-	-	-	2.4kΩ	viele	2)
19.11.02	MTMR23	MgO(001)	2.5E-3Ar	P320	200L5	4500,2-3HzFe3O4 3000,2-4HzMgO	56nm 22nm	8.389	0.096	R0.7nm R0.4nm	∞	viele viele	erster Film nach Geraden- rückendes TUI-Lasers
21.11.02	MTMR24	MgO(001)	2.8E-3Ar,3)	P320	190L5	4500,2HzFe3O4 3000,2HzMgO	55nm 21nm	8.390		R0.8nm R0.4nm		viele viele	Targets neu geschliffen, ->weniger Droplets
22.11.02	MTMR25	MgO(001)	2.6E-3Ar	P320	190L2	6000,2-3HzFe3O4 8500,3-8HzMgO	R50nm R20nm?					viele einige	Focus, „scharf“, schöner Übergang Fe3O4-MgO
02.12.02	MTMR26	MgO(001)	2.6E-3Ar	P320	190L3	6000,2-3HzFe3O4 500,3HzMgO,4)	32nm -	8.377	0.030	R0.2nm	12kΩ	keine keine	nach Neujustage Strahlengang
02.12.02	MTMR27	MgO(001)	2.8E-3Ar	P320	190L5	6000,3-5HzFe3O4 4000,5HzMgO	32nm 16nm	8.390	0.08	R0.5nm R0.4nm	∞	viele einige	am(004) ein paar Laue-Osz.

1) Probingschiefam Kanthalträger, das ich das Leitsilber abgelöst hat.

2) 25 RHEED-Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Fokusspositionen. -> Fokusposition hat großen Einfluss auf Qualität der RHEED-Oszillationen.

3) Wahrscheinlich Meßwertetwas zu hoch, wegen Druck kaufder Bayert-Alpert-Röhre. Nach Degassinkidi eAnzeige, d.R. wieder auf 2.5E-3 bei ArFlow 26, PS: 3.80A.

4) Fast keine Plume mehr zu sehen, dabei Fokuspos. 3 Energie dichtes Team Target zugerung für MgO.

Datum	Probe	Substr.	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1000x1000nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
04.12.02	MTMR28	MgO(001)	2.8E-3Ar	P320	190L6	2600,2HzFe3O4 1500,2HzMgO	53nm 19nm	8.42?	-	R0.3nm R0.3nm	3kΩ ∞	viele einige	TUI-LaserohneBlende
06.12.02	MTMR29	MgO(001)	2.8E-3Ar	P320	190L6	500,2HzFe3O4 200,2HzFe3O4 175x11,20HzFe3O4 1500,2HzMgO	49nm 13nm	8.42?	-	R0.4nm R0.2nm	4kΩ ∞	nix viele speziell keine	Burst-Wachstumstest, je30sPausezw.Bursts
11.12.02	MTMR30	MgO(001)	2.8E-3Ar	P320	450L5	3000,2HzFe3O4 1500,2HzMgO	55nm 17nm	8.387		R0.5nm R0.1nm	2.8kΩ ∞	viele viele	Lambda-Laserwiederfit,5)
27.01.03	MTMR31	MgO(001)	2.5E-3Ar	P320	190L5	5000,3HzFe3O4 500,3HzMgO 5000,3HzFe3O4 40nmNi	43nm 3.5nm 41nm 40nm	- - - -		R0.8nm R0.5nm R0.2nm R0.4nm		viele viele viele	Laserenergieauf180mJ währenddesProzesses abgefallen,6)
29.01.03	MTMR32	MgO(001)	2.8E-3Ar	P320	190L5	5000,3HzFe3O4 1000,3HzMgO 5000,3HzFe3O4 40nmNi	42nm 6.8nm 42nm 41nm	8.394 3.524		R0.5nm R0.6nm R0.3nm R0.3nm		viele keine einige	Laue-Osz.am(004)Fe3O4, 6)
30.01.03	MTMR33	MgO(001)	2.8E-3Ar	P320	190L5	5000,3HzFe3O4 750,3HzMgO 5000,3HzFe3O4 40nmNi	41nm 5.1nm 40nm 41nm	8.387 8.401 3.524		R0.9nm R0.7nm R0.3nm R0.4nm		viele viele viele	Laue-Osz.am(004)Fe3O4, 6)
31.01.03	MTMR34	MgO(001)	2.8E-3Ar	P320	190L5	5000,3HzFe3O4 320,3HzMgO 5000,3HzFe3O4 40nmNi	39nm 2nm 39nm 42nm	8.380 8.397 3.524		R1.0nm R0.7nm R0.4nm R0.4nm		einige alle viele	Laue-Osz.am(004)Fe3O4, 6)
01.04.03	MTMR35	MgO(001)	2.9E-3Ar	P320	190L5	3500,3HzFe3O4 250,3HzMgO 40nmNi	52nm 3.5nm? 45nm	8.391		R0.4nm		einige keine	neuesPLD-Fenster
01.04.03	MTMR36	MgO(001)	3.0E-3Ar	P320	190L5	3500,3HzFe3O4 300,3HzMgOS10 2500,3HzFe3O4 40nmNi	51nm 3.8nm 38nm 46nm	8.373		R0.4nm R0.3nm R0.3nm R0.6nm		keine keine keine	Ni(022)inMgO(002) Richtung

5)Substr.mit2.0nmsehrrau,Laue-Osz.am(004)Fe3O4Peak

6)DieangegebenenRauhgigkeitenausRöntgen-ReflektometriemessungensindfürdiesevierfachMultilayer systemenurbeschränktausagekräftigundmitineinem großenFehlerbehaftet,dacineFit derDatenmitzunehmenderSchichtanzahlsschwieriger wird.EssindeherdieWertedervorangegangenenP robenmitwenigerSchichtenanzunehmen.

Datum	Probe	Substr	Druck mBar~Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1000x1000nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
02.04.03	MTMR37	MgO(001)	2.9E-3Ar IE-7	P320 RT	190L5	4000,3HzFe3O4 300,3HzMgOS05 2500P,3HzFe3O4 40nmNi	55nm 3.5nm 35nm 44nm	8.384		R0.4nm R0.4nm R0.7nm R0.8nm		einige keine keine	Ni(022)imMgO(002) Richtung
02.04.03	MTMR38	MgO(001)	2.9E-3Ar IE-7	P320 RT	190L5	4000,3HzFe3O4 300,3HzMgOS20 2500P,3HzFe3O4 40nmNi	55nm 3.7nm 36nm 46nm	8.363		R0.7nm R0.4nm R0.4nm R0.6nm		keine keine keine	Ni(022)imMgO(002) Richtung
14.04.03	MTMR39	MgO(001)	2.9E-3Ar IE-7	P320 RT	450T2	1675,2HzFe3O4 150,2HzMgO 40nmNi	49nm 3.9nm 43nm	3.524		R0.5nm R0.4nm R0.3nm		viele viele	7)
15.04.03	MTMR40	MgO(001)	2.9E-3Ar IE-7	P320 RT	450T2	1700,2HzFe3O4 230,2HzMgO 40nmNi	50nm 6.5nm 48nm	3.524		R0.3nm R0.3nm R0.3nm		einige viele	
15.04.03	MTMR41	MgO(001)	3.0E-3Ar IE-7	P320 RT	450T2	1700,2HzFe3O4 180,2HzMgOS10 1000,2HzFe3O4 30nmAu	50nm 4.9nm 27nm 29nm		0.64	R0.2nm R0.4nm R0.3nm R0.3nm		viele viele einige	
14.05.03	MTMR42	MgO(001)	2.8E-3Ar IE-7	P600 P320 RT	450T2	700P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 160P,2HzMgO 40nmNi	17nm 53nm 5.3nm 35nm			R1.0nm R0.9nm R0.4nm R0.2nm		keine einige wenige	nachTiNschönerRHEED Halbkreis
15.05.03	MTMR43	MgO(001)	2.8E-3Ar IE-7	P600 P320 RT	450T2	700P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 180P,2HzSrTiO3 40nmNi	18nm 47nm 2.8nm 35nm			R0.4nm R0.4nm R0.5nm R0.3nm		keine einige keine	beiSrTiO3verschwindet RHEEDMusterkomplett währendca.20Pulsen
16.05.03	MTMR44	MgO(001)	2.8E-3Ar 8.4E-2O2 IE-7	P600 P320 RT	450T2	700P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 2nmAl PLD: 10minoxid. 40nmNi	14nm 52nm 2.5nm 34nm			R0.8nm R0.1nm R0.6nm R0.3nm		keine einige	
20.05.03	MTMR45	MgO(001)	2.8E-3Ar IE-7	P600 P320 RT	450T2	800P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 170P,NdGaO3 43nmNi	15nm 44nm 6.9nm 35nm			R0.8 R1.3nm R1.0nm R0.4nm		keine viele keine	beiNdGaO3verschwindet RHEEDMusterkomplett währendca.20Pulsen

7)ErsteProbe mit PLD Teleskop, Linienposition T2 entspricht L1=10cm, L2=20.3cm, jeweils Abstand hintere Halterkante-PLD-Fenster, Energiedichte ca. 2.5 J/cm², Fastkeine Droplets mehr.

Datum	Probe	Substr-	Druck mBar-Torr	Temp °C	Laser mJ	Pulse	Dicke nm +5%	c [Å]	FWHM °	Rauheit(RMS) 1000x1000nm	R (300K)	RHEED	Bemerkung
02.06.03	MTMR46	MgO(001)	2.8E-3Ar	P600 P320	450T2	800P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 850P,2HzMgO	16nm 45nm 21nm 38nm			R0.8nm R0.8nm R0.2nm R0.2nm		keine einige viele	
11.06.03	MTMR47	MgO(001)	2.6E-3Ar 3.4E-31%O2+Ar 2.6E-3Ar 1E-7	P320 RT P320 RT	450T2	1700P,2HzFe3O4 1700P,2HzMgO 900P,2HzFe3O4 43nmNi	49nm 4.5nm 29nm 36nm			R0.8nm R0.5nm R0.1nm R0.2nm		einige keine einige	MgORHEEDMuster bleibrauchbeiRT Wachstumverhalten
13.06.03	MTMR48	MgO(001)	2.9E-3Ar 1E-7	P320 RT	450T2	1700P,2HzFe3O4 5nmSiO2 43nmNi	45-50nm 4.5-6nm 39nm			R0.1nm		einige	Fitpaßnichtander eigentlichsehr guten Röntgen-Ref.-Kurve
22.07.03	MTMR49	MgO(001)	2.8E-3Ar 1E-7	P600 P320 RT	450T2	800P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 3.5nmSiO2 40nmNi	16nm 43nm 2.5-3.5nm 30-40nm					viele viele	RHEED-Osz.beimTiN Röntgen-Refl.->2Osz. proEZ
03.09.03	MTMR50	MgO(001)	2.8E-3Ar 1E-7 9.0E-202 1E-7 9.0E-202 1E-7 9.0E-202 1E-7	P600 P320 RT	450T2	800P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 1nmAl PLD:10minoxid. 1nmAl PLD:10minoxid. 1nmAl PLD:10minoxid. 40nmNi	17nm 51nm	8.487		R0.8nm R0.1nm		keine viele	Fe3O4in250erPaketen mitPausendazwischen ablatiert;Fenster vor Pyrometereingest, daherProbertemp. wahrscheinlichabjetzt etwasniedrigerund Fe3O4Röntgenpeak deutlicherzusehen
04.09.03	MTMR51, MTMR52	MgO(001)	2.8E-3Ar 1E-7 8.7E-202 1E-7 8.7E-202 1E-7	P600 P320 RT	450T2	800P,2HzTiN 1700P,2HzFe3O4 1nmAl PLD:10minoxid 1nmAl PLD:10minoxid. 40nmNi	14nm 49nm	8.498		R0.6nm R0.5nm		einige viele	2Substratezusammen aufgeklebt,daher gleicheEigenschaften; RHEEDschwierig auzuwerten
18.09.03	MTMR53	MgO(001)	2.8E-3Ar	P330	190T4	3000P,4HzFe3O4	42nm				1.7kΩ	viele	„TUI51“
18.09.03	MTMR54	MgO(001)	2.8E-3Ar	P340	190T4	3000P,4HzFe3O4	39nm				1.7kΩ	einige	„TUI52“

T4:L1=8.0cm,L2=19.0cm,fürTUI-LaserundMgO-Ener
giedichte

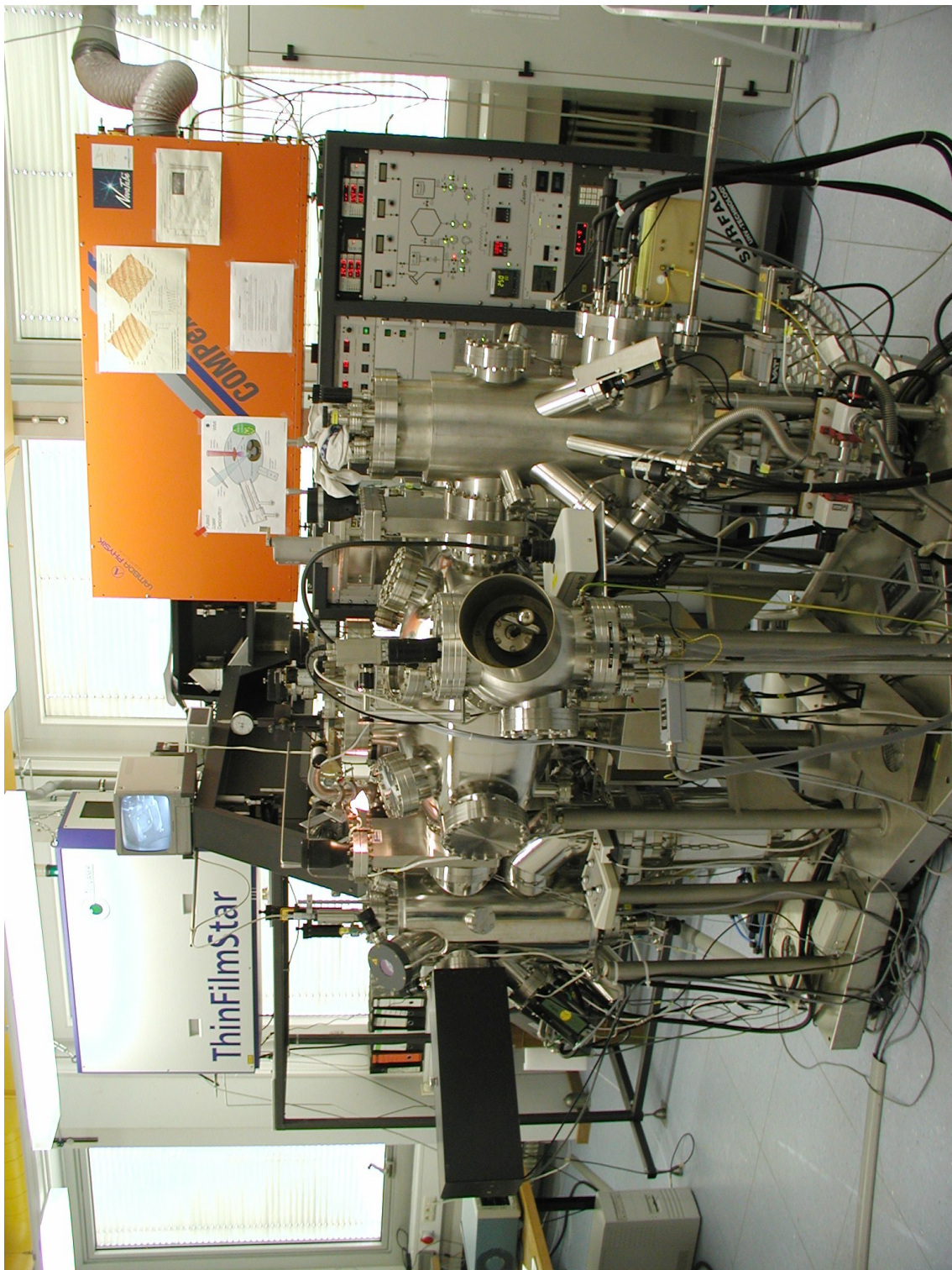


Abbildung 7.7: PLD-UHV-Cluster-System

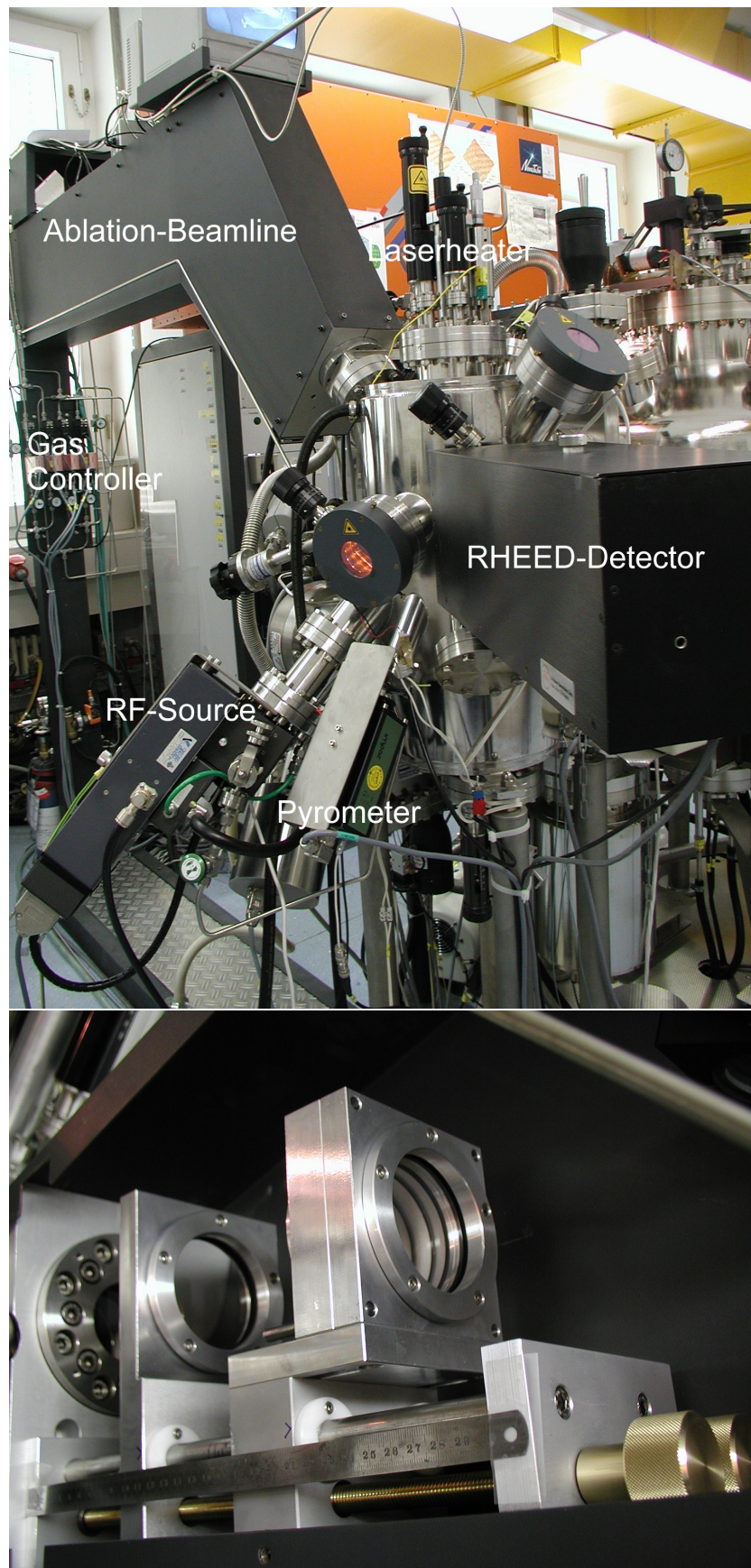


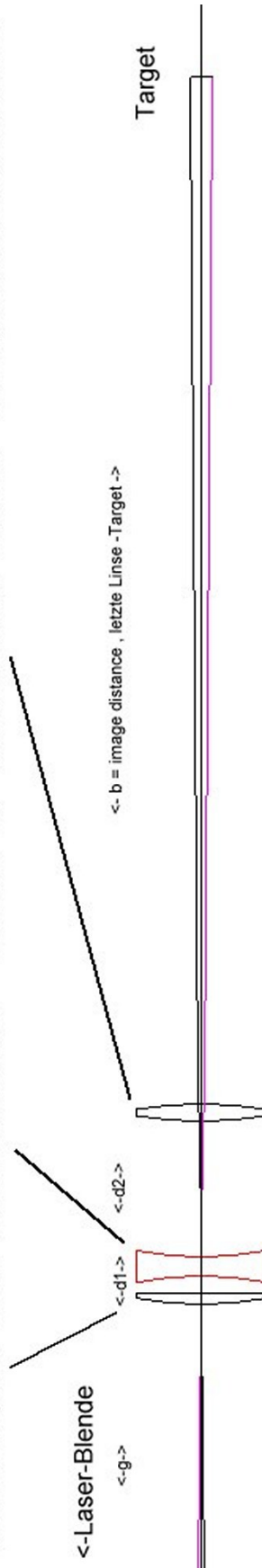
Abbildung 7.8: PLD-Kammer und Teleskopoptik

PLD-Ablationslaser-Teleskop für 2-8J/cm²

17.12.2002 DR

Alle Linsendaten für 248 nm UV-Laserlicht und die Krümmungsradien für Silica-Quarzglas mit $n \approx 1.50$ bei 250nm
 Die Linse 1 hätte bei dieser Glassorte und Wellenlänge ca. $f = 400\text{mm}$. $f_2 = -184\text{mm}$, $f_3 = 223\text{mm}$

Linse 1: Konkavplan $R_1=195\text{mm}$ Linse 2: KonkavKonkav $R_1 = -180\text{mm}$, $R_2 = 180$ Linse 3: Bikonvex $R_1 = 215\text{mm}$, $R_2 = -215\text{mm}$,Linsendurchmesser ca. 70-75mm.



Fall 1: $d_1=10\text{ mm}$, $d_2=75\text{ mm}$ -> $b/g=0.28$

Paraxial values at mid wave			
Object side: data wrt FIRST surf	Image side: data wrt LAST surf		
Object distance	-1612.331	Image distance	566.609
Efl: $f = PF$	-389.655	Efl: $f' = PF'$	389.655
Front Focus: F	-239.897	Rear Focus: F'	455.985
P Plane 1: P	149.757	P Plane 2: P'	66.331
Nodal Point: N = F-f'	149.757	Nodal Point: N' = F'-f	66.331
Entrance Pupil	0.000	Exit Pupil	176.914
First - Last surf	111.000	First - image surf	677.609

Fall 2: $d_1=10\text{ mm}$, $d_2=200\text{ mm}$ -> $b/g=0.15$

Paraxial values at mid wave			
Object side: data wrt FIRST surf	Image side: data wrt LAST surf		
Object distance	-1649.797	Image distance	404.203
Efl: $f = PF$	-244.502	Efl: $f' = PF'$	244.502
Front Focus: F	-0.557	Rear Focus: F'	367.955
P Plane 1: P	243.945	P Plane 2: P'	123.453
Nodal Point: N = F-f'	243.945	Nodal Point: N' = F'-f	123.453
Entrance Pupil	0.000	Exit Pupil	-1.070e+5
First - Last surf	236.000	First - image surf	640.203

Abbildung 7.9: Linsenkonfiguration des Laserteleskopes

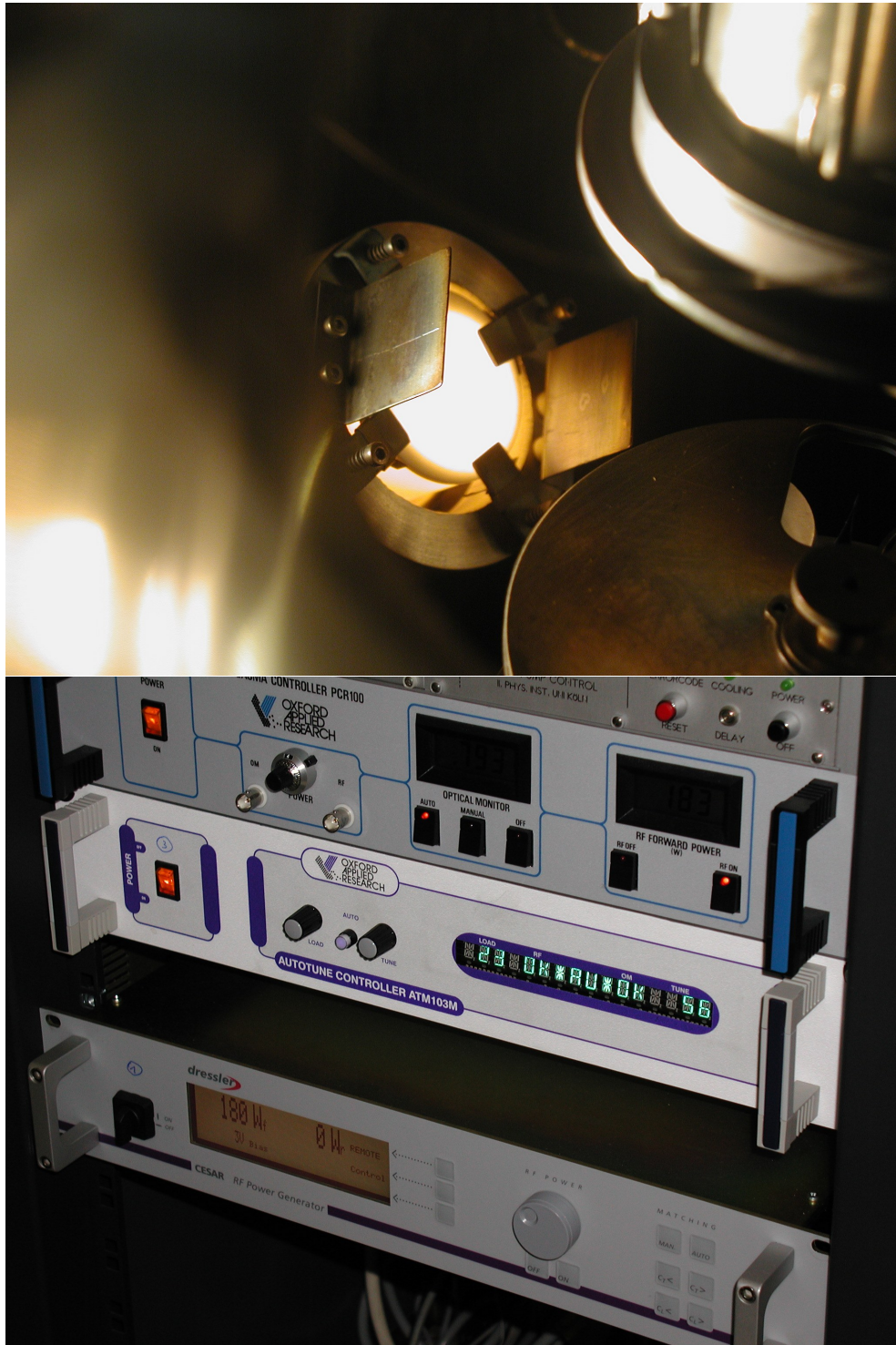


Abbildung 7.10: PLD-RF-Source in Betrieb

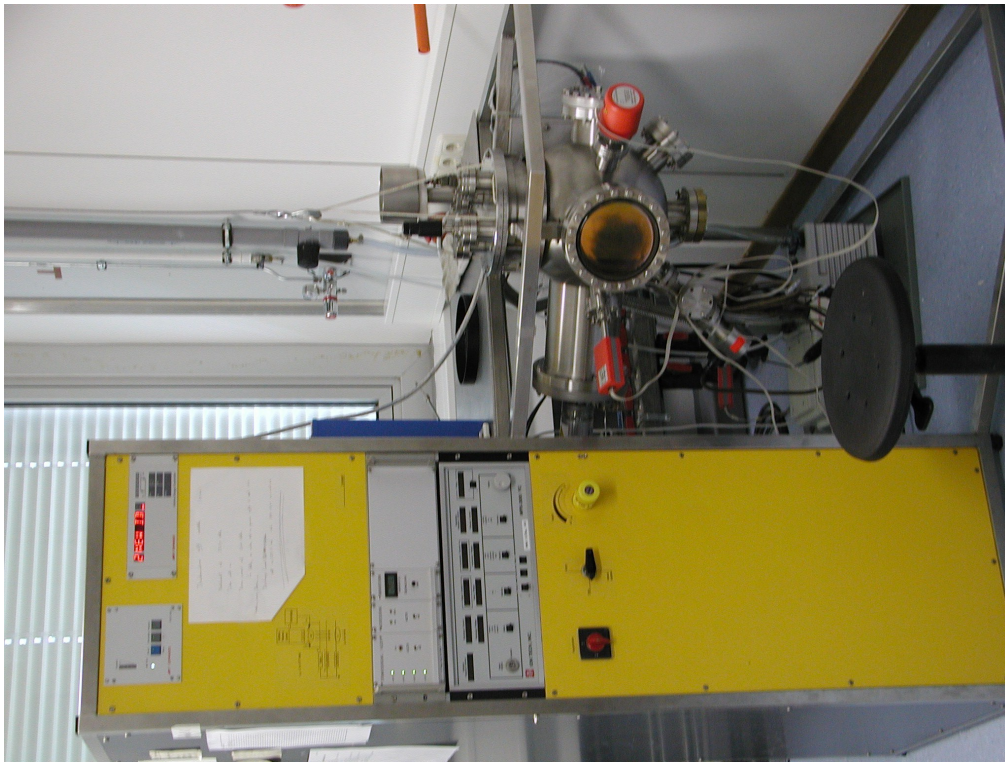


Abbildung 7.11: Ionenstrahlätzer



Abbildung 7.12: Sputteranlage

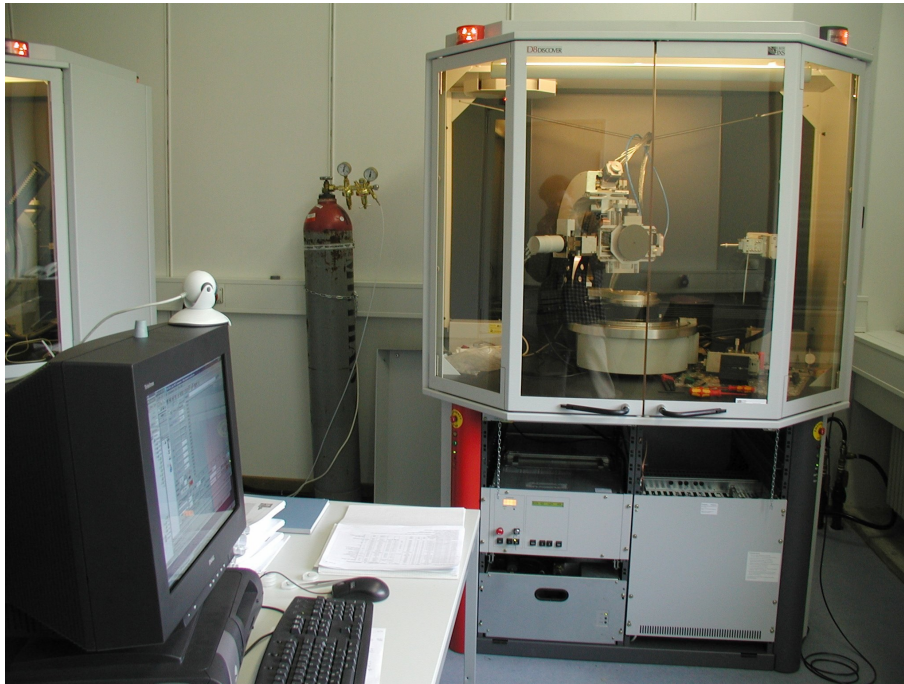


Abbildung 7.13: Bruker D8Advance 4-Kreis-Diffraktometer



Abbildung 7.14: Quantum-Design SQUID-Magnetometer



Abbildung 7.15: Optische Lithographie

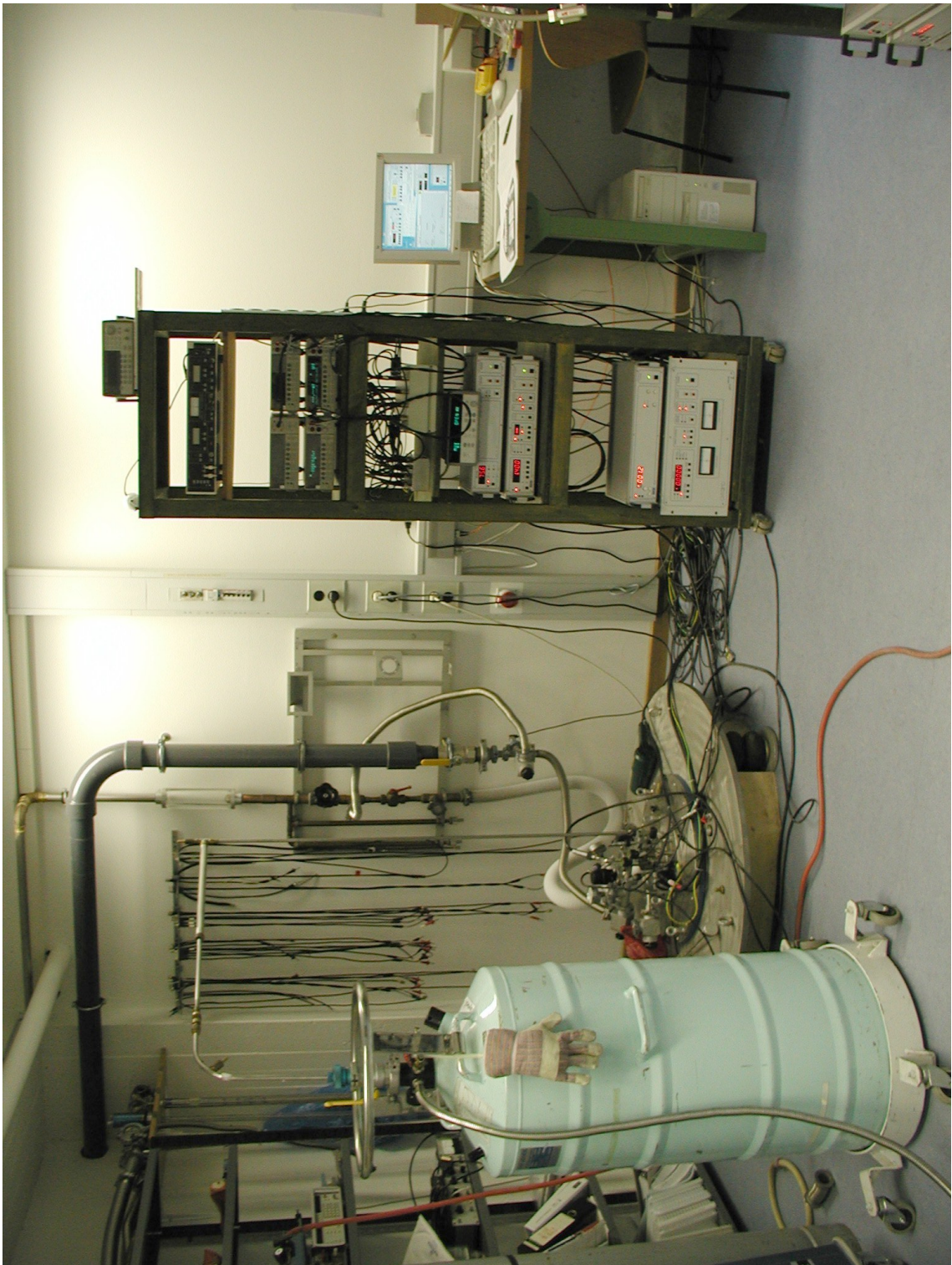


Abbildung 7.16: Kryostat-Meßplatz



Abbildung 7.17: Delvotec Bonder zum Kontaktieren der Proben

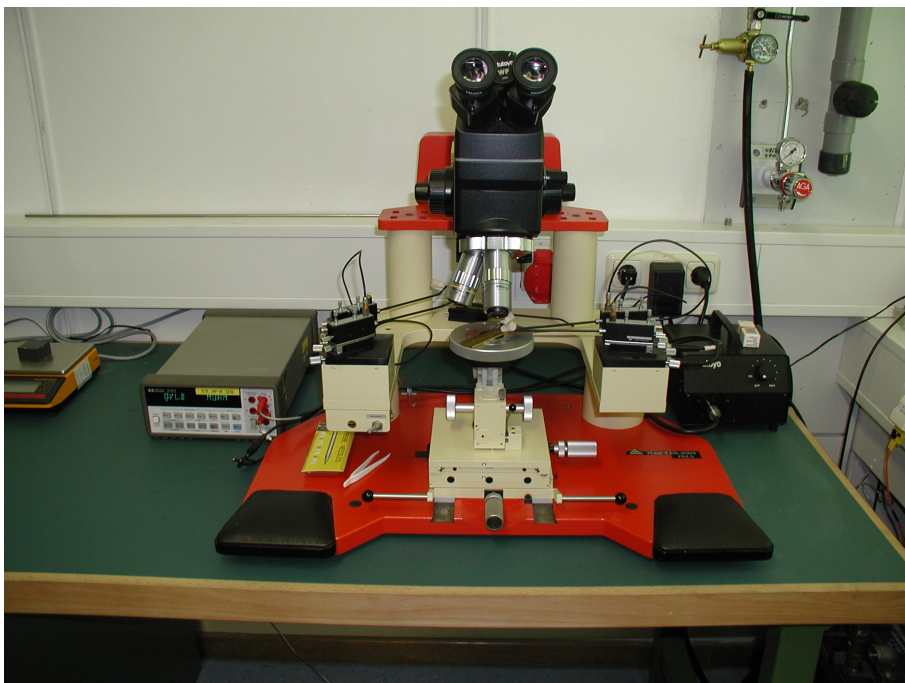


Abbildung 7.18: Waferprober

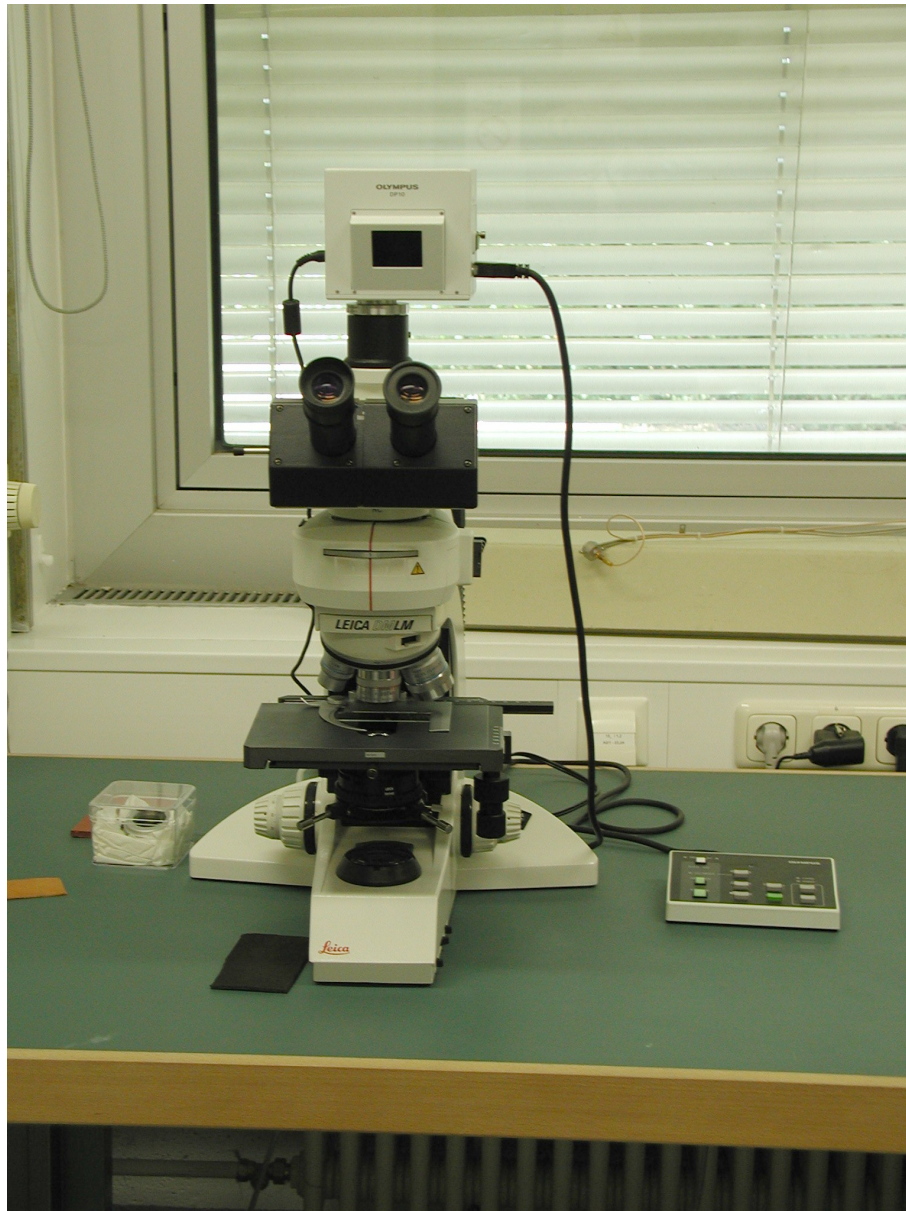


Abbildung 7.19: Optisches Mikroskop mit Digitalkamera der Firma Leica

Literaturverzeichnis

- [1] R. Blume, *Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie*, Universität Bielefeld, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/magnetit.htm> (2003).
- [2] O. Medenbach, H. Wilk, *Zauberwelt der Mineralien, Sigloch Edition*, Künzelsau-Thalwil-Salzburg (1977).
- [3] J. Gregg, W. Allen, N. Viart, R. Kirschman, C. Sirisathikul, J.P. Schille, M. Gester, S. Thompson, P. Sparks, V. Da Costa, K. Ounadjela, and M. Skvarla, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **175**, 1 (1997).
- [4] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [5] IBM und Infineon, *Pressemitteilung*, <http://www.ibm.com/press/> -> Search: MRAM (Juni 2003).
- [6] S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. OSullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, and W. J. Gallagher *Journal of Applied Physics* **85**, 5828 (1999).
- [7] A. Ney, C. Pampuch, R. Koch, and K. H. Ploog, *Nature* **425**, 485 (2003).
- [8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [9] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Physical Review B* **39**, 4828 (1989).
- [10] S. Datta, and B. Das, *Applied Physics Letters* **56**, 665 (1990).
- [11] D. J. Monsma, R. Vlutters, and J. C. Lodder, *Science* **281**, 407 (1998).
- [12] R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley-VCH (2003).
- [13] D. Frustaglia, M. Hentschel, and K. Richter *Physical Review Letters* **87**, 256602 (2001).

- [14] G. E. W. Bauer, A. Brataas, Y. Tserkovnyak, and B. J. van Wees, *Applied Physics Letters* **82**, 3928 (2003).
- [15] A. Gupta, and J.Z. Sun, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 24 (1999).
- [16] C.T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, *Journal of Applied Physics* **86**, 6239 (1999).
- [17] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Physical Review Letters* **50**, 2024 (1983).
- [18] M. B. Salamon, and M. Jaime, *Reviews of Modern Physics* **73**, 583 (2001).
- [19] A. M. Haghiri Gosnet, and J. P. Renard *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R127 (2003).
- [20] K. P. Kaemper, W. Schmitt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, *Physical Review Letters* **59**, 2788 (1987).
- [21] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor , and K.R. Poeppelmeier, *Progress in Solid State Chemistry* **22**, 197 (1993).
- [22] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [23] K. C. Ku, J. Potashnik, R. F. Wang, S. H. Chun, P. Schiffer, N. Samarth, M. J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Applied Physics Letters* **82**, 2302 (2003).
- [24] *Mineralienkabinett*, Universität Bremen, <http://www.min.uni-bremen.de/kabinett/> (2003).
- [25] *Encarta Enzyklopädie Plus*, Microsoft, (2001).
- [26] H. T. Jeng, G. Y. Guo, *Physical Review B* **65**, 094429 (2002).
- [27] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, 101. Auflage (1995).
- [28] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Kluwer Academic Publishers Group (1987)
- [29] W. C. Hamilton, *Physical Review* **110**, 1050 (1958).
- [30] E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939).

- [31] L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, and L. Forro, *Physical Review B* **62**, 7939 (2000).
- [32] J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli, *Physical Review B* **66**, 214422 (2002).
- [33] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker, *Applied Physics Letters* **72**, 734 (1998).
- [34] W. H. Bragg, *Philosophical Magazine* **30**, 305 (1915).
- [35] E. J. W. Verwey, and P. W. Haayman, *Physica* **8**, 979 (1941).
- [36] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, *Journal of Chemical Physics* **15**, 181 (1947).
- [37] P. W. Anderson, *Physical Review* **102**, 1008 (1956).
- [38] J. R. Cullen, and E. R. Callen, *Journal of Applied Physics* **41**, 879 (1970).
- [39] P. Fazekas, *Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific (1999).
- [40] N. F. Mott, *Philosophical Magazine B* **42**, 327 (1980).
- [41] B. K. Chakraverty, *Solid State Communications* **15**, 1271 (1974).
- [42] Y. Yamada, *Philosophical Magazine B* **42**, 377 (1980).
- [43] P. Novak, H. Stepankova, J. Englich, J. Kohout, and V. A. M. Brabers, *Physical Review B* **61**, 1256 (2000).
- [44] J. Garcia, G. Subias, M. G. Proietti, J. Blasco, H. Renevier, J. L. Hodeau, and Y. Joly, *Physical Review B* **63**, 054110 (2001).
- [45] J. Garcia, G. Subias, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sanchez, and J. F. Berar, *Physical Review Letters* **85**, 578 (2000).
- [46] H. Seo, M. Ogata, and H. Fukuyama, *Physical Review B* **65**, 085107 (2002).
- [47] J. Loos, and P. Novak, *Physical Review B* **66**, 132403 (2002).
- [48] Z. Zhang, and S. Satpathy, *Physical Review B* **44**, 13319 (1991).
- [49] Y. S. Dedkov, U. Ruediger, and G. Guentherodt, *Physical Review B* **65**, 064417 (2002).
- [50] C. Höfener, *Dissertation*, Universität Köln (2000).
- [51] S. Ohashi, M. Lippmaa, N. Nakagawa, H. Nagasawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Review of Scientific Instruments* **70**, 178 (1999).

- [52] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag Leipzig-Köln, 14. Auflage (1994).
- [53] J. Klein, *Dissertation*, Universität Köln (2001).
- [54] U. Schoop, *Dissertation*, Universität Köln (2000).
- [55] J. Schuler, *Dissertation*, Technische Universität München (in Vorbereitung).
- [56] T. Baumbach, V. Holy, and U. Pietsch, *High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer (1999).
- [57] D. K. Bowen, and B. K. Tanner, *High Resolution X-Ray Diffraction and Topography*, Taylor & Francis (1998).
- [58] B. D. Cullity, and S. R. Stock, *Elements of X-Ray-Diffraction*, Prentice Hall, 3rd. Edition (2001).
- [59] W. Buckel, *Supraleitung*, VCH Verlagsgesellschaft, 5. Auflage (1994).
- [60] Quantum Design MPMS X7, *Bedienungsanleitung*, Quantum Design.
- [61] W. Kraus, G. Nolze, *Powder Cell 2.4 for Windows*, Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung Berlin, <http://www.bam.de> (1997).
- [62] C. Cason, *PovRay 3.1e for Windows*, <http://www.povray.org> (1999).
- [63] D. Krebs, *Konferenzbeitrag*, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2003).
- [64] M. Ziese, and M. J. Thornton, *Spin Electronics*, Springer (2001).
- [65] J. A. Venables, *Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press (2000).
- [66] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer, 4. Auflage (2001).
- [67] P. K. Larsen, and P. J. Dobson, *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Plenum (1988).
- [68] W. Braun, *Applied RHEED*, Springer Tracts in Modern Physics 154, Springer (1999).
- [69] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, and G. Q. Gong, *Journal of Applied Physics* **83**, 7049 (1998).
- [70] C. A. Kleint, H. C. Semmelhack, M. Lorenz, M. K. Krause, *Journal of Magnetism And Magnetic Materials* **140**, 725 (1995).
- [71] S. Kale, S. M. Bhagat, S. E. Lofland, T. Scabarozzi, S. B. Ogale, A. Orozco, S. R. Shinde, T. Venkatesan, B. Hannoyer, B. Mercey, and W. Prellier, *Physical Review B* **64**, 205413 (2001).

- [72] B. Blass, *Diplomarbeit*, Technische Universität München (2002).
- [73] S. Soeya, J. Hayakawa, H. Takahashi, K. Ito, C. Yamamoto, A. Kida, H. Asano, and M. Matsumi, *Applied Physics Letters* **80**, 823 (2002).
- [74] *Leptos Simulations Software*, Bruker AXS (2002).
- [75] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, and A. E. Berkowitz, *Physical Review B* **53**, 9175 (1996).
- [76] K. H. Hellwege, and A. M. Hellwege, *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 4, Springer (1970).
- [77] B. A. Calhoun, *Physical Review* **94**, 1577 (1954).
- [78] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma, and S. Celotto, *Physical Review B* **66**, R201101 (2002).
- [79] T. Hibma, F. C. Voogt, L. Niesen, P. A. A. van der Heijden, W. J. M. de Jonge, J. J. T. M. Donkers, and P. J. van der Zaag, *Journal of Applied Physics* **85**, 5291 (1999).
- [80] R. Karplus, J. M. Luttinger, *Physical Review* **95**, 1154 (1954).
- [81] L. Berger, *Physical Review B* **2**, 4559 (1970).
- [82] T. Jungwirth, Q. Niu, and A. H. MacDonald, *Physical Review Letters* **88**, 207208 (2002).
- [83] W. Westerburg, D. Reisinger, G. Jakob, *Physical Review B* **62**, 767 (2000).
- [84] D. J. Chadi, *Journal of Vacuum Science and Technologie* **16**, 1290 (1979).
- [85] R. Chowdury, X. Chen, and J. Narayan, *Applied Physics Letters* **64**, 1236 (1994).
- [86] P. R. Willmott, R. Timm, and J. R. Huber, *Applied Surface Science* **127-129**, 105 (1998).
- [87] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molemkamp, A. T. Filip, and B. J. Van Wees, *Physical Review B* **62**, 4790 (2000).
- [88] T. Matsuyama, C. M. Hu, D. Grundler, G. Meier, and U. Merkt, *Physical Review B* **65**, 155322 (2002).
- [89] E. Rashba, *Physical Review B* **62**, 16267 (2000).
- [90] A. Fert, and H. Jaffres, *Physical Review B* **64**, 184420 (2001).

- [91] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer (1996).
- [92] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, Band 5, Quantenmechanik*, Zimmermann-Neufang (1996).
- [93] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 1793 (1963).
- [94] R. Gross, und A. Marx, *Vorlesungsskript: Magnetoelektronik*, Technische Universität München (2000).
- [95] M. Julliere, *Physical Letters A* **54**, 225 (1975).
- [96] J. C. Slonczewski, *Physical Review B* **39**, 6995 (1989).
- [97] A. M. Bratkovsky, *Physical Review B* **56**, 2344 (1997).
- [98] J. M. MacLaren, X. G. Zhang, W. H. Butler, *Physical Review B* **56**, 11827 (1997).
- [99] W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, *Physical Review B* **63**, 054416 (2001).
- [100] J. Wecker, *Vortrag im Rahmen des BMBF-Projektes Spininjektion in Halbleiter*, Siemens AG (2003).
- [101] J. S. Moodera, and G. Mathon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 248 (1999).
- [102] L. I. Glazman, and K. A. Matveev, *Soviet Physical JETP* **67**, 1276 (1988).
- [103] J. M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, *Science* **286**, 507 (1999).
- [104] P. A. A. van der Heijden, P. J. H. Bloemen, J. M. Metselaar, R. M. Wolf, J. M. Gaines, J. T. W. M. van Eemeren, P. J. van der Zaag, and W. J. M. de Jonge, *Physical Review B* **55**, 11569 (1997).
- [105] K. A. Shaw, E. Lochner, and D. M. Lind, *Journal of Applied Physics* **87**, 1727 (2000).
- [106] E. Y. Chen, R. Whig, J. M. Slaughter, D. Cronk, J. Goggin, G. Steiner, and S. Tehrani, *Journal of Applied Physics* **87**, 6061 (2000).
- [107] T. Kiyomura, Y. Maruo, and M. Gomia, *Journal of Applied Physics* **88**, 4768 (2000).
- [108] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **82**, 233 (2003).

- [109] X. W. Li, A. Gupta, Gang Xiao, W. Qian. and V. P. Dravid, *Applied Physics Letters* **73**, 3282 (1998).
- [110] H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, *Japan Journal of Applied Physics* **41**, 387 (2002).
- [111] S. Todo, N. Takeshita, T. Kanehara, T. Mori, and N. Mori, *Journal of Applied Physics* **89**, 7347 (2001).
- [112] D. Reisinger, *Diplomarbeit*, Universität Mainz (2000).
- [113] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osovsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science* **282**, 85 (1998).
- [114] G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, C. L. Chien, and J. M. Byers, *Physical Review B* **63**, 104510 (2001).
- [115] N. Auth, G. Jakob, T. Block, and C. Felser, *Physical Review B* **68**, 024403 (2003).
- [116] M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthelemy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Senior, J. Carrey, V. Cros, A. Vaures, J. P. Contour, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **83**, 2629 (2003).
- [117] H. Asano, Y. Kohara, and M. Matsui, *Japan Journal of Applied Physics* **41**, 1081 (2002).
- [118] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Applied Surface Science* **107**, 102 (1996).
- [119] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, *Applied Physics Letters* **73**, 2920 (1998).
- [120] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, and W. Beyer, *Physical Review Letters* **88**, 075508 (2002).

Danksagung

Bei einer technisch aufwendigen, experimentellen Arbeit, wie dieser, kommt es immer auf die gute Zusammenarbeit und gegenseitige Hilfe vieler Personen an. Ich möchte mich daher hiermit bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Rudolf Gross für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem technisch hervorragend ausgestatteten Institut durchzuführen und für die gute fachliche als auch menschliche Betreuung.

Herrn Dr. Lambert Alff für die Betreuung dieser Arbeit und Hilfe beim Verfassen von Publikationen.

Herrn Dr. Andreas Erb für die Beratung und Hilfe bei material- und kristallspezifischen Fragen und die schönen PLD-Targets.

Herrn Dr. Matthias Opel für die stets nette Hilfe und Unterstützung vor allem bei Squid-Messungen.

Herrn Dr. Boris Philipp für Hilfe und Unterstützung vor allem im Kryostatenbereich.

Herrn Dipl. Phys. Mitja Schonecke für die gute Hilfe und Zusammenarbeit vor allem bei PLD- und AFM-Problemen. Außerdem für die Einführung in die Geheimnisse des Kickerspiels.

Herrn Dipl. Phys. Jürgen Schuler für Unterstützung und Hilfe insbesondere bei Lithographieprozessen, REM-Bildern und dem Elektronenstrahlverdampfer.

Frau Dipl. Phys. Petra Majewski und Frau Dipl. Phys. Barbara Blass für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Durchführung vieler Messungen.

Herrn Dipl. Ing. Thomas Brenninger für die gute Zusammenarbeit und technische Unterstützung bei den Meßaufbauten, Anlagen und Zeichnungen.

Herrn Siegfried Wanninger für Hilfe und Unterstützung bei der Anlagenelektrik.

Frau Gabriele Görblich für viele gute Lithographiemasken und nette Beratung bei chemischen Fragen.

Herrn Joachim Geißmann für die stets heitere Hilfe bei labortechnischen Problemen.

Der mechanischen Werkstatt und der Mannschaft des Heliumverflüssigers des Instituts für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung.

Allen anderen Mitarbeitern des Instituts für die gute Zusammenarbeit.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern und Großeltern, die mir durch ihre Unterstützung und Hilfe das Studium sowie die Promotion erst ermöglichten.

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt Nr. Al/560) und durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projekt Nr. 13N8279).