

OLIVER SCHEBAUM

BESTIMMUNG DER
SPINPOLARISATION
DURCH
SUPRALEITENDE
TUNNEL-
SPEKTROSKOPIE

UNIVERSITÄT BIELEFELD

YOU SPIN ME ROUND (LIKE A RECORD)

DEAD OR ALIVE

Bestimmung der Spinpolarisation durch supraleitende Tunnelspektroskopie

Dissertation von Oliver Schebaum

Copyright © 2011 Oliver Schebaum

UNIVERSITÄT BIELEFELD
FAKULÄT FÜR PHYSIK

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Gutachter:

PD Dr. Andy Thomas

Prof. Dr. Thomas Dahm

Hiermit versichere ich, dass ich, abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln, die Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Teile der im Kapitel *Spinpolarisation der Heuslerverbindung Co₂FeAl* gezeigten Ergebnisse sind veröffentlicht in:

O. Schebaum, D. Ebke, A. Niemeyer, G. Reiss, J.S. Moodera und A. Thomas, Direct measurement of the spin polarization of Co₂FeAl in combination with MgO tunnel barriers, *Journal of Applied Physics*, 107: 09C717, 2010.

Auf dem Abschnitt *Einfluss der Tunnelbarriere auf den TMR-Wert in magnetischen Tunnelementen mit Co-Fe-B-Elektroden* des Kapitels *Spinpolarisation von Co-Fe-B-Elektroden* basiert die Veröffentlichung: O. Schebaum, V. Drewello, A. Auge, G. Reiss, M. Münzenberg, H. Schuhmann, M. Seibt und A. Thomas, Tunnel magnetoresistance in alumina, magnesia and composite tunnel barrier magnetic tunnel junctions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323: 1525–1528, 2011.

März 2011

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 9

Supraleiter als Spindetektoren 19

Spinpolarisation von Cobalt-Elektroden 49

Spinpolarisation von Cobalt-Eisen-Bor-Elektroden 55

Spinpolarisation der Heuslerverbindung Co_2FeAl 77

Zusammenfassung und Ausblick 91

Literaturverzeichnis 93

Anhang 105

Danksagung

An dieser Stelle sollen die Menschen erwähnt werden, die zu der erfolgreichen Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich meinen Betreuern PD Dr. Andy Thomas und Prof. Dr. Günter Reiss für die Ermöglichung und Betreuung der Arbeit danken. Die wissenschaftlichen Diskussionen mit ihnen waren stets eine Quelle akademischer Inspiration.

Ich danke Dr. Moodera dafür, dass ich den Kryostaten seiner Arbeitsgruppe benutzen durfte und für wertvolle Anmerkungen zu den durchgeführten Messungen.

Savio Fabretti und Sarah Dierk haben mit mir zusammen Supraleiter-Tunnelexperimente durchgeführt und waren immer geschätzte Gesprächspartner.

Ich danke allen Kollegen von D2 für die gute Zusammenarbeit der letzten Jahre. Besonderer Dank gebührt meiner D2-Peergroup Dr. Daniel Ebke, Dr. Patryk Krzysteczko, Markus Schäfers, Dr. Volker Drewello, Zoë Kugler, Savio Fabretti und Inga Imort nicht nur für wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen, sondern auch für populärkulturelle Aktivitäten außerhalb des Labors.

Mein persönlicher Dank gilt meiner Familie und insbesondere Sylvia Lakämper, die mich während der letzten Jahre stets nach Kräften unterstützt haben.

Einleitung

Diese Einleitung soll dem Leser einen Überblick über die vorliegende Dissertation ermöglichen und ist daher analog zum Aufbau des Textes gestaltet. Die einzelnen Kapitel und ihre wichtigsten Ergebnisse werden zusammengefasst.

Zunächst soll jedoch ein kurzer Abschnitt über *Spinpolarisiertes Tunneln* die Arbeit in ihren thematischen und wissenschaftlichen Kontext einordnen.

Zur Lektüre dieser Dissertation Die Quellen der in dieser Arbeit zitierten Publikationen werden am Ort der Zitation am Seitenrand angegeben. Eine nach den Erstautoren alphabetisch sortierte Auflistung der Quellen ist zusätzlich im Literaturverzeichnis gegeben. An das Literaturverzeichnis schließen im Anhang meine Erstautorveröffentlichungen an.

Gleichungen werden, falls sie nach ihrer Einführung im weiteren Verlauf des Textes referenziert werden, am Seitenrand wiederholt dargestellt. Ebenso werden Abbildungen oder relevante Teile von Abbildungen – unter Verweis auf die Originalabbildung – bei Bedarf am Seitenrand erneut gezeigt.

Spinpolarisiertes Tunneln

Der *Spin* der Elektronen – 1925 von Uhlenbeck und Goudsmit postuliert¹ – wird in herkömmlichen elektronischen Bauteilen im Allgemeinen ignoriert. Bauteile, die diesen bislang vernachlässigten Freiheitsgrad funktionalisieren, werden unter dem Kunstwort *Spinelektronik* oder *Spintronic* zusammengefasst.²

¹ G.E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, *Naturwissenschaften*, 47: 953–954, 1925

² Einen Einblick in das Thema Spintronic bieten die Übersichtsartikel S.D. Bader und S.S.P. Parkin: *Spintronics, Annu. Rev. Cond. Matter. Phys.*, 1: 71–88, 2010 and J.S. Moodera, G.X. Miao und T.S. Santos: *Frontiers in spin-polarized tunneling, Physics Today*, 63: 46–51, 2010.

³ MTJ: magnetic tunnel junction

⁴ TMR: tunneling magnetoresistance

$$\text{TMR} := \frac{R_{\text{AP}} - R_{\text{P}}}{R_{\text{P}}}$$

⁵ P: parallel

AP: antiparallel

⁶ M. Jullière, *Phys. Lett. A*, 54: 225–226, 1975

⁷ P.M. Tedrow und R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.*, 26: 192–195, 1971

⁸ S-I-F: Supraleiter-Isolator-Ferromagnet

Ein Bauelement der Spintronic, dem eine Vielzahl von möglichen Anwendungen zugeschrieben werden, ist der *magnetische Tunnelkontakt* (MTJ).³ Dieser besteht im Kern aus zwei magnetischen Schichten, die durch eine dünne – den quantenmechanischen Tunnelprozess erlaubende – Isolatorschicht getrennt sind. Der Widerstand eines MTJs ist abhängig von der relativen Orientierung der Magnetisierungen der magnetischen Schichten. Dieser *Tunnelmagnetowiderstandseffekt* (TMR),⁴ definiert durch die Differenz der Widerstände in paralleler (R_{P}) und antiparalleler (R_{AP})⁵ Orientierung und normiert auf den parallelen Widerstand, wurde 1975 von M. Jullière entdeckt.⁶ Die eigentliche Grundlage des TMR-Effekts, die Entdeckung des *spinpolarisierten Tunnelns*, war 1971 von P.M. Tedrow und R. Meservey gelegt worden.⁷ Sie zeigten an Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Tunnelkontakten (S-I-F-Tunnelkontakten),⁸ dass der Tunnelstrom *spinpolarisiert* ist, also eine Spinsorte den Tunnelprozess dominiert. Aus der Asymmetrie, die die Spinpolarisation in Messungen der differentiellen Leitfähigkeit in S-I-F-Tunnelkontakten hervorruft, kann die Spinpolarisation bestimmt werden.

Die Effekthöhe in MTJs ist wesentlich von der Spinpolarisation des Tunnelstroms abhängig, eine größere Spinpolarisation geht dabei im Allgemeinen mit einem höheren TMR-Wert überein. Die supraleitende Tunnelspektroskopie ist daher ein wichtiges Instrument zur Charakterisierung und Optimierung von MTJs. Ein Ziel dieser Arbeit war die Etablierung der von Meservey und Tedrow entwickelten Methode an der Universität Bielefeld. Es wird daher gleichsam der Anfang, als auch die aktuelle Forschung auf dem Bereich des spinpolarisierten Tunnelns thematisiert.

Als supraleitende Elektrode in S-I-F-Tunnelkontakten hat sich seit der Entdeckung des Effekts Aluminium bewährt. Die meisten Untersuchungen wurden daher der Einfachheit halber mit Tunnelbarrieren, die aus dem *natürlichen* Oxid Al_2O_3 von Aluminium bestanden, durchgeführt.

Die maximal erreichten TMR-Werte von MgO-basierten MTJs überschreiten jedoch die TMR-Werte in Al_2O_3 -basierten MTJs deutlich. In Abbildung 1 ist die Steigerung des TMR-Effekts für diese beiden Tunnelbarrierenmaterialien im Verlauf der letzten Jahre gezeigt. Die Ergebnisse führten dazu, dass in den letz-

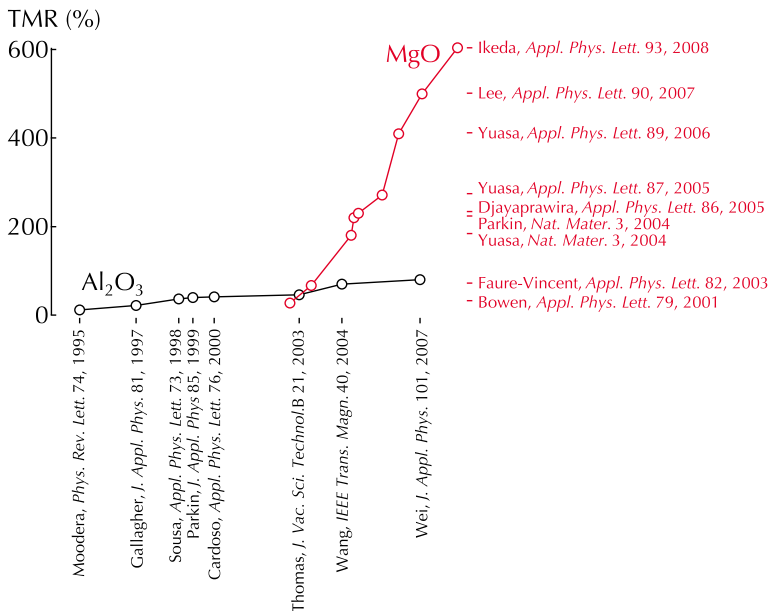


Abbildung 1: Zeitliche Entwicklung des maximalen TMR-Effekts.

ten Jahren auch supraleitende Tunnelspektroskopie mit MgO-Tunnelbarrieren durchgeführt wurde. In Tabelle 1 sind Veröffentlichungen der direkten Messung der Spinpolarisation verschiedener ferromagnetischer Elektroden für beide Barrierentypen dargestellt. Die aufwendigere Verwendung der *künstlichen* Tunnelbarriere MgO spiegelt sich in der geringeren Anzahl an Veröffentlichungen wider.

Die Spinpolarisation von ferromagnetischen Elektroden ist nur mit wenigen experimentellen Methoden direkt zugänglich. Neben der in dieser Arbeit verwendeten Methode kann die Spinpolarisation zum Beispiel mit *Point Contact Andreev Reflection* (PCAR) aus der differentiellen Leitfähigkeit von Punkt-Kontakten zwischen Supraleitern und Ferromagneten extrahiert werden.⁹ Auch mit der *spin-resolved photoemission spectroscopy* (SP-PES)¹⁰ kann die Spinpolarisation gemessen werden.

Der – hinsichtlich der oben genannten Fragestellung der Untersuchung des Tunnelstroms – größte Vorteil der supraleitenden Tunnelspektroskopie gegenüber diesen anderen Methoden ist die unmittelbare Verwandtschaft zum TMR-Effekt. Mit der vorge-

⁹ R.J. Soulen Jr, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry und J.M.D. Coey, *Science*, 282: 85–88, 1998

¹⁰ M. Fonin, Y. Dedkov, R. Pentcheva, U. Rüdiger und G. Güntherodt, *J. Phys.: Cond. Matter*, 19: 315217, 2007

Al ₂ O ₃ -Barriere		MgO-Barriere	
Ni	Tedrow, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 26, 1971		
Fe, Co, Ni,	Tedrow, <i>Phys. Rev. B</i> 7, 1973		
Gd			
Ni-alloys	Paraskevopoulos, <i>Phys. Rev. B</i> 16, 1977		
Gd, Tb, Dy,	Meservey, <i>Phys. Rev. B</i> 22, 1980		
Ho, Er, Tm			
NiMnSb	Tanaka, <i>J. Appl. Phys.</i> 86, 1999		
Co-Fe	Monsma, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 77, 2000		
Co-Fe, Ni-	Kaiser, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 84, 2004	Co-Fe, Fe	Parkin, <i>Nat. Mater.</i> 3, 2004
Fe, Ni			
Co	Kant, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 84, 2004		
Co	Kant, <i>Phys. Rev. B</i> 69, 2004	Co	Kant, <i>Phys. Rev. B</i> 69, 2004
Co, Co-Fe	Paluskar, <i>J. Appl. Phys.</i> 97, 2005		
Co-Fe-B	Paluskar, <i>J. Appl. Phys.</i> 99, 2006	Co-Fe	Yang, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 88, 2006
Co-Fe-B	Swagten, <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 310, 2007	Co-Fe-B	Yang, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 90, 2007
Co-Fe-B	Paluskar, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 100, 2008		
Co-Fe	Gao, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 95, 2009		
		Co ₂ FeAl	Schebaum, <i>J. Appl. Phys.</i> 107, 2010

Tabelle 1: Veröffentlichungen von tunnelspektroskopischen Messungen der Spinpolarisation mit supraleitenden Aluminium-Elektroden (ohne Anspruch auf Vollständigkeit). Es sind die Tunnelbarrieren und die untersuchten ferromagnetischen Elektroden angegeben.

stellten Methode wird direkt die *Tunnelspinpolarisation*, die maßgeblich für die Effekte in MTJs verantwortlich ist, gemessen. In diesem Vorteil liegt jedoch gleichzeitig die größte Herausforderung der Methode begründet – die Herstellung einer hinreichend dünnen, dennoch intakten Tunnelbarriere in einem Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Schichtsystem.

Zusammenfassung der Kapitel

Supraleiter als Spindetektoren In diesem Kapitel wird der theoretische und experimentelle Rahmen, der zum Verständnis der gezeigten Messungen notwendig ist, aufgespannt.

Die Zustandsdichte von BCS-Supraleitern wird von einem Magnetfeld unter bestimmten Umständen spinabhängig aufgespalten. Die dynamische Leitfähigkeit $dI/dU - U$ eines Supraleiter-

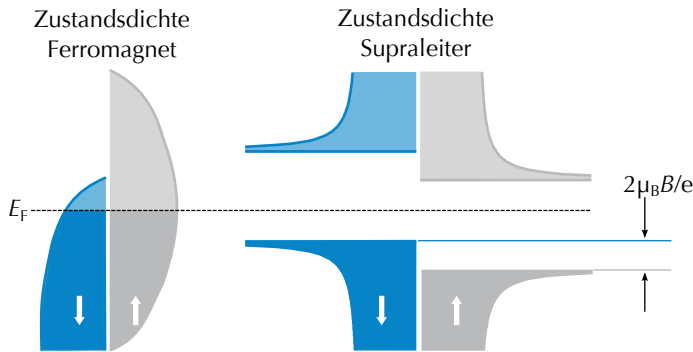


Abbildung 2: Zustandsdichten eines Ferromagneten und eines Supraleiters. Im Magnetfeld B wird die Zustandsdichte des Supraleiters in einen Spin-up- und einen Spin-down-Anteil aufgespalten. Die Zustände unterhalb der Fermienergie E_F sind besetzt.

Isolator-Normalleiter-Tunnelkontakts bildet diese aufgespaltene Zustandsdichte ab. Wenn der Tunnelstrom, beispielsweise aufgrund der Verwendung einer ferromagnetischen Elektrode, zudem spinpolarisiert ist, so kann die *Tunnelspinpolarisation* – das relative Verhältnis von Spin-Up- und Spin-down-Elektronen im Tunnelstrom – aus der Asymmetrie einer Messung der dynamischen Leitfähigkeit bestimmt werden.

In Abbildung 2 ist die aufgespaltene Zustandsdichte des Supraleiters sowie die Zustandsdichte einer ferromagnetischen Gegenelektrode skizziert. Die unterschiedliche Anzahl von Spin-up- und Spin-down-Zuständen bei der Fermienergie E_F des Ferromagneten resultiert in einer Spinpolarisation des Tunnelstroms.

Um die Tunnelspinpolarisation zu ermitteln, wurden die gemessenen Kurven mit theoretisch errechneten Kurven verglichen. Die differentielle Leitfähigkeit wird im Experiment allerdings durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Die theoretischen Kurven wurden daher mittels der Maki-Theorie berechnet, in der paarbrechende Effekte und Spin-Bahn-Streuung berücksichtigt werden.¹¹

Aluminiumschichten, denen geringe Mengen an Kupfer oder Silizium beigemischt sind, zeigten gegenüber reinem Aluminium erhöhte kritische Temperaturen.¹² Daher wurden in vorbereitenden Experimenten Aluminium-Schichten, denen Kupfer zwischen 1% und 5% beigemischt wurde, untersucht. Die supraleitende kritische Temperatur dieser Schichten lag mit $T_c \approx 2\text{ K}$ jedoch stets deutlich unter der kritischen Temperatur von etwa 2.5 K der

¹¹ K. Maki, *Prog. Theor. Phys.*, 32: 29–36, 1964

¹² D.J. Monsma und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 77: 720–722, 2000; und C. Kaiser und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 84: 3582–3584, 2004

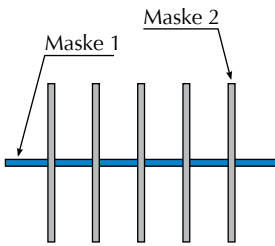


Abbildung 3: Layout der Schattenmasken. Jeweils eine Elektrode wurde durch eine Maskenöffnung gesputtert.

Die Tunnelbarriere wurde stets flächig hergestellt und ist nicht eingezeichnet.

EDX Signal

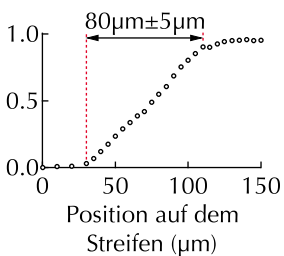


Abbildung 4: Normiertes EDX-Signal an verschiedenen Stellen des gesputterten Streifens.

bisher in Bielefeld verwendeten $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ -Komposition. Mit dieser Al-Si-Mischung wurde des Weiteren versucht, die bei MTJs etablierte Herstellungsmethode der photolithografischen Strukturierung und des Argon-Ionenstrahlätzens zur Herstellung von S-I-F-Tunnelkontakten zu verwenden. Die dynamischen Leitfähigkeiten der so hergestellten Kontakte zeigten zwar die typische Form von S-I-F-Messungen, waren aber stark modifiziert, so dass eine Bestimmung der Spinpolarisation nicht möglich war.

Es wurden daher in dieser Arbeit Schattenmasken entwickelt und verwendet, die eine in-situ-Strukturierung der Proben während der Sputterdeposition ermöglichten. Das Design der Schattenmasken ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Kreuzstruktur der beiden Masken definiert einen Tunnelkontakt mit einer Fläche von etwa $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. Die Tunnelbarriere wurde ohne Maske deponiert und ist nicht dargestellt.

Um Abschattungseffekte zu minimieren, wurden Masken mit einem – zum Sputtertarget hin – großen Öffnungswinkel hergestellt. Das mittels EDX-Analyse gemessene Profil der damit hergestellten Streifen ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Streifen haben eine Kantenbreite von etwa $80 \mu\text{m}$ und erreichen die gleiche Depositionsrate wie Schichten, die ohne Schattenmaske hergestellt wurden.

Spinpolarisation von Cobalt-Elektroden Die ersten Messungen der dynamischen Leitfähigkeiten in dieser Arbeit wurden an Al-Si/MgO/Co-Schichtsystemen durchgeführt. Die Proben wurden in Bielefeld durch Magnetron-Sputtern hergestellt und von mir am Francis Bitter Magnet Laboratory vermessen. Die Experimente zeigten, dass die Herstellung der Tunnelkontakte durch Sputterdeposition unter Verwendung von Schattenmasken grundsätzlich möglich ist. In Abbildung 5 sind exemplarisch die gemessenen differentiellen Leitfähigkeiten und theoretisch angepassten Kurven einer ausgelagerten Probe für verschiedene Magnetfelder gezeigt. Die Kurven demonstrieren eine gute Qualität der Tunnelkontakte. Aus den Messungen konnte eine Spinpolarisation von 32% in Herstellungszustand und 34% nach einer Auslagerung von einer Stunde bei einer Temperatur von 325°C ermittelt werden. Diese Werte und die zur Anpassung verwendeten Spin-Bahn-

Streuungs- und Paarbrechungs-Parameter stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.¹³

Spinpolarisation von Cobalt-Eisen-Bor-Elektroden Mit Co-Fe-B-Elektroden sind in MTJs hohe TMR-Werte erreicht worden. Der Einfluss des Bors auf die Spinpolarisation ist jedoch nicht vollständig geklärt. Im ersten Teil des Kapitels werden die deshalb durchgeführten Messungen der Spinpolarisation an Al-Si/MgO/Co-Fe-B-Schichtsystemen für verschiedene Auslagerungstemperaturen beschrieben.

In Abbildung 6 sind die gemessenen Spinpolarisationswerte gezeigt. Die Spinpolarisation der ausgelagerten Schichten ist deutlich geringer als die Spinpolarisation der amorphen, nicht ausgelagerten Schicht. Mit einer Erhöhung der Auslagerungstemperatur wurde jedoch eine erneute Steigerung der Spinpolarisation gefunden. Diese Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit anderen theoretischen Berechnungen und experimentellen Funden für amorphe Co-Fe- und Co-Fe-B-Schichten.¹⁴ Allein daraus lässt sich allerdings kein Rückschluss auf den Einfluss des Bors auf die Spinpolarisation ziehen. Es wurde daher auch eine dünne Co-Fe-B Schicht untersucht, die mit einer Tantal-Zuleitung versehen war. Untersuchungen an solchen Systemen lieferten einen Hinweis darauf, dass eine Diffusion des Bors in angrenzende Tantal-Schichten eine Steigerung des TMR-Werts begünstigt. Auch in meinen Untersuchungen zeigt sich diese Tendenz; die Spinpolarisation der ausgelagerten dünnen Co-Fe-B-Schicht ist deutlich höher als die Spinpolarisation der dicken Co-Fe-B-Schicht.

Im zweiten Teil des Kapitels wird der Einfluss der Tunnelbarriere auf den Tunnelmagnetowiderstand beleuchtet. Die Transporteigenschaften in MTJs werden maßgeblich von der Tunnelbarriere bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass in MTJs mit amorphen Tunnelbarrieren die *effektiven Spinpolarisationen* P_1 und P_2 der Zustände an der Fermikante der ferromagnetischen Elektroden die Spinpolarisation des Tunnelstroms festlegen. Mit Julières Modell kann daraus der TMR-Wert bestimmt werden.

Für kristalline MgO-Tunnelbarrieren mit kristallinen, ferromagnetischen Elektroden hingegen ist vorhergesagt worden,

¹³ Siehe Tabelle 1, C.H. Kant, J. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, *Phys. Rev. B*, 69: 172408, 2004

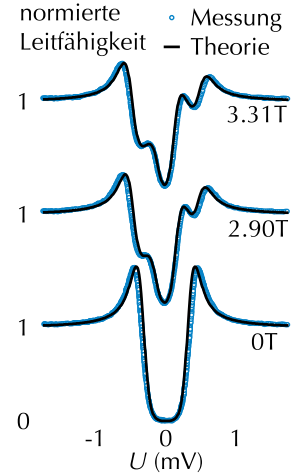


Abbildung 5: Messkurven und theoretische Kurven eines Al-Si/MgO/Co-Tunnelelements.

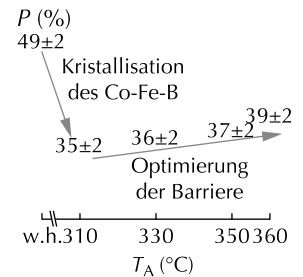
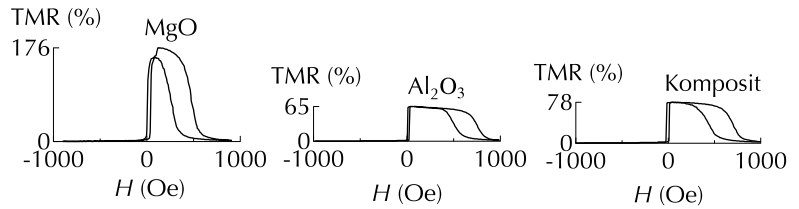


Abbildung 6: Abhängigkeit der gemessenen Spinpolarisation einer Co-Fe-B-Elektrode von der Auslagerungstemperatur.

¹⁴ P.V. Paluskar, J.J. Attema, G.A. de Wijs, S. Fiddy, E. Snoeck, J.T. Kohlhepp, H. Swagten, R.A. de Groot und B. Koopmans, *Phys. Rev. Lett.*, 100: 1–4, 2008; und L. Gao, X. Jiang, P.M. Rice und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 95: 122503, 2009

Abbildung 7: TMR-Majorloops der MTJs mit standardisiertem Schichtsystem und unterschiedlichen Tunnelbarrieren.



dass Zustände verschiedener Symmetrien verschieden große Abklinglängen aufweisen. Der Tunnelprozess wird in diesen Systemen vom nahezu 100-prozentig spinpolarisierten Δ_1 -Zustand dominiert. Diese Art des Tunnelprozesses wird daher als *Symmetriefilter-* oder *kohärenter* Tunnelprozess bezeichnet.¹⁵

¹⁵ W. Butler, X. Zhang, T. Schulthess und J. MacLaren, *Phys. Rev. B*, 63: 054416, 2001; und J. Mathon und A. Umerski, *Phys. Rev. B*, 63: 220403, 2001

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war es herauszufinden, wie groß der Einfluss der verschiedenen *Ferromagnet-Isolator*-Kombinationen auf den TMR-Wert ist. Es wurden dazu standardisierte Co-Fe-B/Isolator/Co-Fe-B-Tunnelelemente verglichen, worin der Isolator entweder aus einer einzelnen Schicht Al₂O₃ oder MgO bestand, oder aus einer MgO-Al₂O₃ Komposit-Tunnelbarriere.

In Abbildung 7 sind magnetische Majorloops der verschiedenen MTJs gezeigt. Die MgO-basierten und die Al₂O₃-basierten Tunnelelemente zeigten Raumtemperatur-TMR-Werte von 176% respektive 65%. Die TMR-Werte von 78% der MTJs mit Komposit-Tunnelbarriere sind vergleichbar mit den Werten, die von Al₂O₃-Tunnelbarrieren bekannt sind, unterschreiten die in den MgO-basierten MTJs gemessenen Werte aber eindeutig.¹⁶

Die deutlichen Unterschiede der TMR-Werte ermöglichten eine klare Unterscheidung zwischen Symmetriefilter-dominierten Tunnelprozessen und solchen, bei denen allein die effektive Spinpolarisation der Elektroden den Tunnelprozess bestimmt.

Damit wurde gezeigt, dass die amorphe Al₂O₃-Schicht der Komposit-Tunnelbarriere einen kohärenten Tunnelprozess unterdrückt und die Optimierung der Grenzflächen in den hier untersuchten MTJs nur eine untergeordnete Rolle spielt.

¹⁶ Vergleiche Abbildung 1 und darin enthaltene Quellenangaben.

Zustandsdichte
Halbmetallischer
Ferromagnet

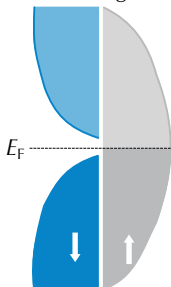


Abbildung 8: Skizze zur Zustandsdichte der Spin-up- und Spin-down-Elektroden eines halbmetallischen Ferromagneten.

Spinpolarisation von Co₂FeAl-Elektroden Eine andere Strategie, die Tunnel-Spinpolarisation zu steigern, besteht in der Verstärkung der *intrinsischen Spinpolarisation* – definiert als Differenz der

Majoritäts- und Minoritätszustände an der Fermikante – der verwendeten ferromagnetischen Elektroden. Eine totale Spinpolarisation weisen *halbmetallische Ferromagneten* auf. Wie in Abbildung 8 skizziert ist, besitzen diese nur Zustände einer Spinsorte an der Fermienergie. Ein Tunnelstrom in Tunnelkontakten mit halbmetallischen Elektroden sollte daher eine hohe Spinpolarisation aufweisen.

Die theoretische Vorhersage halbmetallischen Charakters einer Reihe von Heuslerverbindungen erzeugte ein großes wissenschaftliches Interesse auf diesem Gebiet. Untersuchungen an gesputterten MgO/Co₂FeAl-Schichtsystemen zeigten eine niedrige B2-Kristallisationstemperatur.¹⁷ Erst die elektrisch isolierende MgO-Wachstumsschicht – andere Heuslerverbindungen benötigten metallische Wachstumsschichten – ermöglichte die Verwendung von Co₂FeAl-Elektroden in F-I-S-Tunnelkontakten. Bei einer flächigen Herstellung der MgO-Schicht konnten auf diese Weise metallische Proximity-Effekte der supraleitenden Elektrode sowie Kurzschlüsse zwischen der Heuslerelektrode und der supraleitenden Elektrode vermieden werden. Auch die geringe Kristallisationstemperatur begünstigte die geplanten Experimente.

In vorbereitenden Untersuchungen wurde die supraleitende Elektrode in Verbindung mit der MgO-Pufferschicht und der MgO-Tunnelbarriere optimiert. Die verschiedenen MgO-Schichten des Systems zeigten sowohl einen deutlichen Einfluss auf die kritische Temperatur der Schichten als auch auf die notwendigen Schichtdicken. Es mussten dickere Schichten benutzt werden, die eine geringere kritische Temperatur aufwiesen.

Die Co₂FeAl/MgO/Al-Si-Tunnelkontakte wurden von mir sowohl in Cambridge als auch in Bielefeld vermessen. Die niedrigere Messtemperatur des Bielefelder Kryostaten von 0.3 K im Vergleich zu 0.49 K ermöglichte aufgrund der geringen Übergangstemperatur der Proben eine deutliche Verbesserung der Messungen. In Abbildung 9 sind Messungen der differentiellen Leitfähigkeit einer bei 350 °C ausgelagerten Probe für verschiedene Magnetfelder gezeigt. Die Messungen enthüllten eine Tunnelspinpolarisation von 59 %. Dieses Ergebnis steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen für die untersuchte Heuslerverbindung in der B2-Struktur.¹⁸

¹⁷ D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten und A. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322: 996–998, 2010

normierte • Messung
Leitfähigkeit – Theorie

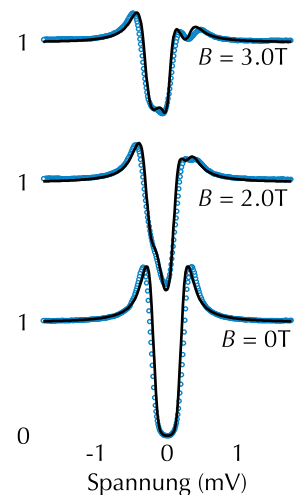


Abbildung 9: Messungen der differentiellen Leitfähigkeit von Co₂FeAl–MgO–Al–Si Tunnelkontakten bei verschiedenen Magnetfeldern.

¹⁸ K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka und R. Goto, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9: 014101, 2008

Supraleiter als Spindetektoren

R. Meservey und P.M. Tedrow entwickelten in den 1970er Jahren eine Methode zur *direkten Messung der Spinpolarisation eines Tunnelstroms*.¹⁹ Diese Methode, die eine unmittelbare Analysemöglichkeit des Tunnelprozesses in MTJs erlaubt, wird allerdings nur von wenigen Laboratorien angewendet.²⁰ Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit war die Etablierung dieser Methode an der Universität Bielefeld.

Dieses Kapitel spannt den zum Verständnis notwendigen – theoretischen und experimentellen – Rahmen auf. Dazu werden die in der Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf der Herleitung der Spinpolarisation aus den experimentell ermittelten Leitfähigkeitskurven. Zum Verständnis der ermittelten Kurven werden die notwendigen Bestandteile – das sind insbesondere die Zustandsdichte der Quasiteilchenanregungen von BCS-Supraleitern – erläutert. Die theoretischen Betrachtungen bleiben hierbei allerdings auf den zum Verständnis notwendigen Bereich beschränkt. Eine umfassende Einführung und detaillierte Herleitung, die den Rahmen dieser Arbeit überschreitet, ist in *Introduction to Superconductivity* von Tinkham²¹ gegeben.

Zur Herstellung der supraleitenden Tunnelkontakte wurde ein System aus Schattenmasken in die bestehende Sputteranlage integriert und die damit hergestellten Schichten charakterisiert.

Es werden in diesem Abschnitt außerdem die Systeme vorgestellt, die zur Charakterisierung der Tunnelkontakte benutzt wurden. Das waren zum einen ein ³He-Kryostaten mit einer Messtemperatur von 0.49 K am Francis Bitter Magnet Laboratory.²² Im letzten Drittel dieser Arbeit wurde zum anderen ein *trockener* ³He-Kryostat mit einer Basistemperatur von 0.3 K in Betrieb genom-

¹⁹ R. Meservey und P.M. Tedrow, *Phys. Rep.*, 238: 173–243, 1994

²⁰ Vergleiche Tabelle 1.

²¹ M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1975

²² Francis Bitter Magnet Laboratory, NW14, 150 Albany Street, Cambridge, MA 02139

²³ Die Kühlmittel dieses Kryostaten befinden sich in einem geschlossenen Kreislauf, so dass keine Kühlfüssigkeiten wie Stickstoff oder ⁴Helium verbraucht werden.

²⁴ J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 106: 162–164, 1957; und J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108: 1175–1204, 1957
²⁵ J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer erhielten für ihre Forschungen 1972 den Nobelpreis für Physik.

²⁶ Dieser Umstand wurde durch den Isotopeneffekt nachgewiesen.

²⁷ M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1975

men.²³ Dieser Kryostat stellte nicht nur eine niedrigere Messtemperatur zur Verfügung, sondern ermöglichte auch eine schnellere Charakterisierung der hergestellten Proben.

Eigenschaften dünner, supraleitender Schichten

Eine mikroskopische Theorie zur Supraleitung, die heute nach den Entwicklern als *BCS-Theorie* bezeichnet wird, wurde von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelt.^{24,25} In der BCS-Theorie wird der Suprastrom von gepaarten Elektronen, den *Cooperpaaren*, getragen. Bardeen, Cooper und Schrieffer zeigten, dass eine Paarung zweier Elektronen mit jeweils entgegengesetztem Impuls und Spin ($\vec{k}, \uparrow; -\vec{k}, \downarrow$) durch eine schwache, anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen beschrieben werden kann. Die Coulomb-Wechselwirkung und die Abschirmeffekte der Leitungselektronen resultieren jedoch stets in einer repulsiven Gesamtwechselwirkung. Erst wenn die Bewegung der Ionenrümpfe mit einbezogen wird, ist eine anziehende Nettowechselwirkung denkbar. Die physikalische Idee dahinter ist, dass das erste Elektron des Cooperpaars den Supraleiter durch die Attraktion der Ionenrümpfe polarisiert. In Umkehrung ziehen die angeregten Rümpfe das zweite Elektron an. Die attraktive Wechselwirkung wird also durch den Austausch virtueller Phononen²⁶ vermittelt.

Das Anregungsspektrum der Fermion-Quasiteilchen wird in der BCS-Theorie durch

$$E_{\vec{k}} = \left(\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

beschrieben.²⁷ Darin bezeichnen die $\varepsilon_{\vec{k}}$ die Energien der Zustände der nicht wechselwirkenden Blochelektronen des Normalleiters in Beziehung auf die Fermienergie. Aus Gleichung (1) ist ersichtlich, dass Δ als Energielücke angesehen werden kann, denn selbst bei der Fermienergie ($\varepsilon_{\vec{k}} = 0$) ist die minimale Anregungsenergie $E = \Delta$ also größer als Null. Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke ist in Abbildung 10 dargestellt. Sobald eine *kritische Temperatur* T_c eines Supraleiters unterschritten wird, findet ein Phasenübergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand statt. In der Nähe der kritischen Temperatur wird der Ver-

lauf durch

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \cdot \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (2)$$

beschrieben. Δ kann als Ordnungsparameter bezeichnet werden, da $\Delta = 0$ für $T \geq T_c$ und $\Delta > 0$ für $T < T_c$ gilt. Nahe $T = 0$ ist $\Delta(T)/\Delta(0) \approx 1$ und zeigt nur minimale Variationen mit der Temperatur.

Die Fermion-Quasiteilchenanregungen stehen in einer Eins-zu-Eins-Zuordnung zu den Elektronen-Zuständen des Normalleiters. Daher gilt

$$N_s(E) \cdot dE = N_N(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (3)$$

mit den Zustandsdichten $N_s(E)$ im supraleitenden und $N_N(\varepsilon)$ im normalleitenden Zustand. In dem in dieser Arbeit betrachteten Bereich um die Energielücke von einigen Millielektronenvolt kann die Zustandsdichte des Normalleiters $N_N(\varepsilon) = N(0)$ als konstant angesehen werden. Daher folgt mit Gleichung (3) die auf $N(0)$ normierte Quasiteilchenzustandsdichte

$$\frac{N_s(E)}{N(0)} = \frac{d\varepsilon}{dE} = \begin{cases} \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & \text{für } |E| > \Delta \\ 0 & \text{für } |E| \leq \Delta. \end{cases} \quad (4)$$

Anregungen mit Impuls \vec{k} werden über Δ angehoben, selbst dann, wenn die zugehörigen $\varepsilon_{\vec{k}}$ im Bereich der Energielücke liegen. In der BCS-Theorie wird Δ als reell und konstant angenommen.²⁸ Die BCS-Quasiteilchenzustandsdichte nach Gleichung (4) ist in Abbildung 11 dargestellt. Durch die Umordnung der Zustände ist eine Erhöhung der Zustandsdichte an den Rändern der Energielücke $\pm\Delta$ zu erkennen.

Im Hinblick auf die durchgeführten und in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Tunnelexperimente wird die Zustandsdichte im Folgenden im *Halbleiterbild* interpretiert. Der Supraleiter wird dabei wie ein gewöhnlicher Halbleiter mit Energielücke betrachtet. Für $T = 0$ sind die Zustände bis zur Fermienergie besetzt. Bei $T > 0$ erfolgt die Besetzung gemäß der Fermistatistik. Beim Übergang zum normalleitenden Zustand geht die Zustandsdichte N_s wegen $\Delta \rightarrow 0$ in die Normalleiterzustandsdichte $N(0)$ über (vergleiche Abbildung 10).

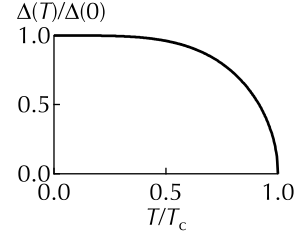


Abbildung 10: Abhängigkeit der Energielücke von der Temperatur. Die Energielücke ist auf ihren maximalen Wert bei $T = 0$ normiert, die Temperatur ist auf die kritische Temperatur T_c normiert.

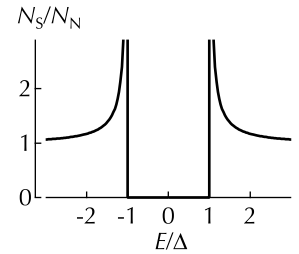


Abbildung 11: Die Quasiteilchenzustandsdichte nach Gleichung (4) für $T = 0$ K. Die Energie E ist in Einheiten der Energielücke Δ dargestellt und auf die Fermienergie bezogen dargestellt.

²⁸ Die gilt nicht für stark gekoppelte Supraleiter. Vergleiche M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1975

²⁹ W. Meißner und R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, 21: 787–788, 1933

³⁰ In Typ II Supraleitern kann das Magnetfeld in der Shubnikov-Phase in Form von normalleitenden Flussschläuchen in den Supraleiter eindringen. Oberhalb eines kritischen Feldes wird aber auch hier die Supraleitung unterdrückt.

³¹ Der Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa = \lambda/\xi$ ist der Quotient aus den Londonschen Eindringtiefe λ und der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ . Für Typ 1 Supraleiter gilt $\kappa < 1/\sqrt{2}$, für Typ 2 Supraleiter gilt $\kappa \geq 1/\sqrt{2}$.

³² W. Buckel und R. Kleiner. *Supraleitung - Grundlagen und Anwendungen*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2004

DIE CHARAKTERISIERENDE EIGENSCHAFT EINES SUPRALEITERS ist der *Meißner-Ochsenfeld*-Effekt:²⁹ Ein externes Magnetfeld wird bei dem Übergang zum supraleitenden Zustand aus dem Inneren eines Supraleiters herausgedrängt – unabhängig von der Präparation. Das Magnetfeld dringt nur bis zu einer *Eindringtiefe* λ in den Supraleiter ein. In dieser Oberflächenschicht fließen Abschirmströme. Falls das externe Magnetfeld einen für den Supraleiter kritischen Wert überschreitet, erfolgt ein Phasenübergang zum normalleitenden Zustand, und das Magnetfeld kann den Stoff durchdringen.³⁰ Für die hier vorgestellten Untersuchungen ist es aber zwingend notwendig, dass der Supraleiter – möglichst homogen – von dem externen Magnetfeld durchsetzt wird. Im Folgenden werden die Voraussetzungen besprochen, die diesen scheinbaren Antagonismus auflösen.

Ein Magnetfeld tritt auf zweierlei Weise in Interaktion mit einem Elektron. Zum einen wird ein sich bewegendes Elektron auf eine Kreisbahn gezwungen. Zum Anderen wirkt ein externes Magnetfeld über den Spin des Elektrons auf dessen magnetisches Moment. Die Supraleitfähigkeit eines Stoffes wird im Allgemeinen stark von der Wechselwirkung des Magnetfeldes mit der Bewegung des Elektrons beeinflusst, da hierdurch die Cooperpaarbindung aufgebrochen werden kann. Unter bestimmten Umständen können die paarbrechenden Effekte eines Magnetfeldes allerdings minimiert und die deutlich kleinere Wechselwirkung des Magnetfeldes mit den magnetischen Momenten der Elektronen untersucht werden. Neben Materialien mit kleinen Kohärenzlängen ξ – beziehungsweise mit großem Ginzburg-Landau-Parameter κ ³¹ – zeigen dünne Schichten von Supraleitern, deren Ebene parallel zu einem externen Magnetfeld ausgerichtet ist, dieses Verhalten.

Falls die Dicke der supraleitenden Schicht geringer als die Eindringtiefe λ ist, können die feldverdrängenden Abschirmströme nicht mehr vollständig ausgebildet werden, und das Magnetfeld durchdringt die supraleitende Schicht nahezu homogen. Die magnetische Flussdichte $B(x)$ im Inneren einer Schicht der Dicke d wird durch

$$B(x) = B_a \cdot \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(d/(2 \cdot \lambda))} \quad (5)$$

beschrieben.³² Darin ist B_a das äußere, zur Schicht parallele Ma-

gnetfeld. In Abbildung 12 ist das Magnetfeldprofil im Inneren einer dünnen Schicht nach Gleichung (5) skizziert. Zum Vergleich sind in der Abbildung Verhältnisse von $d/\lambda = 0.25$, $d/\lambda = 1$ und $d/\lambda = 4$ gezeigt. In dieser Arbeit wurden Aluminium-Schichten einer Dicke von etwa 4 nm benutzt. Wenn eine Londonsche Eindringtiefe von 15.7 nm angenommen wird,³³ gilt $d/\lambda \approx 0.25$. Die supraleitende Schicht wird also nahezu homogen durchdrungen. Diese Eigenschaft ermöglicht die von uns durchgeführten Untersuchungen. Da die Abschirmströme stark reduziert sind, ist der Effekt auf die Bewegung der Elektronen zu vernachlässigen und die Wechselwirkung des Feldes mit dem magnetischen Moment der Elektronen dominiert.

Mit dem Bohrschen Magneton μ_B , dem Spin \vec{s} der Elektronen und dem gyromagnetischen Verhältnis des Elektronenspins g_s wird das magnetische Moment des Elektrons durch

$$\vec{\mu}_s = -g_s \cdot \mu_B \cdot \left(\frac{\vec{s}}{\hbar} \right) \quad (6)$$

beschrieben. Wegen $g_s \approx 2$ und $s = \hbar/2$ wird in dieser Arbeit stets

$$\mu_s \approx \mu_B \quad (7)$$

angenommen.

Die Spins der zu Cooperpaaren gebundenen Quasiteilchen sind antiparallel orientiert. Mit den Spins sind auch die magnetischen Momente $\vec{\mu}_b$ antiparallel zueinander ausgerichtet. In einem Magnetfeld \vec{B} bleibt die Cooperpaarung erhalten. Das Magnetfeld stellt eine Quantisierungsachse dar, zu der sich die magnetischen Momente parallel beziehungsweise antiparallel ausrichten. Quasiteilchenzustände mit parallel ausgerichtetem magnetischen Moment werden energetisch um den Zeemanfaktor $\mu_B \cdot B$ abgesenkt, während Quasiteilchen mit antiparallelem Moment in der Energie um den selben Wert angehoben werden. Im Folgenden werden Elektronen mit parallel ausgerichtetem Moment als *Spin-Up*- oder *Majoritätselektronen*, die mit antiparallelem Moment als *Spin-Down*- oder *Minoritätselektronen* bezeichnet. Das Anregungsspektrum aus Gleichung (1) muss in diesem Fall durch einen Zeeman-Term zu

$$E_{\vec{k},\uparrow\downarrow} = \left(\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2 \right)^{1/2} \pm \mu_B \cdot B \quad (8)$$

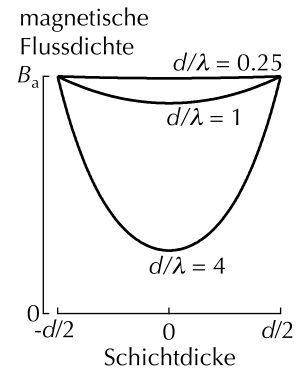


Abbildung 12: Feldverlauf eines parallelen Magnetfelds B im Inneren einer dünnen Schicht.

³³ J.J. Hauser, *J. Low Temp. Phys.*, 7: 335–349, 1972

Das magnetische Moment des Elektrons ist also antiparallel zum seinem Spin orientiert.

$$E_{\vec{k}} = (\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2} \quad (1)$$

³⁴ R. Meservey, P.M. Tedrow und P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.*, 25: 1270–1272, 1970

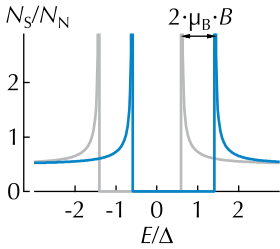


Abbildung 13: BCS-Zustandsdichten der Spin-Up- und der Spin-Down-Quasiteilchenanregungen.

³⁵ Dies entspricht einer Feldstärke von $H = 7.3$ kOe.

³⁶ R. Meservey und P.M. Tedrow, *J. Appl. Phys.*, 42: 51–53, 1971

³⁷ P.M. Tedrow, J.T. Kucera, D. Rainer und T.P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.*, 52: 1637–1640, 1984

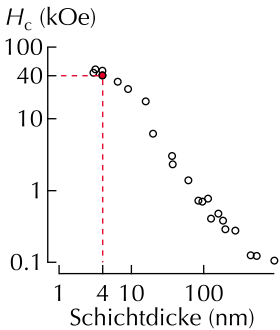


Abbildung 14: Kritisches paralleles Magnetfeld dünner Aluminiumschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke. (Vgl. R. Meservey und P.M. Tedrow, *J. Appl. Phys.*, 42:51–53, 1971)

ergänzt werden.³⁴ Analog zu Gleichung (4) können damit die Spin-Up-Quasiteilchenzustandsdichte

$$N_{\uparrow}(E) = \frac{N_N}{2} \cdot \begin{cases} \frac{E + \mu_B \cdot B}{((E + \mu_B \cdot B)^2 - \Delta^2)^{1/2}} & \text{für } |E + \mu_B \cdot B| > \Delta \\ 0 & \text{für } |E + \mu_B \cdot B| \leq \Delta \end{cases}$$

und Spin-Down-Quasiteilchenzustandsdichte

$$N_{\downarrow}(E) = \frac{N_N}{2} \cdot \begin{cases} \frac{E - \mu_B \cdot B}{((E - \mu_B \cdot B)^2 - \Delta^2)^{1/2}} & \text{für } |E - \mu_B \cdot B| > \Delta \\ 0 & \text{für } |E - \mu_B \cdot B| \leq \Delta \end{cases}$$

hergeleitet werden. $N_{\uparrow}(E)$ und $N_{\downarrow}(E)$ sind jeweils um die Zeemanenergie gegenüber der unaufgespaltenen Zustandsdichte aus Gleichung (4) verschoben. In Abbildung 13 sind die gegeneinander verschobenen Zustandsdichten der Spin-Up- und Spin-Down-Quasiteilchenanregungen dargestellt. Die Gesamtzustandsdichte $N_S(E)$ kann damit als eine Summe

$$N_S(E) = N_{\uparrow}(E) + N_{\downarrow}(E) \quad (9)$$

geschrieben werden.

Die Aufspaltung der Zustandsdichte kann experimentell erst beobachtet werden, wenn die thermische Verbreiterung $k_B \cdot T$ deutlich kleiner als die Zeemanverschiebung $\mu_B \cdot B$ ist. Für eine (realistische) Messtemperatur von $T = 0.49$ K muss die kritische magnetische Flussdichte des verwendeten Supraleiters daher die entsprechende Schranke $B = 0.73$ T deutlich übersteigen.³⁵ Für supraleitende Aluminiumschichten der Dicke d wird die parallele kritische Magnetfeldstärke $H_{c2||}$ durch

$$H_{c2||} \approx \frac{\phi_0}{2 \cdot \pi \cdot \xi_0^{1/2} \cdot d^{3/2}} \quad (10)$$

beschrieben.³⁶ Darin sind ϕ_0 das Flussquant und ξ_0 die Kohärenzlänge für $T = 0$. Für Schichten mit einer Dicke $d \leq 10$ nm wird das kritische Magnetfeld durch den Pauli-Paramagnetismus limitiert.³⁷ Die Abhängigkeit von der Schichtdicke dünner Aluminiumschichten ist in Abbildung 14 gezeigt. Die in dieser Arbeit verwendete Schichtdicke von etwa 4 nm ist in der Abbildung rot markiert. Die kritischen Magnetfeldstärken liegen damit deutlich oberhalb der oben definierten Schranke.

FÜR EINE REALISTISCHE BETRACHTUNG der Experimente müssen Effekte im Supraleiter berücksichtigt werden, die die Zustandsdichten der Quasiteilchenanregungen modifizieren. Als *Spin-Bahn-Streuung* werden alle Streuprozesse bezeichnet, die den Spin eines Elektrons umkehren können, ohne die Cooperpaarung aufzubrechen. Mit *Paarbrechung* werden Prozesse zusammengefasst, die die Bindung von Cooperpaaren aufheben.

Von Maki wurde eine Theorie entwickelt, die den Einfluss von Spin-Bahn-Streuung und (Bahn)-Paarbrechung auf die BCS-Zustandsdichte im *dirty limit* – bei *verunreinigten* Supraleitern – berücksichtigt.³⁸ Im Dirty Limit ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch Streuprozesse an nichtmagnetischen Streuzentren deutlich kleiner als die Kohärenzlänge $l \ll \xi$. Anderson³⁹ zeigte, dass sowohl die Zustandsdichte der Quasiteilchenanregungen als auch die Energielücke Δ und die kritische Temperatur T_C nicht von der ursprünglichen BCS-Form *reiner* Supraleiter abweichen.

Die durch Spin-Bahn-Streuung und Paarbrechung modifizierte Zustandsdichte des Supraleiters wird durch

$$N_{\downarrow\uparrow}(E) = \frac{N(0)}{2} \cdot \text{sgn}(E) \cdot \text{Re} \left(\frac{u_{\pm}}{(u_{\pm}^2 - 1)^{1/2}} \right) \quad (11)$$

beschrieben.⁴⁰ Darin ist u_{\pm} implizit durch

$$u_{\pm} = \frac{E \mp \mu_B \cdot B}{\Delta} + \zeta \cdot \frac{u_{\pm}}{(1 - u_{\pm}^2)^{1/2}} + b \cdot \frac{u_{\mp} - u_{\pm}}{(1 - u_{\mp}^2)^{1/2}} \quad (12)$$

definiert. Anhand von Gleichung (12) ist zu erkennen, dass u_{\pm} im Wesentlichen die BCS-Zustandsdichte $(E \mp \mu_B \cdot B)/\Delta$ repräsentiert, die jedoch um kleine Lebenszeitkorrekturen der Cooperpaare sowie der Spinzustände mit dem *Spin-Bahn-Parameter* b und dem *Paarbrechungsparameter* ζ verändert ist.

Durch Streuprozesse an nichtmagnetischen Verunreinigungen, Korngrenzen oder Oberflächen können Spin-Flip-Prozesse hervorgerufen werden, bei denen die Cooperpaarung erhalten bleibt. Derartige Streuzentren bilden im System des sich bewegenden Elektrons ein zeitlich variiertes Magnetfeld, das zur Spin-Umkehr führen kann. Streuprozesse an nichtmagnetischen Streuzentren sind zeitumkehrinvariant, wodurch die Cooperpaarbindung in s-Wellen Supraleitern erhalten bleibt. Von Abrikosov und Gorkov⁴¹

³⁸ K. Maki, *Prog. Theor. Phys.*, 32: 29–36, 1964

³⁹ P.W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 11: 26–30, 1959

⁴⁰ R. Meservey, P.M. Tedrow und R.C. Bruno, *Phys. Rev. B*, 11: 4224–4235, 1975; und D.C. Worledge und T.H. Geballe, *Phys. Rev. B*, 62: 447–451, 2000

⁴¹ A.A. Abrikosov und L.P. Gorkov, *Sov. Phys. JETP*, 15: 752–757, 1962

⁴² H. Engler und P. Fulde, *Z. Phys.*, 247: 1-8, 1971

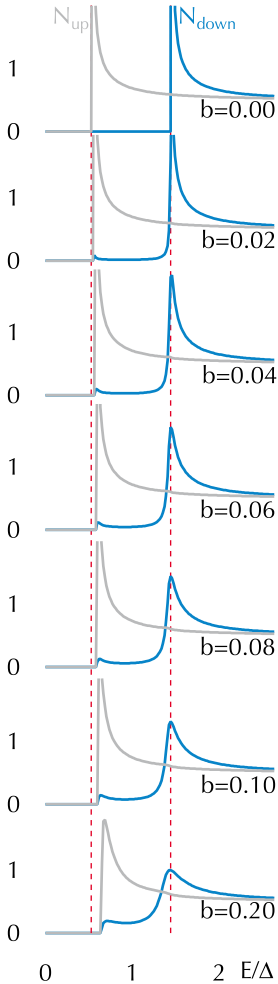


Abbildung 15: Modifikation der Spin-Up- und Spin-Down-Quasiteilchenzustandsdichten durch Spin-Bahn-Streuung.

⁴³ P.W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 11: 26-30, 1959; und R. Meservey, P.M. Tedrow und R.C. Bruno, *Phys. Rev. B*, 11: 4224-4235, 1975

wurde die intrinsische Spin-Bahn-Streureate

$$\tau_{\text{SB}}^{-1} \propto \left(\frac{e^2 \cdot Z}{\hbar \cdot c} \right)^4 \cdot \tau^{-1} \quad (13)$$

eines supraleitenden Materials angegeben. Darin ist Z die Ordnungszahl des supraleitenden Elements und τ^{-1} die allgemeine Streureate. Mit τ_{SB}^{-1} kann der normierte Spin-Bahn-Streuparameter

$$b = \frac{\hbar}{3 \cdot \Delta \cdot \tau_{\text{SB}}} \quad (14)$$

definiert werden.⁴²

In Abbildung 15 sind die zeemanverschobenen Spin-Up- und Spin-Down-Zustandsdichten für verschiedene Werte von $b = 0.00$ bis $b = 0.20$ dargestellt. Für die Berechnungen habe ich die für unsere Schichten typischen Werte $T_c = 2.5\text{ K}$, $T = 0.30\text{ K}$ und $B = 3.0\text{ T}$ sowie eine Paarbrechung $\zeta = 0.00$ benutzt. Mit ansteigender Spin-Bahn-Streuung werden Zustände höherer Energie um ungefähr $\mu_B \cdot B$ erniedrigt. Außerdem verringert sich mit zunehmendem b die Zeemanaufspaltung, die durch die vertikalen Linien für den ungestörten Fall markiert ist. Ab einem Wert von etwa $b = 1$ wäre die Aufspaltung ganz verschwunden, da sich ein Elektron zu nahezu gleichen Zeitanteilen in den beiden Spinzuständen befindet.

EINE REDUZIERUNG DER LEBENSZEIT DER COOPERPAARE – also eine *Paarbrechung* – kann durch verschiedene Effekte hervorgerufen werden. Paarbrechung tritt bei s-Wellen Supraleitern auf, wenn die Zeitumkehrsymmetrie der Elektronen des Cooperpaars gebrochen wird.⁴³ Die Wechselwirkung eines parallelen Magnetfelds ist in dünnen, supraleitenden Schichten stark reduziert. Dennoch bewirkt die Interaktion des externen Magnetfelds mit der Bewegung der Elektronen auch bei perfekt paralleler Ausrichtung eine Paarbrechung aufgrund der endlichen, nichtverschwindenden Schichtdicke der supraleitenden Schichten. Die vom Magnetfeld hervorgerufene Paarbrechung wird als *Bahn-Paarbrechung* bezeichnet und ist sehr sensitiv auf Fehlausrichtungen der Probe zu dem Magnetfeld. Die Bahn-Paarbrechung einer parallel zum Ma-

gnettfeld \vec{B} orientierten Schicht wird durch

$$\zeta_{\text{BP}} = \frac{D \cdot d^2 \cdot e^2 \cdot B^2}{6 \cdot \Delta \cdot \hbar} \quad (15)$$

beschrieben.⁴⁴ Darin sind $D = v_F \cdot l/3$ die Elektron-Diffusionskonstante mit der Fermigeschwindigkeit v_F und der mittleren freien Weglänge l der Elektronen. Für die Energielücke gilt die BCS-Relation $\Delta = 1.764 \cdot k_B \cdot T_C$. Die quadratische Abhängigkeit von der Schichtdicke d motiviert eine Verwendung möglichst dünner Schichten. Weitere paarbrechende Einflüsse können magnetische Verunreinigungen oder Proximity-Effekte sein.⁴⁵ Im Gegensatz zur Streuung an nichtmagnetischen Verunreinigungen sind Streuprozesse an magnetischen Streuzentren nicht zeitumkehrinvariant und resultieren in der Aufhebung der Paarbindung.

Von Fulde und Maki wurde gezeigt, dass die paarbrechenden Effekte verschiedener Quellen zu einem Paarbrechungsparameter ζ addiert werden können.⁴⁶

In Abbildung 16 ist die Folge der Paarbrechung für die Zustandsdichten für verschiedene Werte von ζ veranschaulicht. Für die Kurven wurde von mir $T_C = 2.5 \text{ K}$, $T = 0.3 \text{ K}$, $b = 0.00$ und $B = 3.0 \text{ T}$ angenommen. Für $\zeta = 0.00$ ist die unveränderte BCS-Zustandsdichte zu erkennen. Mit zunehmendem ζ ist eine ansteigende Verbreiterung der Peaks der BCS-Zustandsdichten aufgrund der zunehmenden Paarbrechung zu erkennen.

NAHE EINER PHASENGRENZE zu einem Phasenübergang zweiter Ordnung nähert sich die Quasiteilchenzustandsdichte der Elektronenzustandsdichte im normalleitenden Fall an. Die Wechselwirkung benachbarter Quasiteilchen kann dabei durch eine Renormierung des effektiven magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}} = \mu_B / (1 + G_0)$ berücksichtigt werden.⁴⁷ Fermi-Liquid-Effekte manifestieren sich daher in einer Veränderung der Zeemanaufspaltung. In Abbildung 17 sind die Auswirkungen von Fermi-Liquid-Effekten skizziert. Gezeigt ist das Verhältnis der realen Aufspaltung δ zum Zeemanfaktor $2 \cdot \mu_B \cdot B$. Weit entfernt von der Phasengrenze, also bei tiefen Temperaturen oder kleinen Magnetfeldern, ist die Aufspaltung gleich dem theoretischen Wert. Der Fermiflüssigkeits-Parameter G_0 von Aluminium wurde von Te-

⁴⁴ P. Fulde, *Adv. Phys.*, 22: 667–719, 1973

⁴⁵ K. Maki. In *Superconductivity*, edited by Parks. Marcel Dekker, INC., New York, 1969

⁴⁶ P. Fulde und K. Maki, *Phys. Rev.*, 141: 275–280, 1966

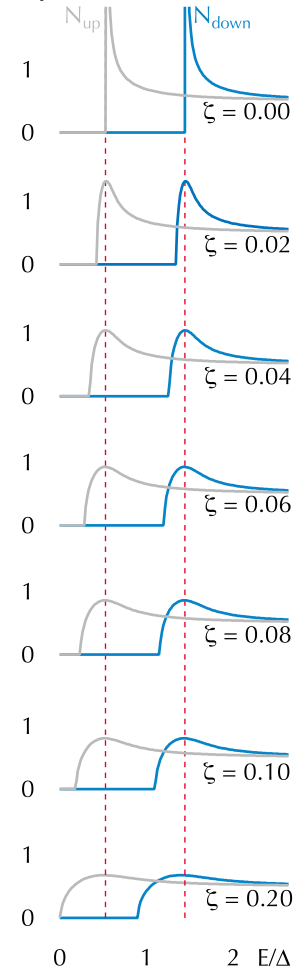
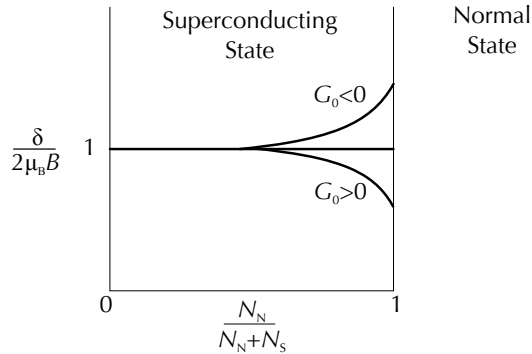


Abbildung 16: Auswirkung der Bahnpaarbrechung auf die Spin-Up- und Spin-Down-Zustandsdichten.

⁴⁷ P.M. Tedrow, J.T. Kucera, D. Rainer und T.P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.*, 52: 1637–1640, 1984

Abbildung 17: Auswirkung von Fermi-Liquid Effekten auf die Zeemanaufspaltung. (Vgl. G.A. Gibson, *Investigation of the Fermi-Liquid Effects in Superconducting Vanadium and amorphous Gallium by Spin-Polarized Tunneling*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1988)



drow zu $G_0 = 0.3$ bestimmt und in dieser Arbeit für die theoretischen Anpassungen der Kurven an die Messwerte benutzt. Für die hier vorgestellten Messungen gilt allerdings $T \ll T_c$, so dass die Renormierung der Zustandsdichten aufgrund von Fermiflüssigkeits-Effekten vernachlässigbar klein ist.

Tunnelemente mit einer supraleitenden Elektrode

Ein System aus zwei Elektroden, die durch eine dünne Isolatorschicht getrennt sind, wird als Tunnelkontakt bezeichnet. Elektronen können die dünne, isolierende Schicht durchdringen, auch wenn in dieser Schicht keine Blochzustände der Elektronen existieren. Dieses Verhalten wird durch den quantenmechanischen Tunneleffekt beschrieben. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Barriere ist nicht Null, sondern fällt vom Rand der Barriere her exponentiell ab. Daher haben die Elektronen auch in der zweiten Elektrode eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit und können die Barriere durchdringen.

Eine Potenzialdifferenz U zwischen den beiden Elektroden verschiebt die Ferminiveaus der beiden Elektroden gegeneinander. Ein durch die Barriere fließender Strom kann dann nach Fermis goldener Regel bestimmt werden: Die Anzahl der tunnelnden Elektronen ist proportional zu der Anzahl besetzter Zustände N_1 der einen Elektrode bei einer bestimmten Energie, multipliziert mit der Anzahl unbesetzter Zustände N_2 der Gegenelektrode bei derselben Energie, multipliziert mit dem Übergangsmatrixelement $|M|^2$, das die Tunnelwahrscheinlichkeit angibt.⁴⁸

⁴⁸ I. Giaever, H. Hart und K. Megerle, *Phys. Rev.*, 126: 941–948, 1962; und R. Meservey und P.M. Tedrow, *Phys. Rep.*, 238: 173–243, 1994

Der Tunnelstrom von Elektrode *Eins* zu Elektrode *Zwei* wird in diesem Modell durch

$$I_{1 \rightarrow 2}(U, E) \propto |M|^2 \cdot N_1(E - e \cdot U) \cdot f(E - e \cdot U) \cdot N_2(E) \cdot [1 - f(E)], \quad (16)$$

und von Elektrode *Zwei* zu *Eins* durch

$$I_{2 \rightarrow 1}(U, E) \propto |M|^2 \cdot N_1(E - e \cdot U) \cdot [1 - f(E - e \cdot U)] \cdot N_2(E) \cdot f(E). \quad (17)$$

beschrieben. Darin ist $f(E)$ die Fermifunktion. Die Energie E ist bezogen auf die Fermienergie E_F . Das Übergangsmatrixelement $|M|^2$ wird als unabhängig von der Energie angenommen. Daher kann der Gesamtstrom $I(U)$ als Summe von $I_{1 \rightarrow 2}$ und $I_{2 \rightarrow 1}$ durch

$$I(U) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E - e \cdot U) \cdot N_2(E) \cdot [f(E - e \cdot U) - f(E)] dE \quad (18)$$

beschrieben werden.

Supraleiter-Isolator-Normalleiter-Tunnelemente

Es werden nun *Supraleiter-Isolator-Normalleiter-Tunnelkontakte*, kurz *S-I-N-Tunnelkontakte*, betrachtet. Die in dieser Arbeit untersuchten Messungen der differentiellen Leitfähigkeit von S-I-N-Kontakten umfassen einen Bereich von wenigen Millielektronenvolt. Auf diesem Bereich kann die Zustandsdichte der normalleitenden Elektrode $N_1(E) = N_1$ als annähernd konstant angesehen werden. Gleichung (18) vereinfacht sich daher zu

$$I(U) \propto N_1 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E) \cdot [f(E - e \cdot U) - f(E)] dE. \quad (19)$$

Ein Nettotunnelstrom kann erst dann fließen, wenn besetzte Zustände der einen Elektrode energetisch auf gleicher Höhe mit unbesetzten Zuständen der Gegenelektrode liegen. Bei $T = 0$ muss die Fermienergie des Normalleiters also wenigstens um den Bereich der halben Energielücke $\Delta = \pm e \cdot U$ verschoben werden. Dieses Verhalten spiegelt sich in der differentiellen Leitfähigkeit $dI/dU - U$ wider. dI/dU kann aus Gleichung (19) als Faltung

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp((E)/(k_b T))}$$

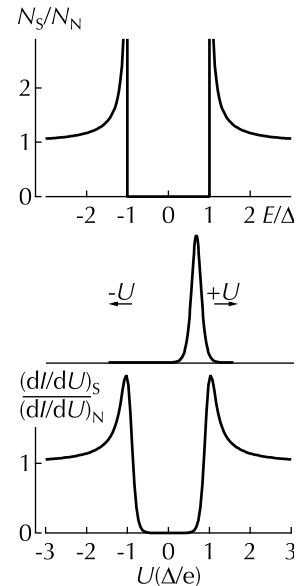


Abbildung 18: Quasiteilchenzustandsdichte, Fermiverbreiterung und differentielle Leitfähigkeit bei einem S-I-N Tunnelkontakt.

der Ableitung der Fermifunktion mit der BCS-Zustandsdichte N_s

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU}(U) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E) \cdot \beta \frac{\exp(\beta \cdot (E - e \cdot U))}{(1 + \exp(\beta \cdot (E - e \cdot U)))^2} dE \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E) \cdot K(E - e \cdot U) dE \end{aligned} \quad (20)$$

abgeleitet werden. Darin ist $\beta = 1/(k_B \cdot T)$. $K(E - e \cdot U)$ beschreibt eine zu $E = -e \cdot U$ symmetrische Glockenkurve \wedge mit der Halbwertsbreite $k_B \cdot T$ und repräsentiert die thermische Verbreiterung der Messungen. Für $T = 0$ degeneriert $K(E)$ zur δ -Distribution. Die differentielle Leitfähigkeit gäbe für diesen Fall direkt die Zustandsdichte des Supraleiters an. In Abbildung 18 sind von oben nach unten die BCS-Zustandsdichte, die thermische Verbreiterung K und die differentielle Leitfähigkeit $dI/dU - U$ für $0 < T \ll T_c$ skizziert. Die Kurven sind dabei auf den normalleitenden Zustand normiert. In der differentiellen Leitfähigkeit spiegelt sich die Zustandsdichte im Supraleiter wider. Die Singularitäten am Rand der Energielücke sind durch die endliche Temperatur verbreitert.

Wie oben beschrieben wurde, kann ein paralleles Magnetfeld eine dünne Supraleiterschicht homogen durchdringen. Die Zustandsdichte kann dann als Summe eines Spin-Up- und eines Spin-Down-Anteils geschrieben werden. Analog dazu kann auch die differentielle Leitfähigkeit in einen Spin-Up- und einen Spin-Down-Teil getrennt werden:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU}(U) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E + \mu_B \cdot B) K(E - e \cdot U) dE \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E - \mu_B \cdot B) K(E - e \cdot U) dE. \end{aligned} \quad (21)$$

Die zeemanverschobenen BCS-Zustandsdichten N_{\uparrow} und N_{\downarrow} der supraleitenden Elektrode, die thermische Verbreiterung K und die daraus resultierenden dynamischen Leitfähigkeiten $dI/dU(U)$ der beiden Spinkanäle sind in Abbildung 19 schematisch dargestellt. In grau sind die Spin-Up-, in blau die Spin-Down-Anteile gezeigt. In schwarz ist die gesamte differentielle Leitfähigkeit als Summe der beiden Spinsorten dargestellt. In der Gesamtleitfähigkeit wird die Zeemanverschiebung durch eine Aufspaltung der Peaks an den Rändern der Energielücke in jeweils zwei Peaks abgebildet.

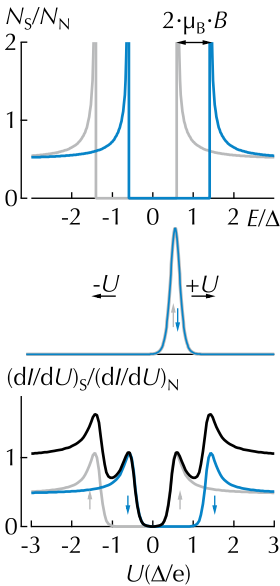


Abbildung 19: In S-I-N-Kontakten wird die Aufspaltung der BCS-Zustandsdichte (oben) in der differentiellen Leitfähigkeit (unten) als Summe aus dem Spin-Up- und dem Spin-Down-Anteil sichtbar.

Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Tunnelemente

Wenn ein Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Tunnelkontakt untersucht wird oder die Tunnelbarriere Spin-Filtereigenschaften besitzt,⁴⁹ so ist der Tunnelstrom *spinpolarisiert*. Das bedeutet, dass eine Spinsorte im Tunnelstrom überwiegt. Meservey und Tedrow zeigten, dass die Spin-Orientierung der Elektronen bei dem Tunnelprozess erhalten bleibt.⁵⁰

Die Anzahl der Majoritätselektronen sei mit n_{\uparrow} , die Anzahl der Minoritätselektronen mit n_{\downarrow} bezeichnet. Der Anteil a der Majoritätselektronen am Tunnelstrom ist dann durch

$$a = \frac{n_{\uparrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}, \quad (22)$$

der Anteil der Minoritätselektronen durch $(1 - a)$ gegeben. Mit n_{\uparrow} und n_{\downarrow} kann die *Spinpolarisation* P des Tunnelstroms als

$$P := \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} = 2 \cdot a - 1 \quad (23)$$

definiert werden. Die differentiellen Leitfähigkeiten beider Spinsorten in Gleichung (21) müssen im Fall eines spinpolarisierten Tunnelstroms mit den Faktoren a und $1 - a$ gewichtet werden. Es folgt

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU}(U) \propto & a \cdot \int_{-\infty}^{\infty} N_S(E + \mu_B \cdot B) K(E - e \cdot U) dE \\ & + (1 - a) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} N_S(E - \mu_B \cdot B) K(E - e \cdot U) dE. \end{aligned} \quad (24)$$

In Abbildung 20 sind die spin-aufgespaltenen Zustandsdichten, die mit den Faktoren a und $(1 - a)$ gewichteten thermischen Verbreiterungen und die differentiellen Leitfähigkeiten der Majoritäts- und **Minoritätselektronen** für ein S-I-F-Tunnelement⁵¹ gezeigt. In schwarz ist die totale differentielle Leitfähigkeit dargestellt. Die Spinpolarisation des Tunnelstroms – für die Abbildung habe ich einen Wert von $P = 50\%$ angenommen – ruft eine Asymmetrie in der differentiellen totalen Leitfähigkeit hervor. Aus einer Messung dieser Leitfähigkeit kann in Umkehrung die Spinpolarisation des Tunnelstroms bestimmt werden.

DIE AUSWAHL DER SUPRALEITENDEN ELEKTRODE hat großen Einfluss auf die Qualität der Messungen der dynamischen

⁴⁹ In Ag/EuO/Al Tunnelkontakten wird eine Spinpolarisation des Tunnelstroms gemessen, obwohl keine der beiden Elektroden ferromagnetisch ist. T.S. Santos und J.S. Moodera, *Phys. Rev. B*, 69: 241203, 2004.

⁵⁰ P.M. Tedrow und R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.*, 27: 919–921, 1971

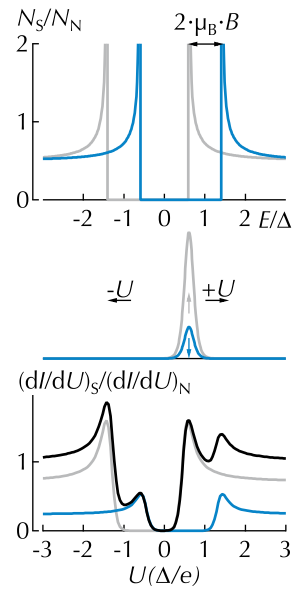


Abbildung 20: Supraleiter-Isolator-Ferromagnet Tunnelkontakt. Oben: spin-aufgespaltene Quasiteilchenzustandsdichten. Mitte: Ableitung der Fermifunktion. Unten: Differentielle Leitfähigkeit. In grau sind die Majoritätselektronen, in blau die **Minoritätselektronen** dargestellt. Schwarz ist die totale differentielle Leitfähigkeit.

⁵¹ S-I-F: **Supraleiter-Isolator-Ferromagnet**

Abbildung 21: Periodensystem der Elemente. Supraleitende Elemente sind grau unterlegt. Die Zahlen geben die kritischen Temperaturen im Festkörper in Kelvin an. Es wurden nur Elemente berücksichtigt, die bei Normaldruck eine supraleitende Phase besitzen. (Vgl. W. Buckel und R. Kleiner. *Supraleitung - Grundlagen und Anwendungen*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2004. ISBN 3-527-40348-5)

H																		He																	
Li		Be																B		C		N		O		F		Ne							
<0.01		0.03																Al		Si		P		S		Cl		Ar							
Na Mg																		1.14																	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
				0.39		5.38																0.88		1.09											
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
						0.55		9.50		0.92		7.77		0.51		<0.01						0.56		3.40		3.72									
Cs		Ba		Lu		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
						0.12		4.48		0.01		1.40		0.66		0.14						4.15		2.39		7.19									

$$H_{c2||} \approx \frac{\phi_0}{2\pi\zeta_0^{1/2}d^{3/2}} \quad (10)$$

$$\zeta = \frac{Dd^2e^2B^2}{6\Delta\hbar} \quad (15)$$

$$\tau_{\text{SB}}^{-1} \propto \left(\frac{e^2 \cdot Z}{\hbar \cdot c} \right)^4 \cdot \tau^{-1} \quad (13)$$

Leitfähigkeit. Eine möglichst geringe Modifikation der BCS-Zustandsdichte ist dabei von oberster Priorität. An den Gleichungen (10) und (15) ist ersichtlich, dass für ausreichend große Magnetfeldstärken und hinreichend geringe Paarbrechung die reproduzierbare Herstellung von wenige Nanometer dünnen, dennoch homogenen Schichten notwendig ist.

Auch eine starke Spin-Bahn-Streuung resultiert in deutlich veränderten Quasiteilchenzustandsdichten. Anhand von Gleichung (13) wird die Z^4 -Abhängigkeit der intrinsischen Spin-Bahn-Streuung sichtbar. In dem Periodensystem in Abbildung 21 sind supraleitende Elemente grau unterlegt. Es sind für die supraleitenden Elemente die kritischen Temperaturen in Kelvin im Festkörper angegeben. Die geringe Ordnungszahl $Z = 13$ und die vergleichbar hohe kritische Temperatur motivieren die Verwendung von Aluminium als supraleitende Elektrode. Dazu zeigen Aluminiumschichten eine Steigerung der supraleitenden Übergangstemperatur – ähnlich der in Abbildung 14 gezeigten Steigerung des kritischen Magnetfelds – mit abnehmender Schichtdicke.⁵²

Bei der Sputterdeposition von dünnen, supraleitenden Aluminium-Elektroden unter hoch-reinen Bedingungen werden kritische Temperaturen in der Größe von 1.5K erreicht. Durch Dotierung mit geringen Mengen von Kupfer oder Silizium wurde dieser Wert deutlich gesteigert.⁵³

In unseren vorangegangenen Untersuchungen an Sputtertargets verschiedener Al-Si-Kompositionen wurden die hinsicht-

⁵² R. Meservey und P.M. Tedrow, *J. Appl. Phys.*, 42: 51-53, 1971

⁵³ D.J. Monsma und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 77: 720-722, 2000; und C. Kaiser und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 84: 3582-3584, 2004

lich der supraleitenden Eigenschaften besten Ergebnisse mit einer $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ -Komposition erzielt.⁵⁴ Für 4 nm dicke $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ -Schichten wurden kritische Temperaturen im Bereich von 2.4 K gefunden. In dieser Arbeit wurden weiterhin verschiedene $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$ -Sputtertargets untersucht. Die kritischen Temperaturen der verschiedenen Kompositionen sind in Tabelle 2 gezeigt. Der Übergang zum supraleitenden Zustand dieser Schichten fand also bei deutlich niedrigeren Temperaturen als in den entsprechenden $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ -Schichten statt. Daher wurden für die in dieser Arbeit gezeigten tunnelspektroskopischen Messungen ausschließlich supraleitende $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ -Elektroden benutzt. Die damit erreichten supraleitenden Sprungtemperaturen lagen in der Regel zwischen 2.0 K und 2.7 K und damit deutlich oberhalb der zugänglichen Messtemperaturen von 0.49 K und 0.30 K.⁵⁵

DIE SUPRALEITENDEN KRITISCHEN TEMPERATUREN VON ALUMINIUMSCHICHTEN erfordern die Verwendung von technisch aufwendigen ^3He -Kryostaten oder ^3He - ^4He -Mischkryostaten. Kann eine Erhöhung der Sprungtemperatur diesen erheblichen experimentellen und finanziellen Aufwand verringern?

Eine hohe supraleitende kritische Temperatur geht nicht zwingend mit einer erhöhten möglichen Messtemperatur einher. Die durch die Temperatur verursachte Fermiverbreiterung $k_B \cdot T$ muss in jedem Fall deutlich kleiner als die durch das Magnetfeld erzeugte Zeemanaufspaltung $\mu_B \cdot B$ sein. Eine höhere Messtemperatur muss daher in jedem Fall durch größere Magnetfeldstärken kompensiert werden. Diese Feldstärken müssen allerdings unterhalb der kritischen Werte der supraleitenden Schichten liegen.

Von Yang wurden Tantal, Niob und Niob-Nitrid auf ihre Eignung als Spindetektor untersucht.⁵⁶ Von den untersuchten Materialien eignete sich einzig NbN zu einer möglichen Verwendung als supraleitende Elektrode. Die größere intrinsische Spin-Bahn-Streuung wurde dabei durch die – einer kritischen Temperatur von 16.1 K entsprechend – größere Energielücke Δ kompensiert. Tantal und Niob hingegen zeigten eine zu starke Modifikation der Zustandsdichten und Leitfähigkeiten. Eine Messung der Tunnel-spinpolarisation gelang indes auch mit NbN nur bei Temperaturen, die den Einsatz eines ^3He -Kryostaten erforderten.

⁵⁴ Die tiefgestellten Werte zeigen die prozentuale Zusammensetzung des Sputtertargets an.

Komposition	T_c (K)
$\text{Al}_{99}\text{Cu}_1$	2.05 ± 0.05
$\text{Al}_{98}\text{Cu}_2$	2.07 ± 0.05
$\text{Al}_{97}\text{Cu}_3$	2.05 ± 0.05
$\text{Al}_{96}\text{Cu}_4$	2.05 ± 0.05
$\text{Al}_{95}\text{Cu}_5$	2.09 ± 0.05

Tabelle 2: Kritische Temperaturen verschiedener $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$ Kompositionen.

⁵⁵ Im Francis Bitter Magnet Laboratory wurde eine Messtemperatur von 0.49 K erreicht. Ab Frühjahr 2010 konnten in Bielefeld Messungen bei 0.30 K durchgeführt werden.

Ta: $Z = 73$, $T_c = 4.48$ K
 Nb: $Z = 41$, $T_c = 9.50$ K

⁵⁶ H. Yang, S.H. Yang, C. Kaiser und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 88: 182501, 2006

Eine alternative Materialklasse zur Verwendung als supraleitende Elektrode sind Heusler-Verbindungen. Einige dieser Verbindungen zeigen supraleitendes Verhalten. Die höchste bislang erreichte kritische Temperatur von $T_c = 4.9\text{K}$ wurde in Pd_2YSn gefunden.⁵⁷ Für ZrNi_2Ga sind eine kritische Temperatur von $T_c = 2.9\text{K}$, geringe Spin-Bahn-Streuungs-Parameter und relativ große kritische Magnetfelder beobachtet worden,⁵⁸ so dass eine Beobachtung der Aufspaltung der Zustandsdichte denkbar ist. Mit supraleitenden Heuslerelektroden, kristallinen MgO -Tunnelbarrieren und ferromagnetischen Heusler-Gegenelektroden könnte ein vollkommen kohärenter Tunnelkontakt hergestellt werden. Allerdings sind die Herausforderungen bei der Herstellung dieser Schichten wegen des Zwangs zur Kristallisation in der $L2_1$ -Struktur deutlich größer als bei der Verwendung dünner Aluminiumschichten.

Der BCS-Supraleiter Magnesium-Diborid MgB_2 , für den Sprungtemperaturen im Festkörper von 39K gefunden werden, zeigt eine große Eindringtiefe λ und ist daher als Spindetektor interessant.⁵⁹ Allerdings ist auch hier die Präparation in dünnen Schichten deutlich aufwendiger als bei dünnen Aluminiumschichten.

Dünne Aluminiumschichten, die in einigen Fällen mit Silizium oder Kupfer dotiert sind, stellen daher noch immer die Standardelektroden des hier beschriebenen Verfahrens dar.

Probenpräparation

Ein großer Teil dieser Arbeit bestand darin, die etablierten Methoden der Probenherstellung an die besonderen Anforderungen von Schichten mit supraleitenden Elektroden anzupassen. Die herkömmliche Präparationsmethode einer planaren Sputterdeposition⁶⁰ mit sukzessiver Strukturierung durch optische UV-Lithografie und Argon-Ionenstrahlätzen kann bei einer etwa 4nm dicken supraleitenden Elektrode nicht angewendet werden. Die für diese Herstellungsmethode notwendigen metallischen Schichten zur elektrischen Kontaktierung⁶¹ verhindern im direkten Kontakt mit der dünnen Aluminium-Elektrode aufgrund von *Proximity-Effekten*⁶² den Übergang zum supraleitenden Zustand.

⁵⁷ J.H. Wernick, G.W. Hull, T.H. Geballe, J.E. Bernardini und J.V. Waszczak, *Mater. Lett.*, 2: 90–92, 1983

⁵⁸ J. Winterlik, G. Fecher, C. Felser, M. Jourdan und K. Grube, *Phys. Rev. B*, 78: 184506, 2008

⁵⁹ J. Nagamatsu, N. Nagakawa, T. Muranaka, Y. Zenitani und J. Akimitsu, *Nature*, 410: 63–64, 2001

⁶⁰ **Sputterdeposition: Kathodenzerstäubung**

⁶¹ Zum Beispiel mittels *wire bonding*.

⁶² Der *Proximity-Effekt* tritt bei Supraleitern in Kontakt mit Normalleitern auf. Cooperpaare diffundieren in den Normalleiter und elektronische Anregungen in den Supraleiter. Im Fall dünner Supraleiterschichten kann dies die Supraleitung unterdrücken.

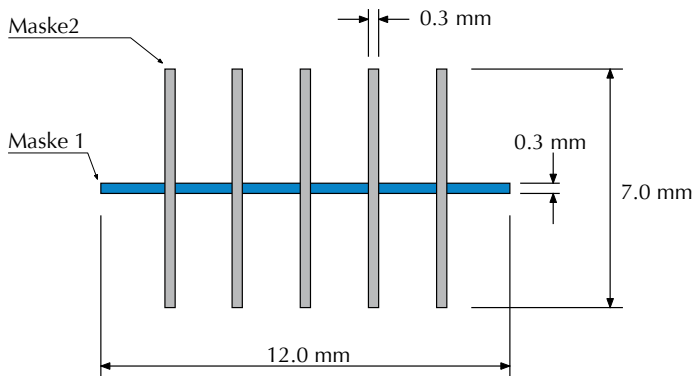


Abbildung 22: Layout der Schattenmasken, der **lange Streifen** hat eine Länge von 12 mm und eine Breite von 0.3 mm. Die Querstreifen haben eine Länge von 7 mm und eine Breite von etwa 0.3 mm. Der Tunnelkontakt wird durch die Überschneidung der beiden Masken definiert und hat eine Fläche von etwa $300 \times 300 \mu\text{m}^2$.

Herstellung von S-I-F-Kontakten mit Schattenmasken

Die Proben wurden in einem automatischen Sputtersystem CLAB 600 der Firma Leybold hergestellt. Der Basisdruck dieser Anlage betrug 1×10^{-7} mbar. In diese Anlage wurde ein System von Schattenmasken integriert. Die Herstellung der Tunnelkontakte konnte daher in situ durch die Verwendung von zwei Schattenmasken während der Deposition realisiert werden. Der Arbeitsdruck während der Sputterdeposition lag bei etwa 1×10^{-3} mbar. Bei diesem Druck war die mittlere freie Weglänge der Teilchen geringer als der Abstand des Substrats von dem Sputtertarget. Der Auftrag der Schichten erfolgte daher – im Gegensatz zur *molecular beam epitaxy*⁶³ – nicht gerichtet. Um klar definierte Kanten bei den hergestellten Proben zu erzielen, mussten die Schattenmasken daher nahe an das zu beschichtende Substrat gebracht werden.

Die von mir benutzten Schattenmasken wurden von der Firma AES-Tools⁶⁴ aus 0.125 mm starkem Molybdänblech durch Senkerosion hergestellt. Molybdän besitzt einen – im Vergleich zu Stahl – geringen Ausdehnungskoeffizienten, so dass eine Verformung durch Erhitzung während des Sputterprozesses vermieden werden konnte. In Abbildung 23 ist ein Durchschnitt durch die Schattenmaske und die Positionierung des Substrats auf der Maske skizziert. Durch den großen Öffnungswinkel der trapezförmigen Aussparung sollten Abschattungen minimiert werden und eine große Depositionsrate des ungerichteten Materialauftrags erreicht werden.

⁶³ Bei der *molecular beam epitaxy* werden Materialien im Hoch- oder Ultrahochvakuum verdampft. Durch die große freie Weglänge erfolgt die Deposition in einiger Entfernung der Quelle gerichtet, so dass die Verwendung von Schattenmasken einfacher realisiert werden kann.

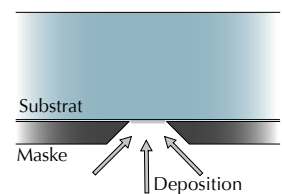


Abbildung 23: Skizze zur Deposition der Schichten durch eine Schattenmaske. Die Deposition ist aufgrund der geringen freien Weglänge nicht gerichtet.

⁶⁴ AES Tools & Development AG, Wülferheide 34a, 32107 Bad Salzufflen

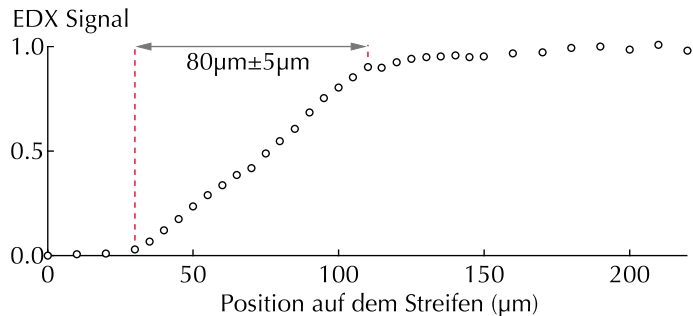
Das Layout der Masken ist in Abbildung 22 gezeigt. Bei der Verwendung der Schattenmasken wurde eine Elektrode durch **Maske 1** deponiert. Die Tunnelbarriere wurde planar ohne Schattenmaske aufgetragen und ist in der Abbildung nicht dargestellt. Auf diese Weise sollten Kurzschlüsse an den Kanten der deponierten Streifen vermieden werden. Die Gegenelektrode wurde durch die **Maske 2** gesputtert und stellte Querstreifen zur ersten Maske dar. Durch die Überschneidung der Streifen und die Breite der Schlitzte von etwa $300\ \mu\text{m}$ wurde ein Tunnelkontakt von etwa $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$ definiert.

⁶⁵ EDX: energy dispersive xray diffraction

Die Homogenität der durch diese Masken hergestellten Streifen wurde mittels EDX-Analyse⁶⁵ einer 60 nm dicken Kupferschicht untersucht. Das EDX-Signal ist in erster Näherung proportional zur Schichtdicke. In Abbildung 24 ist das Kupfer-EDX-Signal an verschiedenen Punkten der Probe dargestellt. Die Signalhöhe auf dem Plateau ist auf die Signalhöhe einer planar hergestellten Referenzschicht normiert. Die Streifen haben eine Kantenbreite von etwa $80\ \mu\text{m}$. Dieser Wert stimmt mit den von LeClair gefundenen Werten gut überein.⁶⁶ Im Gegensatz zu den Messungen von LeClair, der eine Reduktion der Depositionsrate auf $3/4$ des Wertes ohne Masken findet, wird bei den hier untersuchten Proben auf dem Plateau die gleiche Depositionsrate wie ohne Schattenmasken erreicht. Dies ist auf die geringere Dicke der von mir verwendeten Maske von $0.125\ \text{mm}$, im Vergleich zu $0.5\ \text{mm}$ bei LeClair, zurückzuführen.

⁶⁶ P.R. LeClair, *Fundamental Aspects of Spin Polarized Tunneling*, Dissertation, Technische Universität Eindhoven, 2002

Abbildung 24: EDX-Signal an verschiedenen Punkten des Streifens. Das Signal ist auf die Signalhöhe einer flächig hergestellten Probe normiert.



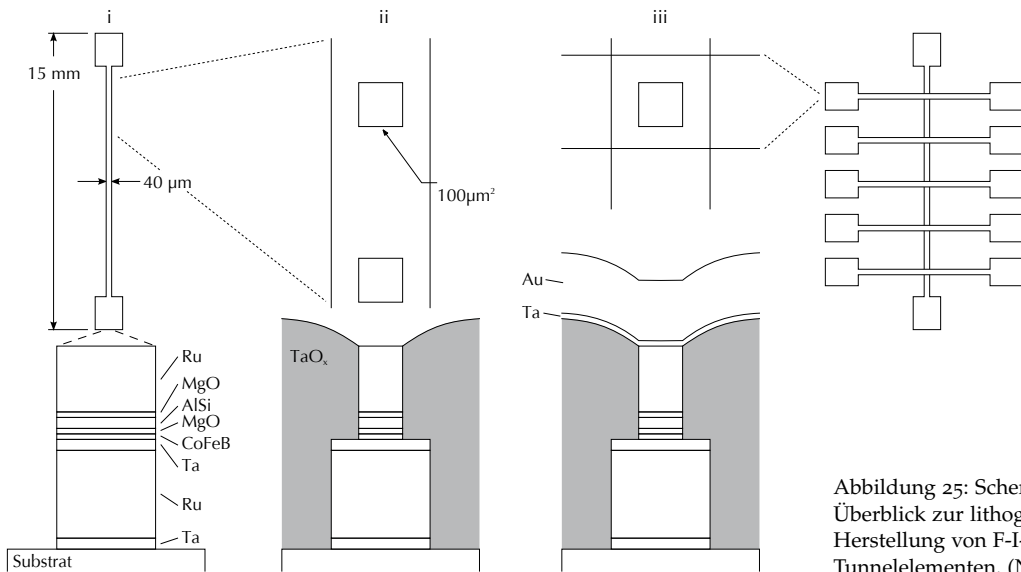


Abbildung 25: Schematischer Überblick zur lithografischen Herstellung von F-I-S-Tunnelelementen. (Nicht maßstabsgetreu.)

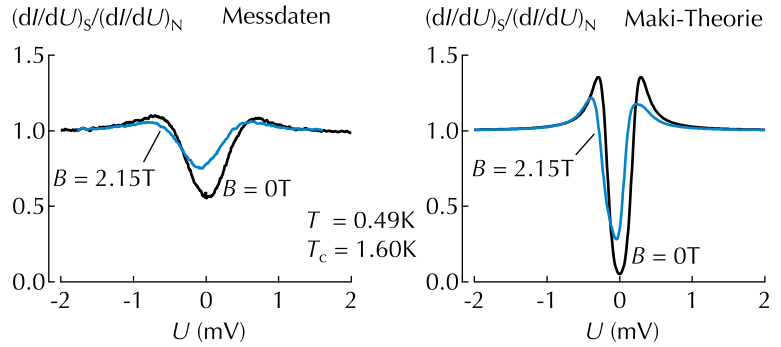
Lithografische Herstellung von S-I-F-Kontakten

Anfängliche Probleme mit der Herstellung der S-I-F-Tunnelelemente durch die Verwendung von Schattenmasken motivierten Versuche, S-I-F-Elemente mit den etablierten Methoden der optischen Lithografie und des Argon-Ionenstrahlätzens herzustellen. Eine solche Herstellung würde zudem eine noch direktere Vergleichbarkeit mit magnetischen Tunnelelementen hervorbringen, da auf einen identischen Aufbau bis hin zur Tunnelbarriere zurückgegriffen werden könnte. Da der Tunnelprozess extrem oberflächensensitiv ist, sollten die Schichtsysteme ohne Vakuumbruch bei den funktionalen Schichten, die eine Kontamination der Oberflächen zur Folge hätte, hergestellt werden.

Es sind grundsätzlich zwei Symmetrien denkbar, bei denen die supraleitende Elektrode entweder als *untere* Elektrode oder als *obere* Elektrode verwendet wird. Ein Schichtsystem, bei dem die Aluminium-Elektrode als unterste Schicht aufgebracht wird, würde eine Kontaktierung mit den üblichen Methoden des Wirebondings⁶⁷ erlauben, da das funktionale S-I-F-Schichtsystem durch

⁶⁷ Mit dieser Methode können magnetische Tunnelelemente kontaktiert werden, ohne dass die empfindliche Barriere zerstört wird.

Abbildung 26: Messungen der dynamischen Leitfähigkeit von lithografisch hergestellten Ferromagnet-Isolator-Supraleiter-Proben.



Zuleitungsschichten geschützt ist. Die Strukturierung erfordert eine exakte Positionierung des Ätzstopps direkt unterhalb der Barriere und damit in der Al-Si-Elektrode. Aufgrund der geringen Dicke der Schicht ist dies nicht möglich.

Die größte Herausforderung bei der Herstellung des invertierten Schichtsystems besteht in der Verwendung von metallischen Zuleitungs- und Schutzschichten in direkter Nachbarschaft mit der sehr dünnen supraleitenden Schicht. Um diese Schicht von den metallischen Schichten, und damit von Proximity-Effekten abzuschirmen, wurde eine 1 nm dicke, zweite MgO-Schicht auf der Al-Si-Schicht abgeschieden. Da der Tunnelstrom exponentiell von der Dicke der Tunnelbarriere abhängig ist sollte die dickere Tunnelbarriere die Transporteigenschaften dominieren. Es wurden Ta (5)/Ru (40)/Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (2.5)/MgO (2.1)/Al₉₅Si₅ (4)/MgO (1.0)/Ru (30)-Schichtsysteme planar mittels DC- und RF-Magnetronspütern hergestellt und ex situ in einem Vakuumofen für eine Stunde bei 300 °C ausgelagert. Aus diesen Proben wurden mit den in Abbildung 25 gezeigten mehrstufigen Lithografieschritten Tunnelkontakte strukturiert. Um eine obere Zuleitung herstellen zu können, wurde der Raum um die freigestellten Tunnelkontakte mit reaktiv gesputtertem Tantaloxid aufgefüllt. Im letzten Schritt wurden Ta (5)/Au (30)-Kontaktbahnen als obere Zuleitung deponiert.

Nach der Herstellung und Vorcharakterisierung in der Universität Bielefeld wurden die Tunnelkontakte von uns im Francis Bitter Magnet Laboratory bei einer Temperatur von 0.49 K vermes-

sen. In Abbildung 26 sind links $dI/dU - U$ -Kurven für $B = 0\text{ T}$ und $B = 2.15\text{ T}$ gezeigt. Die Nullfeldkurve bildet die Energielücke des Supraleiters ab. Die kritische Temperatur des Supraleiters war zuvor in Bielefeld zu $T_c = 1.6 \pm 0.1\text{ K}$ bestimmt worden. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zwei mit dieser Temperatur errechnete theoretische Kurven dargestellt. Die $dI/dU(U)$ -Kurven zeigen auch bei der Nullfeldmessung eine deutlich sichtbare Leitfähigkeit im Bereich der Energielücke, die nicht allein mit der niedrigen kritischen Temperatur und der relativ hohen Messtemperatur erklärt werden kann. Die Maxima der $dI/dU(U)$ -Kurve decken sich nicht mit der entsprechenden Energielücke für eine kritische Temperatur von 1.6 K . Die Kurve scheint in Spannungsrichtung gestreckt, in dI/dU -Richtung hingegen gestaucht zu sein.

Eine detaillierte Betrachtung des Schichtsystems kann dieses Verhalten qualitativ erklären. Zu dem intrinsischen Widerstand des F-I-S-Tunnelkontakts müssen für dieses Schichtsystem die Widerstände der zweiten MgO-Schicht und der Tantal, Ruthenium und Co-Fe-B-Zuleitungsschichten addiert werden. Diese intrinsischen Widerstände können auch durch eine Vierpunktmessung nicht vermieden werden und erklären die Modifikationen der Messkurve, da der Spannungsabfall an diesen seriellen Widerständen die resultierenden DC- und AC-Spannungen am F-I-S-Kontakt verringert. Die dynamische Änderung der Leitfähigkeit des Tunnelkontakts mit der sich ändernden Spannung verhindert allerdings eine exakte Rückrechnung. Eine Anpassung von theoretischen Kurven ist daher nicht möglich.

In Abbildung 26 ist weiter eine Messung der dynamischen Leitfähigkeit bei einem parallelen Feld von 2.15 T gezeigt. Deutlich ist eine Verschiebung der Kurve zu negativen Spannungswerten erkennbar. Durch die starke Modifikation der Leitfähigkeiten durch die Zuleitungswiderstände und die geringe kritische Temperatur der supraleitenden Schicht wird auch hier eine Anpassung der theoretischen Kurven mit der Maki-Theorie verhindert. Die deutliche Verschiebung der Kurven zu hin zu negativen Spannungswerten ist jedoch ein Indikator für eine hohe Spinpolarisation des Tunnelstroms. Magnetische Tunnelemente mit derselben unteren Elektrode und einem Co-Fe-B/Ru/Co-Fe/Mn-Ir-System als

⁶⁸ Hergestellt und gemessen von Markus Schäfers. Eine Tieftemperaturmessung war für diese Tunnelkontakte aufgrund des künstlichen Antiferromagneten der oberen Elektrode nicht möglich.

obere Elektrode zeigen TMR-Werte von 233% bei Raumtemperatur.⁶⁸ Schon bei Raumtemperatur entspricht das einer effektiven Spinpolarisation von $P \approx 0.72$.

Zusammenfassend muss geschlossen werden, dass es zwar gelungen ist, F-I-S-Tunnelkontakte durch optische Lithografie herzustellen, die zusätzlichen Schichten und Schritte allerdings eine nicht zu vernachlässigende Störung der dynamischen Leitfähigkeiten hervorrufen. Obgleich eine hohe Spinpolarisation des Tunnelstroms anhand der Messungen vermutet werden kann, ist es nicht möglich, den Wert der Spinpolarisation aus den Messungen zu deduzieren. Die klassische Methode der Herstellung mit Schattenmasken, die bislang bei den veröffentlichten Messungen der Spinpolarisation verwendet wurde, ist daher besser geeignet.

Lock-in-Methoden

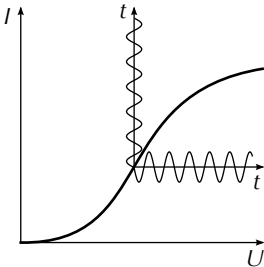


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Lock-In-Prinzips. Die Wechselspannungskomponente ist zur Ableitung des Stroms nach der Spannung proportional.

In diesem Abschnitt werden die für die dargestellten Messungen generell gültigen Messverfahren vorgestellt. Die verwendeten Verfahren unterscheiden sich zum Teil in Details wie der Messtemperatur oder der Anregungsamplitude. Diese Details sind an entsprechender Stelle bei der Beschreibung der Experimente angegeben.

Zur Messungen der differentiellen Leitfähigkeit wurden Lock-in-Methoden benutzt. Bei diesem Verfahren wird eine Wechselspannung $U_{AC} \cdot \sin(\omega t)$ mit konstanter Amplitude U_{AC} auf eine langsam variierte Gleichspannung U_{DC} addiert. Für den Strom gilt dann

$$I(U) = I(U_{DC} + U_{AC} \cdot \sin(\omega t)). \tag{25}$$

Unter Berücksichtigung von $\sin^2(\omega t) = (1 - \cos(2\omega t))/2$ und $\sin^3(\omega t) = (3 \sin(\omega t) - \sin(3\omega t))/4$ verdeutlicht eine Taylorentwicklung von I um U_{DC} , dass die erste Ableitung des Stroms nach der Spannung in erster Näherung proportional ist zu der Span-

nungsmodulation $U_{AC} \cdot \sin(\omega t)$:

$$\begin{aligned}
 I(U) &= I(U_{DC}) + \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC} \cdot \sin(\omega t) \\
 &\quad + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2I}{dU^2} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC}^2 \sin^2(\omega t) \\
 &\quad + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3I}{dU^3} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC}^3 \sin^3(\omega t) + \dots \\
 &= I(U_{DC}) + \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC} \cdot \sin(\omega t) \\
 &\quad + \frac{1}{4} \left. \frac{d^2I}{dU^2} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC}^2 \cdot (1 - \cos(2\omega t)) \\
 &\quad + \frac{1}{24} \left. \frac{d^3I}{dU^3} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC}^3 \cdot (3 \sin(\omega t) - \sin(3\omega t)) \\
 &\quad + \dots
 \end{aligned} \tag{26}$$

Schematisch ist dies in Abbildung 27 dargestellt.⁶⁹

Durch den Lock-in-Verstärker werden die zu $\sin(\omega t)$ proportionalen Terme

$$\left. \frac{dI}{dU} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC} + \frac{1}{8} \left. \frac{d^3I}{dU^3} \right|_{U_{DC}} \cdot U_{AC}^3 + \dots \tag{27}$$

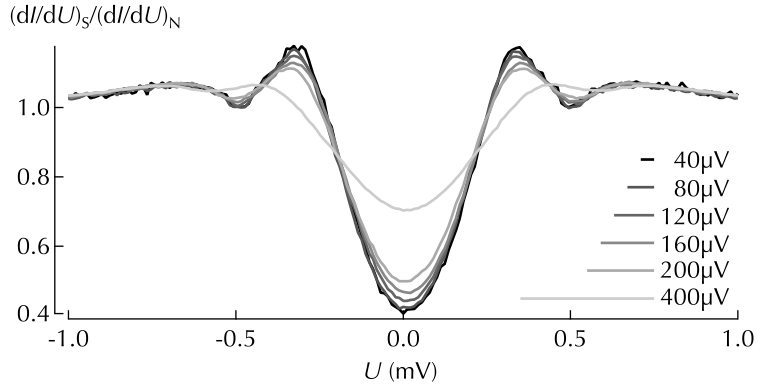
gemessen. In erster Ordnung ist das die gesuchte Leitfähigkeit $dI/dU - U_{DC}$. Die Terme höherer Ordnung stellen vor allem an den Peaks der differentiellen Leitfähigkeit, wo d^3I/dU^3 groß ist, einen Fehler dar. Dieser Fehler verkleinert sich allerdings stärker mit abnehmendem U_{AC} als das Signal dI/dU . Der systematische Fehler in der Messung der differentiellen Leitfähigkeit, der durch eine Modulation mit dem Scheitelwert $U_{AC} = \sqrt{2}U_{RMS}$ verursacht wird, ist vernachlässigbar, wenn

$$e \cdot U_{AC} < k_B \cdot T \tag{28}$$

gilt. Am Beispiel einer Probe, die aufgrund von Kurzschlüssen Andreevreflexionen mit sehr scharfen Charakteristika zeigt, soll die Auswirkung der Modulationsamplitude auf die Messungen

⁶⁹ J.E. Tkaczyk, *Spin-orbit and magnetic proximity layers on Pauli limited superconducting thin films*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1988

Abbildung 28: Auswirkung verschiedener Modulationsamplituden U_{AC} auf die Messkurven am Beispiel einer Probe mit Andreevreflektion. Die Länge der in der Legende angegebenen Striche entsprechen U_{AC} .



veranschaulicht werden. In Abbildung 28 sind dynamische Leitfähigkeitsmessungen bei einer Temperatur von $T = 1.29$ K für verschiedene Anregungsamplituden U_{AC} dargestellt. Die Größe von U_{AC} wird in der Legende durch die Länge der Linien wiedergegeben. Deutlich ist die Auswirkung einer größeren Anregung zu erkennen; die Charakteristika werden durch die Mittelung der Modulation für größere Amplituden abgeflacht. Die beiden Kurven mit $U_{AC} = 40 \mu\text{V}$ und $U_{AC} = 80 \mu\text{V}$ liegen unterhalb der Grenze $k_B T / e = 111 \mu\text{V}$. Zwischen diesen beiden Kurven ist kein quantitativer Unterschied zu beobachten. Allein das Signal-zu-Rausch Verhältnis der 40 μV Kurve ist deutlich schlechter. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der durch die gewählten Modulationen von 80 μV bei 1.29 K, und 20 μV bei 0.3 K beziehungsweise 0.49 K verursachte Fehler vernachlässigbar ist.

Messmethode Cambridge In Abbildung 29 ist die Schaltung zur Messung der dynamischen Leitfähigkeit gezeigt, die für die im Francis Bitter Magnet Laboratory am M.I.T., Cambridge durchgeführten Messungen benutzt wurde. Auf die Gleichspannung U_{DC} wird eine Wechselspannung U_{AC} in der Größe einiger Mikrovolt moduliert. Durch den $1 \text{ k}\Omega$ Widerstand wird die Spannung, die am Tunnelement anliegt, begrenzt. R_1 begrenzt den Strom durch das Element. Wenn der serielle Widerstand R_s deutlich kleiner als der Elementwiderstand R_j ist – typische Werte sind $R_s \leq 0.02 \cdot R_j$ – so gilt $U_j \approx U_{1 \text{ k}\Omega}$. Daher kann in diesem Fall die Wechselspannung dU , die am Tunnelement abfällt, als konstant ange-

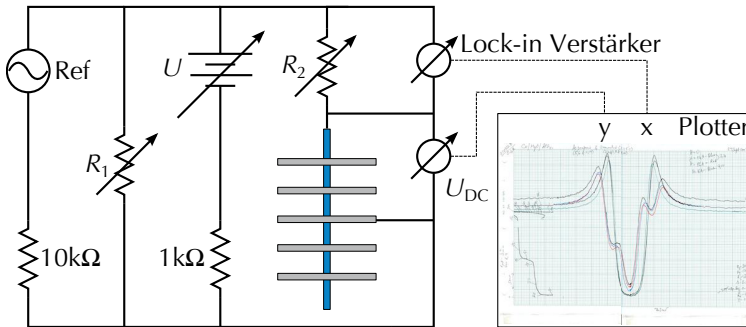


Abbildung 29: Schaltkreis zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit $dI/dU - U$ in Cambridge. Durch diese Schaltung wird ein konstantes dU erzeugt und dI gemessen.

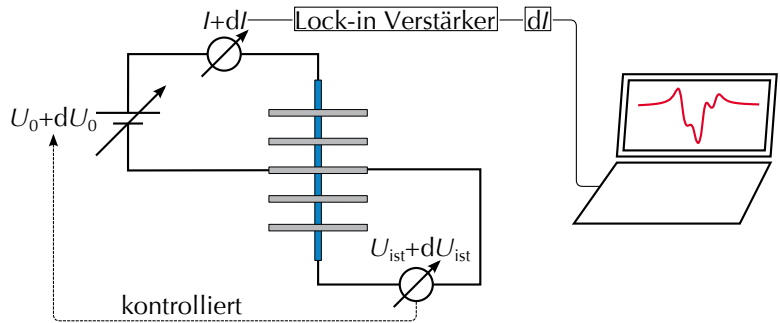
sehen werden. Der Wechselstrom dI wird durch einen Lock-in-Verstärker über dem seriellen Widerstand R_s gemessen.

Für die Messung der $dI/dU - U$ -Kurven wurde ein ^3He -Kryostat verwendet bei dem sich die Probe in einem Bad aus flüssigem ^3He befand. Die Probentemperatur bei den Messungen betrug $T = 0.45 \pm 0.05$ K. Es konnte ein Magnetfeld mit einer Flussdichte bis zu 8 T erzeugt werden. Die Parallelisierung im Magnetfeld erfolgte durch eine mechanische Verkipfung der Probe. Aus einer Fehlausrichtung im Magnetfeld resultiert eine deutlich erhöhte Bahnpaarbrechung, woraus wiederum eine gesteigerte Leitfähigkeit im Bereich der BCS-Energielücke folgt. Die optimale Position wurde daher durch eine Minimierung der differentiellen Leitfähigkeit bei einer Spannung von $U = 0$ V und einer magnetischen Flussdichte in der Größenordnung von 1 T gefunden.

Messmethode Bielefeld Im letzten Drittel dieser Arbeit wurde ein ^3He -Kryostat in Bielefeld aufgebaut und benutzt.⁷⁰ Die erste Stufe der Kühlung bis etwa 3 K erfolgte durch einen Gifford-McMahon-Zyklus. Mit der zweiten Kühlungsstufe konnte eine Temperatur von etwa 1.6 K durch eine Zirkulation von ^4He erreicht werden. Mit einer sorptionsgepumpten ^3He -Kühlstufe wurde schließlich die Messtemperatur von 0.3 K erreicht. Die parallele Orientierung des Magnetfelds zur Probenebene wurde durch eine Linearkombination von zwei senkrechten Magnetfeldern erreicht. Abbildung 31 zeigt ein Diagramm des Kühlsystems.

⁷⁰ Cryogenic Limited, <http://www.cryogenic.co.uk>

Abbildung 30: Messprinzip in Bielefeld. Da die Variation der Spannung dU konstant gehalten wurde, war das Stromsignal dI proportional zur dynamischen Leitfähigkeit $dI/dU - U$.



In Abbildung 30 ist das in Bielefeld verwendete Messprinzip dargestellt. An jeweils einem Kontakt der beiden Elektroden wurde eine langsam variierte Spannung $U_{DC,0}$, auf die eine Wechselspannung $dU_{AC,0}$ mit einer Frequenz von 1015 Hz aufmoduliert war, an dem Tunnelkontakt angelegt. Weiterhin wurde zwischen diesen Kontakten der Strom $I + dI$ gemessen. Aus einem zum Strom analogen Spannungssignal wurde mit einem ersten Lock-in-Verstärker⁷¹ die Variation dI des Stroms extrahiert. An dem jeweils anderen Kontakt der Elektroden wurde die Spannung samt der aufmodulierten Wechselspannung gemessen. Mittels dieser Messung wurde die Eingangsspannung angeglichen. Insbesondere konnte auf diese Weise die Wechselspannung dU_{ist} konstant gehalten werden. Diese Konstanz wurde mit dem zweiten, synchronisierten Lock-in-Verstärker⁷² verifiziert. Durch die Konstanz von dU war das gemessene dI Signal proportional zur gesuchten differentiellen Leitfähigkeit $dI/dU - U$. Die Messwerte wurden über Voltmeter⁷³ mit einem Computer ausgelesen.

⁷¹ Stanford Research SR830

⁷² Stanford Research SR530

⁷³ Keithley K2000

Bestimmung der Spinpolarisation aus der differentiellen Leitfähigkeit

Wie oben dargestellt wurde, ist die differentielle Gesamtleitfähigkeit eine Summe aus den zwei Teilen der beiden Spinsorten. Der Majoritätsanteil sei durch $a \cdot g(U + h)$ und der Minoritätsanteil durch $(1 - a) \cdot g(U - h)$ beschrieben, mit $h = \mu_B \cdot B/e$. Jeder dieser Teile hat die Form \curvearrowright der in Abbildung 18 gezeigten Leitfähig-

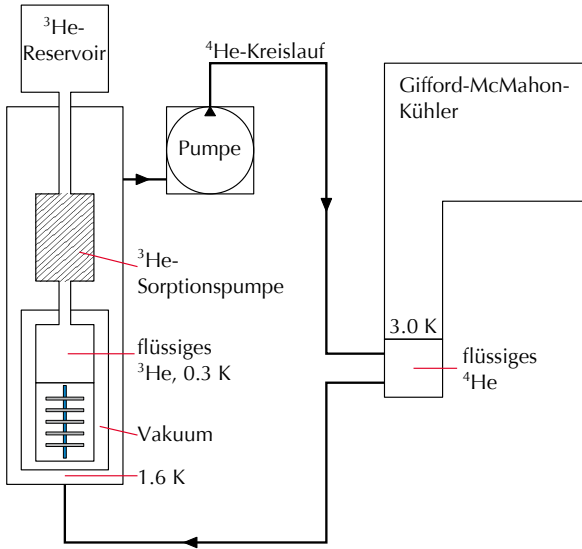


Abbildung 31: Schematischer Aufbau des in Bielefeld benutzten Kryostaten.

keit, ist allerdings um den Zeemanfaktor verschoben und mit den Faktoren a und $(1 - a)$ gewichtet. Die Leitfähigkeiten der beiden Spinsorten sind in Abbildung 32 gezeigt.

Für die gemessene differentielle Leitfähigkeit G an den vier Stellen $-U_0 - h$, $-U_0 + h$, $U_0 - h$ und $U_0 + h$ gilt

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= G(-U_0 - h) = a \cdot g(-U_0) + (1 - a) \cdot g(-U_0 - 2 \cdot h) \\ \sigma_2 &= G(-U_0 + h) = a \cdot g(-U_0 + 2 \cdot h) + (1 - a) \cdot g(-U_0) \\ \sigma_3 &= G(U_0 - h) = a \cdot g(U_0) + (1 - a) \cdot g(U_0 - 2 \cdot h) \\ \sigma_4 &= G(U_0 + h) = a \cdot g(U_0 + 2 \cdot h) + (1 - a) \cdot g(U_0). \end{aligned} \quad (29)$$

Die nicht aufgesplante, unverschobene Leitfähigkeit g ist symmetrisch bezüglich $U = 0$: $g(-U) = g(U)$. Damit kann die Spinpolarisation P mit den vier Leitfähigkeiten aus Gleichung (29) durch

$$P = \frac{(\sigma_4 - \sigma_2) - (\sigma_1 - \sigma_3)}{(\sigma_4 - \sigma_2) + (\sigma_1 - \sigma_3)} \quad (30)$$

bestimmt werden. Die Wahl von U_0 ist dabei frei.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Spinpolarisation ist allerdings nur bei Abwesenheit von streuenden und paarbrechenden Effekten exakt.⁷⁴ In Abbildung 33 ist links eine Leitfähigkeitskurve gezeigt, die mit den Zustandsdichten nach Gleichung (11) be-

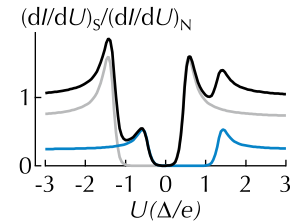
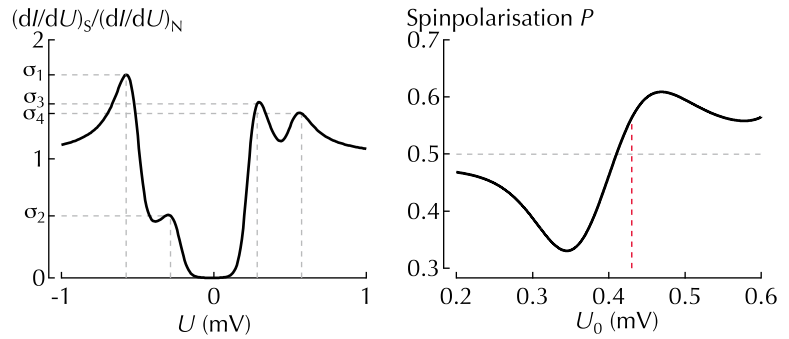


Abbildung 32: Leitfähigkeiten der beiden Spinsorten sowie Gesamtleitfähigkeit. (Vergleiche Abbildung 20)

⁷⁴ D.C. Worledge und T.H. Geballe, *Phys. Rev. B*, 62: 447-451, 2000

$$N_{\uparrow\downarrow}(E) = \frac{N(0)}{2} \cdot \text{sgn}(E) \cdot \text{Re} \left(\frac{u_{\pm}}{(u_{\pm}^2 - 1)^{1/2}} \right) \quad (11)$$

Abbildung 33: Berechnung der Spinpolarisation anhand der Peakhöhen. Links ist die differentielle Leitfähigkeit, rechts die errechnete Spinpolarisation nach Gleichung (30) gezeigt. In grau ist die reale Spinpolarisation markiert.



rechnet wurde. Für diese Kurve habe ich Werte von $P = 50\%$, $T = 0.3\text{ K}$, $T_c = 2.7\text{ K}$, $B = 2.5\text{ T}$ sowie moderate Werte für Spin-Bahn-Streuung und Bahn-Paarbrechung von $b = 0.03$ und $\zeta = 0.03$ angenommen.

Die Strichlinien zeigen die Spannungswerte und die entsprechenden Leitfähigkeitswerte σ_{1-4} an, wie sie bei der Auswertung von Messungen der differentiellen Leitfähigkeit von S-I-F-Tunnelementen nach Gleichung (30) oft verwendet wurden.⁷⁵ Bei der Wahl $U_0 = 0.43\text{ mV}$ liegen die σ_i nahe den Maxima von der $dI/dU - U$ -Kurve. Bei dieser Wahl der σ_i an Stellen geringer Steigung werden Ablesefehler minimiert. Rechts in Abbildung 33 ist die Spinpolarisation P , die aus der Leitfähigkeitskurve nach Gleichung (30) folgt, für verschiedene Werte U_0 dargestellt. Die für die links gezeigte Kurve zugrunde gelegte Spinpolarisation $P = 50\%$ ist durch die horizontale Strichlinie angezeigt. Es ist eine starke Abhängigkeit der ermittelten Spinpolarisation von U_0 erkennbar. Die errechnete Spinpolarisation variiert auf dem dargestellten Spannungsintervall von 33% bis 61%. Die im linken Teil der Abbildung gekennzeichneten Werte der Leitfähigkeit resultieren in einer Spinpolarisation von 56.0%. In früheren Untersuchungen von Meservey und Tedrow wurde diese Überschätzung durch eine Subtraktion eines Betrags von einigen Prozent berücksichtigt.⁷⁶ Selbst für die moderaten, aber realistischen Werte von b und ζ ist eine große Schwankung und damit einhergehend eine Diskrepanz der errechneten und der realen Spinpolarisation erkennbar. Diese Art der Bestimmung der Spinpolarisation kann daher allenfalls als Abschätzung der Spinpolarisation dienen. Im folgenden Ab-

⁷⁵ P.M. Tedrow und R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.*, 26: 192–195, 1971; und P.M. Tedrow und R. Meservey, *Phys. Rev. B*, 7: 318–326, 1973

⁷⁶ R. Meservey, D. Paraskevopoulos und P.M. Tedrow, *Phys. Rev. B*, 22: 1331–1337, 1980

schnitt wird daher die Bestimmung der Spinpolarisation aus den Messkurven unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Streuung und der Paarbrechung erläutert.

Bestimmung der Spinpolarisation unter Einbeziehung von Spin-Bahn-Streuung und Paarbrechung

Die Bestimmung der Spinpolarisation erfolgte durch eine Gegenüberstellung der Messkurven mit Kurven, die nach der Maki-Theorie errechnet wurden. Die Berechnung der Kurven erfolgte mittels einer Routine, die auf Rainers Theorie zur Einbeziehung von Fermiflüssigkeitseffekten bei Supraleitern in starken Magnetfeldern basiert.⁷⁷ Die Parameter zur Errechnung der Kurven waren die Flussdichte des externen Magnetfelds B , die Temperatur T , die kritische Temperatur in Abwesenheit eines externen Feldes $T_{c,0}$, der Spin-Bahn-Streuungsparameter b , der Paarbrechungsparameter ζ und der Fermi-Flüssigkeitsparameter G_0 .

Die Stärke der Spin-Bahn-Streuung wird bei der Analyse der Daten durch den normierten Streuparameter in Gleichung (14) angegeben.

Der paarbrechende Einfluss eines parallelen Magnetfelds auf die Bewegung der Elektronen in dünnen Schichten ist proportional zum Quadrat des Magnetfelds.⁷⁸ Für eine Anpassung der Kurven an die Messungen bei verschiedenen Magnetfeldern – ansonsten aber unveränderten Parametern – mussten jedoch weitere phänomenologische Parameter pp_0 und pp_1 zur Paarbrechung hinzugezogen werden.⁷⁹ Paarbrechende Effekte unterschiedlicher Quellen können zu einem Paarbrechungsterm addiert werden.⁸⁰ Der gesamte Paarbrechungsterm, der in die Berechnung der Zustandsdichten einbezogen wurde, war daher durch

$$\zeta = c_{\text{Fu}} \cdot \left(\frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} \right)^2 + pp_1 \cdot \frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} + pp_0 \cdot \frac{k_B \cdot T_c}{\Delta(T, B)} \quad (31)$$

gegeben. Der normierte Bahn-Paarbrechungsparameter c_{Fu} ist durch

$$c_{\text{Fu}} = \frac{D \cdot e^2 \cdot d^2 \cdot \Delta}{6 \cdot \mu_B^2 \cdot \hbar} \quad (32)$$

gegeben,⁸¹ worin $D = v_F \cdot l/3$ die Diffusionskonstante der Elek-

⁷⁷ P.M. Tedrow, J.T. Kucera, D. Rainer und T.P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.*, 52: 1637–1640, 1984; und J. Alexander, T. Orlando, D. Rainer und P.M. Tedrow, *Phys. Rev. B*, 31: 5811–5825, 1985

$$b = \frac{\hbar}{3 \cdot \tau_{\text{SB}} \cdot \Delta} \quad (14)$$

⁷⁸ K. Maki. In *Superconductivity*, edited by Parks. Marcel Dekker, INC., New York, 1969

⁷⁹ R. Meservey und P.M. Tedrow, *Phys. Rep.*, 238: 173–243, 1994; und H. Yang, S.H. Yang, S.S.P. Parkin, T. Leo und D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 90: 202502, 2007

⁸⁰ R. Meservey, P.M. Tedrow und R.C. Bruno, *Phys. Rev. B*, 11: 4224–4235, 1975; und R.P. Guertin, W.E. Masker, T.W. Mihalisin, R.P. Groff und R.D. Parks, *Phys. Rev. Lett.*, 20: 387–390, 1968

⁸¹ P. Fulde, *Adv. Phys.*, 22: 667–719, 1973

⁸² G.A. Gibson, *Investigation of the Fermi-Liquid Effects in Superconducting Vanadium and amorphous Gallium by Spin-Polarized Tunneling*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1988

⁸³ H. Yang, S.H. Yang, S.S.P. Parkin, T. Leo und D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 90: 202502, 2007

⁸⁴ D.C. Worledge und T.H. Geballe, *Phys. Rev. B*, 62: 447-451, 2000

⁸⁵ P.M. Tedrow, J.T. Kuce-
ra, D. Rainer und T.P. Or-
lando, *Phys. Rev. Lett.*, 52:
1637-1640, 1984; und J. Alex-
ander, T. Orlando, D. Rai-
ner und P.M. Tedrow, *Phys.*
Rev. B, 31: 5811-5825, 1985

$$N_{\downarrow\uparrow}(E) = \frac{N(0)}{2} \operatorname{sgn}(E) \cdot \operatorname{Re} \left(\frac{u_{\pm}}{(u_{\pm}^2 - 1)^{1/2}} \right) \quad (11)$$

$$u_{\pm} = \frac{E \mp \mu_B \cdot B}{\Delta} + \zeta \cdot \frac{u_{\pm}}{(1 - u_{\pm}^2)^{1/2}} + b \cdot \frac{u_{\mp} - u_{\pm}}{(1 - u_{\mp}^2)^{1/2}} \quad (12)$$

$$\frac{dI}{dU}(U) \propto a \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E + \mu_B B) \cdot K(E - eU) dE + (1 - a) \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E - \mu_B B) \cdot K(E - eU) dE \quad (24)$$

⁸⁶ R. Meservey, P.M. Te-
drow und R.C. Bruno, *Phys.*
Rev. B, 11: 4224-4235, 1975

tronen mit der Fermigeschwindigkeit v_F und der mittleren freien Weglänge l ist, und d die Dicke der Schicht darstellt.

Die Ursache für die additive Paarbrechung in Gleichung (31) können magnetische Verunreinigungen oder eine Übermodulation des Tunnelements durch das Messsignal oder Rauschen sein.⁸² Bei Yang⁸³ wird ein phänomenologischer Term, der die Verbreiterung der Peaks durch eine Lebenszeitbegrenzung der Cooperpaare beschreibt, zur Anpassung der Theorie an die Daten benutzt.

Bei den untersuchten Proben gilt in der Regel $T \ll T_c$, so dass Fermiflüssigkeitseffekte vernachlässigbar klein sind.⁸⁴ Es wurde der von Meservey für dünne Aluminiumschichten gefundene Wert $G_0 = 0.3$ bei den Berechnungen verwendet.⁸⁵

Das Programm von Rainer generierte in einem ersten Schritt die Quasiteilchenzustandsdichte mit den vorgegebenen Parametern c_{Fu} , pp_0 und pp_1 , b , B , P , T und T_c nach den Gleichungen (11) und (12), und führte in einem zweiten Schritt die Faltung mit der thermischen Fermi-Dirac-Kurve nach Gleichung (24) durch.

Die so ermittelte Kurve wurde per Auge mit den normierten Messdaten verglichen. Eine besondere Gewichtung lag dabei auf einer guten Deckung im Bereich der Maxima σ_1 bis σ_4 .⁸⁶ Die gemessenen oder durch das Experiment vorgegebenen Werte von T , T_c und B wurden nur in dem Bereich ihrer Ungenauigkeiten variiert und nicht als freie Parameter betrachtet. In einem ersten Schritt wurde der Parameter pp_0 aus Messungen im Nullfeld ermittelt. Im Nullfeld ist pp_0 der einzige Parameter von Einfluss. Für die Messungen im Feld wurde das so ermittelte pp_0 konstant gehalten und die anderen Parameter angepasst. Diese Analyse bei verschiedenen Flussdichten erlaubte eine genauere Bestimmung der Parameter.

Bei der Diskussion der Messdaten werden im Folgenden die Paarbrechungsparameter ζ , c_{Fu} , pp_0 , pp_1 , sowie der Spin-Bahn-Streuparameter b angegeben. Damit wird ein Vergleich mit Veröffentlichungen, bei denen in der Regel nur der Gesamtpaarbrechungsparameter ζ und der Spin-Bahn-Streuparameter b neben T , T_c und B angegeben werden, ermöglicht.

Spinpolarisation von Cobalt-Elektroden

IN DIESEM KAPITEL werden die Experimente und Ergebnisse von Messungen der Spinpolarisation von Cobalt präsentiert. Cobalt ist ein ferromagnetisches 3d-Übergangsmetall. Es wurden Al-Si (3.84 nm)/MgO (1.8 nm)/Co (20 nm)-Tunnelkontakte mit den im vorigen Kapitel beschriebenen Schattenmasken hergestellt. Die Messungen wurden von mir im Francis Bitter Magnet Laboratory am M.I.T. in der Arbeitsgruppe von Dr. J.S. Moodera durchgeführt. Die Messungen zeigen, dass die im vorigen Kapitel beschriebenen Schattenmasken prinzipiell funktionieren. Die gemessenen Spinpolarisationswerte stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.⁸⁷

Messung der Übergangstemperatur

Die Übergangstemperatur der Al-Si-Elektrode zum supraleitenden Zustand wurde in einem ⁴He-Kryostaten gemessen, bei dem sich die Proben in einem Bad aus flüssigem Helium befanden. Die Messung wurde mit dem in Abbildung 34 dargestellten Messschema durchgeführt; es wurde die Spannungsdifferenz in dem Aluminiumstreifen gemessen, die durch den elektrischen Widerstand von einigen Kilo-Ohm bei einem konstanten Strom von $I = 1 \mu\text{A}$ hervorgerufen wurde. Ein Strom dieser Größe war einerseits hinreichend klein, so dass eine Beeinflussung des supraleitenden Zustands vernachlässigt werden konnte, resultierte im normalleitenden Zustand aber andererseits in einer ausreichend

⁸⁷ C.H. Kant, J. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, *Phys. Rev. B*, 69: 172408, 2004

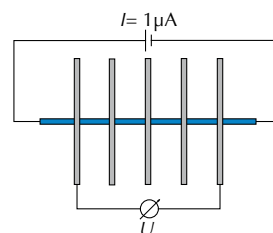


Abbildung 34: Skizze zur Messung der Übergangstemperatur. Es wird die Spannungsdifferenz, die bei einem konstanten Strom von $1 \mu\text{A}$ im Aluminiumstreifen entsteht, in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

⁸⁸ H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 27: 3-10, 1990

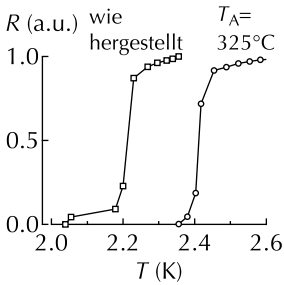


Abbildung 35: Normierter Widerstand der Aluminiumstreifen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Quadrate zeigen die Probe im Herstellungszustand, die Kreise die ausgelagerte Probe.

⁸⁹ Im Folgenden mit *wh* abgekürzt.

großen Spannungsdifferenz. Der Spannungsabgriff erfolgte über zwei der senkrechten Cobaltstreifen. Im normalleitenden Zustand fiel über dem Aluminiumstreifen eine Spannung U ab, die bei dem Übergang zum supraleitenden Zustand deutlich abnahm. Die Spannung wurde durch einen Spannungs-Zeit-Schreiber aufgezeichnet. Die Temperaturbestimmung erfolgte nach der internationalen Temperaturskala ITS-90 über eine Messung des Dampfdrucks von ^4He .⁸⁸

In Abbildung 35 ist der normierte Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe im nicht ausgelagerten Zustand und im ausgelagerten Zustand dargestellt. Die Quadrate zeigen die Probe „wie hergestellt“,⁸⁹ die Kreise die bei $T_A = 325^\circ\text{C}$ ausgelagerte Probe.

Als kritische Temperatur T_c kann bei dieser Methode die Stelle definiert werden, bei der der Widerstand auf die Hälfte des normalleitenden Werts gefallen ist. Die ausgelagerte Probe zeigt nach dieser Definition eine kritische Temperatur von $T_{c, 325^\circ\text{C}} = 2.41 \pm 0.05 \text{ K}$. Der Widerstand der nicht ausgelagerten Probe ist bei $T_{c, wh} = 2.21 \pm 0.12 \text{ K}$ auf die Hälfte des Widerstands bei 4.2 K abgefallen. Die Ungenauigkeiten ergeben sich aus der Breite des supraleitenden Übergangs.

Messung der differentiellen Leitfähigkeit

In Abbildung 36 sind die Messungen der differentiellen Leitfähigkeit von $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ (3.84 nm)/ MgO (1.8 nm)/ Co (20 nm)-Tunnelelementen für verschiedene Magnetfelder dargestellt. Die Messdaten sind als blaue Kreise, die theoretisch errechneten Leitfähigkeitskurven nach der Maki-Theorie als schwarze Linien gezeigt.

Die zur Berechnung angenommenen Werte sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Messtemperatur T und die Übergangstemperatur T_c wurden nicht als freie Parameter behandelt, sondern nur innerhalb der Ungenauigkeiten variiert. Das externe Magnetfeld B wurde als bekannt angenommen und bei der Anpassung der Maki-Kurven an die gemessenen Werte auf einem festen Wert belassen.

Der phänomenologische Paarbrechungsparameter pp_0 wurde

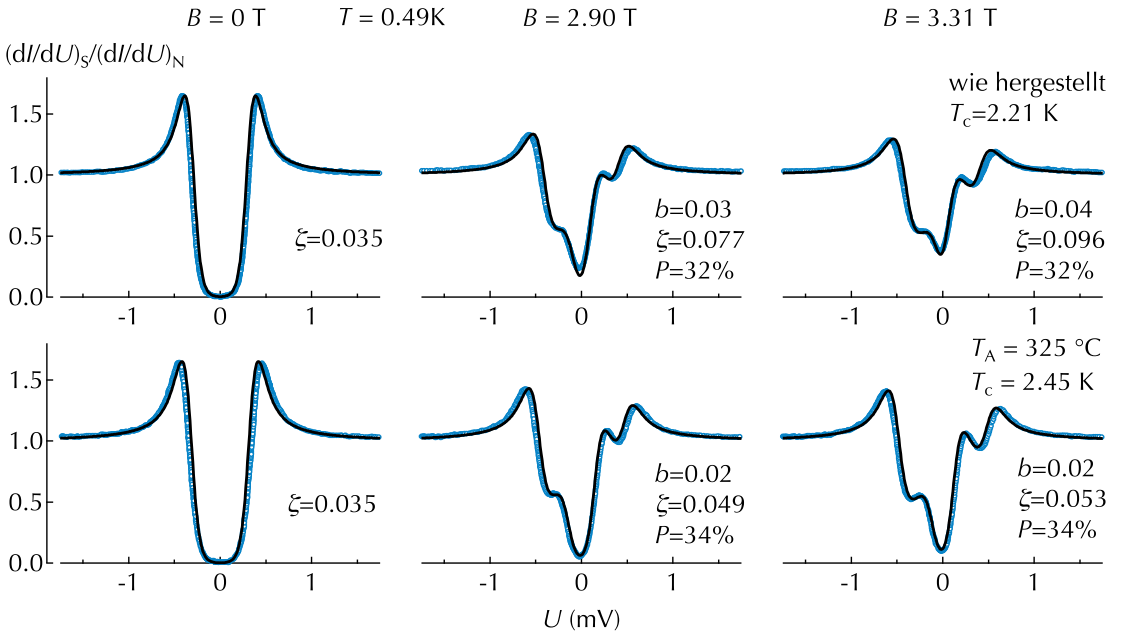


Abbildung 36: Messungen der differentiellen Leitfähigkeit eines $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ (3.84 nm)/- MgO (1.8 nm)/ Co (20 nm) Tunnелеlements bei verschiedenen Magnetfeldern B . Oben ist die Probe im Herstellungszustand gezeigt, unten die bei 325 °C ausgelagerte Probe.

⁹⁰ pp_0 trägt paarbrechenden Effekten Rechnung, die nicht durch das externe Magnetfeld hervorgerufen werden.

mit den im Nullfeld aufgenommenen Kurven bestimmt.⁹⁰ Die restlichen angegebenen Parameter wurden so gewählt, dass eine gute Anpassung der Kurven für beide Magnetfelder erreicht wurde. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf eine gute Übereinstimmung bei den Maxima der Kurven gelegt.

In Abbildung 37 ist die Fehlerabschätzung der Fitparameter verdeutlicht. Es sind jeweils der beste Wert in schwarz, ein zu großer Wert und ein zu kleiner Wert gezeigt. Eine zu geringe Spin-Bahn-Streuung b resultiert in Kurven, die die Messwerte bei σ_2 und σ_3 unterschätzen, an den äußeren Peaks σ_1 und σ_4 allerdings zu große Werte ergeben. Ein zu großer Wert von b überschätzt die Messwerte an den inneren Peaks und unterschätzt die Messwerte an den äußeren Peaks.

Für zu große Werte der Spinpolarisation P wird die Messkurve bei σ_2 unterschätzt, bei σ_3 hingegen überschätzt. Für zu geringe Spinpolarisationswerte gilt das Gegenteil. Für pp_0 und pp_1 , c_{Fu} und b muss eine Ungenauigkeit von ± 0.01 einbezogen werden. Daraus folgt für ζ nach Gleichung (31) $\Delta\zeta \approx 0.01$. Für die Spinpolarisation gilt eine Genauigkeit von $\pm 2\%$.

$$\begin{aligned}
 \zeta = & c_{Fu} \cdot \left(\frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} \right)^2 \\
 & + pp_1 \cdot \frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} \\
 & + pp_0 \cdot \frac{k_B \cdot T_c}{\Delta(T, B)}
 \end{aligned} \quad (31)$$

T_A (°C)	B (T)	T (K)	T_c (K)	pp_0	pp_1	c_{Fu}	ζ	b	P (%)
w. h.	0.00	0.49	2.21	0.04			0.035		
	2.90	0.49	2.21	0.04	0.01	0.17	0.077	0.03	32
	3.31	0.49	2.21	0.04	0.01	0.17	0.096	0.04	32
325	0.00	0.49	2.45	0.06			0.035		
	2.90	0.49	2.45	0.06	0.01	0.04	0.049	0.02	34
	3.31	0.49	2.45	0.06	0.01	0.04	0.053	0.02	34

Tabelle 3: Parameter, die zur Anpassung der Maki-Theorie an die Messkurven benutzt wurden.

Diskussion

Die Maki-Kurven zeigen sowohl für die Probe im Herstellungszustand als auch für die ausgelagerte Probe eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Deutlich sind die Energielücke, die Zeemanaufspaltung und die Asymmetrie in den Kurven zu erkennen.

Die für die Anpassung verwendeten Werte des Spin-Bahn-Streuungsparameters $b = 0.03$ und $b = 0.02$ des Herstellungszustand und des ausgelagerten Zustands sind mit veröffentlichten Werten zwischen $b = 0.01$ und $b = 0.05$ für bei Raumtemperatur gesputterte $Al_{98}Si_2$ -Legierungen vergleichbar.⁹¹ An gleicher Stelle sind Werte für den Paarbrechungsparameter bei einem parallelen Magnetfeld von $B = 2\text{ T}$ von $\zeta = 0.024$ bis $\zeta = 0.053$ angegeben. Zurückgerechnet auf diese magnetische Flussdichte werden in den von mir hergestellten Schichten Werte von $\zeta_{w.h.} = 0.048$ und $\zeta_{325^\circ\text{C}} = 0.042$ erreicht. Auch diese Werte sind mit den Literaturwerten vergleichbar. Für Aluminium-Schichten, die bei 77 K durch Vakuumverdampfen hergestellt wurden, sind deutlich höhere Parameter von $b = 0.07$ bekannt.⁹²

Zwischen dem Herstellungszustand und dem ausgelagerten Zustand sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Der Paarbrechungsparameter ζ der Messungen im Magnetfeld ist in der nicht ausgelagerten Probe deutlich größer als in der ausgelagerten Probe. Im feldlosen Fall hingegen sind die Parameter identisch. Daher können die Abweichungen auf eine bessere Ausrichtung der ausgelagerten Probe im Magnetfeld zurückgeführt werden. Die star-

⁹¹ S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant und S. Yang, *Nat. Mater.*, 3: 862–867, 2004

⁹² R. Meservey und P.M. Tedrow, *Phys. Rep.*, 238: 173–243, 1994

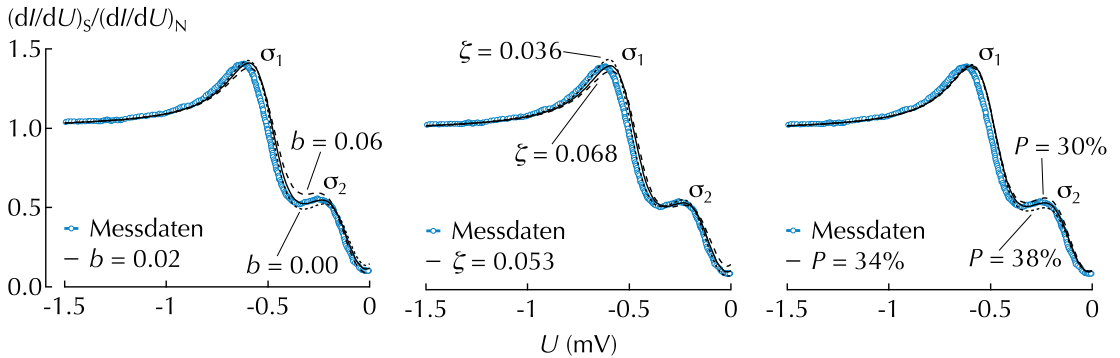


Abbildung 37: Zur Abschätzung der Ungenauigkeiten. Zu große oder zu kleine Parameter resultieren in Maki-Kurven, die die Messkurven an verschiedenen Stellen über- oder unterschätzen.

$$\zeta_{BP} = \frac{Dd^2e^2B^2}{6\Delta\hbar} \quad (15)$$

$$b = \frac{\hbar}{3 \cdot \tau_{SB} \cdot \Delta} \quad (14)$$

ken Abweichungen können nicht allein mit der geringeren kritischen Temperatur und der antireziproken Abhängigkeit der Paarbrechung vom Ordnungsparameter und damit von der kritischen Temperatur aus Gleichung (15) erklärt werden. Eine Verkippung der Probe hingegen vergrößert die scheinbare Schichtdicke und resultiert wegen Gleichung (15) in einer erhöhten Paarbrechung. Eine Fehlausrichtung kann auch die stark erhöhte Leitfähigkeit der nicht ausgelagerten Probe um 0 V herum erklären.

Der geringere Spin-Bahn-Streuungsparameter b der ausgelagerten Probe hingegen kann nach Gleichung (14) innerhalb der Toleranzen mit der höheren kritischen Temperatur erklärt werden.

Die Spinpolarisation der nicht ausgelagerten Probe von $P = 32 \pm 2\%$ stimmt gut mit den von Kant et al. berichteten Werten von $30 \pm 2\%$ in Co/MgO/Al-Tunnelkontakten überein.^{93,94} Für Tunnelkontakte mit einer Cobalt-Elektrode, AlO_x-Tunnelbarriere und supraleitender Al-Gegelektrode wurden allerdings Werte zwischen 39%⁹⁵ und 42%⁹⁶ gefunden. Kant et al. führen dies auf eine hinsichtlich der Spinpolarisation des Tunnelstroms schlechtere Qualität der MgO/Cobalt-Grenzfläche zurück. Die geringen Abweichungen können in Unterschieden im Herstellungsverfahren und – eventuell daraus resultierender – besserer Grenzflächenqualität der in Bielefeld hergestellten Proben hervorgerufen worden sein. Auch die Vergrößerung der Spinpolarisation auf $34 \pm 2\%$ bei der ausgelagerten Probe ist ein Indikator für eine optimierte Tunnelbarriere und bessere Grenzflächen.

⁹³ C.H. Kant, J. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, *Phys. Rev. B*, 69: 172408, 2004

⁹⁴ Es wurden weder Angaben zu Paarbrechungsparametern noch zur Spin-Bahn-Streuung bei der Bestimmung der Spinpolarisation gemacht. Auch ist keine Aussage über die Auslagerung der Proben angegeben.

⁹⁵ C.H. Kant, J. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, *Phys. Rev. B*, 69: 172408, 2004

⁹⁶ D.J. Monsma und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 77: 720–722, 2000

KÖNNEN AUCH FÜR COBALT-ELEKTRODEN Spinpolarisationswerte der Größe, die von kristallinen Fe/MgO/Fe- und Co-Fe-B/MgO/Co-Fe-B-Systemen bekannt ist, erwartet werden? Voll epitaktische Co(001)/MgO(001)/Co(001)-MTJs mit metastabilen, nur 0.57 nm dicken, krz⁹⁷ Co(001)-Elektroden zeigen TMR-Werte von bis zu 410 % bei Raumtemperatur und 507 % bei tiefen Temperaturen.⁹⁸ Die TMR-Werte entsprechen – unter einer gewagten Verwendung des Jullière-Modells – Spinpolarisationswerten von 82 % beziehungsweise 84.7 %. Die Effekterhöhung wird darauf zurückgeführt, dass für krz-Cobalt nur Zustände mit Δ_1 -Symmetrie an der Fermikante E_F existieren.⁹⁹ Die metastabilen, ultra-dünnen Cobalt-Elektroden in krz-Struktur wurden von Yuasa durch eine Herstellung mittels MBE¹⁰⁰ und unter Verwendung von epitaktischen MgO(001)/Fe(001)-Wachstumsschichten und Fe(001)-Deckschichten erreicht. Die krz-Struktur konnte daher in den in dieser Arbeit untersuchten, durch Magnetron-Sputtern hergestellten Proben höchstwahrscheinlich nicht erreicht werden. Die gemessenen Werte der Spinpolarisation sind daher in gutem Einklang mit den Literaturwerten.

⁹⁷ krz: kubisch Raumzentriert

⁹⁸ S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki und K. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 89: 042505, 2006

⁹⁹ D. Bagayako, A. Ziegler und J. Callaway, *Phys. Rev. B*, 27: 7046–7049, 1983

¹⁰⁰ MBE: molecular beam epitaxy

Zusammenfassung

Mit den Untersuchungen an Al-Si/MgO/Co-Tunnelkontakten konnte gezeigt werden, dass eine Herstellung von S-I-F-Tunnelkontakten durch Magnetron-Sputtern und in situ Strukturierung mit Schattenmasken möglich ist. Die verwendeten supraleitenden Al₉Si₅-Elektroden hatten mit $T_c \geq 2.21$ K eine ausreichend hohe kritische Temperatur, um bei den zugänglichen Messtemperaturen von $T = 0.49$ K die Tunnelcharakteristika zu untersuchen. Die geringen Spin-Bahn-Streuparameter und die geringe Paarbrechung der Schichten erlaubten weiterhin die Verwendung von ausreichend großen Magnetfeldern, so dass eine Ermittlung der Spinpolarisationswerte ermöglicht wurde.

Die ermittelten Werte der Spinpolarisation von 32 % der Probe im Herstellungszustand und von 34 % bei der thermisch ausgelagerten Probe stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.

Spinpolarisation von Cobalt-Eisen-Bor-Elektroden

BEI DER OPTIMIERUNG von magnetischen Tunnelementen hinsichtlich hoher TMR-Werte erwiesen sich Elektroden aus einer Mischung aus *Cobalt*, *Eisen* und *Bor* – kurz Co-Fe-B – als aussichtsreiche Kandidaten.¹⁰¹ Die größten TMR-Werte in AlO_x-basierten Tunnelementen von 70 % bis 80 % bei Raumtemperatur wurden durch die Verwendung von Co-Fe-B-Elektroden erzielt.¹⁰² MgO-basierte Tunnelemente mit Co-Fe-B-Elektroden zeigen TMR-Werte von bis zu 604 % bei Raumtemperatur.¹⁰³

Co-Fe-B-Schichten, die bei Raumtemperatur durch Magnetron-Sputtern deponiert werden, sind aufgrund der Bor-Beimischung in der Regel amorph. Durch eine thermische Behandlung mit einer Auslagerungstemperatur $T_A \geq 250$ °C kann jedoch eine Kristallisation der Schichten initialisiert werden.¹⁰⁴ Die hohen TMR-Werte der MTJs mit Co-Fe-B-Elektroden werden auf ein optimiertes Schichtwachstum der Tunnelbarriere – das gilt für AlO_x, insbesondere aber für MgO – auf den amorphen Co-Fe-B-Schichten zurückgeführt. Ein direkter Einfluss des Bors – zusätzlich zur Amorphisierung der Elektroden – auf die Größe der Spinpolarisation des Tunnelstroms ist Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion.¹⁰⁵

Die hohen TMR-Werte und der ungeklärte Einfluss des Bors motivierten Untersuchungen der Spinpolarisation an Co-Fe-B-Elektroden. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die deshalb durchgeführten tunnelspektroskopischen Messungen der Spinpolarisation von Co₄₀Fe₄₀B₂₀-Elektroden mit MgO-Tunnelbarrieren

¹⁰¹ Eine detaillierte Einführung zum TMR-Effekt ist im zweiten Teil dieses Kapitels ab Seite 65 gegeben.

¹⁰² D. Wang, C. Nordman, J.M. Daughton, Z. Qian und J. Fink, *IEEE T. Mag.*, 40: 2269–2271, 2004; und H.X. Wei, Q.H. Qin, M. Ma, R. Sharif und X.F. Han, *J. Appl. Phys.*, 101: 09B501, 2007

¹⁰³ S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa und Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 93: 082508, 2008

¹⁰⁴ P.V. Paluskar, J.T. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, *J. Appl. Phys.*, 99: 08E503, 2006

¹⁰⁵ P.V. Paluskar, J.J. Attema, G.A. de Wijs, S. Fiddy, E. Snoeck, J.T. Kohlhepp, H. Swagten, R.A. de Groot und B. Koopmans, *Phys. Rev. Lett.*, 100: 1–4, 2008; und L. Gao, X. Jiang, P.M. Rice und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 95: 122503, 2009

und supraleitenden Al_9Si_5 -Gegenelektroden für verschiedenen Auslagerungstemperaturen beschrieben.

Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden elektrische Transportmessungen an MTJs mit Co-Fe-B-Elektroden und unterschiedlichen Tunnelbarrieren vorgestellt. Diese Untersuchungen an AlO_x -, MgO- und MgO- AlO_x Komposit-Tunnelbarrieren sollen den Einfluss des Tunnelbarrierenmaterials auf den Tunnelmechanismus innerhalb der MTJs aufzeigen.

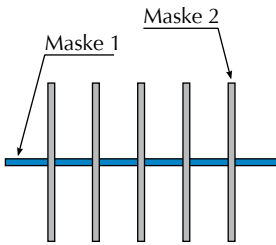


Abbildung 38: Layout der Schattenmasken zur Herstellung der Tunnelkontakte. (Vgl. Abbildung 22)

Messung der Spinpolarisation

Zur Bestimmung der Spinpolarisation wurden Al-Si/MgO/Co-Fe-B-Tunnelkontakte untersucht. Die Proben wurden durch DC- und RF-Magnetron-Sputtern bei Raumtemperatur hergestellt. Die Definition der Tunnelkontakte erfolgte in situ durch die Verwendung der im ersten Kapitel beschriebenen Schattenmasken mit der in Abbildung 38 gezeigten Kreuz-Geometrie. Die Proben wurden ex situ in einem Vakuumofen mit einem Basisdruck von 2×10^{-7} mbar bei verschiedenen Temperaturen T_A für jeweils eine Stunde ausgelagert.

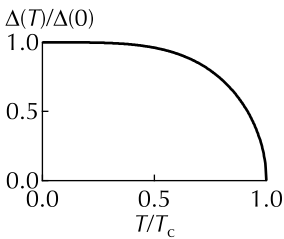
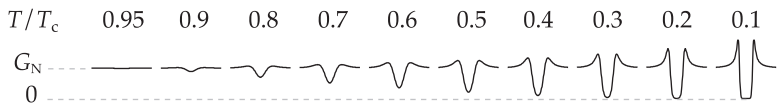


Abbildung 39: Abhängigkeit der Energielücke der BCS-Zustandsdichte von der Temperatur. (Vgl. Abbildung 10)

Die kritische Temperatur

Die kritische Temperatur T_c der supraleitenden Elektrode ist eine wichtige Größe bei der Anpassung der theoretischen Kurven an die Messkurven. Um eine realistische Anpassung der (theoretischen) Maki-Kurven an die Messwerte zu erhalten, wurde die kritische Temperatur der supraleitenden Elektroden gemessen und nicht als freier Fitparameter behandelt.

Abbildung 40: Entwicklung der differentiellen Leitfähigkeit unterhalb der kritischen Temperatur.



In der differentiellen Leitfähigkeit eines S-I-F-Tunnelkontakts wird der Ordnungsparameter Δ des Supraleiters, dessen Temperaturabhängigkeit in Abbildung 39 gezeigt ist, abgebildet. In Abbildung 40 ist die Entwicklung der differentiellen Leitfähigkeit nach

Unterschreiten der kritischen Temperatur T_c dargestellt. Bei einer Messung von dI/dU für $U = 0$ in Abhängigkeit von der Temperatur kann daher bei dem Übergang von normalleitenden zum supraleitenden Zustand eine Verminderung der Leitfähigkeit gegenüber dem Wert im normalleitenden Zustand G_N beobachtet werden. Bei den hier vorgestellten Messungen wurden im Gegensatz zu den im vorangegangenen Kapitel präsentierten Messungen die Sprungtemperaturen auf diese Weise ermittelt. Dadurch wird direkt die Sprungtemperatur des Tunnelkontakts, nicht die Sprungtemperatur des gesamten supraleitenden Streifens, gemessen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass so auch lithografisch strukturierte Proben, bei denen die supraleitende Elektrode *nicht* den langen Streifen bildet, untersucht werden können.

In Abbildung 41 ist beispielhaft die auf den Wert bei $T = 4\text{ K}$ normierte differenzielle Leitfähigkeit eines Al-Si/MgO/Co-Fe-B-Tunnelkontakts in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Bei dem Normalleiter-Supraleiter-Phasenübergang ist eine deutliche Veränderung in der Leitfähigkeit erkennbar. Eine Messung des wiederum auf den Wert bei $T = 4\text{ K}$ normierten Spannungsabfalls über dem Aluminiumstreifen bei einem konstanten Strom von $1\ \mu\text{A}$ ist zum Vergleich abgebildet. Die aus den Messungen ersichtlichen Sprungtemperaturen sind $2.32 \pm 0.02\text{ K}$ bei der Messung der differentiellen Leitfähigkeit und $2.37 \pm 0.02\text{ K}$ bei der Messung mit konstantem Strom.

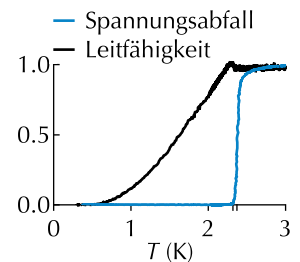


Abbildung 41: Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung der Sprungtemperatur. Blau dargestellt ist eine Messung mit einem konstanten Strom $I = 1\ \mu\text{A}$. Schwarz ist die differenzielle Leitfähigkeit für $U = 0\text{ V}$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Spinpolarisation von 20 nm dicken Co-Fe-B-Elektroden

Die tunnelspektroskopischen Untersuchungen wurden, wenn nicht anders angegeben, an $\text{Al}_{0.5}\text{Si}_5(4.0)/\text{MgO}(2.1)/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(20)$ -Schichtsystemen durchgeführt. Die in Klammern angegebenen Werte zeigen die Schichtdicke in Nanometer an, die tiefgestellten Werte geben die prozentualen Zusammensetzungen der Kompositionen an. Die differenzielle Leitfähigkeit $dI/dU - U$ wurde mit Lock-in-Methoden ermittelt. Die Anregungsamplitude betrug $U_{\text{RMS}} = 14.1\ \mu\text{V}$ bei einer Frequenz von 1015 Hz. Dabei wurde ein Kryostat der Firma *Cryogenic Ltd.* verwendet. Die Messungen wurden bei $0.3 \pm 0.02\text{ K}$ und verschie-

den großen, in der Probenebene ausgerichteten Magnetfeldern durchgeführt. Zur parallelen Ausrichtung des Magnetfelds mit der Schichtebene der Probe wurde der Magnetfeldvektor als Linearkombination zweier senkrechter Magnetfelder eingestellt.

¹⁰⁶ Für jede Auslagerungstemperatur wurde eine eigene Probe verwendet.

Es wurden Proben im Herstellungszustand, sowie nach Auslagerungsschritten bei verschiedenen Temperaturen untersucht.¹⁰⁶ Für jeden Kontakt wurden Messungen im Nullfeld, bei $B = 2.0\text{ T}$ und bei $B = 3.0\text{ T}$ durchgeführt. Bei höheren magnetischen Flussdichten können – selbst bei der geringen Messtemperatur – Fermiflüssigkeitseffekte nicht mehr ausgeschlossen werden.

In Abbildung 42 sind Messungen der differentiellen Leitfähigkeit von Tunnelkontakten gezeigt, die bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert wurden. In den Nullfeldmessungen ist deutlich die Abbildung der BCS-Zustandsdichte in der dynamischen Leitfähigkeit erkennbar. Bei den Messungen im Feld wird zum einen die Aufspaltung aufgrund der unterschiedlichen Energien der Majoritäts- und Minoritäts-Zustände, zum anderen die durch eine Spinpolarisation des Tunnelstroms hervorgerufene Asymmetrie deutlich.

Die theoretischen Kurven folgen den gezeigten Messkurven gut. Die Parameter der theoretisch berechneten Kurven sind die Temperatur T , die kritische Temperatur T_c , der Parameter der Spin-Bahn-Streuung b und der Paarbrechungsparameter ζ sowie die Spinpolarisation P des Tunnelstroms. Der Paarbrechungsparameter ζ setzt sich nach Gleichung (31) aus dem Fulde-Parameter c_{Fu} und den zwei phänomenologischen Parametern pp_0 und pp_1 zusammen.¹⁰⁷

$$\zeta = c_{\text{Fu}} \cdot \left(\frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} \right)^2 + pp_1 \cdot \frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} + pp_0 \cdot \frac{k_B \cdot T_c}{\Delta(T, B)} \quad (31)$$

¹⁰⁷ pp_0 berücksichtigt die Paarbrechung im Nullfeld und wurde anhand der Nullfeld-Messungen bestimmt. Für die Anpassung der In-Feld-Messungen der jeweiligen Probe wurde pp_0 auf diesem Wert belassen.

Die Parameter b , P , c_{Fu} , pp_0 und pp_1 wurden so gewählt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Kurvenverläufe bei einer bestimmten Auslagerungstemperatur für alle Magnetfelder gegeben war. Insbesondere wurde auf eine gute Übereinstimmung der Kurven an den Stellen der Maxima geachtet. Die gemessenen Temperaturen T und T_c wurden nur innerhalb der Mess-ungenauigkeiten von $\pm 0.02\text{ K}$ variiert. In Abbildung 43 sind die Parameter der Maki-Theorie, die zur besten Anpassung der Kurven führten, gezeigt. Die kritische Temperatur der nicht ausgelagerten Probe ist deutlich geringer als die kritischen Temperaturen der ausgelagerten

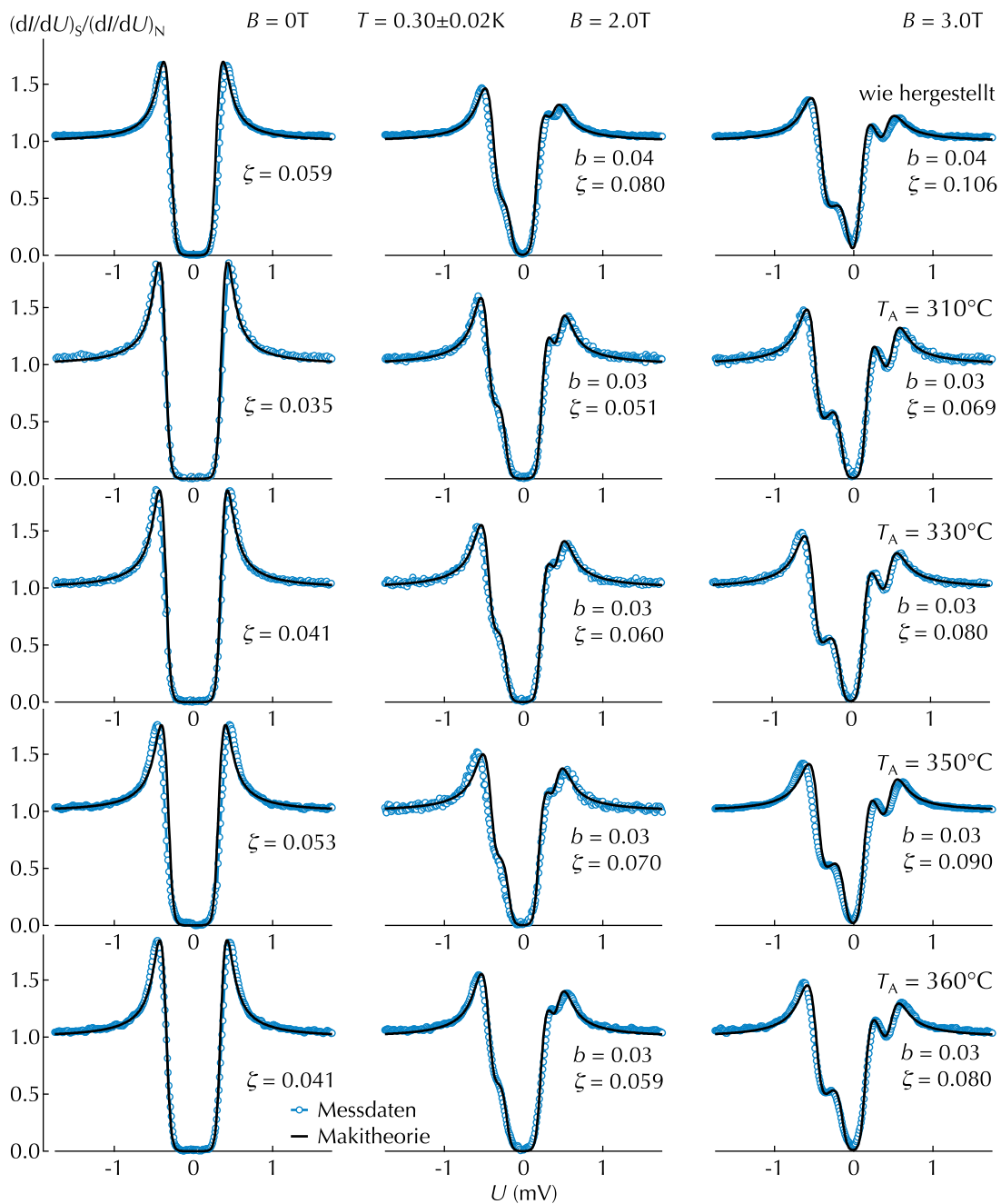
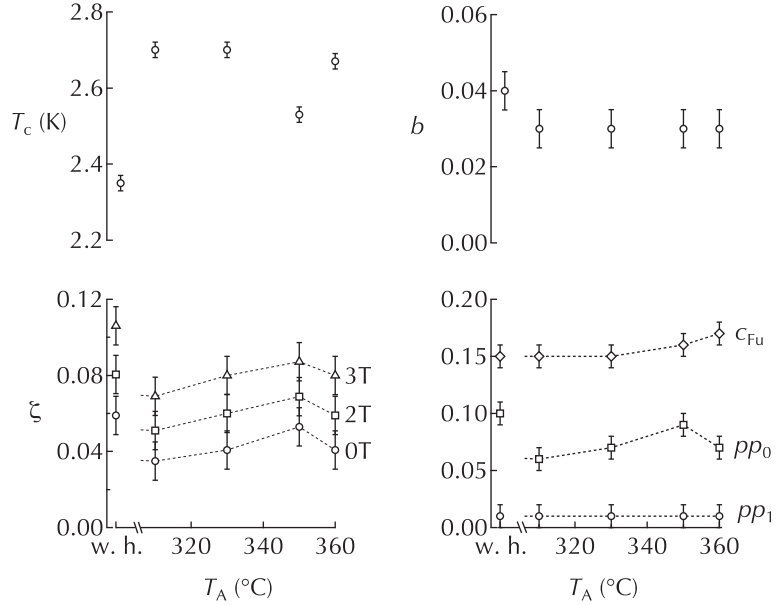


Abbildung 42: Messungen der differentiellen Leitfähigkeit unterschiedlich ausgelagerter Tunnellelemente.

Abbildung 43: Maki-Parameter zur Anpassung der theoretischen Kurven an die Messkurven.



$$b = \frac{\hbar}{3 \cdot \tau_{SB} \cdot \Delta} \quad (14)$$

$$\zeta = c_{Fu} \cdot \left(\frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} \right)^2 + pp_1 \cdot \frac{\mu_B \cdot B}{\Delta(T, B)} + pp_0 \cdot \frac{k_B \cdot T_c}{\Delta(T, B)} \quad (31)$$

Proben. Dieser Unterschied ist wegen der reziproken Abhängigkeit von Δ – und damit von T_c – auch in der Temperaturabhängigkeit des Spin-Bahn-Streuungsparameters b und des Bahn-Paarbrechungsparameters ζ zu erkennen. Die ausgelagerten Proben zeigen untereinander jedoch vergleichbare Paarbrechungsparameter, Spin-Bahn-Streuungsparameter und Sprungtemperaturen.

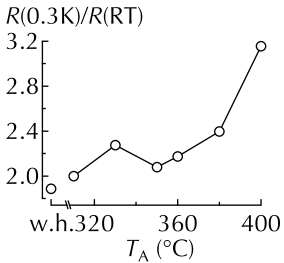


Abbildung 44: Verhältnis der Tieftemperatur- und Raumtemperaturwiderstände der Tunnelkontakte für verschiedene Auslagerungstemperaturen.

In Abbildung 44 ist die Temperaturabhängigkeit des auf den Raumtemperaturwert normierten elektrischen Widerstands der Tunnelkontakte bei $T = 0.3\text{K}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit ansteigender Auslagerungstemperatur auch das Verhältnis der Widerstände anstieg. Oberhalb von 360°C wurden die Messungen der differentiellen Leitfähigkeit durch den deutlich gestiegenen Widerstand beeinflusst. Es wurden daher nur Auslagerungstemperaturen bis zu diesem Wert untersucht.

In Abbildung 45 sind die ermittelten Spinpolarisationswerte der $\text{Al}_{95}\text{Si}_5/\text{MgO}/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ -Tunnelkontakte bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen gezeigt. Für den Herstellungszustand wurde eine Spinpolarisation des Tunnelstroms von $P = 49 \pm 2\%$ beobachtet. Die Spinpolarisation der ausgelagerten Proben ist

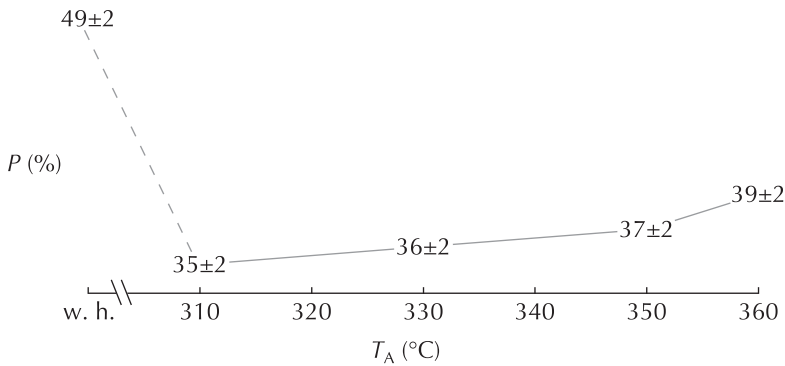


Abbildung 45: Spinpolarisationen der $\text{Al}_{95}\text{Si}_5/\text{MgO}/\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ -Tunnelkontakte für verschiedene Auslagerungstemperaturen. Zu beachten ist die Unterbrechung der Achse zwischen *wie hergestellt* (w. h.) und den restlichen Temperaturen.

im Vergleich dazu deutlich geringer. Es ist ein nahezu linearer Anstieg der Spinpolarisation, beginnend mit $P = 35 \pm 2\%$ bei $T_A = 310^\circ\text{C}$ bis hin zu $P = 39 \pm 2\%$ bei $T_A = 360^\circ\text{C}$ zu sehen.

Für die Abschätzung der Ungenauigkeiten gelten die im vorigen Kapitel angegebenen Werte. In Abbildung 46 sind – bei ansonsten konstanten Parametern – Kurven für $P = 34\%$, $P = 39\%$ und $P = 44\%$ neben der Messkurve für ein Feld von 3 T der 360°C ausgelagerten Probe gezeigt. Die gezeigten Unterschiede von 5 Prozentpunkten ober- und unterhalb des besten Wertes wurden gewählt, um deutliche Unterschiede in den Kurven zu zeigen, die resultierenden Ungenauigkeiten sind kleiner. Eine Spinpolarisation von $P = 34\%$ resultiert in einer Kurve, die im Bereich von σ_2 oberhalb und im Bereich von σ_3 unterhalb der Messkurve liegt. Eine Spinpolarisation von $P = 44\%$ hingegen unterschätzt die Messkurve bei σ_2 und überschätzt die Kurve bei σ_3 . Da die Kurven dennoch nahe beieinander liegen und jede für sich der Messkurve folgt, muss insgesamt ein Fehler von $\pm 2\%$ einbezogen werden.

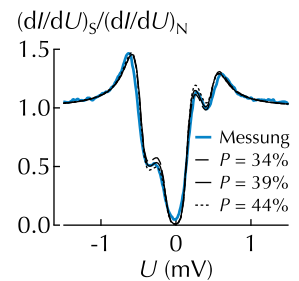


Abbildung 46: Auswirkung verschiedener Spinpolarisationen auf die theoretisch berechneten Kurven. Es sind Kurven für 34%, 39% und 44% gezeigt.

Auswirkung der Schichtdicke der Co-Fe-B-Elektrode

Zur Bewertung des Einflusses der Schichtdicke der Co-Fe-B-Elektrode wurde ein $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ (4.0)/ MgO (2.1)/ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (3)/- Ta (10)-Tunnelelement untersucht. Um den gestiegenen elektrischen Widerstand der sehr dünnen Co-Fe-B-Schicht zu kompensieren, wurde die 10 nm starke Tantal-Schicht in Kontakt mit der Co-Fe-B-Schicht hinzugefügt. Beide Schichten der oberen Elektrode wurden mit der zweiten Schattenmaske hergestellt.

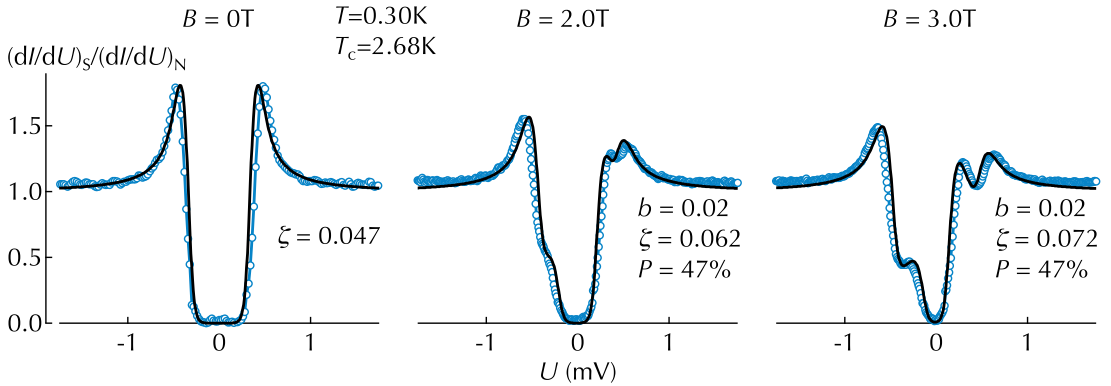


Abbildung 47: Messungen der differentiellen Leitfähigkeit eines $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ (4.0)/- MgO (2.1)/ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (3)/- Ta (10)-Tunnelelements bei verschiedenen Magnetfeldern. In blau sind die Messungen, in schwarz die theoretischen Kurven der Maki-Theorie dargestellt.

¹⁰⁸ Als *current crowding* werden Effekte bezeichnet, bei denen eine ungleichmäßige Stromverteilung auf der Fläche des Tunnelkontakts von hohen Zuleitungswiderständen hervorgerufen wird. J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Nowak, P. Leclair, und R. Meservey, *Appl. Phys. Lett.*, 69: 708, 1996

Falls der Zuleitungswiderstand der Elektroden im Vergleich zum Widerstand des Tunnelkontakts zu groß ist, können *current crowding*-Effekte eine Modifikation der Transportmessungen bewirken.¹⁰⁸ Die Effekte können sowohl in künstlichen Überhöhungen im Bereich der Peaks, als auch in einer insgesamt gestauchten Kurve resultieren.¹⁰⁹ Die $dI/dU - U$ -Messungen des bei 350 °C ausgelagerten Tunnelelements sind in Abbildung 47 gezeigt. Die in Tabelle 4 angegebenen Maki-Parameter b und ζ sind vergleichbar mit den Parametern, die für die Anpassung der 20 nm dicken Co-Fe-B-Schicht verwendet wurden. Die Spinpolarisation hingegen ist, verglichen mit den 20 nm dicken ausgelagerten Schichten, mit $P = 47 \pm 2\%$ deutlich erhöht.

Tabelle 4: Maki-Parameter der 3 nm dicken Co-Fe-B-Schicht.

B (T)	T_c (K)	T (K)	b	c_{Fu}	pp_0	pp_1	ζ	P (%)
0.0	2.68	0.31			0.08		0.047	
2.0	2.68	0.31	0.02	0.10	0.08	0.02	0.062	47 ± 2
3.0	2.68	0.31	0.02	0.10	0.08	0.01	0.072	47 ± 2

¹⁰⁹ D.C. Worledge und T.H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*, 76: 900-902, 2000

Diskussion der Ergebnisse

Auf den ersten Blick verwundert die Tatsache, dass die gemessenen Spinpolarisationen der ausgelagerten Proben von 35% bis 39% deutlich geringer als die Spinpolarisation von $P = 49\%$

Komposition	Struktur	Spinpolarisation der s-Elektronen (%)				Experiment
		Co	Fe	B	Total	
Co ₇₂ Fe ₂₀ B ₈	amorph	49.6	47.7	58.6	50.0	53.0
Co ₇₂ Fe ₂₀ B ₈	kfz	40.5	39.9	54.5	41.4	44.0

der nicht ausgelagerten Probe sind. Dies scheint insbesondere im Widerspruch zu TMR-Experimenten mit MgO-Tunnelbarrieren zu stehen, in denen erst mit Auslagerungstemperaturen über 300 °C große TMR-Werte – respektive große Spinpolarisationen des Tunnelstroms – erreicht wurden.

Gao et al. untersuchten die Tunnelspinpolarisation in Al₉₅Si₅/Al₂O₃/Co-Fe-Systemen.¹¹⁰ Die Spinpolarisation von ultradünnen amorphen Co-Fe-Elektroden war dabei mit $P = 55.2\%$ deutlich höher als die Spinpolarisation von ausgelagerten, kristallinen Elektroden ($P = 39.1\%$). Diese Abhängigkeit der Spinpolarisation von der Struktur der ferromagnetischen Elektroden wurde auch in MTJs nachgewiesen.¹¹¹ Die von Gao gefundenen Werte der Spinpolarisation sind gut mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten vergleichbar.

Um einen direkten Einfluss der Bor-Beimischung – zusätzlich zur Amorphisierung der Ferromagnetischen Elektroden – zu ergründen, untersuchten Paluskar et al. die Spinpolarisation von Co₇₂Fe₂₀B₈-Elektroden an Al/AlO_x/Co-Fe-B-Tunnelkontakten für verschiedene Auslagerungstemperaturen und Schichtdicken.¹¹² Sie verglichen die Ergebnisse mit theoretischen Werten, die für amorphe Elektroden und Elektroden mit kfz-Kristallstruktur durch DFT-Berechnungen¹¹³ erhalten wurden. Die Spinpolarisationswerte der einzelnen Komponenten und die daraus mit der prozentualen Gewichtung berechneten Gesamtspinpolarisationen sind in Tabelle 5 gezeigt. Auch bei Paluskar ist demnach die theoretisch vorhergesagte und experimentell bestimmte Spinpolarisation des Tunnelstroms der kristallinen Schichten geringer als in den im Herstellungszustand amorphen Schichten.

Die von mir erhaltenen Ergebnisse stehen in Einklang mit den Ergebnissen von Paluskar. Wenn für die in dieser Arbeit verwen-

Tabelle 5: Spinpolarisationswerte der s-Elektronen in % von Co-Fe-B. P.V. Paluskar, J.J. Attema, G.A. de Wijs, S. Fiddy, E. Snoeck, J.T. Kohlhepp, H. Swagten, R.A. de Groot, und B. Koopmans, *Phys. Rev. Lett.*, 100: 1–4, 2008.

¹¹⁰ L. Gao, X. Jiang, P.M. Rice und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 95: 122503, 2009

¹¹¹ L. Gao, X. Jiang, S.-H. Yang, P. Rice und T. Topuria an S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.*, 102: 247205, 2009

¹¹² P.V. Paluskar, J.J. Attema, G.A. de Wijs, S. Fiddy, E. Snoeck, J.T. Kohlhepp, H. Swagten, R.A. de Groot und B. Koopmans, *Phys. Rev. Lett.*, 100: 1–4, 2008; und P.V. Paluskar, J.T. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, *J. Appl. Phys.*, 99: 08E503, 2006

¹¹³ **DFT: Dichte-Funktionaltheorie**

dete Komposition $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ die in Tabelle 5 gegebenen Werte angenommen werden, so kann eine Spinpolarisation von 50.6 % der amorphen Schicht erwartet werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den gemessenen $49 \pm 2\%$ überein.

Wie kann aber der kontinuierliche Anstieg der Spinpolarisation mit weiter ansteigender Auslagerungstemperatur erklärt werden? Die Spinpolarisation des Tunnelstroms wird im allgemeinen stark von der Isolator-Ferromagnet-Grenzfläche beeinflusst. In AlO_x -Tunnelbarrieren hat eine Auslagerung bis 500°C keinen Einfluss auf den Wert der gemessenen Spinpolarisation.¹¹⁴ Im Gegensatz dazu kann bei MgO -Tunnelbarrieren eine Auslagerung eine Kristallisation und damit einhergehend eine deutliche Erhöhung der Tunnel-Spinpolarisation erwirken.¹¹⁵ Die in dieser Arbeit gemessene Steigerung der Spinpolarisation des Tunnelstroms mit weiter steigenden Auslagerungstemperaturen kann daher durch eine Optimierung der $\text{MgO}/\text{Co-Fe-B}$ -Grenzfläche und eine zunehmende Kristallisation der Tunnelbarriere hervorgerufen werden.

Die TMR-Werte – und damit auch die Spinpolarisation des Tunnelstroms – in MTJs mit Co-Fe-B-Elektroden und MgO -Tunnelbarrieren zeigen im Allgemeinen einen Anstieg mit höheren Auslagerungstemperaturen. Die Werte von bis zu 600 % bei Raumtemperatur werden durch Symmetriefiltereigenschaften der kristallinen Ferromagnet-Isolator-Ferromagnet-Systeme erklärt.

Der direkte Einfluss der Bor-Beimischung zu der Tunnel-Spinpolarisation bleibt jedoch ungewiss. Wenngleich sich die in dieser Arbeit untersuchte $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ -Komposition in der quantitativen Zusammensetzung deutlich von der $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{20}\text{B}_8$ -Komposition von Paluskar unterscheidet, so sind die theoretisch vorhergesagten Spinpolarisationen nach Tabelle 5 doch nahezu gleich.

In Untersuchungen von MTJs mit harter Röntgen Photoelektron Spektroskopie (HAXPES)¹¹⁶ von Kozina et al. wurde gezeigt, dass hohe TMR-Effekte in Co-Fe-B/ MgO /Co-Fe-B-Tunnelkontakten für hohe Auslagerungstemperaturen durch eine Diffusion des Bors aus den Co-Fe-B-Schichten in angrenzende Tantal-Schichten begünstigt werden.¹¹⁷ Wenngleich dafür mit $T_A = 500^\circ\text{C}$ eine deutlich höhere Auslagerungstemperatur als die hier untersuchte Temperatur von $T_A = 350^\circ\text{C}$ verwendet wurde, ist die höhere Spinpo-

¹¹⁴ C.H. Kant, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten und W.J.M. de Jonge, *Appl. Phys. Lett.*, 84: 1141–1143, 2004

¹¹⁵ S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant und S. Yang, *Nat. Mater.*, 3: 862–867, 2004

¹¹⁶ HAXPES: hard x-ray photoelectron spectroscopy

¹¹⁷ X. Kozina, S. Ouardi, B. Balke, G. Stryganyuk, G.H. Fecher, C. Felser, S. Ikeda, H. Ohno und E. Ikenaga, *Appl. Phys. Lett.*, 96: 072105, 2010

larisation der Al-Si/MgO/Co-Fe-B (3 nm)/Ta (10 nm) -Probe ein Indikator dafür, dass der gleiche Mechanismus auch in den in dieser Arbeit untersuchten Schichten gilt.

In Abbildung 48 ist nochmals die Entwicklung der Tunnelspinpolarisation der untersuchten Al-Si/MgO/Co-Fe-B-Tunnelkontakte mit der Auslagerungstemperatur gezeigt. Durch die Pfeile sind die Mechanismen, die eine Veränderung der Spinpolarisation bewirken, angedeutet.

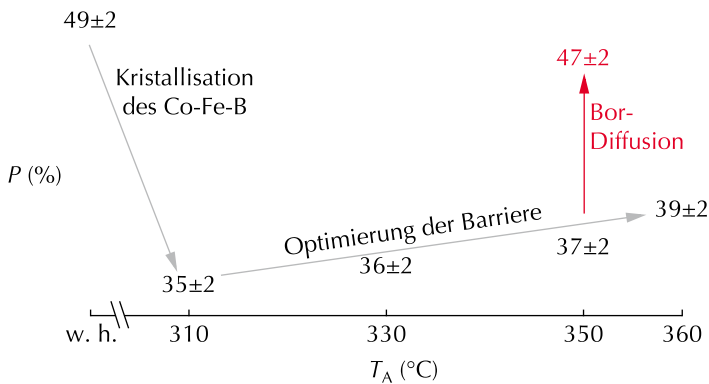


Abbildung 48: Abhängigkeit der gemessenen Spinpolarisation von der Auslagerungstemperatur. Die Pfeile deuten die Mechanismen zur Veränderung der Spinpolarisation an. (Vgl. Abbildung 45)

Einfluss der Tunnelbarriere auf den TMR-Wert in magnetischen Tunnelementen mit Co-Fe-B-Elektroden

Die in den vorigen Abschnitten behandelte – abstrakte – Größe *Spinpolarisation* erfährt eine konkrete Manifestation in dem *Tunnel-Magnetowiderstandsverhältnis* (TMR) zwischen der parallelen und der antiparallelen Konfiguration eines magnetischen Tunnelkontakts (MTJ).

Die Größe des TMR-Verhältnisses wird stark durch die Wahl des Tunnelbarrierenmaterials beeinflusst. In Schichtsystemen mit amorphen Tunnelbarrieren wie Al_2O_3 ist das TMR-Verhältnis abhängig von der effektiven Spinpolarisation der ferromagnetischen Elektroden. In geeigneten kristallinen Ferromagnet-Isolator-Ferromagnet-Systemen andererseits kann das Barrierenmaterial selber durch *Symmetriefiltereigenschaften* den Transportprozess des Tunnelstroms determinieren und so deutlich größere Effektmplituden hervorrufen.

Komposit-Tunnelbarriere:
MgO-Al₂O₃ Doppelschicht

¹¹⁸ O. Schebaum, V. Drewwello, A. Auge, G. Reiss, M. Münzenberg, H. Schuhmann, M. Seibt und A. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011

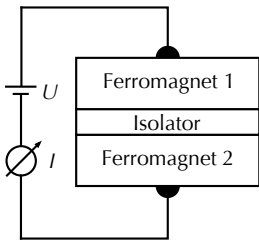


Abbildung 49: Schematische Darstellung eines MTJs.

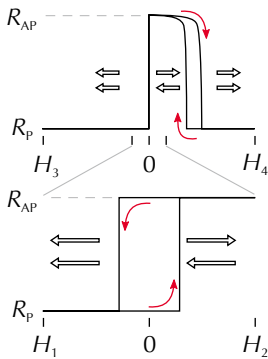


Abbildung 50: Oben: TMR-Majorloop. Unten: TMR-Minorloop. Bei einer Variation des Magnetfelds $H_3 \rightarrow H_4 \rightarrow H_3$ (bzw. $H_1 \rightarrow H_2 \rightarrow H_1$) wird die Kurve entlang des durch die Pfeile angegebenen Wegs durchlaufen.

Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente war es, herauszufinden, ob allein Symmetriefilterprozesse für die Abweichung zwischen MgO-basierten MTJs und AlO_x-basierten MTJs verantwortlich sind, oder ob die effektiven Spinpolarisationen bestimmter Ferromagnet-Isolator Kombinationen einen wesentlichen Einfluss auf das TMR-Verhältnis haben. Es werden daher Untersuchungen an MTJs mit einer MgO–AlO_x-Doppelschicht-Tunnelbarriere – im Folgenden stets bezeichnet als *Komposit-Tunnelbarriere* – mit Untersuchungen an Einzelbarrieren-MTJs verglichen.

Wenn die verschiedenen Ferromagnet-Isolator Kombinationen einen effektiven Einfluss auf die Spinpolarisation haben, dann sollte der TMR-Wert der Komposit-MTJs die von AlO_x-basierten MTJs bekannte Schranke deutlich übersteigen. Es zeigte sich jedoch, dass auch hier der Wert diese Schranke nicht übertrifft. Das ist ein klares Anzeichen dafür, dass die amorphe AlO_x-Schicht den kohärenten Tunnelprozess verhindert hat.

Die Ergebnisse diese Abschnitts sind zur Veröffentlichung im *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* akzeptiert.¹¹⁸

Ursprung des Tunnelmagnetowiderstand-Effekts

MTJs rückten in den letzten Jahren als mögliche Anwendung im Bereich der Spintronic in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. MTJs bestehen im Kern aus zwei magnetischen Schichten, die durch eine dünne isolierende Schicht getrennt sind. Die Schichtdicke muss so gering sein, dass der quantenmechanische Tunnelprozess erlaubt ist. Typische Schichtdicken liegen im Bereich weniger Nanometer. Eine schematische Darstellung eines MTJs ist in Abbildung 49 gezeigt.

Der Tunnelwiderstand eines MTJs ist abhängig von der relativen Orientierung der beiden ferromagnetischen Schichten. Dabei resultiert eine parallele Ausrichtung im Allgemeinen in einem niedrigeren Widerstand als eine antiparallele Ausrichtung. Durch das Verhältnis der Widerstände in der parallelen Orientierung R_P und in der antiparallelen Orientierung R_{AP} wird das TMR-Verhältnis

$$\text{TMR} := \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \tag{33}$$

definiert. Eine antiparallele Ausrichtung der beiden Elektroden in einem externen Magnetfeld kann durch die Verwendung einer weich- und einer hartmagnetischen Schicht erreicht werden. In den in dieser Arbeit hergestellten MTJs wurde die hartmagnetische Elektrode im allgemeinen durch eine *Austauschkopplung*¹¹⁹ einer ferromagnetischen Schicht an eine angrenzende antiferromagnetische Schicht hergestellt.

In Abbildung 50 sind schematisch die Widerstandsverhältnisse eines MTJs gezeigt. Im oberen Teil ist ein TMR-*Majorloop* skizziert. Im Bereich zwischen H_3 und 0 sind die Schichten parallel magnetisiert. Zwischen 0 und H_4 folgt erst die weichmagnetische Schicht dem externen Magnetfeld, so dass ein antiparalleler Zustand mit einem hohen Widerstand eingenommen wird. Bei einer weiteren Erhöhung des Feldes folgt auch die hartmagnetische Schicht dem externen Magnetfeld, und ein paralleler Zustand mit einem geringen Widerstand wird eingenommen. Unten in Abbildung 50 ist ein magnetischer *Minorloop* gezeigt, bei dem nur die Magnetisierung der weichmagnetischen Schicht durch das externe Magnetfeld geschaltet wird.

Der TMR-Wert ist ein entscheidendes Charakteristikum von magnetischen Tunnелеlementen. Bei Yuasa wird eine Untergrenze der Widerstandsänderung von 150 % für eine technologische Implementierung angegeben.¹²⁰ Der TMR-Effekt wurde bei Raumtemperatur erstmals an Tunnелеlementen mit Aluminiumoxid-Barriere gefunden.¹²¹ Der TMR-Wert von Al_2O_3 -basierten Tunnелеlementen wurde seit der Entdeckung fortschreitend erhöht, hat aber seit einigen Jahren eine Schwelle von 80 % nicht überschritten.¹²² 2001 wurden deutlich höhere Werte für kristalline Eisen-Magnesiumoxid-Eisen-Systeme theoretisch vorhergesagt¹²³ und später experimentell verifiziert.¹²⁴ MgO kristallisiert auf amorphem Co-Fe-B in der für enorm hohe TMR-Werte notwendigen (001)-Struktur und kann eine vollständige Kristallisation der ferromagnetischen Elektroden bei einer späteren thermischen Behandlung bewirken. Aktuell werden Werte von 600 % bei Raumtemperatur erreicht.¹²⁵

¹¹⁹ Englisch: *exchange bias coupling*

¹²⁰ S. Yuasa und D.D. Djaprawira, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40: R337–R354, 2007

¹²¹ J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong und R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.*, 74: 3273–3276, 1995; und T. Miyazaki und N. Tezuka, *J. Magn. Mater.*, 139: L231–L234, 1995

¹²² H.X. Wei, Q.H. Qin, M. Ma, R. Sharif und X.F. Han, *J. Appl. Phys.*, 101: 09B501, 2007

¹²³ J. Mathon und A. Umerski, *Phys. Rev. B*, 63: 220403, 2001; und W. Butler, X. Zhang, T. Schulthess und J. MacLaren, *Phys. Rev. B*, 63: 054416, 2001

¹²⁴ S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant und S. Yang, *Nat. Mater.*, 3: 862–867, 2004; und S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki und K. Ando, *Nat. Mater.*, 3: 868–871, 2004

¹²⁵ S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa und Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 93: 082508, 2008

Inkohärente vs. kohärente Tunnelprozesse

¹²⁶ M. Jullière, *Phys. Lett. A*, 54: 225–226, 1975

Von Jullière wurde bereits bei der Entdeckung des TMR-Effekts ein phänomenologisches Modell zu dessen Erklärung angegeben.¹²⁶ In ferromagnetischen Materialien sind die Zustandsdichten \mathcal{D}_\downarrow und \mathcal{D}_\uparrow der Minoritäts- und Majoritätselektronen an der Fermikante ungleich groß. Mit den Zustandsdichten kann eine Spinpolarisation P eines Ferromagneten durch

$$P := \frac{\mathcal{D}_\uparrow - \mathcal{D}_\downarrow}{\mathcal{D}_\uparrow + \mathcal{D}_\downarrow} \quad (34)$$

¹²⁷ P.M. Tedrow und R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.*, 26: 192–195, 1971

definiert werden. Weil die Spin-Orientierung der Elektronen bei dem Tunnelprozess konserviert bleibt,¹²⁷ stellt jede Spinsorte einen Leitfähigkeitskanal dar. In paralleler Ausrichtung der Elektroden stehen vielen besetzten Zuständen der Majoritätselektronen viele unbesetzte Majoritätszustände gegenüber, der Majoritätsspinkanal hat daher einen geringen Widerstand. In der antiparallelen Konfiguration stehen einer großen Anzahl von Zuständen der einen Elektrode jeweils wenige Zustände der anderen Elektrode gegenüber. Beide Spinkanäle haben in diesem Fall einen hohen Widerstand. Mit Jullières Modell kann eine *optimistische* Definition des TMR-Werts

¹²⁸ Jullière benutzte in seiner Originalarbeit die auf 100% beschränkte, *pessimistische* Definition des TMR-Werts

$$\text{TMR} = \frac{2 \cdot P_1 \cdot P_2}{1 + P_1 \cdot P_2}.$$

$$\text{TMR} = \frac{2 \cdot P_1 \cdot P_2}{1 - P_1 \cdot P_2} \quad (35)$$

¹²⁹ W. Butler, X. Zhang, T. Schulthess und J. MacLaren, *Phys. Rev. B*, 63: 054416, 2001; und J. Mathon und A. Umerski, *Phys. Rev. B*, 63: 220403, 2001

angegeben werden, worin mit P_1 und P_2 die Spinpolarisationen der beiden ferromagnetischen Elektroden bezeichnet sind.¹²⁸ Im Fall 100-prozentiger Spinpolarisation – nur eine Spinsorte hat Zustände an der Fermikante – würden theoretisch unendlich große TMR-Werte auftreten.

Die verschiedenen Blochzustände in den ferromagnetischen Elektroden sind an der Fermikante unterschiedlich stark spinpolarisiert. Für Systeme aus kristallinen Eisen-Elektroden und einer kristallinen MgO-Tunnelbarriere zeigten Berechnungen, dass die Blochzustände unterschiedliche Abklinglängen in der Tunnelbarriere besitzen.¹²⁹ Dies resultiert in verschiedenen Tunnelwahrscheinlichkeiten. Wie in Abbildung 51 skizziert ist, hat der 100-prozentig spinpolarisierte Δ_1 -Zustand gegenüber den weniger stark oder negativ spinpolarisierten Δ_5 - und Δ_2 -Zuständen ei-

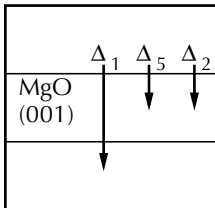


Abbildung 51: Symmetriefiltereigenschaften einer kristallinen MgO-Tunnelbarriere. Nur der 100-prozentig spinpolarisierte Δ_1 -Zustand hat eine genügend große Abklinglänge.

ne deutlich höhere Tunnelwahrscheinlichkeit. Diese Art des Tunnelprozesses wird als *kohärentes Tunneln* bezeichnet. Durch die Auswaleigenschaften der Tunnelbarriere werden die enormen TMR-Werte in MgO-basierten MTJs erklärt.

Aufgrund der amorphen Struktur der Al_2O_3 -Tunnelbarriere ist, im Gegensatz zur MgO-Tunnelbarriere, eine Kopplung von Blochzuständen der Elektroden mit Zuständen der Tunnelbarriere nicht möglich. Wie in Abbildung 52 dargestellt ist, tragen laut Jullières Modell alle Blochzustände mit der gleichen Wahrscheinlichkeit zum Tunnelprozess bei. Obwohl theoretische Berechnungen für die ferromagnetischen Materialien Nickel und Cobalt eine negative Spinpolarisation an der Fermienergie vorhergesagt haben, wurden durch Messungen an Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Systemen stets positive Spinpolarisationen gemessen. Stearns erklärte dies damit, dass die Gesamtzustandsdichte an der Fermikante von den *d-artigen*, negativ spinpolarisierten Elektronen dominiert wird, zum Tunnelprozess jedoch allein die *s-artigen*, positiv spinpolarisierten Elektronen beitragen.¹³⁰ Im Folgenden wird daher im Zusammenhang mit dem Jullière-Modell von der *effektiven Spinpolarisation* P_{eff} von bestimmten Ferromagnet- Al_2O_3 Kombinationen gesprochen.

Methoden

Die Proben wurden durch Magnetron-Sputtern in einer automatischen Sputteranlage mit sieben Materialien und einem Basisdruck von 1×10^{-7} mbar hergestellt. Magnesiumoxid wurde direkt mittels RF-Sputterns eines Magnesiumoxid-Sputtertargets aufgetragen. Wenn Aluminiumoxid in der Tunnelbarriere eingesetzt wurde, so wurde zuerst ein metallischer Aluminiumfilm deponiert und danach in einem Argon-Sauerstoffplasma oxidiert.¹³¹ Für die ferromagnetischen Elektroden wurde ein $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ -Sputtertarget verwendet.

In einem nachträglichen Auslagerungsschritt in einem Vakuumofen mit einem Basisdruck von 2×10^{-7} mbar wurden die Proben thermisch behandelt. Zur Aktivierung der Austauschkopplung der hartmagnetischen Elektrode wurden die Proben in einem zur Schichtebene parallel ausgerichteten Magnetfeld abgekühlt.

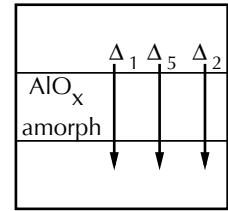


Abbildung 52: In einer amorphen AlO_x -Tunnelbarriere tragen alle Symmetrien zur effektiven Spinpolarisation bei.

¹³⁰ M.B. Stearns, *J. Magn. Magn. Mater.*, 5: 167–171, 1977

¹³¹ A. Thomas, H. Brückl, M. Sacher, J.M. Schmalhorst und G. Reiss, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21: 2120–2122, 2003

¹³² uv: Ultraviolett

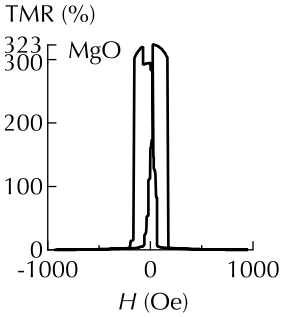


Abbildung 53: TMR-Majorloop eines in Bielefeld hergestellten MTJs mit dem bislang höchsten TMR-Wert. (Volker Drewello)

¹³³ V. Drewello, *Tunneling spectroscopy of magnetic tunnel junctions*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2010

¹³⁴ Die Zahlen in den Klammern geben die Schichtdicken in nm an.

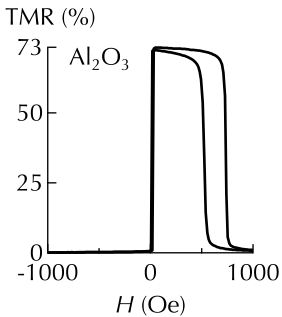


Abbildung 54: TMR-Majorloop des Al₂O₃ basierten MTJs mit dem höchsten in Bielefeld hergestellten TMR-Werts.

Die zunächst flächig hergestellten Proben wurden durch optische uv-Lithografie¹³² und Argon-Ionenstrahl-Ätzen strukturiert. Die hergestellten Elementgrößen lagen im Bereich von 25 μm^2 bis 700 μm^2 .

Die Transportmessungen wurden in Zweipunktgeometrie durchgeführt. Bei den $R(H)$ -Messungen wurde während der Variation des Magnetfelds eine konstante Spannung von 10 mV angelegt und der Strom gemessen.

Referenz-Tunnelemente

Die bislang höchsten in Bielefeld gemessenen Raumtemperatur TMR-Werte von 320% wurden in einem Ta(20)/Co-Fe-B(5.3)/MgO(2.4)/Co-Fe-B(3.2)-System erreicht.^{133,134} Eine thermische Auslagerung für eine Stunde bei 450 °C resultierte in dem höchsten TMR-Wert. Ein TMR-Majorloop, bei dem das Magnetfeld zwischen -1000 Oe und +1000 Oe variiert wurde, ist in Abbildung 53 gezeigt. Keine der ferromagnetischen Elektroden in diesem Schichtsystem ist an eine antiferromagnetische Schicht Austausch-gekoppelt. Daher zeigt die TMR vs. H -Kurve das für *Spin Valves* typische Schaltverhalten einer magnetisch harten und einer magnetisch weichen Elektrode.

Der höchste mit Al₂O₃-Tunnelbarriere in Bielefeld erreichte TMR-Wert von 73% wurde in einem Ta(5)/ Cu(30)/ Ta(5)/ Cu(5)/ Mn₁₇Ir₈₃(12)/Co-Fe-B(4)/ Al(1.2) + Oxidation/ Co-Fe-B(4)/ Ni-Fe(3)/ Ta(5)/ Cu(20)/ Au(50)-System erreicht. Diese Probe wurde bei 275°C für fünf Minuten ausgelagert. Der TMR-Majorloop zu dieser Probe ist in Abbildung 54 dargestellt. Hier ist klar das Schalten der magnetisch weichen und der magnetisch harten, austauschgekoppelten Schicht zu erkennen.

Vereinheitlichtes Schichtsystem

Die beiden Schichtsysteme unterscheiden sich in ihrem Aufbau deutlich. Um einen Vergleich der Barrieren zu ermöglichen, wurden die verschiedenen Tunnelbarrieren in ein vereinheitlichtes Schichtsystem integriert und diese Systeme jeweils bezüglich des TMR-Wertes untersucht. Das vereinheitlichte Schicht-

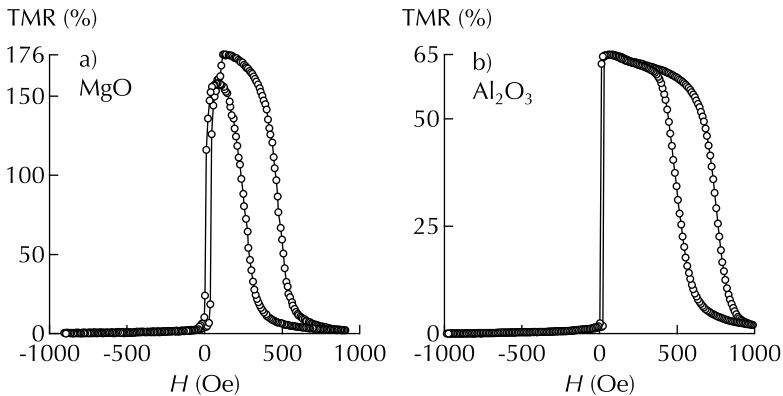


Abbildung 55: TMR-Majorloops der MTJs mit Einzelschichtbarrieren. In a) ist der Verlauf für ein Tunnelelement mit MgO-Tunnelbarriere gezeigt. In b) ist ein Majorloop eines Al_2O_3 -basierten Tunnelelements gezeigt. Die Auslagerungstemperatur für MgO war 325°C , die Auslagerungstemperatur für Al_2O_3 war 275°C .

system bestand aus einer Ta/Ru/Ta/Ru-Zuleitung, den funktionellen Mn-Ir/Co-Fe-B/Tunnelbarriere/Co-Fe-B Schichten und Ta/Ru/Au-Deckschichten, die sowohl einen Schutz der magnetischen Schichten als auch einen guten elektrischen Kontakt gewährleisten.

Die verschiedenen Systeme wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Die optimale Temperatur, die den größten TMR-Effekt ermöglichte, wurde bei MgO-Barrieren mit 325°C und bei Al_2O_3 -Barrieren mit 275°C gefunden.¹³⁵ Die TMR-Majorloops zu diesen Temperaturen sind in Abbildung 55 dargestellt.

Tunnelelemente mit Komposit-Tunnelbarriere

Um eine Komposit-Tunnelbarriere herzustellen wurde die Einzelschicht-Tunnelbarriere durch eine MgO- Al_2O_3 -Doppelschicht ersetzt. In einem ersten Schritt wurde dafür eine 1.4 nm dicke MgO-Schicht deponiert, gefolgt von einer 1.2 nm dicken Aluminium-Schicht. Diese Schicht wurde – wie bei den oben beschriebenen Proben – in einem Ar-O-Plasma oxidiert. Durch einen Vergleich mit den Messungen der vereinheitlichten Referenzproben konnte der Einfluss der Komposit-Tunnelbarriere auf die Transporteigenschaften quantitativ untersucht werden.

Die mit der Komposit-Barriere erreichten TMR-Werte in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur sind links in Abbildung 56 dargestellt, ein Vergleich der TMR vs. H -Kurven ist auf der rechten Seite von Abbildung 56 gezeigt. Es ist eine starke Abhängigkeit der TMR-Werte von der Auslagerungstemperatur

¹³⁵ A. Thomas, H. Brückl, M. Sacher, J.M. Schmalhorst und G. Reiss, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21: 2120–2122, 2003

Abbildung 56: Abhängigkeit des TMR-Werts von der Auslagerungstemperatur. Links sind die erreichten TMR-Werte für verschiedene Auslagerungstemperaturen T_A gezeigt. Rechts sind die zugehörigen TMR-Majorloops der Tunnel-elemente mit Komposit-Tunnelbarriere abgebildet.

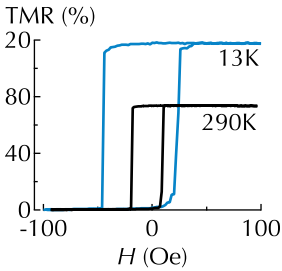
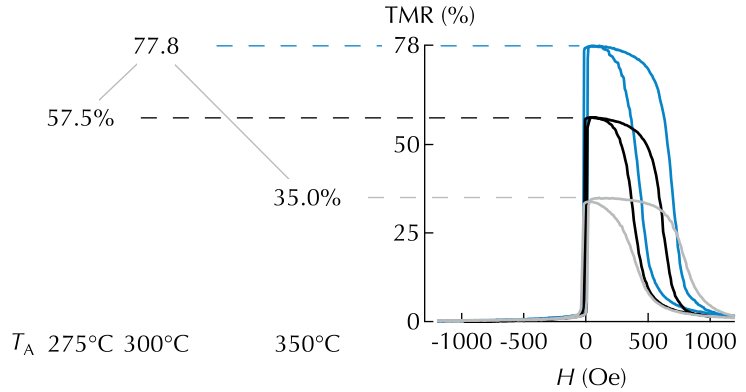


Abbildung 57: Magnetische Minorloops des 300°C ausgelagerten MTJs bei 290 K und bei 13 K.

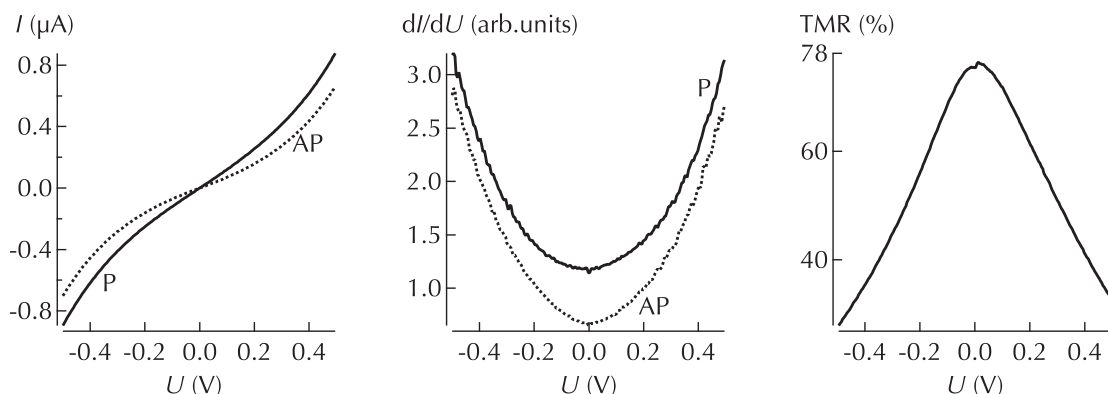
zu beobachten. Dahingegen nehmen sowohl die Hysterese als auch die Stärke der Austauschkopplung nur leicht mit der Auslagerungstemperatur zu. Der mit der optimalen Auslagerungstemperatur von 300 °C erreichte Raumtemperatur-TMR-Wert von 77.8% steigert sich bei einer Messtemperatur von $T = 13$ K auf 118%. In Abbildung 57 sind die magnetischen Minorloops der Raum- und der Tieftemperaturmessung gezeigt.

In Abbildung 58 sind $I(U)$ -Messungen im parallelen (P) und antiparallelen Zustand (AP) und daraus abgeleitete $dI/dU - U$ -Kurven der 300 °C ausgelagerten Probe gezeigt. Aus den $I(U)$ -Messungen kann die Spannungsabhängigkeit des TMR-Werts errechnet werden. In Abbildung 58 ist rechts eine $TMR(U)$ -Kurve eines MTJs mit Komposit-Tunnelbarriere gezeigt. Der TMR-Wert fällt bei einer Spannung von 500 mV auf etwa die Hälfte seines Wertes bei 10 mV ab.

Auswertung und Diskussion

Die höchsten Raumtemperatur TMR-Werte in MTJs mit Komposit-Tunnelbarriere, die in dieser Arbeit gemessen wurden, betragen etwa 78%. Dieser Wert ist vergleichbar mit den höchsten TMR-Werten von 80%, die in MTJs mit einer einzelnen Al_2O_3 -Tunnelbarriere gefunden wurden.¹³⁶ Diese Analogie ist sowohl bei Raumtemperaturmessungen als auch für Messungen bei 20 K gegeben. Auch hier sind die mit der Komposit-Tunnelbarriere

¹³⁶ H.X. Wei, Q.H. Qin, M. Ma, R. Sharif und X.F. Han, *J. Appl. Phys.*, 101: 09B501, 2007



erreichten 118% vergleichbar mit 114%, gemessen mit reinen Al_2O_3 -Barrieren.¹³⁷ Der leichte Anstieg des TMR-Werts kann mit einer optimierten Co-Fe-B/MgO-Grenzfläche begründet werden.

Nominell haben die obere und die untere ferromagnetische Elektrode der hier untersuchten Tunnelemente dieselbe Komposition $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$. Unter der Annahme, dass damit auch die Spinpolarisationen $P_1 = P_2 = P$ identisch sind, kann Gleichung (35) zu

$$P^2 = \frac{\text{TMR}}{2 + \text{TMR}} \quad (36)$$

umgeformt werden. Damit lassen sich aus den TMR-Werten der MTJs mit den Einzelbarrieren die effektiven Spinpolarisationen P_{eff} der Ferromagnet-Isolator-Kombinationen berechnen. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 6 dargestellt.

Aus diesen Werten kann mit Gleichung (35) eine Abschätzung des TMR-Wertes für ein Tunnelement mit einer Co-Fe-B/MgO- und einer Al_2O_3 /Co-Fe-B-Grenzfläche errechnet werden. Mit Jullières Modell, das heißt unter der Annahme, dass nur die effektiven Spinpolarisationen $P_{\text{Co-Fe-B/MgO}} = 68.4\%$ und $P_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Fe-B}} = 49.5\%$ beider Isolator/Ferromagnet-Kombinationen beitragen, kann ein TMR-Wert in der Größe von 100% für Tunnelemente mit jeweils einer Co-Fe-B/MgO- und einer Al_2O_3 /Co-Fe-B-Grenzfläche erwartet werden. Dieser Wert wird von den TMR-Werten der MTJs mit Doppelschicht-Tunnelbarriere deutlich unterschritten. Diese große Diskrepanz und die Vergleichbarkeit mit TMR-Werten Al_2O_3 -basierter MTJs

Abbildung 58: Links: $I(U)$ -Messungen des MTJs im parallelen (P) und antiparallelen (AP) Zustand. Mitte: $dI/dU - U$ -Kurven im parallelen und antiparallelen Zustand. Rechts: $\text{TMR}(U)$ -Verlauf.

¹³⁷ J.M. Schmalhorst, A. Thomas, S. Kämmerer, O. Schebaum, D. Ebke, M.D. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Turchanin, A. Gölzhäuser und E. Arenholz, *Phys. Rev. B*, 75: 014403, 2007

$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (35)$$

	Al_2O_3	MgO
TMR (%)	65	176
P_{eff} (%)	50	68

Tabelle 6: TMR-Werte und effektive Spinpolarisation für MgO- und Al_2O_3 -basierte Tunnelemente.

¹³⁸ H. Sukegawa, H. Xiu, T. Ohkubo, T. Furubayashi, T. Niizeki, W. Wang, S. Kasai, S. Mitani, K. Inomata und K. Hono, *Appl. Phys. Lett.*, 96: 212505, 2010

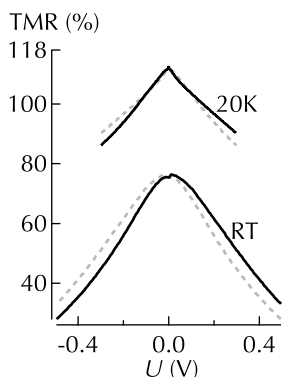


Abbildung 59: Abhängigkeit des TMR-Werts der Komposit-MTJs von der angelegten Spannung. Die graue Strichlinie ist eine an $U = 0$ gespiegelte Kurve. Die Daten wurden zum Teil in Abbildung 58 gezeigt.

¹³⁹ D. Wang, C. Nordman, J.M. Daughton, Z. Qian und J. Fink, *IEEE T. Mag.*, 40: 2269–2271, 2004

¹⁴⁰ C. de Buttet, M. Hehn, F. Montaigne, C. Tiusan, G. Malinkowski, A. Schuhl, E. Snoeck und S. Zoll, *Phys. Rev. B*, 73: 104439, 2006

sind ein starkes Anzeichen dafür, dass die Filtereigenschaften der Tunnelbarriere für Blochzustände verschiedener Symmetrien durch die zusätzliche amorphe Al_2O_3 -Schicht unterdrückt werden.

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit Ergebnissen von Sukegawa et al.¹³⁸ In MTJs mit einem kristallinen Fe/Spinel $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ -Schichtsystem wird ein Raumtemperatur-TMR-Wert von 117% beobachtet. Dieser Wert übertrifft die TMR-Werte von Al_2O_3 -basierten Tunnelementen deutlich und kann (nur) durch kohärentes Tunneln in dem kristallinen Ferromagnet/Isolator/Ferromagnet-System erklärt werden.

In Abbildung 59 ist nochmals die Abhängigkeit des TMR-Werts der Komposit-MTJs von der angelegten Spannung gezeigt. An der grau gestrichelten, an $U = 0$ gespiegelten Linie ist an den in dieser Arbeit untersuchten Proben die Asymmetrie zwischen positiven und negativen Spannungen deutlich sichtbar. Die Asymmetrie tritt sowohl bei Raumtemperaturmessungen als auch bei Messungen, die bei $T = 20\text{ K}$ aufgenommen wurden, auf. Der TMR-Wert der Tunnelemente mit Komposit-Barriere fällt von 78% bei $U = 10\text{ mV}$ auf 28% bei $U = -500\text{ mV}$ und auf 33% bei $U = +500\text{ mV}$ ab. Die generelle Tendenz ist auch in MTJs mit Einzelbarrieren zu beobachten. Bei einer Spannung von $U = \pm 500\text{ mV}$ ist eine Reduktion des TMR-Werts auf ungefähr die Hälfte des Wertes bei niedrigen Spannungen zu beobachten. Im Gegensatz zu optimierten Tunnelkontakten mit Einzelbarrieren, die einen zu $U = 0$ symmetrischen TMR (U) Verlauf zeigen,¹³⁹ ist den den hier untersuchten Komposit-MTJs eine deutliche Asymmetrie in der Spannungsabhängigkeit des TMR-Werts erkennbar. Dieser Unterschied zu MTJs mit Einzelbarrieren kann durch die unterschiedlichen Isolator-Ferromagnet-Grenzflächen erklärt werden.

Nur wenige Ergebnisse von $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -Komposit-Tunnelbarrieren sind veröffentlicht. De Buttet et al.¹⁴⁰ berichten von einem TMR-Wert von 7% und – im Einklang mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen – einer starken Asymmetrie des TMR-Werts zwischen positiver und negativer Spannung in Verbindung mit Co-Elektroden. Allerdings fällt es schwer, den TMR-Wert mit den hier vorgestellten Ergebnissen zu vergleichen. Die deutlichen Unterschiede in der Größe des TMR-Werts sind

auf die unterschiedlichen ferromagnetischen Elektroden und die deutlich abweichenden Herstellungsverfahren zurückzuführen.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen an Tunnelkontakten mit Co-Fe-B-Elektroden präsentiert. Im ersten Teil wurde die Herstellung und Charakterisierung von Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Tunnelkontakten vorgestellt. Die an diesen Elementen gefundenen Spinpolarisationswerte stehen in guter Übereinstimmung mit den von Gao¹⁴¹ in Co-Fe-Elektroden und von Paluskar¹⁴² in Co-Fe-B-Elektroden gefundenen Werten bei einer Verwendung einer Aluminiumoxid-Tunnelbarriere. Allerdings konnte die große Spinpolarisation des Tunnelstroms, auf die enorm hohe TMR-Werte von MTJs mit Co-Fe-B-Elektroden und MgO-Tunnelbarrieren schließen lassen, nicht gefunden werden. Dies ist ein starkes Anzeichen dafür, dass der Tunnelprozess im Gegensatz zu den beschriebenen MTJs nicht kohärent war. Die gemessene Spinpolarisation ist daher der Effektivwert, der sich aus den verschiedenen Spinpolarisationen der am Tunnelprozess beteiligten Symmetrien zusammensetzt. Um Kohärenz und damit hohe Spinpolarisationen zu gewährleisten, sind also Wachstumsschichten notwendig, die eine bevorzugte kristallografische Ordnung der Elektroden und der Barriere ermöglichen. Diese Wachstumsschichten konnten aufgrund des Herstellungsverfahrens mit Schattenmasken nicht in den Schichtaufbau integriert werden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden Untersuchungen an MTJs vorgestellt, die den Einfluss der Tunnelbarriere auf den TMR-Wert, respektive der Spinpolarisation des Tunnelstroms, untersuchten. Es wurde gezeigt, dass in einer zweilagigen MgO/ AlO_x -Tunnelbarriere die Kohärenz des Tunnelstroms durch die amorphe AlO_x -Schicht unterdrückt wurde. Die TMR-Werte mit dieser Doppelbarriere stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die von AlO_x -basierten MTJs bekannt sind. Es wurde damit gezeigt, dass nicht eine effektiv höhere Spinpolarisation einer CoFeB/MgO-Grenzschicht die enormen TMR-Werte der in MgO-basierten MTJs erklären kann.

¹⁴¹ L. Gao, X. Jiang, P.M. Rice und S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 95: 122503, 2009

¹⁴² P.V. Paluskar, J.J. Attema, G.A. de Wijs, S. Fiddy, E. Snoeck, J.T. Kohlhepp, H. Swagten, R.A. de Groot und B. Koopmans, *Phys. Rev. Lett.*, 100: 1–4, 2008

Spinpolarisation der Heuslerverbindung Co_2FeAl

Für eine technologische Anwendung von magnetischen Tunnel-elementen im Bereich der Spinelektronik sind oftmals große TMR-Werte notwendig.¹⁴³ Die Suche nach möglichst großen Effektamplituden wird mit einer erhöhten Fehlertoleranz begründet.¹⁴⁴ Die Voraussetzung für die geforderten TMR-Werte ist eine große Spinpolarisation des Tunnelstroms, die zu großen Differenzen im elektrischen Widerstand eines MTJs zwischen der parallelen und der antiparallelen Orientierung der magnetischen Elektroden führt. Im idealen Fall einer totalen Dominanz der Majoritätselektronen, gleichbedeutend mit einer 100-prozentigen Spinpolarisation, sind formal unbegrenzte Höhen des TMR-Effekts vorstellbar.

Es sind zwei Strategien denkbar, um magnetische Tunnel-elemente hinsichtlich der Steigerung der Spinpolarisation des Tunnelstroms zu optimieren. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, können erstens stark spinpolarisierte Zustände durch Spinfiltereigenschaften der Tunnelbarriere in kristallinen Ferromagnet-Isolator-Ferromagnet-Schichtsystemen als bevorzugte Partizipanten am Tunnelstrom ausgewählt werden.¹⁴⁵ Die auf diese Art erzielte Steigerung des TMR-Effekts mit Werten von bis zu 600 % bei Raumtemperatur¹⁴⁶ wird als *kohärenter Tunnelprozess* bezeichnet.

Der zweite Weg besteht in der Steigerung der *intrinsischen Spinpolarisation* P der ferromagnetischen Elektroden. Die intrinsische Spinpolarisation ist durch die Differenz zwischen den Zustandsdichten von Majoritäts- und Minoritätselektronen \mathcal{D}_\uparrow und \mathcal{D}_\downarrow ¹⁴⁷

¹⁴³ Yuasa gibt eine Grenze von 150 % an. S. Yuasa und D.D. Djayaprawira, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40: R337–R354, 2007.

¹⁴⁴ G. Reiss und D. Meyners, *Appl. Phys. Lett.*, 88: 043505, 2006

¹⁴⁵ W. Butler, X. Zhang, T. Schulthess und J. MacLaren, *Phys. Rev. B*, 63: 054416, 2001; und J. Mathon und A. Umerski, *Phys. Rev. B*, 63: 220403, 2001

¹⁴⁶ S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa und Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 93: 082508, 2008

¹⁴⁷ Ohne Beschränkung der Allgemeinheit werden die Majoritätselektronen hier als Spin-Up-Elektronen bezeichnet und mit einem \uparrow gekennzeichnet. Minoritätselektronen werden analog als Spin-Down-Elektronen mit einem \downarrow gekennzeichnet.

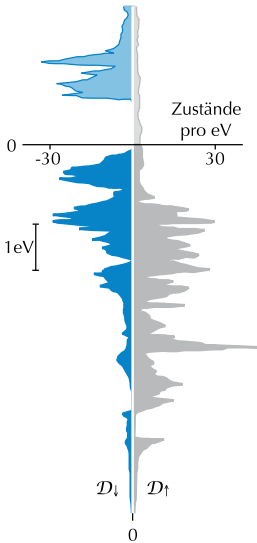


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Majoritäts- und Minoritätszustandsdichten eines halbmetallischen Ferromagneten. (Vgl. T.M. Nakatani, A. Rajanikanth, Z. Gercsi, Y.K. Takahashi, K. Inomata und K. Hono, *J. Appl. Phys.*, 102(3):033916, 2007)

¹⁴⁸ R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen und K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, 50: 2024–2027, 1983

¹⁴⁹ In Deutschland wird auch die Klasse der Metalloide als Halbmetalle bezeichnet.

In dieser Arbeit ist allerdings stets die im Text gegebene Definition gemeint.

¹⁵⁰ K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 16: L211–L215, 1986

¹⁵¹ Publikationen mit dem Stichwort *Heusler* bei ISI Web of Knowledge.

¹⁵² O. Schebaum, D. Ebke, A. Niemeyer, G. Reiss, J.S. Moodera und A. Thomas, *J. Appl. Phys.*, 107: 09C717, 2010

an der Fermikante in ferromagnetischen Materialien

$$P = \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \quad (34)$$

definiert. Im idealen Fall einer 100-prozentigen Spinpolarisation sind nur Zustände einer Spinsorte an der Fermikante vorhanden. Die Zustandsdichten der Majoritäts- und Minoritätselektronen eines 100-prozentig spinpolarisierten Materials sind schematisch in Abbildung 60 dargestellt. Die Energie ist dabei auf die Fermienergie bezogen. Majoritätsladungsträger sind positiv, Minoritätsladungsträger negativ eingezeichnet. Da eine Spinsorte metallischen Charakter, also freie Elektronenzustände an der Fermikante besitzt, die andere Spinsorte allerdings die Charakteristik eines Halbleiters oder Isolators aufweist, wird in der Physik von *halbmetallischen Ferromagneten* gesprochen.^{148,149} Halbmetallische Charakteristika sind – neben zum Beispiel für Chromdioxid¹⁵⁰ und Magnetit – für einige Heuslerverbindungen vorhergesagt worden. Die Eigenschaften von Heuslerverbindungen können – im Gegensatz zu Chrom-Dioxid und Magnetit, die auf die exakte Zusammensetzung festgelegt sind – durch den Austausch der Komponenten verändert werden. Diese interessante und potenziell technologisch relevante Eigenschaft motivierte ein wachsendes wissenschaftliches Interesse an Heusler-Verbindungen, das von den gestiegenen Publikationszahlen **6.....** **228** der Jahre 1989 bis 2010 reflektiert wird.¹⁵¹

Die bisher höchsten TMR-Werte von MTJs mit Heusler-Elektroden unterschreiten allerdings die mit den herkömmlichen Ferromagneten Cobalt und Eisen und deren Legierungen erreichten TMR-Werte. Eine direkte Untersuchung der Spinpolarisation des Tunnelstroms kann daher ein wichtiger Bestandteil zur Verbesserung von MTJs mit Heusler-Elektroden sein. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Co₂FeAl/MgO/Al-Si-Tunnelkontakte hergestellt und untersucht. In diesem Kapitel wird die Optimierung der supraleitenden Elektrode und die Bestimmung der Spinpolarisation der Co₂FeAl-Elektrode aus den tunnelspektroskopischen Messungen beschrieben.

Teile der hier dargestellten Ergebnisse sind im *Journal of Applied Physics* veröffentlicht.¹⁵²

Heuslerverbindungen

Als Heuslerverbindungen werden Verbindungen bezeichnet, die die Komposition X_2YZ besitzen und von denen eine L_{21} -Phase existiert. Dabei sind X und Y Materialien aus der Gruppe der Übergangsmetalle, und Z ist ein Material der III., IV. oder V. Hauptgruppe. In Abbildung 61 ist schematisch eine Einheitszelle einer L_{21} -Struktur gezeigt. Es handelt sich hierbei um vier ineinander verschachtelte kubisch flächenzentrierte Gitter. Die Halbmetallizität wird nur in dieser Kristallstruktur erreicht, wodurch eine zum Teil aufwendige Präparation der Schichtsysteme erforderlich ist.

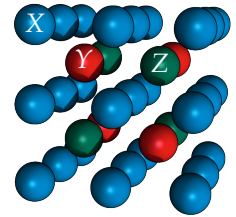


Abbildung 61: Heuslerverbindung in der L_{21} -Phase.

Eigenschaften der Heuslerverbindung Co_2FeAl

In MTJs mit einer – in der B_2 -Struktur kristallisierten – Co_2FeAl -Elektrode, MgO-Tunnelbarriere und Co-Fe-Gegenelektrode wurden hohe Raumtemperatur-TMR-Werte von bis zu 330% gefunden.¹⁵³ Wegen der geringen Dämpfungskonstante wird Co_2FeAl -Elektroden außerdem eine wichtige Rolle in zukünftigen Spintronik-Anwendungen vorhergesagt.¹⁵⁴ Ebke untersuchte Co_2FeAl bezüglich des Schichtwachstums und des Tunnelmagnetowiderstands in magnetischen Tunnelementen.¹⁵⁵ Das hinsichtlich der Kristallisation und des TMR-Werts optimierte Schichtsystem MgO(5)/ Co_2FeAl (20)/MgO(2.1)/Co-Fe(5)/MnIr(10) zeigte eine niedrige Kristallisationstemperatur der Co_2FeAl -Schicht und hohe TMR-Werte. In Abbildung 62 sind xRD $\Theta/2\Theta$ -Untersuchungen an MgO/ Co_2FeAl /MgO-Schichtsystemen, die auf einem MgO-Substrat abgeschieden wurden, für verschiedene Auslagerungstemperaturen gezeigt. Die (002) und (004) Peaks der Heuslerphase bei 31.4° und 65.6° sind schon bei Schichten im Herstellungszustand (w. h.) zu erkennen.

In Abbildung 63 ist die Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Auslagerungstemperatur gezeigt. Es ist ein Anstieg mit der Auslagerungstemperatur bis hin zu einem maximalen Wert von 153% bei $T_A = 450^\circ\text{C}$ zu beobachten. Ebke zeigte, dass die 5 nm dicke MgO-Wachstumsschicht für die niedrige Kristallisationstemperatur notwendig ist.

¹⁵³ W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani und K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.*, 95: 182502, 2009

¹⁵⁴ W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G.H. Wu, K. Inomata, S. Mitani und K. Hono, *Phys. Rev. B*, 81: 140402, 2010

¹⁵⁵ D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten und A. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322: 996–998, 2010

Abbildung 62: xRD- $\Theta/2\Theta$ -Untersuchungen an MgO/Co₂FeAl/MgO-Schichtsystemen. (Vgl. D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten und A. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322(8):996–998, 2010)

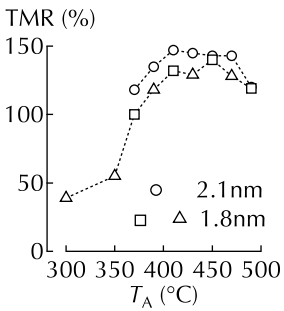
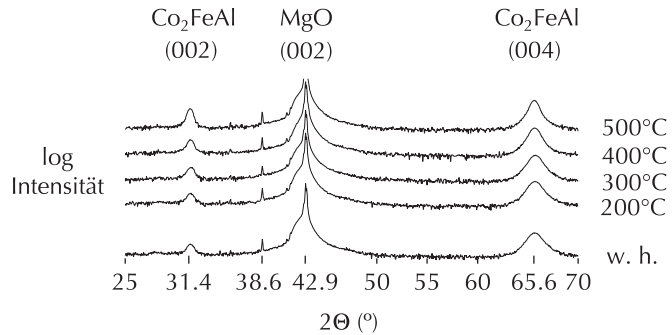


Abbildung 63: Abhängigkeit des TMR-Werts von der Auslagerungstemperatur in Co₂FeAl/MgO/Co-Fe MTJs. (Vgl. D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten und A. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322(8):996–998, 2010)

Die niedrige Kristallisationstemperatur, die oxidische Wachstumsschicht und die hohen TMR-Werte motivierten die Messung der Spinpolarisation von Co₂FeAl-Elektroden mit der Meservey-Tedrow-Methode. Zum einen sollte durch niedrigere Auslagerungstemperaturen eine Verminderung der Qualität der Tunnelkontakte bei höheren Temperaturen – wie in den Untersuchungen der Co-Fe-B-Elektroden beobachtet – vermieden werden. Zum anderen konnten Proximity-Effekte, die im Fall einer metallischen Wachstumsschicht in Kontakt mit der Al-Si-Schicht die Supraleitung unterdrückt hätten, bei dem Kontakt mit der isolierenden MgO-Schicht ausgeschlossen werden.

Die Optimierung der supraleitenden Elektrode

Die magnetische Co-Fe-Elektrode des von Ebke untersuchten magnetischen Tunnелеlements musste für die Messungen der Spinpolarisation durch eine supraleitende Al-Si-Elektrode ersetzt werden. Obgleich metallische Proximity-Effekte im Fall der nichtleitenden MgO-Wachstumsschicht und MgO-Tunnelbarriere nicht auftreten konnten, konnten eine Beeinflussung der Al-Si-Schicht – zum Beispiel durch veränderte Wachstumsbedingungen aufgrund der angrenzenden MgO-Schicht – nicht a priori ausgeschlossen werden. Von Yang wurden die Eigenschaften einer Al-Si-Elektrode auf einer MgO-Tunnelbarriere in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Auslagerungstemperatur untersucht.¹⁵⁶ Dabei wurden deutliche Unterschiede zur Verwendung einer

¹⁵⁶ H. Yang, S.H. Yang, S.S.P. Parkin, T. Leo und D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 90: 202502, 2007

Al_2O_3 -Tunnelbarriere gefunden. Der Raumtemperaturwiderstand der thermisch ausgelagerten Al-Si-Elektroden war deutlich erhöht, und Yang musste größere Schichtdicken verwenden, um das Wachstum einer geschlossenen Schicht zu erreichen. Weiterhin wurden stark erhöhte Spin-Bahn-Streuungs- und Paarbrechungsparameter der supraleitenden Schicht gefunden, die allerdings teilweise mit der größeren Schichtdicke erklärt werden konnten.

In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde MgO nicht nur als Tunnelbarriere, sondern auch als Wachstumsschicht sowie Substrat verwendet. Daher wurde vor der Herstellung der F-I-S-Proben zur Messung der Spinpolarisation die Al-Si-Elektrode hinsichtlich der supra- und normalleitenden Eigenschaften optimiert. Dazu wurden planare MgO (5 nm)/ Co_2FeAl (20 nm)/MgO (2.1 nm)/Al-Si (x nm)-Schichtsysteme mit $x = 4, 5, 6, \text{ und } 7$ durch DC- und RF-Magnetron-Sputtern auf einem MgO-Substrat abgeschieden. Es wurde eine automatische Sputteranlage mit einem Basisdruck von 1×10^{-7} mbar benutzt. Die Heuslerelektrode wurde unter Verwendung eines stöchiometrisch korrigierten Co-Fe-Al-Sputtertargets hergestellt. Die Proben wurden ex situ in einem Vakuumofen mit einem Basisdruck von 2×10^{-7} mbar bei verschiedenen Temperaturen für jeweils eine Stunde ausgelagert. Anschließend wurde durch optische UV-Lithografie und Argon-Ionenstrahlätzen das in Abbildung 64 gezeigte Layout strukturiert.

An den so präparierten Proben wurden in einem ^4He -Kryostaten $R(T)$ -Messungen durchgeführt. Zwischen den inneren Kontakten wurde die Spannungsdifferenz U bei einem konstanten Strom von $I = 1 \mu\text{A}$ zwischen den äußeren Kontakten gemessen. Die Probe befand sich dabei in einem Bad aus flüssigem ^4He . Durch Verminderung des Drucks über dem mit ^4He gefüllten Volumen konnte die Messtemperatur auf 1.2 K reduziert werden. Die Temperaturbestimmung erfolgte durch eine Messung des ^4He -Dampfdrucks über dem ^4He -Bad.^{157,158}

In Abbildung 65 sind die auf diese Weise ermittelten $R(T)$ -Messungen für die verschiedenen $\text{Al}_{95}\text{Si}_5$ -Schichtdicken gezeigt. Es wurden Messungen für Proben im Herstellungszustand und nach Auslagerungsschritten von 300°C , 400°C und 500°C durchgeführt. Die aus den Messungen resultierenden kritischen Tempe-

F-I-S: Ferromagnet-Isolator-Supraleiter

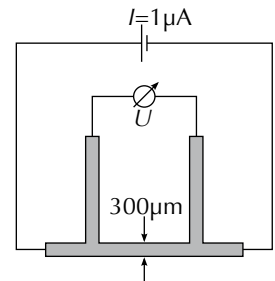


Abbildung 64: Probengeometrie zur Messung der kritischen Temperatur. Es wurde die Spannung U bei einem konstanten Strom von $1 \mu\text{A}$ gemessen.

¹⁵⁷ In dem Bereich zwischen 1.25 K und 5.0 K ist die Temperatur über den Dampfdruck von ^4He definiert.

¹⁵⁸ H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 27: 3–10, 1990

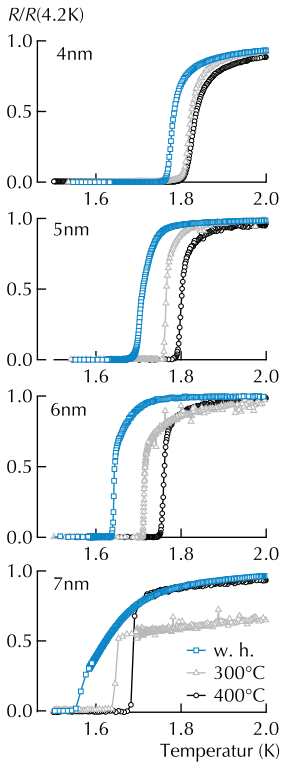


Abbildung 65: $R(T)$ -Kurven von Al-Si-Schichten unterschiedlicher Dicke und verschiedener Auslagerungstemperaturen.

raturen sind in Abbildung 66 zusammengefasst. Als Sprungtemperatur wurde hier der Wert angenommen, bei dem der Widerstand auf die Hälfte des Wertes bei 4.2 K abgefallen war. Es ist ein deutlicher Anstieg der Sprungtemperatur mit abnehmender Schichtdicke und mit zunehmender Auslagerungstemperatur zu beobachten. Diese Tendenz wurde auch in S-I-F-Tunnelelementen mit Co- und Co-Fe-B-Elektroden gefunden, allerdings sind die an diesem Schichtsystem gemessenen Sprungtemperaturen mit etwa 1.8 K deutlich niedriger als die Sprungtemperaturen von bis zu 2.7 K der Al-Si/MgO/Co-Fe-B- und Al-Si/MgO/Co-Systeme. Für eine Auslagerungstemperatur von 500°C konnte bei keiner Schichtdicke metallisches Verhalten beobachtet werden.

Yang et al. geben eine untere kritische Al-Si-Schichtdicke an. Erst oberhalb dieser wurde ein kontinuierliches Schichtwachstum der Al-Si-Schichten beobachtet. Aus diesem Grund wurde auch der spezifische Widerstand der Schichten im normalleitenden Zustand bei 4.2 K gemessen. In Abbildung 66 sind rechts die spezifischen Widerstände verschiedener Schichtdicken bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen abgebildet.

Die im Vergleich zu den Cobalt- und $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ -S-I-F-Proben deutlich reduzierte Sprungtemperatur und die hohen Widerstandswerte belegen einen deutlichen Einfluss der im System verwendeten MgO-Schichten auf die Al-Si-Schicht. Es musste daher ein Kompromiss zwischen einer dünnen Supraleiterschicht, die einerseits geringe Bahn-Paarbrechung im Magnetfeld und eine hohe Sprungtemperatur zeigt, aber eventuell kein kontinuierlicher Film ist, und einer dickeren, kontinuierlichen Schicht mit erhöhter Paarbrechung und geringerer Sprungtemperatur gefunden werden.

Während der spezifische Widerstand zwischen den 7 nm, 6 nm und 5 nm dicken Schichten nur geringfügig ansteigt, zeigt sich eine deutliche größere Differenz, die den Übergang zur diskontinuierlichen Schicht anzeigt, zwischen 5 nm und 4 nm Schichtdicke. Die Sprungtemperaturen für beide Schichtdicken hingegen unterscheiden sich nur geringfügig. Nach den Voruntersuchungen wurde daher für die Messung der Spinpolarisation eine Schichtdicke von 5 nm gewählt.

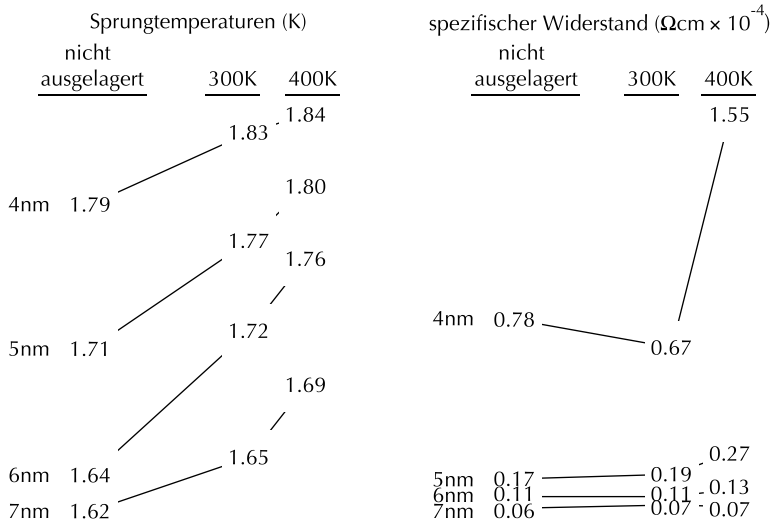


Abbildung 66: Sprungtemperaturen und spezifischer Widerstand der Al-Si-Schichten für verschiedene Schichtdicken und Auslagerungstemperaturen.

Messung der Spinpolarisation

Mit der optimalen Schichtdicke der Al-Si-Elektrode von 5 nm wurden die differentiellen Leitfähigkeiten von $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{Al-Si}$ -Tunnelkontakten gemessen. Die ersten Messungen wurden von uns am *Francis Bitter Magnet Laboratory* des M.I.T. in der Arbeitsgruppe von Dr. Moodera durchgeführt. Die selben Tunnelelemente wurden – nachdem ab Anfang 2010 auch in Bielefeld ein Kryostat zur Verfügung stand – in Bielefeld vermessen. Im Folgenden werden diese Messungen vorgestellt und verglichen.

Messungen mit dem ^3He Kryostaten in Cambridge

Zur Messung wurde ein ^3He -Kryostat verwendet, bei dem sich die Proben in einem Bad aus flüssigem ^3He befanden. Durch eine Reduktion des Drucks konnte eine Probe mit diesem Kryostaten auf $0.45 \pm 0.05\text{ K}$ gekühlt werden. Die parallele Ausrichtung im Magnetfeld wurde durch eine mechanische Verkippung der Probe erreicht. Eine Fehlausrichtung ruft eine Cooperpaarbrechung hervor, woraus eine erhöhte Leitfähigkeit in der Energielücke resultiert. Die optimale Position wurde daher durch die geringste Leitfähigkeit in der Energielücke definiert.

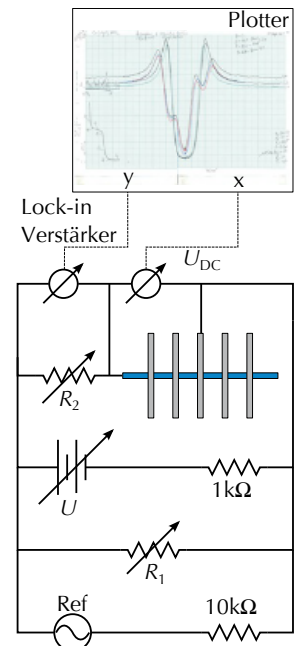
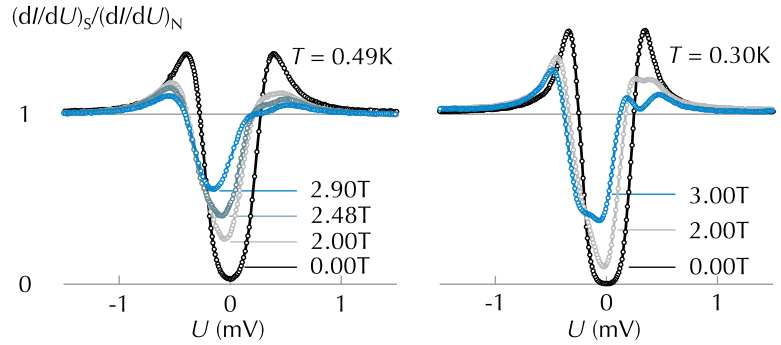


Abbildung 67: Skizze zur Messung am M.I.T. (Vgl. Abbildung 29)

Abbildung 68: Messungen der differentiellen Leitfähigkeit aus Cambridge (links) und aus Bielefeld (rechts).



Zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit wurden Standard-Lock-in-Methoden mit einer Frequenz von 500 Hz und einer Modulation von $U_{\text{RMS}} = 20 \mu\text{V}$ verwendet. In Abbildung 67 ist das Messprinzip wiederholt skizziert. Die Amplitude der aufmodulierten Wechselspannung entspricht nach Gleichung (28) einer Temperatur von 0.32 K und lag damit unter der Grenze $k_B \cdot T$.

$$e \cdot U_{\text{AC}} < k_B \cdot T \quad (28)$$

In Abbildung 68 sind links die $dI/dU - U$ -Kurven für magnetische Flussdichten von $B = 0\text{T}$, $B = 2.00\text{T}$, $B = 2.48\text{T}$ und $B = 2.90\text{T}$ gezeigt. Durch die thermische Verbreiterung der Kurven wird die Zustandsdichte allerdings derart beeinflusst, dass auch für $B = 0$ im Bereich der Energielücke eine nichtverschwindende differentielle Leitfähigkeit vorhanden ist. Dieser endliche Wert erschwerte die Ausrichtung im Feld und führte zu einer größeren Unsicherheit bei der parallelen Ausrichtung der Probe zum Magnetfeld.

Die Tunnelspinpolarisation ist durch eine Asymmetrie der Kurven für $B \geq 0$ zu erkennen. Aufgrund des vergleichsweise ungünstigen Verhältnisses von Messtemperatur und kritischer Temperatur sowie erhöhter Spin-Bahnstreuungsparameter und Paarbrechungsparameter ist die Zeeman aufspaltung der Kurven jedoch nicht gut beobachtbar. Eine Anpassung der theoretischen Kurven fällt daher schwer. Eine deutliche Verbesserung der Messungen konnte jedoch mit den im nächsten Abschnitt besprochenen Experimenten in Bielefeld erreicht werden.

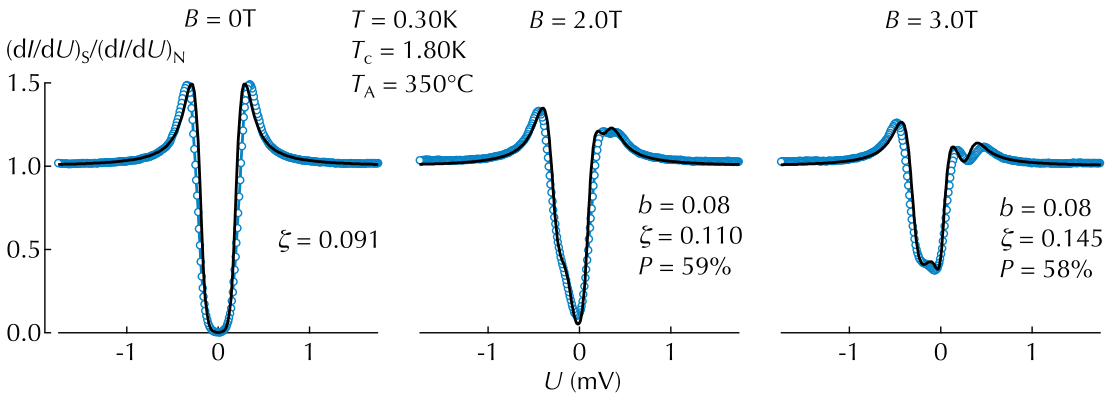


Abbildung 69: Differenzielle Leitfähigkeit eines bei 350°C ausgelagerten $\text{MgO}/\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{Al-Si}$ -Tunnelements, gemessen in Bielefeld.

Messungen mit dem ^3He -Kryostaten in Bielefeld

Ab Anfang 2010 bestand durch einen neuen Kryostaten auch in Bielefeld die Möglichkeit, die differentielle Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen und mit ausreichend großen Magnetfeldern zu messen. Dieser Kryostat ermöglicht die Messung bei Temperaturen von bis zu 0.3 K . Wegen der um etwa 190 mK niedrigeren Temperatur als bei der Messung am M.I.T. wird aufgrund der geringen Sprungtemperatur der Co_2FeAl -Proben eine deutliche Verbesserung der Messungen realisiert. In Abbildung 68 sind die $dI/dU - U$ -Kurven der bei 350°C ausgelagerten Probe gezeigt. Auf der linken Seite sind die Messungen bei 0.49 K , auf der rechten Seite bei 0.30 K gezeigt. Bei der Nullfeldmessung ist deutlich die Energielücke zu erkennen. In der Energielücke fällt die Leitfähigkeit – im Gegensatz zur Messung in Cambridge – auf null ab. Eine parallele Ausrichtung im Magnetfeld ist bei dieser Temperatur deutlich einfacher. Die exakt parallele Ausrichtung der Proben ist in diesem Fall besonders wichtig, da diese Proben aufgrund der dickeren Supraleiterschicht und der geringen kritischen Temperatur eine immanent größere Paarbrechung im Magnetfeld als die in den ersten Kapiteln untersuchten Proben aufweisen. In Abbildung 69 sind die $dI/dU - U$ Messungen bei Magnetfeldern von $B = 0\text{ T}$, $B = 2\text{ T}$ und $B = 3\text{ T}$ sowie die entsprechenden theoretischen Kurven gezeigt. Deutlich ist die durch die Spinpolarisation hervorgerufene Asymmetrie in den Kurven zu erkennen. Im Gegensatz zu den Messungen bei 0.49 K ist hier die Zeemanaufspal-

tung der Kurven gut beobachtbar. In Tabelle 7 sind die Parameter der in Abbildung 69 dargestellten theoretischen Anpassungen nach der Maki-Theorie aufgelistet. Es gelten wiederum die in den vorigen Kapiteln angegebenen Ungenauigkeiten von ± 0.01 bei b , c_{Fu} , pp_0 , pp_1 und ζ , sowie $\pm 2\%$ bei der Spinpolarisation.

Tabelle 7: Werte zur Anpassung der theoretischen Kurven an die gemessenen Werte.

B (T)	T (K)	T_c (K)	b	c_{Fu}	pp_0	pp_1	ζ	P (%)
0.0	0.30	1.80			0.15		0.091	
2.0	0.32	1.80	0.08	0.08	0.15	0.00	0.110	59 ± 2
3.0	0.32	1.80	0.08	0.08	0.15	0.00	0.145	58 ± 2

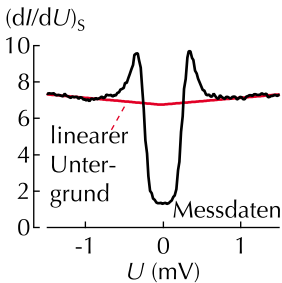


Abbildung 70: Messkurve und linearer Untergrund der Nullfeldmessung.

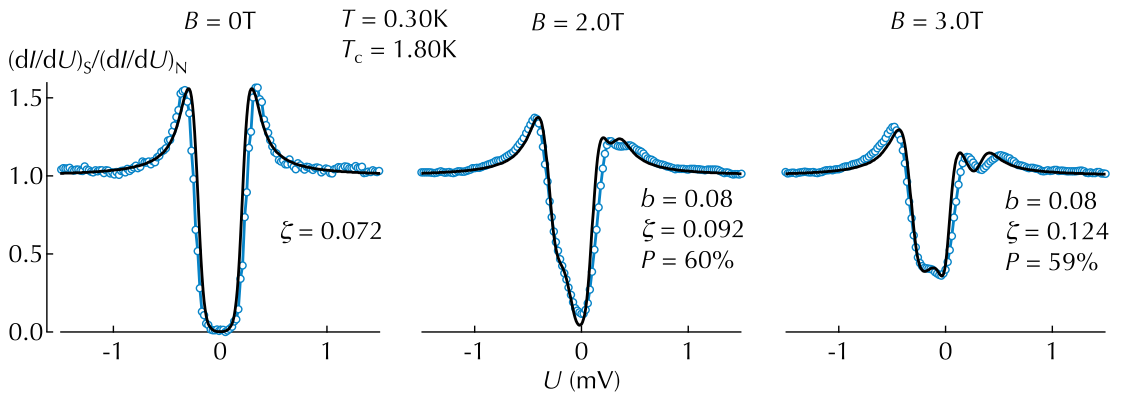
¹⁵⁹ D.C. Worledge und T.H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*, 76: 900–902, 2000

EINE AUSLAGERUNG VON 375°C für eine Stunde resultierte in deutlich verschlechterten Eigenschaften des supraleitenden Tunnelkontakts. Wenngleich die $dI/dU - U$ -Kurven qualitativ dem BCS-Verlauf folgen, so ist im Bereich der Energielücke eine nicht-verschwindende Leitfähigkeit zu beobachten. Eine solche Abweichung kann durch einen – zum Tunnelkontakt parallelen – Leitfähigkeitskanal hervorgerufen werden. Aus der Charakteristik der Tunnelkennlinie ist jedoch zu erkennen, dass der Tunnelkontakt intakt ist. Da dU konstant gehalten wird, kann unter der Annahme eines konstanten parallelen Widerstands die von diesem hervorgerufene differentielle Leitfähigkeit von der Messkurve abgezogen werden.

In den Messkurven ist des Weiteren ein Anstieg der differentiellen Leitfähigkeit auch außerhalb der Energielücke zu erkennen. Worledge et al. normierten für einen solchen Fall Messkurven durch Subtraktion eines linearen Untergrunds.¹⁵⁹ In Abbildung 70 sind die Messung der differentiellen Leitfähigkeit und der lineare Untergrund abgebildet. Deutlich die nicht verschwindende Leitfähigkeit im Bereich der Energielücke zu erkennen.

Tabelle 8: Werte zur Anpassung der theoretischen Kurven an die gemessenen Werte der 375°C ausgelagerten Probe.

B (T)	T (K)	T_c (K)	b	c_{Fu}	pp_0	pp_1	ζ	P (%)
0.0	0.32	1.80			0.12		0.072	
2.0	0.32	1.80	0.08	0.07	0.12	0.01	0.092	60 ± 2
3.0	0.32	1.80	0.08	0.07	0.12	0.01	0.124	59 ± 2



In Abbildung 71 sind die auf diese Weise normierten dynamischen Leitfähigkeiten für $B = 0\text{T}$, $B = 2\text{T}$ und $B = 3\text{T}$ sowie die mit den in Tabelle 8 gegebenen Maki-Parametern errechneten Fitkurven gezeigt.

Diskussion der Ergebnisse

Eigenschaften der supraleitenden Elektrode

Die kritischen Temperaturen der supraleitenden Al-Si-Schichten zeigen einen Abfall mit ansteigender Schichtdicke. Die grundsätzliche Abhängigkeit ist aus der Literatur bekannt.¹⁶⁰ Allerdings führen verschiedene Herstellungsmethoden und abweichende Schichtsysteme und Materialien zu deutlichen Unterschieden. Ein direkter Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten ist daher schwierig. Bei Yang¹⁶¹ werden bei einer Schichtdicke von 4.8 nm Sprungtemperaturen von 1.9 K (nicht ausgelagert) und 2.0 K (ausgelagert) in einem Ta/Ir-Mn/Co-Fe/MgO/Al-Si-Schichtsystem angegeben. Im Vergleich dazu zeigten die in dieser Arbeit untersuchten Al-Si-Schichten auf MgO-Tunnelbarrieren mit 1.71 K und 1.80 K der 5 nm dicken Schicht leicht niedrigere Werte. Diese geringe Abweichung kann auf die verschiedenen Schichtsysteme und intrinsische Abweichungen der supraleitenden Al-Si-Schichten zurückgeführt werden.

Abbildung 71: Dynamische Leitfähigkeit und theoretisch angepasste Kurven der 375 °C ausgelagerten Probe.

¹⁶⁰ R. Meservey und P.M. Tedrow, *J. Appl. Phys.*, 42: 51–53, 1971

¹⁶¹ H. Yang, S.H. Yang, S.S.P. Parkin, T. Leo und D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 90: 202502, 2007

$$b = \frac{\hbar}{3 \cdot \tau_{\text{SB}} \cdot \Delta} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \zeta = c_{\text{Fu}} \cdot \left(\frac{\mu_{\text{B}} \cdot B}{\Delta(T, B)} \right)^2 \\ + pp_1 \cdot \frac{\mu_{\text{B}} \cdot B}{\Delta(T, B)} \\ + pp_0 \cdot \frac{k_{\text{B}} \cdot T_{\text{c}}}{\Delta(T, B)} \end{aligned} \quad (31)$$

$$c_{\text{Fu}} = \frac{D \cdot e^2 \cdot d^2 \cdot \Delta}{6 \cdot \mu_{\text{B}}^2 \cdot \hbar} \quad (32)$$

Zur Anpassung der Maki-Kurven an die Messwerte waren – im Vergleich zu den in den ersten Kapiteln untersuchten Al-Si/MgO/Co- und Al-Si/MgO/Co-Fe-B-Tunnelkontakten – hohe Werte des Paarbrechungsparameters ζ sowie des Spin-Bahn-Streuungsparameters b notwendig. Sowohl b als auch ζ sind umgekehrt proportional zum Ordnungsparameter $\Delta \propto T_{\text{c}}$ mit der kritischen Temperatur T_{c} . Daher kann die gefundene Erhöhung in Teilen auf die geringere kritische Temperatur zurückgeführt werden. Wegen der Abhängigkeit von c_{Fu} von der Schichtdicke d trägt auch die von 4 nm auf 5 nm erhöhte Schichtdicke zu einer erhöhten Bahn-Paarbrechung bei.

Spinpolarisation von Co_2FeAl

Aus der Anpassung der theoretischen Kurven an die Messdaten folgt sowohl für die Messungen der 350 °C, als auch für die 375 °C ausgelagerte Probe eine Spinpolarisation von $P = 59 \pm 2\%$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem von Inomata¹⁶² angegeben Wert von $P = 56.2\%$, der nach Jullières Modell aus TMR-Messungen an $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Fe-MTJs}$ bei $T = 5\text{K}$ ermittelt wurde. Es besteht außerdem eine sehr gute Übereinstimmung mit dem an gleicher Stelle gegebenen theoretischen Wert von $P = 60.7\%$ für Co_2FeAl in der B2-Struktur.

Wie können die Ergebnisse mit den von Ebke gefundenen TMR-Werten verglichen werden? Schon bei Raumtemperatur folgt aus den TMR-Werten von etwa 153 % – unter Annahme einer Spinpolarisation von $P_{\text{Co-Fe}} = 50\%$ für Co-Fe – eine Spinpolarisation von $P_{\text{CFA}} = 86.6\%$. Wenngleich eine niedrige Kristallisationstemperatur gefunden wurde, so ist ein starker Anstieg des TMR-Effekts erst für höhere Auslagerungstemperaturen als 380 °C zu beobachten. Aufgrund der Beeinflussung der Tunnelkontakte durch hohe Auslagerungstemperaturen war dieser Temperaturbereich nicht zugänglich.

Wegen der sehr guten Übereinstimmung der hier gemessenen Spinpolarisation mit der theoretischen Vorhersage kann der starke Anstieg des TMR-Effekts mit einem kohärenten Tunnelprozess, bei dem der Tunnelbarriere eine Filterfunktion zufällt, erklärt werden. Wang¹⁶³ zeigte – neben hohen TMR-Werten – ein oszillatorisches

¹⁶² K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka und R. Goto, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9: 014101, 2008

¹⁶³ W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G.H. Wu, K. Inomata, S. Mitani und K. Hono, *Phys. Rev. B*, 81: 140402, 2010

Verhalten des TMR-Werts mit zunehmender MgO-Schichtdicke in $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{Co-Fe-MTJs}$. Dieses Verhalten, das sonst auch in $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ -Tunnelementen gefunden wird, legt ebenfalls nahe, dass die hohen TMR-Werte in MTJs mit Co_2FeAl -Elektroden und MgO-Tunnelbarrieren eher durch einen Symmetriefilterprozess als durch eine intrinsisch hohe Spinpolarisation der Co_2FeAl -Elektrode begründet sind. Die Bestimmung der Spinpolarisation der Elektroden mittels Jullières Modell ist daher nicht möglich.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Tunnelspinpolarisation von Tunnelkontakten mit der Heuslerverbindung Co_2FeAl untersucht. Dazu wurde in vorbereitenden Untersuchungen die supraleitende Al-Si-Elektrode hinsichtlich des veränderten Schichtwachstums auf der MgO-Tunnelbarriere optimiert.

Mit der optimierten Schicht wurden F-I-S-Tunnelkontakte hergestellt und die Tunnelspinpolarisation aus Messungen der differentiellen Leitfähigkeit bestimmt. Die so ermittelte Spinpolarisation von 59 % steht in sehr guter Übereinstimmung mit theoretisch vorhergesagten Werten.

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Spinpolarisation eines Tunnelstroms. Es wurden dazu Tunnelkontakte mit verschiedenen Elektroden untersucht. Im ersten Kapitel wurde der theoretische und experimentelle Rahmen für Untersuchungen an Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Tunnelkontakten erstellt. Es wurde gezeigt, dass eine Herstellung von S-I-F-Tunnelkontakten durch Magnetron-Sputtern mit der Verwendung von Schattenmasken möglich ist. Die lithografische Strukturierung hingegen resultierte in einer starken Modifikation der Charakteristika der dynamischen Leitfähigkeit.

Im zweiten Kapitel wurden Untersuchungen an $\text{Al}_{95}\text{Si}_5\text{-MgO-Co}$ -Tunnelkontakten vorgestellt. Die aus der dynamischen Leitfähigkeit ermittelten Spinpolarisationen von 32 % und 34 % der nicht ausgelagerten und der ausgelagerten Schichten stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.

Im dritten Kapitel wurde die Spinpolarisation von Co-Fe-B-Elektroden an S-I-F-Tunnelkontakten und an MTJs mit unterschiedlichen Tunnelbarrieren behandelt. Die Spinpolarisation der Elektroden zeigt – im Gegensatz zu Cobalt – eine starke Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur. Die Unterschiede konnten auf die Struktur der Elektroden zurückgeführt werden. Die amorphe Elektrode hat danach eine deutlich größere intrinsische Spinpolarisation als kristalline Elektroden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Co-Fe-B-Elektrode in Verbindung mit einer Tantal-Schicht eine deutlich höhere Spinpolarisation aufweist.

Im zweiten Teil des Kapitels wurden MTJs mit $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -Komposit-Tunnelbarrieren untersucht. Die hohe Spinpolarisation des Tunnelstroms, auf die der enorme TMR-Wert in MTJs

mit MgO-Tunnelbarrieren schließen läßt, kann erst in kristallinen Elektroden-Barrieren-Systemen gefunden werden. Durch einen Vergleich mit Einzelbarrieren-MTJs konnte gezeigt werden, dass amorphe Schichten in der Tunnelbarriere die Spinfiltereigenschaften der Tunnelbarriere verhindern.

Im vierten Kapitel wurden die ersten direkten Messungen der Spinpolarisation an Heusler-Elektroden gezeigt. Die ermittelte Spinpolarisation von 59% steht in sehr gutem Einklang mit theoretischen Vorhersagen.

Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden eröffnen neue Wege zur Untersuchung weiterer Fragestellungen. Die Suche nach größeren Speicherdichten in Festplatten hat eine Untersuchung von senkrecht zur Schichtebene magnetisierten Materialien motiviert. Während das Magnetfeld in dieser Arbeit möglichst parallel zur Schicht ausgerichtet sein musste, könnten diese Stoffe mit der Einführung neuer Supraleiter erforscht werden. Diese Supraleiter – mögliche Kandidaten sind MgB_2 oder NbN – könnten aufgrund einer großen Eindringtiefe auch in lithografisch strukturierten Proben und einer *senkrechten* Orientierung des Magnetfelds benutzt werden. Die experimentellen Grundlagen gleichen den in dieser Arbeit dargestellten Inhalten, für die verschiedenen Supraleiter müssen unter Umständen leichte Modifikationen des theoretischen Modells vorgenommen werden.

Wie von Annunziata et al. dargestellt wurde, können Supraleiter-Isolator-Ferromagnet-Tunnelkontakte auch in Zukunft relevante Instrumente sein, um spezifische Eigenschaften sowohl neuartiger Ferromagneten, als auch neuartiger Supraleiter zu untersuchen.¹⁶⁴

¹⁶⁴ G. Annunziata, M. Cuoco, P. Gentile, A. Romano und C. Noce, *Supercond. Sci. Tech.*, 24: 024021, 2011

Literaturverzeichnis

A.A. Abrikosov und L.P. Gorkov, Spin-orbit interaction and the knight shift in superconductors, *Soviet Physics JETP*, 15: 752–757, 1962.

A

J. Alexander, T. Orlando, D. Rainer und P.M. Tedrow, Theory of Fermi-liquid effects in high-field tunneling, *Physical Review B*, 31: 5811–5825, 1985. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5811.

P.W. Anderson, Theory of dirty superconductors, *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 11: 26–30, 1959. DOI: 10.1016/0022-3697(59)90036-8.

G. Annunziata, M. Cuoco, P. Gentile, A. Romano und C. Noce, Does a ferromagnet with spin-dependent masses produce a spin-filtering effect in a ferromagnetic/insulator/superconductor junction?, *Superconductor Science and Technology*, 24: 024021, 2011. DOI: 10.1088/0953-2048/24/2/024021.

S.D. Bader und S.S.P. Parkin, Spintronics, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1: 71–88, 2010. DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-070909-104123.

B

D. Bagayako, A. Ziegler und J. Callaway, Band structure of bcc cobalt, *Physical Review B*, 27: 7046–7049, 1983. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.7046.

J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, Theory of superconductivity, *Physical Review*, 108: 1175–1204, 1957. DOI: 10.1103/PhysRev.108.1175.

J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, Microscopic theory of superconductivity, *Physical Review*, 106: 162–164, 1957. DOI: 10.1103/PhysRev.106.162.

M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. Martinez Boubeta, J.L. Costa-Krämer, J.V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J.M. de Teresa, L. Morellón, M.R. Ibarra, F. Güell, F. Peiró und A. Cornet, Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo (001) epitaxial tunnel junctions on GaAs (001), *Applied Physics Letters*, 79: 1655–1657, 2001. DOI: 10.1063/1.1404125.

W. Buckel und R. Kleiner. *Supraleitung - Grundlagen und Anwendungen*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2004. ISBN 3-527-40348-5.

W. Butler, X. Zhang, T. Schulthess und J. MacLaren, Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches, *Physical Review B*, 63: 054416, 2001. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.054416.

C S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, P. Wei und J. C. Soares, Spin-tunnel-junction thermal stability and interface interdiffusion above 300°C *Applied Physics Letters*, 76: 610–612, 2000. DOI: 10.1063/1.125833.

D C. de Buttet, M. Hehn, F. Montaigne, C. Tiusan, G. Malinkowski, A. Schuhl, E. Snoeck und S. Zoll, Low-resistance magnetic tunnel junctions with an MgO-Al₂O₃ composite tunnel barrier: Asymmetric transport characteristics and free electron modeling of a self-limited oxidation bilayer, *Physical Review B*, 73: 104439, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.104439.

R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen und K.H.J. Buschow, New class of materials: Half-metallic ferromagnets, *Physical Review Letters*, 50: 2024–2027, 1983. DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.

D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki und K. Ando, 230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, 86: 092502, 2005. DOI: 10.1063/1.1871344.

V. Drewello, *Tunneling spectroscopy of magnetic tunnel junctions*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2010.

D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten und A. Thomas, Low b_2 crystallization temperature and high tunnel magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{Co-Fe}$ magnetic tunnel junctions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322: 996–998, 2010. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.003.

E

H. Engler und P. Fulde, The role of spin-orbit scattering in high field superconducting tunneling, *Zeitschrift für Physik*, 247: 1–8, 1971.

J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajieddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne und A. Schuhl, High tunnel magnetoresistance in epitaxial $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, 82: 4507–4509, 2003. DOI: 10.1063/1.1586785.

F

M. Fonin, Y. Dedkov, R. Pentcheva, U. Rüdiger und G. Güntherodt, Magnetite: a search for the half-metallic state, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19: 315217, 2007. DOI: 10.1088/0953-8984/19/31/315217.

P. Fulde, High field superconductivity in thin films, *Advances in Physics*, 22: 667–719, 1973. DOI: 10.1080/00018737300101369.

P. Fulde und K. Maki, Theory of superconductors containing magnetic impurities, *Physical Review*, 141: 275–280, 1966. DOI: 10.1103/PhysRev.141.275.

W. Gallagher, S.S.P. Parkin, Y. Lu, X.P. Bian, A. Marley, K.P. Roche, R.A. Altman, S.A. Rishton, C. Jahnes, T.M. Shaw und G. Xiao, Microstructured magnetic tunnel junctions (invited), *Journal of Applied Physics*, 81: 3741–3746, 1997. DOI: 10.1063/1.364744.

G

L. Gao, X. Jiang, P.M. Rice und S.S.P. Parkin, Enhanced tunneling spin polarization from ultrathin layers of amorphous CoFe , *Applied Physics Letters*, 95: 122503, 2009. DOI: 10.1063/1.3216050.

L. Gao, X. Jiang, S.-H. Yang, P. Rice und T. Topuria an S.S.P. Parkin, Increased tunneling magnetoresistance using normally bcc CoFe alloy electrodes made amorphous without glass forming additives, *Physical Review Letters*, 102: 247205, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.247205.

I. Giaever, H. Hart und K. Megerle, Tunneling into superconductors at temperatures below 1°K , *Physical Review*, 126: 941–948, 1962. DOI: 10.1103/PhysRev.126.941.

G.A. Gibson, *Investigation of the Fermi-Liquid Effects in Superconducting Vanadium and amorphous Gallium by Spin-Polarized Tunneling*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1988.

R.P. Guertin, W.E. Masker, T.W. Mihalisin, R.P. Groff und R.D. Parks, Superconductivity in multiple pair-breaking regimes, *Physical Review Letters*, 20: 387–390, 1968. DOI: 10.1103/PhysRevLett.20.387.

H J.J. Hauser, Penetration depth and related properties of Al films with enhanced superconductivity, *Journal of Low Temperature Physics*, 7: 335–349, 1972. DOI: 10.1007/BF00660071.

I S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa und Y. Lee, Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature, *Applied Physics Letters*, 93: 082508, 2008. DOI: 10.1063/1.2976435.

K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka und R. Goto, Highly spin-polarized materials and devices for spintronics, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9: 014101, 2008. DOI: 10.1088/1468-6996/9/1/014101.

J M. Jullière, Tunneling between ferromagnetic films, *Physics Letters A*, 54: 225–226, 1975. DOI: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.

K C. Kaiser und S.S.P. Parkin, Spin polarization in ferromagnet/insulator/superconductor structures with the superconductor on top of the barrier, *Applied Physics Letters*, 84: 3582–3584, 2004. DOI: 10.1063/1.1737485.

C.H. Kant, J. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, Role of the barrier in spin-dependent tunneling addressed with superconductor spectroscopy, *Physical Review B*, 69: 172408, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.172408.

C.H. Kant, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten und W.J.M. de Jonge, Intrinsic thermal robustness of tunneling spin polarization in Al/Al₂O₃/Co junctions, *Applied Physics Letters*, 84: 1141–1143, 2004. DOI: 10.1063/1.1645321.

X. Kozina, S. Ouardi, B. Balke, G. Stryganyuk, G.H. Fecher, C. Felser, S. Ikeda, H. Ohno und E. Ikenaga, A nondestructive analysis of the B diffusion in Ta-CoFeB-MgO-CoFeB-Ta magnetic tunnel junctions by hard x-ray photoemission, *Applied Physics Letters*, 96: 072105, 2010. DOI: 10.1063/1.3309702.

P.R. LeClair, *Fundamental Aspects of Spin Polarized Tunneling*, Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, 2002.

L

Y.M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura und H. Ohno, Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier, *Applied Physics Letters*, 90: 212507, 2007. DOI: 10.1063/1.2742576.

K. Maki, Pauli paramagnetism and superconducting state. II, *Progress of Theoretical Physics*, 32: 29–36, 1964. DOI: 10.1143/PTP.32.29.

M

K. Maki. Gapless superconductivity. In *Superconductivity, edited by Parks*, Band 2, Seiten 1035–1105. Marcel Dekker, INC., New York, 1969.

J. Mathon und A. Umerski, Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe (001) junction, *Physical Review B*, 63: 220403, 2001. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.220403.

W. Meißner und R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, *Naturwissenschaften*, 21: 787–788, 1933. DOI: 10.1007/BF01504252.

- R. Meservey und P.M. Tedrow, Properties of very thin aluminum films, *Journal of Applied Physics*, 42: 51–53, 1971. DOI: 10.1063/1.1659648.
- R. Meservey und P.M. Tedrow, Spin-polarized electron tunneling, *Physics Reports*, 238: 173–243, 1994. DOI: 10.1016/0370-1573(94)90105-8.
- R. Meservey, P.M. Tedrow und P. Fulde, Magnetic field splitting of the quasiparticle states in superconducting aluminum films, *Physical Review Letters*, 25: 1270–1272, 1970. DOI: 10.1103/PhysRevLett.25.1270.
- R. Meservey, P.M. Tedrow und R.C. Bruno, Tunneling measurements on spin-paired superconductors with spin-orbit scattering, *Physical Review B*, 11: 4224–4235, 1975. DOI: 10.1103/PhysRevB.11.4224.
- R. Meservey, D. Paraskevopoulos und P.M. Tedrow, Tunneling measurements of conduction-electron-spin polarization in heavy rare-earth metals, *Physical Review B*, 22: 1331–1337, 1980. DOI: 10.1103/PhysRevB.22.1331.
- T. Miyazaki und N. Tezuka, Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139: L231–L234, 1995. DOI: 10.1016/0304-8853(95)90001-2.
- D.J. Monsma und S.S.P. Parkin, Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/Al₂O₃ interfaces using copper-doped aluminum superconducting films, *Applied Physics Letters*, 77: 720–722, 2000. DOI: 10.1063/1.127097.
- J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong und R. Meservey, Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions, *Physical Review Letters*, 74: 3273–3276, 1995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.3273.
- J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Nowak, P. Leclair und R. Meservey, Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, 69: 708, 1996. DOI: doi:10.1063/1.117814.

J.S. Moodera, G.X. Miao und T.S. Santos, Frontiers in spin-polarized tunneling, *Physics Today*, 63: 46–51, 2010. DOI: 10.1063/1.3397043.

J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani und J. Akimitsu, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature*, 410: 63–64, 2001. DOI: 10.1038/35065039.

T.M. Nakatani, A. Rajanikanth, Z. Gercsi, Y.K. Takahashi, K. Inomata und K. Hono, Structure, magnetic property, and spin polarization of $\text{Co}_2\text{FeAl}_x\text{Si}_{1-x}$ heusler alloys, *Journal of Applied Physics*, 102: 033916, 2007. DOI: 10.1063/1.2767229.

P.V. Paluskar, C.H. Kant, J.T. Kohlhepp, A.T. Filip, H. Swagten, B. Koopmans und W.J.M. de Jonge, Mn diffusion and the thermal stability of tunneling spin polarization, *Journal of Applied Physics*, 97: 10C925, 2005. DOI: 10.1063/1.1856291.

P.V. Paluskar, J.T. Kohlhepp, H. Swagten und B. Koopmans, $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{20}\text{B}_8$: Structure, magnetism, and tunneling spin polarization, *Journal of Applied Physics*, 99: 08E503, 2006. DOI: 10.1063/1.2163328.

P.V. Paluskar, J.J. Attema, G.A. de Wijs, S. Fiddy, E. Snoeck, J.T. Kohlhepp, H. Swagten, R.A. de Groot und B. Koopmans, Spin tunneling in junctions with disordered ferromagnets, *Physical Review Letters*, 100: 1–4, 2008. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.057205.

D. Paraskevopoulos, R. Meservey und P.M. Tedrow, Spin polarization of electrons tunneling from 3d ferromagnetic metals and alloys, *Physical Review B*, 16: 4907–4919, 1977. DOI: 10.1103/PhysRevB.16.4907.

S.S.P. Parkin, K. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R.B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J. O’Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P.L. Trouilloud, R.A. Wanner und W.J. Gallagher, Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory (invited), *Journal of Applied Physics*, 85: 5828–5833, 1999. DOI: 10.1063/1.369932.

N

P

S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant und S. Yang, Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers, *Nature Materials*, 3: 862–867, 2004. DOI: 10.1038/nmat1256.

H. Preston-Thomas, The international temperature scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, 27: 3–10, 1990. DOI: 10.1088/0026-1394/27/1/002.

R

G. Reiss und D. Meyners, Reliability of field programmable magnetic logic gate arrays, *Applied Physics Letters*, 88: 043505, 2006. DOI: 10.1063/1.2167609.

S

T.S. Santos und J.S. Moodera, Observation of spin filtering with a ferromagnetic EuO tunnel barrier, *Physical Review B*, 69: 241203, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.241203.

O. Schebaum, D. Ebke, A. Niemeyer, G. Reiss, J.S. Moodera und A. Thomas, Direct measurement of the spin polarization of Co₂FeAl in combination with MgO tunnel barriers, *Journal of Applied Physics*, 107: 09C717, 2010. DOI: 10.1063/1.3358245.

O. Schebaum, V. Drewello, A. Auge, G. Reiss, M. Münzenberg, H. Schuhmann, M. Seibt und A. Thomas, Tunnel magnetoresistance in alumina, magnesia and composite tunnel barrier magnetic tunnel junctions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.01.011.

J.M. Schmalhorst, A. Thomas, S. Kämmerer, O. Schebaum, D. Ebke, M.D. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Turchanin, A. Götzhäuser und E. Arenholz, Transport properties of magnetic tunnel junctions with Co₂MnSi electrodes: The influence of temperature-dependent interface magnetization and electronic band structure, *Physical Review B*, 75: 014403, 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.014403.

K. Schwarz, CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16: L211–L215, 1986. DOI: 10.1088/0305-4608/16/9/002.

- R.J. Soulen Jr, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry und J.M.D. Coey, Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact, *Science*, 282: 85–88, 1998. DOI: 10.1126/science.282.5386.85.
- R. Sousa, J. Sun, V. Soares und P.P. Freitas, Large tunneling magnetoresistance enhancement by thermal anneal, *Applied Physics Letters*, 73: 3288–3290, 1998. DOI: 10.1063/1.122747.
- M.B. Stearns, Simple explanation of tunneling spin-polarization of Fe, Co, Ni and its alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 5: 167–171, 1977. DOI: 10.1016/0304-8853(77)90185-8.
- H. Sukegawa, H. Xiu, T. Ohkubo, T. Furubayashi, T. Niizeki, W. Wang, S. Kasai, S. Mitani, K. Inomata und K. Hono, Tunnel magnetoresistance with improved bias voltage dependence in lattice-matched Fe/spinel $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ (001) junctions, *Applied Physics Letters*, 96: 212505, 2010. DOI: 10.1063/1.3441409.
- H.J.M. Swagten, P.V. Paluskar, R. Lavrijsen, J.T. Kohlhepp und B. Koopmans, Tunneling spin polarization and annealing of $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{20}\text{B}_8$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310: 2012–2014, 2007. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.921.
- C.T. Tanaka, J. Nowak und J.S. Moodera, Spin-polarized tunneling in a half-metallic ferromagnet, *Journal of Applied Physics*, 86: 6239–6242, 1999. DOI: 10.1063/1.371678.
- P.M. Tedrow und R. Meservey, Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel, *Physical Review Letters*, 26: 192–195, 1971. DOI: 10.1103/PhysRevLett.26.192.
- P.M. Tedrow und R. Meservey, Direct observation of spin-state mixing in superconductors, *Physical Review Letters*, 27: 919–921, 1971. DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.919.
- P.M. Tedrow und R. Meservey, Spin polarization of electrons tunneling from films of Fe, Co, Ni, and Gd, *Physical Review B*, 7: 318–326, 1973. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.318.

T

P.M. Tedrow, J.T. Kucera, D. Rainer und T.P. Orlando, Spin-polarized tunneling measurement of the antisymmetric Fermi-liquid parameter G^0 and renormalization of the Pauli limiting field in Al, *Physical Review Letters*, 52: 1637–1640, 1984. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.1637.

A. Thomas, H. Brückl, M. Sacher, J.M. Schmalhorst und G. Reiss, Aluminum oxidation by a remote electron cyclotron resonance plasma in magnetic tunnel junctions, *Journal Vacuum Science and Technology B*, 21: 2120–2122, 2003. DOI: 10.1116/1.1609480.

M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1975. ISBN 0-07-064877-8.

J.E. Tkaczyk, *Spin-orbit and magnetic proximity layers on Pauli limited superconducting thin films*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1988.

U

G.E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons, *Naturwissenschaften*, 47: 953–954, 1925. DOI: 10.1007/BF01558878.

W

D. Wang, C. Nordman, J.M. Daughton, Z. Qian und J. Fink, 70 % TMR at room temperature for SDT sandwich junctions with Co-FeB as free and reference layers, *IEEE Transactions on Magnetics*, 40: 2269–2271, 2004. DOI: 10.1109/TMAG.2004.830219.

W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani und K. Inomata, Giant tunneling magnetoresistance up to 330 % at room temperature in sputter deposited $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{CoFe}$ magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, 95: 182502, 2009. DOI: 10.1063/1.3258069.

W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G.H. Wu, K. Inomata, S. Mitani und K. Hono, Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{CoFe}$ magnetic tunneling junctions, *Physical Review B*, 81: 140402, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.140402.

- H.X. Wei, Q.H. Qin, M. Ma, R. Sharif und X.F. Han, 80% tunneling magnetoresistance at room temperature for thin Al-O barrier magnetic tunnel junction with CoFeB as free and reference layers, *Journal of Applied Physics*, 101: 09B501, 2007. DOI: 10.1063/1.2696590.
- J.H. Wernick, G.W. Hull, T.H. Geballe, J.E. Bernardini und J.V. Waszczak, Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds, *Materials Letters*, 2: 90–92, 1983. DOI: 10.1016/0167-577X(83)90043-5.
- J. Winterlik, G. Fecher, C. Felser, M. Jourdan und K. Grube, Ni-based superconductor: Heusler compound ZrNi_2Ga , *Physical Review B*, 78: 184506, 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.184506.
- D.C. Worledge und T.H. Geballe, Maki analysis of spin-polarized tunneling in an oxide ferromagnet, *Physical Review B*, 62: 447–451, 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.447.
- D.C. Worledge und T.H. Geballe, Spin-polarized tunneling in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, *Applied Physics Letters*, 76: 900–902, 2000. DOI: 10.1063/1.125623.
- H. Yang, S.H. Yang, C. Kaiser und S.S.P. Parkin, Tunneling spin polarization measurements from ferromagnet/MgO tunnel junctions using NbN superconductor, *Applied Physics Letters*, 88: 182501, 2006. DOI: 10.1063/1.2200473.
- H. Yang, S.H. Yang, S.S.P. Parkin, T. Leo und D.J. Smith, Optimized thickness of superconducting aluminum electrodes for measurement of spin polarization with MgO tunnel barriers, *Applied Physics Letters*, 90: 202502, 2007. DOI: 10.1063/1.2739333.
- S. Yuasa und D.D. Djayaprawira, Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO (001) barrier, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40: R337–R354, 2007. DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/R01.
- S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki und K. Ando, Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions, *Nature Materials*, 3: 868–871, 2004. DOI: 10.1038/nmat1257.

Y

- S. Yuasa, T. Katayama, T. Nagahama, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki und K. Ando, Giant tunneling magnetoresistance in fully epitaxial body-centered-cubic Co/MgO/Fe magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, 87: 222508, 2005. DOI: 10.1063/1.2138355.
- S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki und K. Ando, Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co (001) electrodes, *Applied Physics Letters*, 89: 042505, 2006. DOI: 10.1063/1.2236268.

Anhang

Publikationsliste

Erstautorpublikationen

O. Schebaum, D. Ebke, A. Niemeyer, G. Reiss, J.S. Moodera und A. Thomas, Direct measurement of the spin polarization of Co_2FeAl in combination with MgO tunnel barriers, *Journal of Applied Physics*, 107: 09C717, 2010

O. Schebaum, V. Drewello, A. Auge, G. Reiss, M. Münzenberg, H. Schuhmann, M. Seibt und A. Thomas, Tunnel magnetoresistance in alumina, magnesia and composite tunnel barrier magnetic tunnel junctions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323: 1525–1528, 2011

Die Erstautorpublikation sind im Anhang angefügt.

Koautorpublikationen

A.A. Khan, J. Schmalhorst, A. Thomas, O. Schebaum und G. Reiss, Dielectric breakdown in Co–Fe–B/MgO/Co–Fe–B magnetic tunnel junction, *Journal of Applied Physics*, 103: 123705, 2008

V. Drewello, M. Schäfers, O. Schebaum, A.A. Khan, J. Münchenberger, J. Schmalhorst, G. Reiss und A. Thomas, Inelastic electron

tunneling spectra of MgO-based magnetic tunnel junctions with different electrode design, *Physical Review B* 79: 174417, 2009

D. Ebke, Z. Kugler, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, J. Schmalhorst, A. Hütten, E. Arenholz und A. Thomas, X-Ray Absorption and Magnetic Circular Dichroism Studies of Co_2FeAl in Magnetic Tunnel Junctions, *IEEE Transaction on Magnetics*, 46: 1925–1928, 2010

D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewwello, A. Hütten und A. Thomas, Low B_2 crystallization temperature and high tunnel magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Fe}$ magnetic tunnel junctions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322: 996–998, 2010

Konferenzbeiträge

Investigation of MTJs with MgO/Al₂O₃ composite tunnel barriers (Vortrag), DPG Frühjahrstagung 2008, Berlin

MTJs with MgO–Al₂O₃ composite tunnel barrier (Poster), MMM Conference 2008, Austin

Tunnel magnetoresistance in Al₂O₃–MgO composite magnetic tunnel junctions (Poster), DPG Frühjahrstagung 2009, Dresden

Direct measurement of the spin polarization of the Heusler compound Co₂FeAl (Poster), 11th Joint MMM-Intermag Conference 2010, Washington DC

Direct measurement of the spin polarization of Co₂FeAl (Vortrag), DPG Frühjahrstagung 2010, Regensburg

Direct measurement of the spin polarization of Co_2FeAl in combination with MgO tunnel barriers

Oliver Schebaum,^{1,a)} Daniel Ebke,¹ Andrea Niemeyer,¹ Günter Reiss,¹ Jagadeesh S. Moodera,² and Andy Thomas¹

¹*Thin Films and Physics of Nanostructures, Bielefeld University, 33615 Bielefeld, Germany*

²*Francis Bitter Magnet Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA*

(Presented 21 January 2010; received 31 October 2009; accepted 3 December 2009; published online 12 May 2010)

It is a truth universally acknowledged that a Heusler compound in possession of a good order must be in want of a high spin polarization. In the present work, we investigated the spin polarization of the Heusler compound Co_2FeAl by spin polarized tunneling through a MgO barrier into a superconducting Al–Si electrode. The measured spin polarization of $P=55\%$ is in good agreement with the previously obtained tunnel magnetoresistance values and compared to the data by other groups. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3358245]

I. INTRODUCTION

Heusler compounds are of great interest in materials science due to the predicted 100% spin polarization.¹ A large tunnel magnetoresistance (TMR) ratio is a key requirement for applications.² Thus, Heusler compounds are promising candidates as ferromagnetic electrodes in future spintronic devices based on magnetic tunnel junctions (MTJs). In the previous years, the room temperature TMR ratio of MTJs with Heusler electrodes could be increased to 220%.^{3,4} The commonly used $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ MTJs show a maximum TMR ratio of 600% at room temperature⁵ (1000% TMR ratio for double barrier systems⁶). Nevertheless, the enormous TMR ratio expected for very high—or even 100%—spin polarized electrodes has not been observed. The direct measurement of the spin polarization of the tunneling electrons is therefore an important method for further understanding and optimization of ferromagnetic Heusler compounds. While a lot of publications investigated the common ferromagnets⁷ only few results for half-metallic ferromagnets^{8,9} and very few results for ferromagnet/MgO/superconductor junctions are published.^{10,11} In this work, we report about the direct observation of the spin polarization^{7,12} of the compound Co_2FeAl by tunneling through MgO barrier into a superconducting counter electrode.

In the previous work, MTJs with a Co_2FeAl electrode and a Co–Fe counter electrode have been investigated by Ebke *et al.*¹³ The optimized system $\text{MgO}(5)/\text{Co}_2\text{FeAl}(20)/\text{MgO}(2.1)/\text{CoFe}(5)/\text{MnIr}(10)$ (all numbers in nanometers) system showed good ordering of the Heusler electrode for low annealing temperatures (250 °C) and a TMR ratio of up to 153% at room temperature for annealing temperatures of 450 °C. A TMR major loop of the described MTJ is shown in Fig. 1. The 5 nm thick MgO buffer layer proved to be necessary to achieve the low ordering temperature of the Co_2FeAl electrode. X-ray diffraction investigations revealed a B2(001) structure of the Heusler films. Due to the high

TMR ratio and the low ordering temperature Co_2FeAl is an interesting candidate for the experiments described in this publication.

In the present work, the spin polarization of this electrode was measured by replacing the upper electrode layers by a thin superconducting Al–Si electrode. Yang *et al.*¹¹ investigated the properties of superconducting Al–Si electrodes when using MgO tunnel barriers and found differences to systems with Al_2O_3 tunnel barriers. In our system, the substrate, the buffer layer and the tunnel barrier consist of MgO. Therefore, we investigated the dependence of the transition temperature on the thickness and the annealing temperature for thin Al–Si layers in proximity with MgO substrate and buffer layer. This way, we determined the optimal Al–Si conditions for the planned measurements of the spin polarization.

II. SAMPLE FABRICATION AND MEASUREMENTS

The samples were prepared using DC- and RF-magnetron sputtering at room temperature in a computer

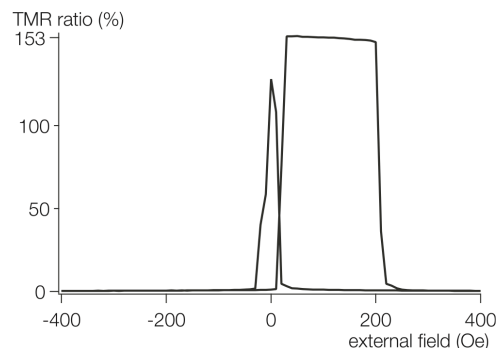


FIG. 1. TMR vs external magnetic field loop for a $\text{MgO}(5)/\text{Co}_2\text{FeAl}(20)/\text{MgO}(2.1)/\text{CoFe}(5)/\text{MnIr}(10)$ MTJ. The sample has been annealed at 450 °C for one hour and successively field cooled.

^{a)}Electronic mail: schebaum@physik.uni-bielefeld.de.

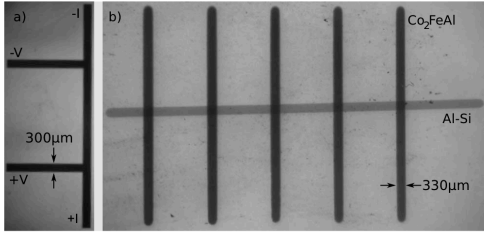


FIG. 2. (a) Layout for the measurement of the transition temperature T_c . A constant current of $1 \mu\text{A}$ was applied through the leads marked with $\pm I$ and the voltage drop measured between the leads marked $\pm V$. The width of the lines was $300 \mu\text{m}$. (b) Cross strip geometry of the conductance vs voltage samples. The long-strip consists of the superconducting Al-Si electrode, the cross-strips are made of Co_2FeAl . Long- and cross-strip are separated by the MgO tunnel barrier.

controlled sputtering system with a base pressure of 1×10^{-7} mbar. The samples were post annealed for one hour at various temperatures in a vacuum furnace with a base pressure of 1×10^{-7} mbar. Optical lithography was used to define the lateral structure of the sample for the measurement of the transition temperature (T_c). The structure is shown in Fig. 2(a). The T_c measurements have been taken in a ^4He cryostat by applying a constant current of $1 \mu\text{A}$ to the outer leads and measuring the voltage drop between the inner leads while reducing the temperature. In contrast, the samples for measuring the spin polarization were directly sputtered *in situ* through shadow masks with the cross-strip geometry shown in Fig. 2(b).

In Fig. 3 (left) T_c is shown for different Al-Si thicknesses and different annealing temperatures, because the transition to the superconducting state is influenced by both the thickness of the superconducting layer and the annealing temperature. T_c is increasing with decreasing thickness and with increasing annealing temperature. For annealing temperatures above $400 \text{ }^\circ\text{C}$ the normal state resistance of the samples increased dramatically and no transition to the superconducting state could be observed. In Fig. 3 (right) the resistivity at $T=4.2 \text{ K}$ for the different thicknesses and annealing temperatures is shown. The thinnest layer of 4 nm shows a significantly increased resistivity compared to the $5, 6, \text{ and } 7 \text{ nm}$ thick layers for all annealing temperatures. With regard to this increase an Al-Si thickness of 5 nm was chosen for the conductance versus voltage measurements.

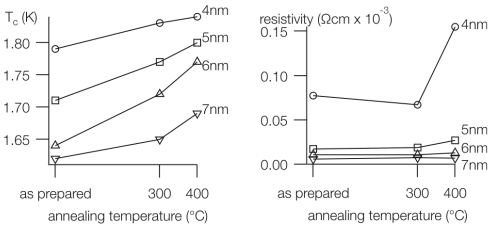


FIG. 3. Left: dependence of T_c on thickness and annealing temperature. Right: resistivity at 4.2 K for different thicknesses in dependence of the annealing temperature.

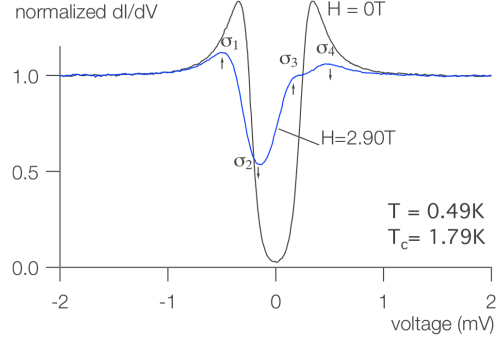


FIG. 4. (Color online) Normalized dI/dV measurements for $H=0 \text{ T}$ and $H=2.90 \text{ T}$. The arrows indicate the contributions of the different spin-up and spin-down electrons. The σ_i are the conductances used to calculate the spin polarization according to Eq. (1).

The conductance versus voltage measurements have been carried out in a ^3He cryostat at a temperature of 0.49 K with a magnetic field applied in the plane of the samples to show the superconducting gap. In Fig. 4, the conductance versus voltage measurements for 0 and 2.9 T external in-plane magnetic field is shown. A spin polarization of the tunneling current results in an asymmetry in the conductance curves when a magnetic field is applied due to the Zeeman splitting of the BCS density of states (DOS). The spin polarization P can be calculated using the following equation:⁷

$$P = \frac{(\sigma_4 - \sigma_2) - (\sigma_1 - \sigma_3)}{(\sigma_4 - \sigma_2) + (\sigma_1 - \sigma_3)} \quad (1)$$

For the Co_2FeAl electrode a value of $P=60 \pm 2\%$ can be deduced from this equation. Please note that neither spin-orbit scattering nor orbital depairing are accounted in this calculation.

A corrected value can be found by analyzing the dI/dV curves with the Maki theory. Generally, such curves can be modeled by this theory, which includes an orbital depairing parameter ζ and a spin-orbit scattering rate b .^{14,15} A phenomenological parameter representing a lifetime broadening in the quasiparticle DOS has to be taken into account to achieve an adequate agreement of the theory and conductance curves.^{7,11} In our samples the challenging ratio of the measuring temperature and T_c resulting in broadened BCS peaks complicate the analysis. A comparison between the theoretical curve obtained with the Maki theory and the measured data is given in Fig. 5. We find the best adjustment for a spin polarization $P^*=55\%$, an orbital depairing parameter of $\zeta=0.04$ and a spin-orbit scattering parameter of $b=0.12$. An additional, magnetic field dependent pair-breaking parameter of $p=0.07$ was included in the calculation. The corrected value for the spin polarization $P^*=55\%$ for the Co_2FeAl electrode is in good agreement with the value $P=56.2\%$ given by Inomata *et al.*⁴

In future experiments, we plan to investigate our samples by cross sectional high resolution electron microscopy and to compare *ab initio* transport calculations of AlI

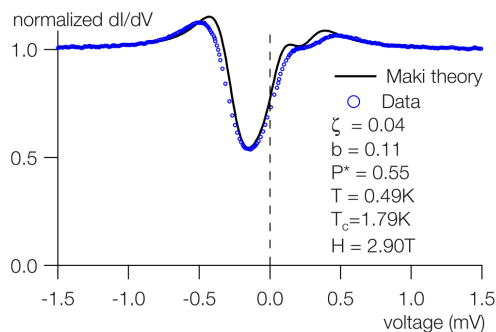


FIG. 5. (Color online) Maki fit vs measured data. The best adjustment of the theory to the data could be found for a spin polarization of $P^*=55\%$. An orbital depairing parameter of $\zeta=0.04$ and a spin-orbit scattering parameter of $b=0.12$ are necessary. An additional pair-breaking parameter of 0.07 was used.

MgO/Heusler structures with the obtained results (cf. Heiliger *et al.*¹⁶).

III. SUMMARY

In summary, we investigated the spin polarization of the tunneling current from the Heusler compound Co_2FeAl through a MgO tunnel barrier by spin polarized tunneling into superconducting Al-Si electrodes. We found a spin polarization of the tunneling current of 55% which is in good

agreement with the TMR ratio and the values found by Inomata *et al.*⁴

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG for financial funding and J. Schmalhorst for inspiring discussions. The work at MIT was supported by NSF Grant No. DMR 0504158 and ONR Grant No. N00014-09-1-0177.

- ¹R. A. de Groot, F. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- ²G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- ³S. Tsunegi, Y. Sakuraba, and M. Oogane, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112506 (2008).
- ⁴K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, and R. Goto, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014101 (2008).
- ⁵S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, and Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082508 (2008).
- ⁶L. Jiang, H. Naganuma, M. Oogane, and Y. Ando, *Appl. Phys. Express* **2**, 083002 (2009).
- ⁷R. Meservey and P. M. Tedrow, *Phys. Rep.* **238**, 173 (1994).
- ⁸P. C. Sullivan and J. S. Rogers, *Solid State Commun.* **45**, 977 (1983).
- ⁹C. Tanaka, J. Nowak, and J. Moodera, *J. Appl. Phys.* **86**, 6239 (1999).
- ¹⁰S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, *Nature Mater.* **3**, 862 (2004).
- ¹¹H. Yang, S.-H. Yang, S. S. P. Parkin, T. Leo, and D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202502 (2007).
- ¹²A. Thomas, J. Moodera, and B. Satpati, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C908 (2005).
- ¹³D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten, and A. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 996 (2010).
- ¹⁴P. Fulde and K. Maki, *Phys. Rev.* **141**, 275 (1966).
- ¹⁵D. Worledge and T. Geballe, *Phys. Rev. B* **62**, 447 (2000).
- ¹⁶C. Heiliger, M. Gradhand, P. Zahn, and I. Mertig, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 066804 (2007).

Author's personal copy

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 1525–1528



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm



Tunnel magnetoresistance in alumina, magnesia and composite tunnel barrier magnetic tunnel junctions

Oliver Schebaum^a, Volker Drewello^a, Alexander Auge^a, Günter Reiss^a, Markus Münzenberg^b, Henning Schuhmann^b, Michael Seibt^b, Andy Thomas^{a,*}

^a Thin Films and Physics of Nanostructures, Bielefeld University, Germany

^b I. and IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 August 2010

Received in revised form

30 November 2010

Available online 19 January 2011

Keywords:

Magnetic tunnel junction

Tunnel magnetoresistance

MgO

Alumina

ABSTRACT

Using magnetron sputtering, we have prepared Co–Fe–B/tunnel barrier/Co–Fe–B magnetic tunnel junctions with tunnel barriers consisting of alumina, magnesia, and magnesia–alumina bilayer systems. The highest tunnel magnetoresistance ratios we found were 73% for alumina and 323% for magnesia-based tunnel junctions. Additionally, tunnel junctions with a unified layer stack were prepared for the three different barriers. In these systems, the tunnel magnetoresistance ratios at optimum annealing temperatures were found to be 65% for alumina, 173% for magnesia, and 78% for the composite tunnel barriers. The similar tunnel magnetoresistance ratios of the tunnel junctions containing alumina provide evidence that coherent tunneling is suppressed by the alumina layer in the composite tunnel barrier.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, magnetic tunnel junctions (MTJs) have garnered much interest due to the large number of possible applications, such as magnetic random access memory (MRAM) and magnetic logic [1–3]. In most cases, a large tunnel magnetoresistance (TMR) ratio is desired.

The TMR effect was discovered at room temperature in alumina-based magnetic tunnel junctions [4,5], as this material was well studied from tunneling experiments with superconductors [6,7]. The highest measured TMR ratio has gradually increased over time and has been measured to be as high as 80% at room temperature [8,9].

In addition to alumina, other materials, such as strontium-titanate [10,11] and titanium-oxide [12], were used as tunnel barriers in MTJs. In 2001, higher TMR ratios were predicted for Fe/MgO/Fe systems with crystalline tunnel barriers and electrodes [13,14] and were subsequently experimentally verified [15,16]. Now, TMR ratios of up to 604% are observed in MgO-based MTJs at room temperature [17].

In this manuscript, we investigate magnetic tunnel junctions with alumina and magnesia barriers and compare them to MTJs with alumina–magnesia bilayers as the tunnel barrier. For all the junctions studied, we examine the transport properties as a function of the annealing temperature.

The goal of our investigation is to find evidence for non-coherent tunneling processes in the bilayer magnetic tunnel junctions. We expect to find TMR ratios of the bilayer that are comparable to the pure alumina system, since the coherence is destroyed by the alumina layer. This is in contrast to simple spin-polarization models by e.g. Jullière that would predict values in-between the values for MgO and alumina junctions [18].

2. Preparation

We studied MTJs with tunnel barriers that consist either of a single layer of Al₂O₃ or MgO. Additionally, we investigated MgO–Al₂O₃ bilayer structures as tunnel barrier materials. The thickness of each layer forming a tunnel barrier was always larger than 1.2 nm, to avoid pinholes. The layer stack and the annealing process varied for the respective samples and are provided in the results and discussion sections. The samples were structured using UV optical lithography and Ar-ion beam etching, with element sizes between 25 and 700 μm². The measurements were performed using a standard two terminal setup. A constant voltage of 10 mV was applied during the resistance vs. magnetic field measurements.

3. Magnesia and alumina reference samples

We prepared two reference samples to optimize the alumina and MgO preparation processes. The layer stacks, sputter conditions, and annealing temperatures were adjusted to yield the highest TMR values. The TMR vs. magnetic field (*H*) curves of

* Corresponding author. Fax: +49 521 106 6046.

E-mail address: andy.thomas@uni-bielefeld.de (A. Thomas).

1526

O. Schebaum et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 1525–1528

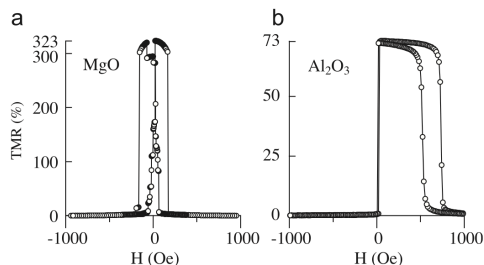


Fig. 1. Tunnel magnetoresistance vs. magnetic field curves of MTJs with Co–Fe–B electrodes for different tunnel barrier materials. In part (a), a major loop of MgO based MTJs is presented, and in part (b), a major loop of Al₂O₃ based MTJs is shown. The highest observed TMR ratios are 323% for MgO-based MTJs and 73% for Al₂O₃-based MTJs.

these samples are shown in Fig. 1. First, we discuss the details of the MgO preparation, after which the alumina sample preparation will be outlined.

The layer stack of the MgO sample was Ta 20/Co–Fe–B 5.3/MgO 2.4/Co–Fe–B 3.2/Ta 20 (all values in nm) with a spin valve structure, i.e., hard–soft switching of the electrodes. The sample was deposited by magnetron sputtering in a sputter system with a base pressure of 1×10^{-9} mbar. The crystallization of the barrier and the electrode–barrier interfaces was initiated by a post-annealing step in a vacuum furnace with an operating pressure of 2×10^{-7} mbar. With an annealing temperature of 450 °C for 1 h, the highest TMR ratios of about 320% were achieved. The magnetoresistance vs. magnetic field curve of one optimized MgO-based junction is depicted in Fig. 1(a).

In Fig. 1(b), the TMR vs. H loop of the optimized Al₂O₃-based MTJ is shown. The layer stack of this sample was Ta 5/Cu 30/Ta 5/Cu 5/Mn–Ir 12/Co–Fe–B 4/Al 1.2 + oxidation/Co–Fe–B 4/Ni–Fe 3/Ta 5/Cu 20/Au 50 (all numbers in nm). The samples were fabricated using DC and RF magnetron sputtering in an automatic sputtering system with a base pressure of 1×10^{-7} mbar. The metallic Al layer was sputtered and post-oxidized by remote plasma oxidation in a separate oxidation chamber. The details of the alumina preparation are presented in Ref. [19]. The exchange coupling of the hard magnetic electrode was activated in a post-annealing and field-cooling step with an in-plane magnetic field of 6500 Oe and in the same furnace used for the MgO samples. The optimal annealing temperature was 275 °C for 5 min. Here, we obtained a TMR ratio of 73%. Next, we have to combine the preparation processes of the samples to be able to better compare all of the sample types: the alumina-based ones, MgO-based ones, and the bilayer systems.

4. Unified layer stack

The unified layer stacks consisted of Ta/Ru/Ta/Ru/Mn₁₇Ir₈₃ under-layers, followed by a Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (2.5 nm)/tunnel barrier/Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (3 nm) tri-layer. A Ta/Ru/Au cover stack provided protection for the upper electrode and a reliable electrical contact.

To form a hard magnetic electrode, the lower Co–Fe–B layer was exchange coupled to the underlying anti-ferromagnetic Mn–Ir layer. The exchange bias was activated in a post-annealing and field-cooling step similar to the alumina samples. The samples were annealed for 1 h to initialize the crystallization of the MgO layers.

The annealing temperatures for the MgO samples were lower than before, therefore yielding lower TMR ratios. This is due to the

necessity of having the preparation process for the MgO samples as similar as possible to the aluminum process. In the unified stack, the TMR decrease at higher temperatures is caused by manganese diffusion out of the Mn–Ir layer toward the barrier [20] and overcompensates the crystallization of the barrier and barrier/electrode interfaces.

The annealing temperatures were chosen to produce the highest TMR ratios and were measured to be 325 °C for the MgO samples and 275 °C for the alumina-based samples. The major loops of the unified MgO and alumina-based MTJs are shown in Fig. 2. The TMR ratio of the two similarly prepared stacks are 176% and 65% for the MgO and alumina-based samples, respectively.

Although the TMR ratio of the MgO-based sample decreased, it is still larger by a factor of 2.5 than the ratio for the alumina-based junctions. The TMR ratio measurements provide evidence for symmetry filtering [13,14] due to either coherent or non-coherent tunneling. The amplitude of the TMR ratio enables us to easily distinguish the two cases.

The single insulating layer of the reference MTJs was replaced by a MgO/Al₂O₃ bilayer system to form the composite barrier. First, a 1.4 nm-thick MgO layer was directly deposited by RF sputtering from an MgO sputter target. Then, the second layer was formed from a 1.2 nm-thick post-oxidized Al film.

In Table 1, we show the dependence of the TMR ratio on the annealing temperature for the MTJs with the MgO/Al₂O₃ composite tunnel barrier. The composite barrier MTJs show a maximum TMR ratio of 78% at an optimum annealing temperature of 300 °C. The corresponding major loop of the optimized junction is depicted in Fig. 3(a). In Fig. 3(b) the bias voltage dependence of the TMR ratio is shown. The gray dots indicate the mirrored curve to point out the asymmetry. The TMR–V data are calculated from the I–V data in parallel and antiparallel state depicted in Fig. 4(a). In Fig. 4(b) the dI/dV–V curves of the parallel and antiparallel states are shown.

In the curves shown in Fig. 4 no particular variations can be seen. The general characteristics are very similar to MgO- and alumina-based junctions. In some cases, subtle features can be deduced out of IET-spectra of MTJs [21]. However, no IET-spectra

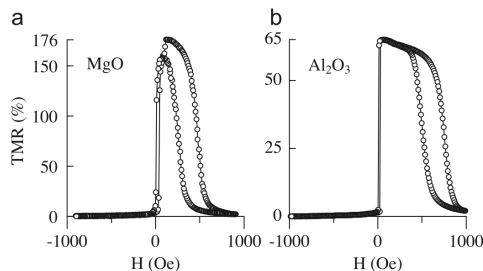


Fig. 2. In part (a), a major loop of MgO based MTJs is depicted, and in part (b), a major loop of Al₂O₃ based MTJs is shown. The junctions of the unified layer stack exhibit maximum TMR ratios of 176% and 65% for MgO and Al₂O₃, respectively.

Table 1
Dependence of the TMR ratio of the composite tunnel barrier-based MTJs on the annealing temperature T_A .

T_A (°C for 1 h)	275	300	350
TMR (%)	57.7	77.8	35.5

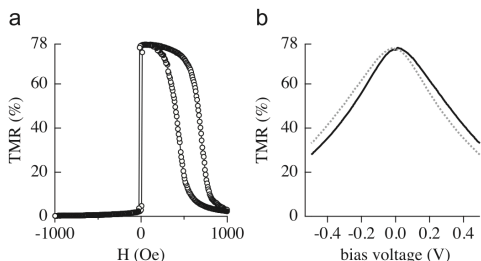


Fig. 3. (a) TMR major loop for the MgO/Al₂O₃ composite tunnel barrier junction. The highest TMR ratio of 78% is attained for annealing temperatures of 300 °C. (b) Voltage dependence of the TMR-ratio (solid line). The gray dots indicate the mirror image to indicate the asymmetry of the curve.

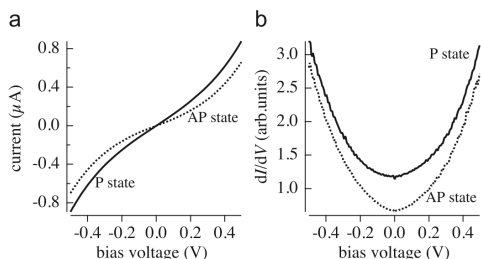


Fig. 4. (a) I vs. V and (b) dI/dV vs. V characteristics in parallel and antiparallel state of the composite barrier tunnel junction.

could be taken in the composite MTJs due to the high resistance of the thick tunnel barrier.

It is crucial for our investigation to obtain not only two barriers on top of each other, but also each without pinholes. Therefore, the bilayer tunnel barrier is thicker than the tunnel barriers of the single alumina or magnesia-based MTJs. Nonetheless, Fig. 1(a) proves, in principle, that coherent tunneling is possible in thicker tunnel barriers.

5. Discussion

The highest TMR ratio with bilayer tunnel barriers in the present work is 78%. This ratio is in the range of values reported for Al₂O₃ based MTJs. This is true for the low temperature values as well. A TMR ratio of 118% was measured at 20 K, compared to 114% for the pure alumina MTJs [22]. The small increase in the TMR ratio might be attributed to the higher interface quality of the Co–Fe–B/MgO layer. The TMR ratio is still smaller than the highest value observed in alumina junctions [8,9].

This is a strong evidence that the effect of symmetry filtering is eliminated. Any magnetic tunnel junction with an amorphous alumina layer destroys the coherent tunneling process. This is consistent with our measurements and the observations of Sukegawa et al. [23]. In MTJs with a crystalline Fe/spinel MgAl₂O₄/Fe structure, TMR ratios of 117% at room temperature have been reported, which exceed the highest reported ratios for alumina-based MTJs. This can again be explained by the symmetry filtering due to the crystalline tunnel barrier.

The TMR ratio of the composite barrier MTJ drops from 78% at low voltages to 28% for –0.5 V and 33% at +0.5 V as shown in Fig. 3(b). Such an asymmetry can neither be observed in pure alumina [8] nor in MgO based MTJs. In pure MgO-based MTJs the TMR ratio drops from 320% at low voltages to 150% at ± 0.5 V (not shown). For MgO, alumina, and composite tunnel barrier MTJs the TMR drops to roughly half of its value at a bias voltage of 0.5 V.

Another simple explanation for the TMR ratio in MTJs was given by Jullière in Ref. [18]. In Jullière's model, only the effective spin polarizations of different ferromagnetic/insulator combinations contribute to the TMR ratio. Assuming this model, one would expect a TMR ratio of about 100% for an MTJ with one Co–Fe–B/MgO and one Al₂O₃/Co–Fe–B interface. This is in contradiction to the observed results.

There are only a small number of other reports on MgO/Al₂O₃ composite tunnel barriers. Theoretical and experimental studies have demonstrated high barrier asymmetries for such systems. A TMR ratio of 7% and considerable asymmetry in the current–voltage characteristics have been reported for MTJs with Co electrodes [24]. The asymmetry in our MTJs that is indicated in Fig. 3(b) is not as pronounced. The large discrepancy in the TMR ratios (a factor of 10) suggests that extrinsic differences in the sample preparation (e.g., deposition techniques in this particular case) are responsible for the different results.

6. Summary

In summary, we have investigated the transport properties of MTJs with tunnel barriers consisting of single layers and bilayers of Al₂O₃ and MgO. The highest observed TMR ratio (78%) of the bilayer at room temperature is on the order of the highest reported values for MTJs with Al₂O₃ tunnel barriers in other works. This indicates that the observed limitation of the TMR ratio in Al₂O₃-based MTJs is caused by incoherent tunneling through the amorphous Al₂O₃ layer.

Acknowledgments

The authors would like to thank C.A. Jenkins from Mainz University for helpful discussions. We also would like to acknowledge the MIWF of the NRW state government and the German Research Foundation DFG for financial support.

References

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S.V. Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] G. Reiss, D. Meyners, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 043505.
- [3] C. Chappert, A. Fert, F.N. van Dau, *Nat. Mater.* 6 (2007) 813–823.
- [4] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 3273–3276.
- [5] T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* 139 (1995) L231–L234.
- [6] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* 5 (1960) 147–148.
- [7] R. Meservey, P.M. Tedrow, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 1270–1272.
- [8] D. Wang, C. Nordman, J. Daughton, Z. Qian, *IEEE Trans. Magn.* 40 (2004) 2269–2271.
- [9] H.X. Wei, Q.H. Qin, M. Ma, R. Sharif, X.F. Han, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 09B501.
- [10] K. Oguz, J. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1009–1011.
- [11] A. Thomas, J.S. Moodera, B. Satpati, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10C908.
- [12] M. Bibes, M. Bowen, A. Barthélémy, A. Anane, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3269–3271.
- [13] W. Butler, X. Zhang, T. Schulthess, J. MacLaren, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 054416.
- [14] J. Mathon, A. Umerski, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 220403.
- [15] S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S. Yang, *Nat. Mater.* 3 (2004) 862–867.
- [16] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando, *Nat. Mater.* 3 (2004) 868–871.
- [17] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 082508.

Author's personal copy

1528

O. Schebaum et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 1525–1528

- [18] M. Juliere, *Phys. Lett. A* 54A (1975) 225–226.
- [19] A. Thomas, H. Brückl, M. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (2003) 2120–2122.
- [20] J. Hayakawa, S. Ikeda, Y.M. Lee, F. Matsukura, H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 232510.
- [21] V. Drewello, M. Schäfers, O. Schebaum, A.A. Khan, J. Münchenberger, J. Schmalhorst, G. Reiss, A. Thomas, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 174417.
- [22] J.M. Schmalhorst, A. Thomas, S. Kämmerer, O. Schebaum, D. Ebke, M.D. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Turchanin, A. Götzhäuser, E. Arenholz, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 014403.
- [23] H. Sukegawa, H. Xiu, T. Ohkubo, T. Furubayashi, T. Niizeki, W. Wang, S. Kasai, S. Mitani, K. Inomata, K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 212505.
- [24] C. de Buttet, M. Hehn, F. Montaigne, C. Tiusan, G. Malinkowski, A. Schuhl, E. Snoeck, S. Zoll, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 104439.

