

# Magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Physik der  
Universität Bielefeld

vorgelegt von  
**Jan Michael Schmalhorst**  
aus Lübbecke

1. Mai 2001

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Bielefeld, 1. Mai 2001

(Jan Michael Schmalhorst)

Gutachter:

Prof. Dr. Günter Reiss

Prof. Dr. Dario Anselmetti

Datum des Einreichens der Arbeit: 03. Mai 2001

## Veröffentlichungen:

Die Teile dieser Arbeit, die sich auf Schichtsysteme mit dem künstlichen Antiferromagneten Co/Cu/Co beziehen, sind veröffentlicht in:

1. J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, M. Vieth, G. Gieres und J. Wecker: *Temperature stability of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co junctions*, J. Appl. Phys. **87**, S. 5191-5193 (2000)
2. J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, R. Kinder, G. Gieres und J. Wecker: *Switching stability of magnetic tunnel junctions with an artificial antiferromagnet*, Appl. Phys. Lett. **77**, S. 3456-3458 (2000)
3. J. Schmalhorst, H. Brückl, M. Justus, A. Thomas, G. Reiss, M. Vieth, G. Gieres und J. Wecker: *Evolution of the dielectric breakdown in Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co junctions by annealing*, J. Appl. Phys. **89**, S. 586-589 (2001)
4. H. Brückl, J. Schmalhorst, G. Reiss, G. Gieres und J. Wecker: *Evolution of barrier asymmetry in magnetic tunnel junctions*, Appl. Phys. Lett. **78**, S. 1113-1115 (2001)
5. J. Schmalhorst, A. Thomas, M. Justus, G. Reiss and H. Brückl: *Evolution of barrier properties in magnetic tunnel junctions by annealing*, Tagungsband zum Statusseminar Magnetoelektronik im Juni 2000 in Dresden, S. 325-327 (VDI, 2000)

Der andere Teil dieser Arbeit bezieht sich auf Schichtsysteme mit dem künstlichen Antiferromagneten CoFe/Ru/CoFe. Die Ergebnisse sind von der Siemens AG z.Zt. nur zur Veröffentlichung im Rahmen dieser Doktorarbeit freigegeben. Eine Publikation in einer physikalischen Zeitschrift ist aber in Vorbereitung:

1. J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, G. Gieres und J. Wecker: *Investigation of the properties of magnetic tunnel junctions after annealing up to 500° C*, in Vorbereitung für Phys. Rev. B
2. H. Brückl, J. Schmalhorst, G. Reiss, R. Richter, G. Gieres und J. Wecker: *Increase of the free layer switching field by local fringing fields*, in Vorbereitung für J. Magn. Magn. Mater.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Tunnelmagnetowiderstand . . . . .	5
2.1.1	Magnetische Kopplung . . . . .	7
2.1.2	Modelle zur Beschreibung des TMR . . . . .	9
2.1.3	Einfluß von Barrierenverunreinigungen und nicht magnetischen Zwischenschichten auf den TMR . . . . .	12
2.1.4	Spannungsabhängigkeit des TMR . . . . .	13
2.1.5	Temperaturabhängigkeit des TMR . . . . .	13
2.1.6	Stufenbarrieren . . . . .	14
2.2	Dielektrische Stabilität . . . . .	16
2.2.1	Experimentelle Methoden . . . . .	16
2.2.2	Modelle zum dielektrischen Durchbruch . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>21</b>
3.1	Rasterelektronenverfahren: SAM, SEM und EDX . . . . .	21
3.1.1	Rasteraugermikroskopie . . . . .	22
3.1.2	Tiefenprofilanalyse . . . . .	27
3.1.3	Probenheizung . . . . .	30
3.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	30
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	31
3.4	Röntgenfeinstrukturanalyse . . . . .	31
3.5	Magnetisierungsmessung . . . . .	32
3.5.1	Magnetooptischer Kerr-Effekt . . . . .	32
3.5.2	Vibrating Sample Magnetometer . . . . .	32
3.6	Messung der Transporteigenschaften . . . . .	32
3.7	Vakuuofen . . . . .	33
3.8	Kraftmikroskopie: AFM und MFM . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Untersuchungen an Tunnelementen mit AAF</b>	<b>35</b>
4.1	Zwischenschichtaustauschkopplung . . . . .	36
4.2	Künstliche Antiferromagneten . . . . .	37
4.3	Probenherstellung . . . . .	39
4.4	Magnetische Charakterisierung . . . . .	40
4.4.1	Minorloops . . . . .	40

4.4.2	Drehfeldmessungen . . . . .	42
4.4.3	Majorloops . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Magnetische Stabilität</b>	<b>49</b>
5.1	Experimentelle Details . . . . .	50
5.2	Rotations- und Schaltzyklen . . . . .	50
5.3	Doppelpulsschaltzyklen . . . . .	54
5.4	Zusammenfassung zur magnetischen Stabilität . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Temperaturstabilität</b>	<b>59</b>
6.1	Reaktion zwischen Substrat und Keimschicht . . . . .	59
6.2	Kristalline Struktur und Textur der Schichten . . . . .	66
6.3	Diffusionsanalyse mittels der Auger-Tiefenprofilanalyse und der First Arrival Methode . . . . .	72
6.3.1	Tiefenauflösung . . . . .	72
6.3.2	Oxidation der Al-Schicht . . . . .	73
6.3.3	Diffusionsprozesse im Schichtsystem . . . . .	76
6.3.4	First Arrival Methode . . . . .	92
6.4	Oberflächen- und Grenzflächenrauhigkeit der Schichtsysteme . .	95
6.5	Untersuchungen zum Magnetisierungsverhalten der Schichtsysteme	98
6.6	Transporteigenschaften der Tunnelsysteme . . . . .	109
6.7	Magnetische Charakteristiken in Major- und Minorloops . . . . .	121
<b>7</b>	<b>Dielektrische Stabilität</b>	<b>127</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entdeckung neuer magnetoelektronischer Effekte hat weltweit einen Boom von Forschungsprojekten ins Leben gerufen und innerhalb relativ kurzer Zeit Produktinnovationen hervorgebracht, die gute Aussichten auf eine marktbeherrschende Stellung haben [1]. Im Gegensatz zu dieser rasanten Entwicklung neuer Produkte sind die physikalischen Grundlagen (insbesondere die des in dieser Arbeit untersuchten Tunnelmagnetowiderstandes) und die verwendeten Systeme noch keineswegs so gut verstanden wie z.B. die Physik der Halbleiter.

Im Juli 1998 wurde das vom BMBF geförderte *Leitprojekt: Magnetoelektronik* gestartet, in dem Partner aus der Industrie (Siemens AG, Robert Bosch GmbH, HL-Planartechnik GmbH, Infineon AG) und aus dem universitären und außeruniversitären Forschungsbereich (Universität Bielefeld, Universität Regensburg, TU Dresden, IFW Dresden, Innovent Jena, TU Darmstadt) mit dem Ziel zusammenarbeiten, die Grundlagen der Magnetoelektronik (also der Elektronik unter Einbeziehung magnetischer Materialien) zu erforschen und gleichzeitig neue Produkte zu entwickeln. Die neuen magnetoelektronischen Effekte sind z.B. der Riesenmagnetowiderstand (GMR durch Spinstreuung von Leitungselektronen), der kolossale Magnetowiderstand (CMR durch magnetisch induzierten Phasenübergang) und der Tunnelmagnetowiderstand (TMR durch spinabhängiges Tunneln). Als wichtigste potentielle Anwendungen sind die Sensorik, die Datenspeicherung und Schreib-Leseköpfe für Festplatten zu nennen. Eine Übersicht zu den Effekten und ihren Anwendungen findet sich z.B. in [2, 3].

In dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit zwischen der Universität Bielefeld und der Siemens AG die auf dem TMR basierenden Speicherzellen für einen magnetischen Schreib-Lese-Speicher (**M**agnetic **R**andom **A**ccess **M**emory, siehe z.B. [4]) hinsichtlich ihrer thermischen, magnetischen und dielektrischen Stabilität untersucht. Prinzipiell besteht das geplante MRAM aus einer großen Zahl in Matrixform angeordneter Speicherzellen (siehe Abb.1.1). Als einzelne Speicherzelle wird ein sogenanntes Tunnelelement verwendet. Dieses besteht aus zwei ferromagnetischen Elektroden, welche durch eine ca. 1nm dicke Isolatorschicht voneinander getrennt sind. Bei paralleler Orientierung der Magnetisierungen der Elektroden findet sich bei den meisten Systemen ein geringerer Tunnelwiderstand als bei einer antiparallelen Ausrichtung. Dieser Effekt wird als TMR bezeichnet. Den beiden Orientierungen kann jeweils die logische „1“

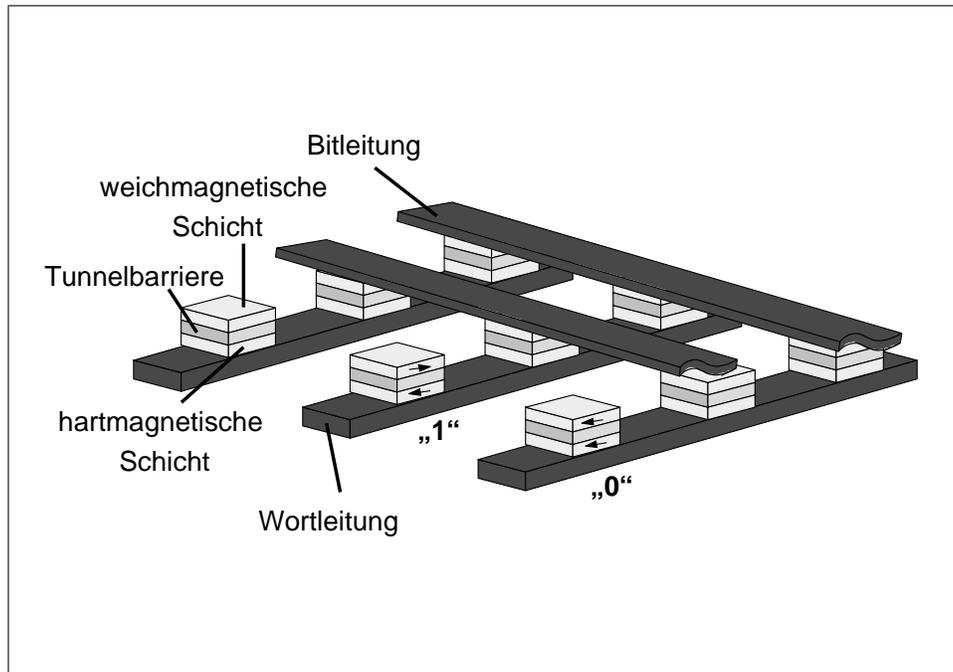


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer MRAM-Matrix aus Tunnelelementen an den Kreuzungspunkten der Wort- und Bitleitungen [4]

bzw. die logische „0“ zugeordnet werden. Die Schaltfelder der beiden Elektroden sind so gewählt, daß das Schreiben einer Speicherzelle nur aus dem Ummagnetisieren der weichmagnetischeren Elektrode (Speicherschicht) besteht, die Magnetisierung der hartmagnetischen Elektrode soll nicht verändert werden. Der Lesevorgang entspricht der Messung des Tunnelmagnetowiderstandes.

Das MRAM wird in Konkurrenz zu vielen, sich bereits jetzt auf dem Markt befindlichen, Speichern (z.B. DRAM, SRAM, EEPROM, FRAM etc.) treten müssen [1, 4]. Vom MRAM darf dabei eine einzigartige Kombination von Vorteilen erwartet werden, welche letztlich die weltweit großen Forschungsbemühungen begründen [1, 4]:

1. Nichtflüchtigkeit der Daten
2. Einfacher Aufbau des Zellenfeldes und hohe Speicherdichte
3. Unbegrenzte Anzahl von Schreib- und Lesezyklen
4. Geringer Leistungsverbrauch
5. Hohe Schalt- und Lesegeschwindigkeiten

Ob es wirklich zu einer Ablösung der etablierten Speichertechnologien durch das MRAM kommen wird, hängt unter anderem von den Wechselkosten ab, welche bei der Neueinführung einer Technologie ganz erheblich sein können. Außerdem wird entscheidend sein, inwieweit sich in der Zukunft neue Perspektiven für die Weiterentwicklung bewährter Technologien ergeben werden.

Die Motivation für die durchgeführten Untersuchungen ist aus Sicht der potentiellen Anwendung offensichtlich: Die MRAM-Technologie muß kompatibel zur etablierten Halbleiter Prozeßtechnik sein, bei der z. Zt. Temperaturen von  $400^{\circ}\text{C}$  auftreten ( $\rightarrow$  *thermische Stabilität*). Die Magnetisierung der hartmagnetischen Schicht darf durch den Ummagnetisierungsprozeß während des Schreibens der Speicherschicht nicht verändert werden, da sonst die Speicherzelle magnetisch zerstört wird ( $\rightarrow$  *magnetische Stabilität*). Die Speicherzelle darf durch die beim Lesen angelegte Betriebsspannung nicht zerstört werden ( $\rightarrow$  *dielektrische Stabilität*). Bei den hier durchgeführten Untersuchungen stand vor allem das Verständnis für die physikalischen Vorgänge im Vordergrund, welche die Stabilität der Tunnелеlemente beeinflussen. Dies ist insbesondere wichtig, um Fehlerursachen beseitigen und Weiterentwicklungen vorantreiben zu können.

Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen des Tunnelmagnetowiderstandes und der dielektrischen Stabilität diskutiert. Danach folgt ein kurzer Überblick zu den verwendeten experimentellen Methoden (Kapitel 3). In Kapitel 4 wird der genaue Aufbau und die Herstellung der Tunnелеlemente beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit werden dann ausführlich in Kapitel 5, 6 und 7 beschrieben und diskutiert. Eine kurze Zusammenfassung und ein Ausblick findet sich in Kapitel 8.



# Kapitel 2

## Grundlagen

Der heute intensiv untersuchte TMR-Effekt in ferromagnetischen Tunnelementen ist prinzipiell schon seit 25 Jahren bekannt. JULLIÈRE veröffentlichte 1975 eine Arbeit [5], in der er von einer magnetfeldabhängigen Widerstandsänderung von 14% bei 4.2K in Fe/Ge/Co-Tunnelementen berichtete. Vor dieser Entdeckung war bereits 1970 der spinabhängige Tunneleffekt zwischen einer ferromagnetischen Elektrode und supraleitendem Aluminium erfolgreich nachgewiesen worden [6, 7]. Erst 1995 konnten aufgrund von verbesserten Präparationsbedingungen wirkliche Fortschritte bei der Herstellung von Tunnelementen gemacht und auch bei Raumtemperatur (RT) deutliche Widerstandsänderungen gemessen werden [8]. In diesem Kapitel sollen die für die Auswertung der Meßdaten wichtigen Grundlagen des spinabhängigen Tunnel-effektes und Modelle zur dielektrischen Stabilität diskutiert werden. Ein sehr schöner Übersichtsartikel zum Tunnelmagnetowiderstand von MOODERA und MATHON ist in [9] zu finden.

### 2.1 Tunnelmagnetowiderstand

Die magnetfeldabhängige Widerstandsänderung eines aus zwei – durch eine dünne Isolatorschicht getrennte – Ferromagneten (FM1 und FM2) bestehenden Tunnelementes wird als Tunnelmagnetowiderstand bezeichnet. Seien  $R_P$  und  $R_{AP}$  die Widerstände des Elementes bei paralleler bzw. antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierungen  $\vec{M}_{1,2}$  von FM1 und FM2, so läßt sich die relative TMR-Amplitude definieren als:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (2.1)$$

Das mit Flächenwiderstand  $R_A$  bezeichnete Produkt aus Widerstand und Elementfläche  $S_J$  ist in dieser Arbeit wie folgt definiert:

$$R_A = \frac{R_{AP} + R_P}{2} \times S_J \quad (2.2)$$

Die parallele bzw. die antiparallele Ausrichtung von  $\vec{M}_1$  und  $\vec{M}_2$  wird dadurch ermöglicht, daß die beiden Ferromagneten unterschiedliche Koerzitivfeldstärken

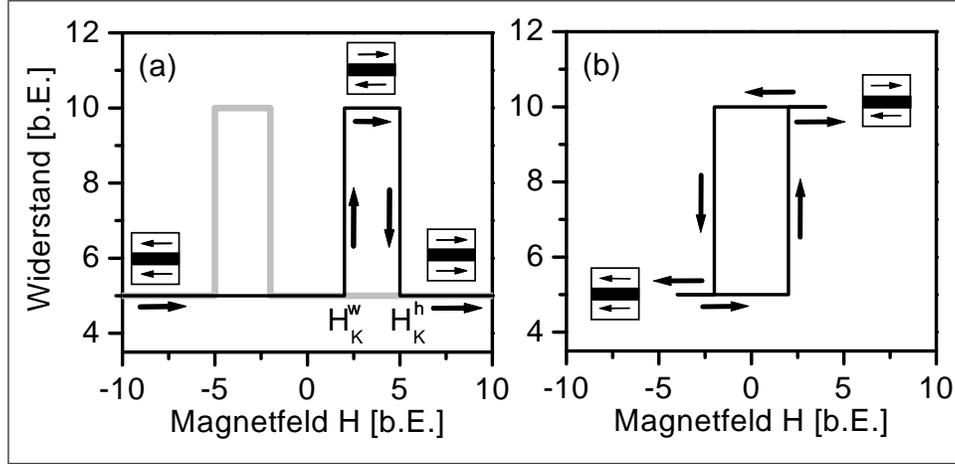


Abbildung 2.1: Schematischer Verlauf des Tunnelmagnetowiderstandes als Funktion eines äußeren Feldes: (a) Majorloop (b) Minorloop

( $H_K^w$  und  $H_K^h$ ) haben. Abb. 2.1 zeigt den schematischen Verlauf des Tunnelmagnetowiderstandes als Funktion des äußeren Feldes: (a): Wird bei hohen negativen Feldern ( $-H < -H_K^h$ , schwarze Kurve) in der parallelen Orientierung ( $R_P$ ) gestartet, so schaltet beim Erreichen der Koerzitivfeldstärke  $+H_K^w$  zunächst die weichmagnetische Elektrode. Der Widerstand  $R_{AP}$  in der daraus resultierenden antiparallelen Orientierung ist größer als  $R_P$ . Wird das Feld weiter erhöht, so schaltet bei  $+H_K^h$  auch die hartmagnetische Schicht und der Widerstand fällt auf den ursprünglichen Wert, die Magnetisierungen stehen wieder parallel ( $+H > +H_K^h$ ). Die graue Kurve stellt den entsprechenden Verlauf des Widerstandes da, wenn das Feld von positiven Werten zu negativen Werten durchlaufen wird. Die gesamte Magnetowiderstandskurve wird als *Majorloop* bezeichnet, da beide ferromagnetischen Elektroden ummagnetisiert werden. (b): Sind die bei der Widerstandsmessung angelegten maximalen Feldstärken so klein, daß nur die Magnetisierung der weichmagnetischen Schicht umgekehrt wird ( $-H_K^h < -H < -H_K^w$  und  $+H_K^w < +H < +H_K^h$ ), so wird ein *Minorloop* gemessen.

Wird die Magnetisierung der weichmagnetischen Schicht in einem Drehfeld der Stärke  $H^{Rot}$  rotiert (*Drehfeldmessung* mit  $H_K^w < H^{Rot} < H_K^h$ ), so kann die Winkelabhängigkeit des TMR gemessen werden. Gemäß [10] ist diese im Idealfall gegeben als ( $\theta$  ist der eingeschlossene Winkel zwischen  $\vec{M}_1$  und  $\vec{M}_2$ ):

$$TMR(\theta) = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \cdot \frac{1 - \cos\theta}{2} \quad (2.3)$$

Um ein ideales Schaltverhalten des Tunnелеlementes zu erreichen, sollten zwei Ferromagneten gewählt werden, die einerseits eine möglichst große Differenz im Koerzitivfeld besitzen, andererseits aber auch eine ausgeprägte uniaxiale magnetische Anisotropie zeigen (mit parallel stehenden leichten Richtungen beider Elektroden). In Kapitel 4 ist beschrieben, wie diese Voraussetzung in den hier untersuchten Proben erfüllt werden konnte.

### 2.1.1 Magnetische Kopplung

Bisher wurden die beiden Elektroden als magnetisch unabhängig betrachtet. Diese Idealisierung kann durch (im Allgemeinen unerwünschte) Kopplungsmechanismen gestört werden. Das Resultat der magnetischen Kopplungsmechanismen ist im Allgemeinen eine Reduzierung des TMR-Effektes (verbunden mit veränderten Major- und Minorloops), da die vollkommen parallele bzw. antiparallele Ausrichtung der Magnetisierungen nicht mehr erreicht wird:

1. Direkte Austauschwechselwirkung über Defekte in der Barriere: Die beiden ferromagnetischen Elektroden können über Defekte (*pinholes*, magnetische Kurzschlüsse) in der Barriere miteinander wechselwirken [11]. Es ist allerdings zu beachten, daß diese Art von Barrierendefekten auch immer mit einem elektrischen Kurzschluß verbunden ist, der ein stark reduziertes  $R_A$  zur Folge hat und so zu einem verschwindenden TMR führen kann<sup>1</sup>.
2. Indirekte Austauschwechselwirkung über magnetische Verunreinigungen in der Barriere: Sind in der Barriere magnetische Fremdionen eingebaut, so können diese eine indirekte Wechselwirkung zwischen den Elektroden vermitteln [13]. Im Gegensatz zur oben diskutierten Kopplung über Pinholes ist der Flächenwiderstand hier nicht notwendigerweise stark reduziert.
3. Kopplung über Tunnelelektronen: Der von einer magnetischen Elektrode ausgehende spinpolarisierte Tunnelstrom beeinflusst die Magnetisierung der zweiten Elektrode. Dies kann bei extrem hohen Stromdichten auch zu einer Ummagnetisierung der zweiten Elektrode führen [14, 15]. Bei den hier untersuchten Tunnelelementen kann dieser Effekt vernachlässigt werden.
4. Magnetostatische Kopplungen:
  - (a) *Orange-Peel-Kopplung* (siehe Abb. 2.2a): Bei korrelierter Grenzflächenrauigkeit an der Barriere kommt es zu einer ferromagnetischen Kopplung, da sich dann abwechselnd magnetische Oberflächenladungen in der weich- und in der hartmagnetischen Schicht gegenüberstehen können [16, 17]. Die Stärke  $J$  dieser Wechselwirkung kann bei Berücksichtigung einer sinusförmigen Rauigkeit  $z(x, y) = h \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \sin \frac{2\pi y}{\lambda}$  mit Wellenlänge  $\lambda$  und Amplitude  $h$  näherungsweise geschrieben werden als ( $M_S$  ist die Sättigungsmagnetisierung der beiden gekoppelten Ferromagneten):

$$J = \sqrt{2}\pi^2 M_S^2 \frac{h^2}{\lambda} e^{-2\pi\sqrt{2}d/\lambda} \quad (2.4)$$

---

<sup>1</sup>Bei sehr dünnen Tunnelbarrieren ( $R_A \approx$  wenige  $\Omega\mu\text{m}^2$ ) kann die eindeutige Identifikation von Pinholes schwierig werden, da diese den ballistischen Magnetowiderstand zeigen können [12]. Für die hier untersuchten Proben spielt dies aber keine Rolle, da die Tunnelwiderstände mehrere Größenordnungen höher sind.

In realen Proben ist die Beschreibung der Rauigkeit durch eine einzige sinusförmige Welligkeit natürlich eine Näherung. Die ferromagnetische Kopplung führt zu einer Verschiebung des Minorloops in Richtung des antiparallelen Zustands.

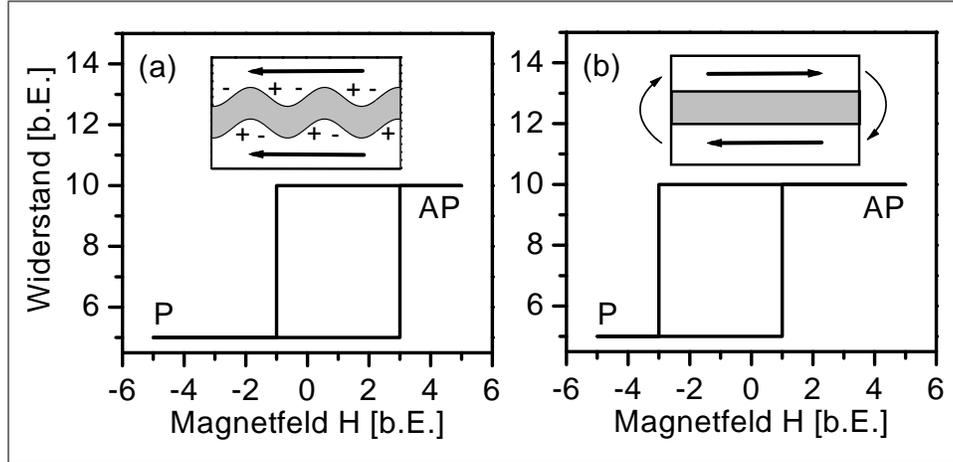


Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf des Minorloops bei ferromagnetischer Kopplung (a) und antiferromagnetischer Kopplung (b) zwischen den beiden Elektroden.

- (b) Dipolwechselwirkung am Rand der Tunnelelemente (siehe Abb. 2.2b): Um den magnetischen Fluß an den Rändern der magnetischen Elektroden zu schliessen (die unkompensierten magnetischen Pole an beiden Enden der hartmagnetischen Schicht erzeugen ein inhomogenes Magnetfeld in der weichmagnetischen Schicht), stellt sich bevorzugt eine antiparallele Ausrichtung von  $\vec{M}_1$  und  $\vec{M}_2$  ein [11, 18]. Die antiferromagnetische Kopplung beider Schichten führt bei Messung eines Minorloops zu einer Verschiebung der Widerstandskurve in Richtung des parallelen Zustandes.
- (c) Streufelder von Domänenwänden [19, 20, 21, 22]: Streufelder, welche von Domänenwänden<sup>2</sup> der hartmagnetischen Schicht in der weichmagnetischen Schicht erzeugt werden, können diese hartmagnetischer machen, da die Streufelder Domänenwände in der weichmagnetischen Schicht pinnen können.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Tunnelelementen ist nur die *Orange-Peel*-Kopplung beider Elektroden deutlich meßbar.

<sup>2</sup>In dünnen ferromagnetischen Filmen treten gewöhnlich nur Néel-Wände auf, d.h. die magnetischen Momente der Schicht innerhalb der Wand liegen in der Schichtebene. Bei zwei benachbarten dünnen ferromagnetischen Filmen, welche über Streufelder von Domänenwänden gekoppelt sind, können wegen des dabei ermöglichten Feldschlusses zwischen den Filmen auch senkrecht zu den Schichtebenen stehende Magnetisierungskomponenten auftreten.

### 2.1.2 Modelle zur Beschreibung des TMR

Schon vor der Entdeckung des TMR wurde der Tunneleffekt zwischen zwei (nicht notwendigerweise ferromagnetischen) Metallelektroden, die durch eine dünne Isolatorschicht getrennt sind, theoretisch und experimentell als grundlegender quantenmechanischer Effekt untersucht. BRINKMAN ET AL. [23] haben mittels der WKB-Näherung [24] die Spannungsabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit  $G = dj/dU$  ( $j$  ist die Stromdichte,  $U$  die angelegte Spannung) für eine trapezförmige Tunnelbarriere bei kleinen Spannungen berechnet. Eine Trapezbarriere ist durch drei Parameter charakterisiert, die Barrierendicke  $d$ , die mittlere Barrierenhöhe  $\bar{\varphi}$  und die Barrierenasymmetrie  $\Delta\varphi$  (siehe Abb. 2.3). Zur quantitativen Charakterisierung von Tunnелеlementen sind diese drei Pa-

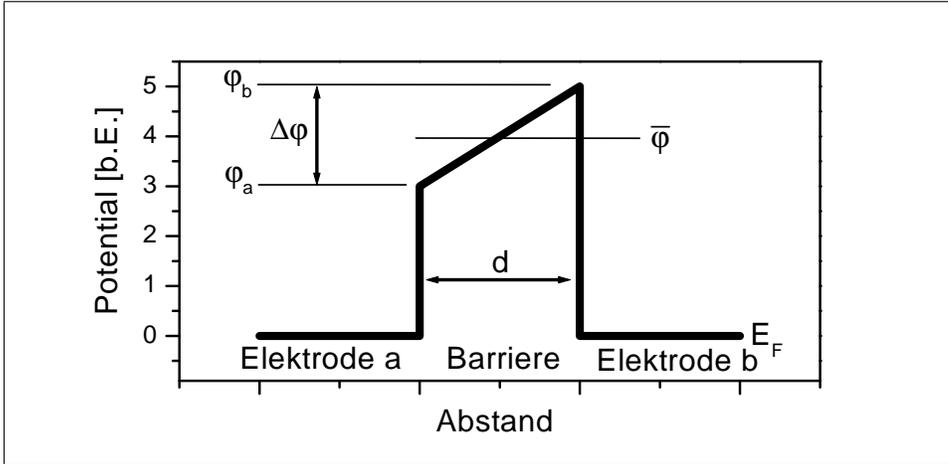


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Tunnelbarriere im Modell von BRINKMAN ET AL. [23]. Die mittlere Barrierenhöhe ist definiert als  $\bar{\varphi} = (\varphi_a + \varphi_b)/2$ , die Barrierenasymmetrie als  $\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_b$ .

parameter durch Anpassungsverfahren aus experimentellen Daten auf folgende Weise ermittelt worden: Bei kleinen Spannungen ( $eU \ll \varphi$ ) tritt nur das sogenannte direkte Tunneln auf. Als Ergebnis erhielten BRINKMAN ET AL., daß die differentielle Leitfähigkeit als Polynom 2. Ordnung in  $U$  geschrieben werden kann, wobei die drei konstanten Vorfaktoren  $A$ ,  $B$  und  $C$  im Polynom eine Funktion der drei Barrierenparameter sind:

$$G = \frac{dj}{dU} = A(\bar{\varphi}, d) \cdot U^2 + B(\bar{\varphi}, \Delta\varphi, d) \cdot U + C(\bar{\varphi}, d) \quad (2.5)$$

Da die funktionalen Abhängigkeiten der Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  bekannt sind, können die Barrierenparameter auch als Funktion von  $A$ ,  $B$  und  $C$  geschrieben werden ( $m_{eff}$  ist die effektive Masse der Elektronen):

$$\bar{\varphi}^2 = \frac{e^2 C}{32A} \left[ \ln \left( \frac{h^3}{\sqrt{2\pi} e^3 m_{eff}} \sqrt{AC} \right) \right]^2 \quad (2.6)$$

$$d = -\frac{\hbar}{8\sqrt{\varphi}m_{eff}} \ln\left(\frac{h^3}{\sqrt{2}\pi e^3 m_{eff}} \sqrt{AC}\right) \quad (2.7)$$

$$\Delta\varphi = -\frac{12\hbar\varphi^{3/2}B}{\sqrt{2}m_{eff}edC} \quad (2.8)$$

Aus den gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien können damit die Barrierenparameter bestimmt werden (siehe Abschnitt 6.6): Die gemessene Spannungsabhängigkeit des Leitwertes  $G$  wird gemäß Gl. 2.5 mit einem Polynom 2. Ordnung angepaßt und aus den Fitparametern werden mittels Gl. 2.6 - 2.8 die Barrierenparameter bestimmt.

SIMMONS [25] hat für die differentielle Leitfähigkeit beim direkten Tunneln durch eine rechteckige Barriere eine ähnliche Lösung erhalten, wobei in seiner Arbeit auch Bildkrafteffekte berücksichtigt wurden, die zu einer Abrundung der Ecken und zu einer reduzierten Barrierenhöhe führen. BRINKMAN ET AL. [23] haben in ihrer Arbeit gezeigt, daß ihre Ergebnisse bei Berücksichtigung der Bildkraft nur geringfügig verändert werden, da bei den meist eingesetzten Barrierendicken die Bildkraft noch keine Rolle spielt. Die meisten aktuellen Veröffentlichungen zum TMR nutzen zur Bestimmung der Barrierenparameter entweder die in [23] oder die in [25] angegebene Formel für die Tunnelstromdichte. An dieser Stelle muß dennoch auf ein bzgl. des TMR entscheidendes Problem hingewiesen werden. Bei der bisher diskutierten Berechnung der differentiellen Leitfähigkeit kürzen sich die Zustandsdichten an den Fermienergieebenen in den beiden Elektroden heraus. Dies würde bedeuten, daß es keinen Tunnelmagnetowiderstand geben kann. Weiter unten wird auf dieses Problem, welches offensichtlich dem experimentellen Befund widerspricht, noch einmal genauer eingegangen.

Bereits in JULLIÈRE'S Originalarbeit [5] aus dem Jahr 1975 wurde ein anderes einfaches Modell zur Erklärung des TMR vorgeschlagen: Beim Tunneln bleibt der Elektronenspin erhalten. Der Gesamtwiderstand läßt sich als Parallelschaltung von zwei unabhängigen Spinkanälen berechnen. Der Widerstand eines Spinkanals ist groß (klein), wenn das Produkt der spinabhängigen Zustandsdichten  $D^{\uparrow,\downarrow}(E_F)$  am Fermienergielevel im Anfangs- und im Endzustand klein (groß) ist. Unter Einführung der Spinpolarisation  $P$ , welche sich mittels dieser Zustandsdichte definieren läßt ( $P = (D^{\uparrow}(E_F) - D^{\downarrow}(E_F)) / (D^{\uparrow}(E_F) + D^{\downarrow}(E_F))$ ), kann dann die TMR-Amplitude berechnet werden. Seien  $R_P$  und  $R_{AP}$  die Widerstände des Elementes bei paralleler bzw. antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierungen  $\vec{M}_{1,2}$  von FM1 und FM2, so gilt [5]:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2.9)$$

$P_{1,2}$  ist die Spinpolarisation in FM<sub>1,2</sub>. Werden für die Spinpolarisation die experimentellen Daten eingesetzt, die mittels Tunnelexperimenten von den 3d-Ferromagneten Fe, Ni und Co in einen Supraleiter ermittelt wurden [26], so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den erwarteten und den gemessenen TMR-Amplituden [9]. Bei genauerer Betrachtung des Problems fällt allerdings auf, daß die gemessene Spinpolarisation für Fe, Ni und Co positiv

ist, obwohl von den Bandstrukturen der Elemente Co und Ni bekannt ist, daß die Minoritätsladungsträger die höhere Zustandsdichte am Fermineau besitzen ( $P < 0$ )<sup>3</sup>. Außerdem gibt dieses Modell keinerlei Informationen über die Abhängigkeit des TMR von der Barrierenform, über die Spannungsabhängigkeit des TMR und über den Einfluß von Defekten in der Barriere.

Die Ursache für die Ungereimtheiten dieser frühen Theorien des Tunnelmagnetowiderstandes liegen in den zu starken Vereinfachungen der Modelle [9]: Es wird angenommen, daß die Elektronen nach ihrem Spin und ihrem s-, p- und d-Charakter sowie nach ihrer Energie in additive (x,y,z)-Komponenten aufgeteilt werden können, außerdem wird die Schrödingergleichung mittels der WKB-Näherung [24] (die Bandstruktur ändert sich nur langsam im Vergleich mit der Elektronenwellenlänge) gelöst. Beide Annahmen treffen im realen Tunnelement nicht zu.

Neuere Berechnungen zum TMR wurden im Rahmen des *Kubo/Landauer Formalismus* [27, 28, 29] durchgeführt. Ohne auf Details einzugehen, soll hier ein Überblick über die wichtigsten Schlußfolgerungen gegeben werden, um einen Vergleich mit den experimentellen Daten zu ermöglichen (eine genauere Diskussion findet sich in [9]): Im Rahmen eines einfachen Modells für die Bandstruktur der ferromagnetischen Elektroden (*single-orbital tight-binding model*) wurde von MATHON [30] die Abhängigkeit des TMR von der Barrierenhöhe und -dicke berechnet. Im Grenzfall hoher Barrieren<sup>4</sup>, ist der TMR unabhängig von Höhe und Dicke. Bei niedrigeren Barrieren nimmt der TMR mit steigender Höhe und abfallender Dicke zu. Der Absolutwert des TMR wird in diesem Modell aber stark überschätzt. Das Hauptproblem bei den Berechnungen im Rahmen des *single-orbital tight-binding model* liegt also in der korrekten Modellierung der realen Multi-Orbital Bandstruktur der Ferromagneten (insbesondere an der Grenzfläche).

Schon 1977 wurde von STEARNS [31] darauf hingewiesen, daß der Tunnelstrom im Wesentlichen von sp-Elektronen getragen wird, da der Überlapp der d-Orbitale mit ansteigender Barrierendicke viel schneller abfällt, als bei den sp-Orbitalen. Wenn diese Annahme richtig ist, würde auch sofort ersichtlich, warum das Vorzeichen der gemessenen Spinpolarisation [26] positiv ist: Die hohe Zustandsdichte der 3d-Elektronen an der Fermikante trägt nicht zum Tunnelstrom bei. MATHON [30]<sup>5</sup> berechnete die Spinpolarisation der Leitungselektronen, die zwischen zwei durch ein Vakuumgap getrennte Co-Elektroden tunneln (siehe Abb. 2.4). Bei kleinen Abständen (ungefähr ein Gitterabstand im Co) ist P negativ und auch die d-Elektronen tragen zum Tunnelstrom bei. Für größere Abstände wird P dann positiv und beträgt 30-40%, was gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Kürzlich gelang YUASA ET AL. [32]

<sup>3</sup>Bei einem Tunnelement mit gleichen ferromagnetischen Elektroden spielt das Vorzeichen der Spinpolarisation keine Rolle, da es in Gl. 2.9 herausfallen würde.

<sup>4</sup>Die Barrierenhöhe beträgt in diesem Fall ein Vielfaches der Bandbreite, welche bei den schmalen d-Bändern schon 3-5eV ist. Vergleicht man diese Werte mit den experimentell ermittelten Barrierenhöhen von maximal 3eV (siehe Abschnitt 6.6), so ist die Forderung hoher Barrieren in den realen Systemen falsch.

<sup>5</sup>Die Berechnungen wurden allerdings nur für den Fall des kohärenten Tunnels ( $\vec{k}_{\parallel}$  ist erhalten) durchgeführt. Diese Bedingung ist bei der Verwendung von amorphen Isolatoren als Barriere (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nicht erfüllt.

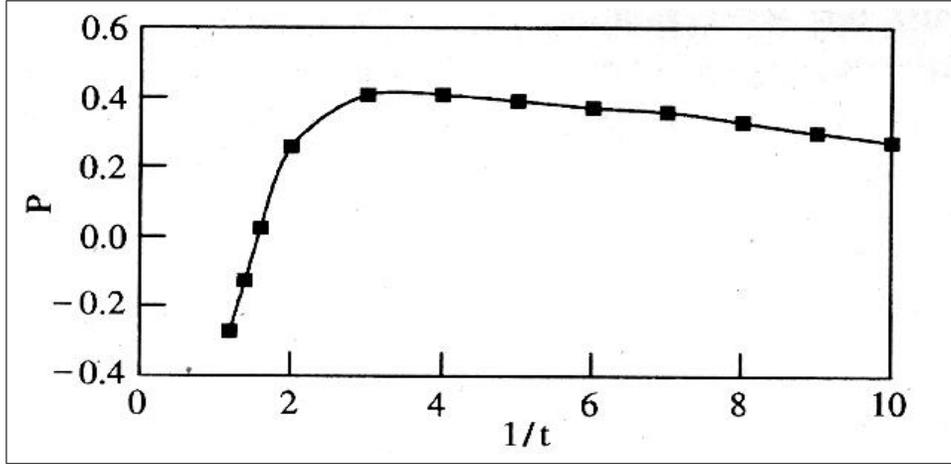


Abbildung 2.4: Spinpolarisation  $P$  der zwischen zwei durch ein Vakuumgap von einander getrennten Co-Elektroden tunnelnden Elektronen als Funktion der Breite des Vakuumgaps (sie entspricht der hier aufgetragenen dimensionslose Größe  $t^{-1}$ ). Die Spinpolarisation wurde aus der Leitfähigkeit für die Majoritätsladungsträger ( $G^\uparrow$ ) und die Minoritätsladungsträger ( $G^\downarrow$ ) bei paralleler Ausrichtung der Magnetisierungen der Co-Elektroden berechnet:  $P = (G^\uparrow - G^\downarrow)/(G^\uparrow + G^\downarrow)$

der Nachweis, daß die TMR-Amplitude in Elementen mit einkristallinen Fe-Elektroden empfindlich von der Oberflächenorientierung abhängt. Dies kann durch eine Anisotropie der Spinpolarisation aufgrund der Bandstruktur  $E(\vec{k})$  des Fe und/oder durch elektronische Grenzflächenzustände erklärt werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß z.Zt. noch keine abgeschlossene Theorie vorliegt, welche alle experimentellen Phänomene befriedigend erklärt.

### 2.1.3 Einfluß von Barrierenverunreinigungen und nicht magnetischen Zwischenschichten auf den TMR

Im Rahmen von JULLIÈRE'S Modell führt der Einbau einer nichtmagnetischen Schicht zwischen die Barriere und die ferromagnetische Elektrode zu einem verschwindenden TMR, da diese Schicht keine intrinsische Spinpolarisation besitzt. Experimentelle [33, 34, 35] und theoretische [36, 37, 38, 39] Arbeiten widersprechen diesem Result jedoch. LECLAIR ET AL. [40] konnten jetzt aber zeigen, daß die vorher in der Literatur uneinheitlich angegebenen Abklinglängen des TMR (es wurde von wenigen Monolagen bis hin zu 10nm berichtet) ihre Ursache im unterschiedlichen Schichtwachstum der untersuchten Proben haben. Sie zeigten außerdem am System Co/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co, daß eine geschlossene Monolage Cu ausreicht, um die TMR Amplitude zu halbieren, bei 5ML Cu ist der TMR ganz verschwunden. Der TMR fällt dabei exponentiell mit einer Abklinglänge von 0.26nm ab.

Auch Verunreinigungen in der Barriere führen zu einer Reduzierung des TMR aufgrund von Spin-Flip-Streuung. Es wurde gezeigt, daß Submonolagen

von Ni, Co, Pd, Au und Cu (in die Mitte der Barriere eingebracht) ausreichen, um eine signifikante Abnahme zu erzielen [41]. Für das Erreichen hoher TMR Amplituden ist daher eine möglichst störstellenfreie Barriere sehr wichtig.

### 2.1.4 Spannungsabhängigkeit des TMR

Magnetische Tunnelemente zeigen einen Abfall der TMR Amplitude mit steigender Biasspannung. Die Stärke des Abfalls hängt von der Qualität der Grenzflächen und vom Barrieren- bzw. Elektrodenmaterial ab. Tunnelemente mit niedrigen Barrierenhöhen und/oder Verunreinigungen an den Grenzflächen und in der Barriere zeigen einen stärkeren Abfall als unter optimierten Bedingungen hergestellte Tunnelemente. Die Halbierung des TMR bei einer Biasspannung von 500mV kann als Indikator für eine gute Tunnelbarriere angesehen werden [9].

Bis heute ist die Spannungsabhängigkeit des TMR noch nicht ganz verstanden. Es konnte aber experimentell [42] und theoretisch [43, 44] gezeigt werden, daß ein signifikanter Anteil des TMR-Abfalls auf die Anregung von Magnonen zurückzuführen ist<sup>6</sup>. Außerdem werden auch Phononenanregungen [45], die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Spannung [9] und eine Spannungsabhängigkeit der Spinpolarisation aufgrund von Bandstruktureffekten [9, 46] als Ursache für die Spannungsabhängigkeit des TMR diskutiert.

### 2.1.5 Temperaturabhängigkeit des TMR

Experimentell wird eine Abnahme des Widerstandes  $R_A$  und der TMR Amplitude mit steigender Temperatur  $T$  beobachtet (z.B. [42, 47]). Da eine Abnahme des Widerstandes auch bei Tunnelementen mit nichtmagnetischen Elektroden und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barrieren gefunden wurde [42, 48], liegt ein zum Teil vom Magnetismus unabhängiger Ursprung nahe. SHANG ET AL. [47] konnten zeigen, daß bei der gemessenen Temperaturabhängigkeit zwei Beiträge zur differentiellen Leitfähigkeit  $G$  getrennt werden können. Zum einen ein spinpolarisierter Beitrag aufgrund von direktem elastischen Tunneln  $G_{pT}$  (dieser Anteil ist zu Gl. 2.3 äquivalent) und zum anderen ein unpolarisierter Beitrag  $G_{upT}$ :

$$G(\theta, T) = G_T(T) (1 + P_1(T)P_2(T)\cos(\theta)) + G_{upT}(T) \quad (2.10)$$

$\theta$  ist der eingeschlossene Winkel zwischen den Magnetisierungsrichtungen beider Elektroden. Da  $G_T$  nur schwach von  $T$  abhängt (zwischen 0K und 300K steigt  $G_T$  typischerweise nur um wenige Prozent an [47]), ist die Temperaturabhängigkeit der Spinpolarisation  $P_{1,2}$  für den ersten Term entscheidend. Sie kann als  $P(T) = P_0(1 - \alpha_P T^{3/2})$  geschrieben werden<sup>7</sup>.  $P_0$  und  $\alpha_P$  hängen empfindlich von Verunreinigungen am Interface Barriere/Elektrode ab, was

<sup>6</sup> Magnonen sind die Quasiteilchen der Spinwellen und haben Spin 1. Die Erzeugung bzw. die Vernichtung eines Magnons muß also den Spin des Elektrons umdrehen [9].

<sup>7</sup>Die Spinpolarisation  $P$  ist näherungsweise proportional zur Magnetisierung  $M_S$  an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Barriere [42, 49]. Die Temperaturabhängigkeit von  $M_S$  aufgrund von Magnonanregungen ist gegeben als  $M_S(T) = M_S(0)[1 - B_S T^{3/2}]$ , was die obige Temperaturabhängigkeit von  $P$  festlegt.

ein Grund für die bis 1995 verschwindenden TMR Amplituden bei RT ist. Die Temperaturabhängigkeit des unpolarisierten Beitrages wurde in [47] experimentell bestimmt:  $G_{upT} \propto T^{1.35 \pm 0.15}$ . Als Ursachen hierfür werden eine erhöhte Leitfähigkeit über an Barrierenverunreinigungen lokalisierte elektronische Zustände (*hopping conductance*), eine uneinheitliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere (z.B. pinholes oder Oxidation der magnetischen Elektroden) und Grenzflächenzustände aufgrund von an der Grenzfläche in die Barriere eingebauten Ionen des Elektrodenmaterials diskutiert. Außerdem muß der Beitrag der Spin-Flip-Streuung an magnetischen Verunreinigungen berücksichtigt werden. Elektronen, die an einem Spin-Flip-Prozess beteiligt sind, tragen nicht mehr zum spinpolarisierten Tunnelstrom bei [50]. Da der Spin-Flip ein inelastischer Prozeß ist, wird er mit steigender Temperatur wahrscheinlicher, was ebenfalls zu einem temperaturabhängigen Abfall des TMR führt.

### 2.1.6 Stufenbarrieren

Um die in dieser Arbeit nach der Temperung bei höheren Temperaturen aufgetretenen hohen Barrierenasymmetrien (siehe Abschnitt 6.6) zu erklären, wurde das Modell der Stufenbarrieren [51] entwickelt. Dabei wird die trapezförmige 1-dim. Tunnelbarriere im Modell von BRINKMAN [23] durch eine Barriere mit einer zusätzlicher Potentialstufe ersetzt (siehe Abb. 2.5). Die neu hinzugefügte Potentialstufe kann durch die thermisch induzierte Bildung eines Halbleiters mit kleiner Bandlücke ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) an der Grenzfläche zwischen Barriere und Elektrode begründet werden. Der Tunnelstrom wird mittels der Transfer Matrix Methode aus der diskretisierten 1-dimensionalen Schrödingergleichung errechnet [52]. Die Bandstruktur wird dabei durch ein s-Band (als effektive Masse wurde  $m_{eff} = 1 * m_e$  verwendet<sup>8</sup>) simuliert. Die in den vorherigen Abschnitten diskutierten inelastischen Effekte werden bei dem Modell nicht berücksichtigt. Um die Auswirkung der Potentialstufe auf die Strom-Spannungs-Charakteristik eines Tunnelelementes zu untersuchen, wurde folgendes Modellsystem gebildet [53]: Zwischen einer geerdeten Co-Elektrode (Austrittsarbeit  $\phi=5.0\text{eV}$ ) und einer Cu-Elektrode (Austrittsarbeit  $\phi=4.5\text{eV}$ ) befindet sich eine insgesamt 1.5nm dicke Barriere. Auf der Cu-Seite sei eine dünne  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Schicht (Barrierrhöhe  $\varphi_{Stufe}=1.0\text{eV}$ , Dicke  $\Delta d$ ) gegeben, der Barrierenrest bestehe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Höhe 3.0eV, Dicke  $1.5\text{nm}-\Delta d$ ). Für dieses Modellsystem wurde zunächst die Strom-Spannungs-Charakteristik als Funktion der Dicke der Potentialstufe  $\Delta d$  berechnet ( $m_{eff} = 1 * m_e$ ). Diese Strom-Spannungs-Charakteristiken wurden danach mittels der Brinkman-Formel Gl. 2.5 gefittet ( $m_{eff} = 0.4 * m_e$ ), um die entsprechenden effektiven Barrierenparameter (Höhe  $\bar{\varphi}$ , Asymmetrie  $\Delta\varphi$ , Dicke  $d$ ) zu Vergleichszwecken zu berechnen. Abb. 2.6 zeigt diese Barrierenparameter als Funktion der Stufendicke  $\Delta d$ . Ohne Potentialstufe (d.h.  $\Delta d=0\text{nm}$ ) ist die Barriere wie im Brinkman-Modell trapezförmig. Die effektive Höhe  $\bar{\varphi}$  ist allerdings deutlich kleiner, als beim Modellsystem vorausgesetzt (1.6eV anstatt 3.0eV). Analog dazu ist die effektive Barrierendicke größer (1.93nm anstatt 1.5nm), wobei das den Tunnelstrom dominierende Produkt aus der Barrieren-

<sup>8</sup>Bei Verwendung anderer effektiver Massen ändern sich die Parameter der Stufenbarriere, das qualitative Verhalten ändert sich allerdings nicht.

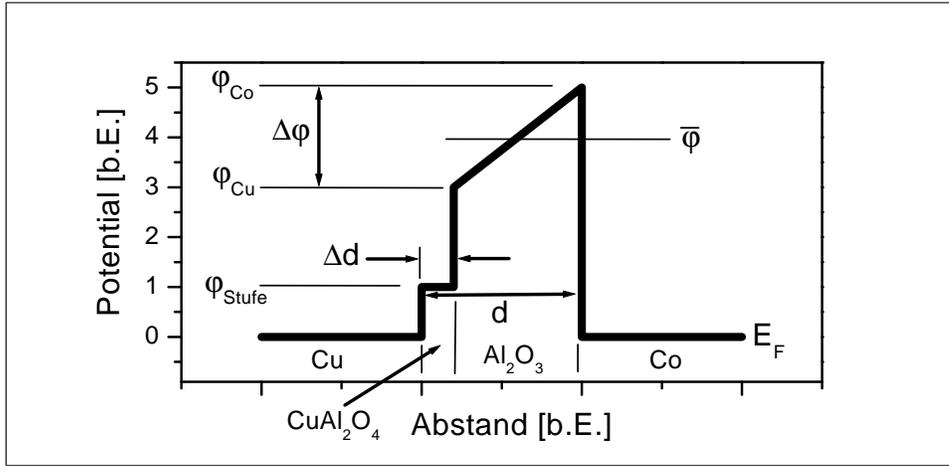


Abbildung 2.5: Schematischer Potentialverlauf der Stufenbarriere: Die in Abb. 2.3 dargestellte Tunnelbarriere wurde um eine zusätzliche Potentialstufe mit der Dicke  $\Delta d$  und der Höhe  $\varphi_{Stufe}$  erweitert.

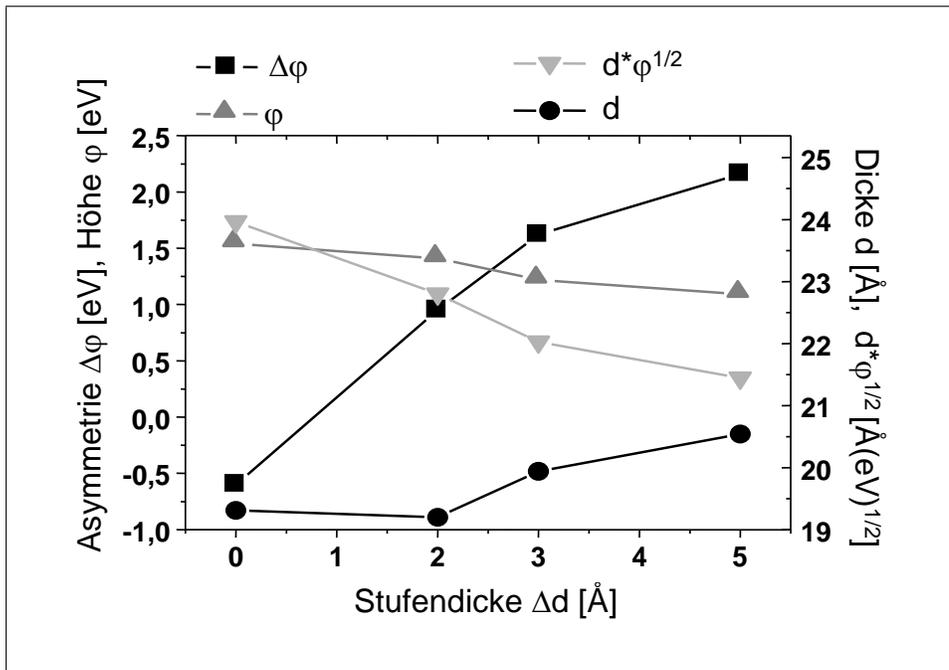


Abbildung 2.6: Verlauf der nach Gl. 2.5 ermittelten Barrierenparameter (Höhe  $\varphi$ , Dicke  $d$ , Asymmetrie  $\Delta\varphi$ ) in Abhängigkeit von der Dicke  $\Delta d$  der Potentialstufe für das im Text diskutierte Modellsystem.

dicke und der Quadratwurzel der Barrierenhöhe im Modellsystem ( $26\text{eV}^{1/2}\text{nm}$ ) und im Brinkman-Fit nahezu ( $24\text{eV}^{1/2}\text{nm}$ ) übereinstimmen. Die Barrierenasymmetrie wird ebenfalls recht gut reproduziert. Im Modellsystem entspricht

sie der Austrittsarbeitsdifferenz von  $-0.5\text{eV}$ , im Brinkman-Fit ergibt sich  $-0.6\text{eV}$ . Die Hauptursache für die Abweichungen bei  $\varphi$  und  $d$  sind die unterschiedlichen verwendeten effektiven Massen bei der Berechnung der Leitfähigkeit und dem anschließenden Fit der Daten mittels Gl. 2.5 [54]. Wird nun eine nichtverschwindende Stufendicke angenommen, so führt dies zu einem leichten Anstieg (Abfall) der effektiven Barrierendicke  $d$  (Höhe  $\varphi$ ) und zu einer extrem großen Änderung der Asymmetrie  $\Delta\varphi$ . In Abschnitt 6.6 wird mit Hilfe dieses Modells die gemessene Abhängigkeit der mittels Gl. 2.5 bestimmten effektiven Barrierenparametern bei hohen Temperaturen plausibel.

## 2.2 Dielektrische Stabilität

Der dielektrische Durchbruch eines Tunnelementes ist durch einen plötzlichen starken Anstieg des Tunnelstromes charakterisiert. Dieser Stromanstieg hat seine Ursache in der Bildung eines lokalisierten hochleitfähigen Kanals (*Shunting Widerstand*), welcher parallel zum verbleibenden Tunnelwiderstand verläuft und diesen somit kurzschließt [55, 56]. Die Betriebsspannung eines MRAM wird bei wenigen  $100\text{mV}$  liegen [4, 57]. Die Lebensdauer eines solchen Speichers wird demnach auch von der Stabilität der Tunnelemente gegenüber den angelegten Betriebsspannungen (*dielektrische Stabilität*) abhängen. In diesem Abschnitt werden zunächst die verschiedenen Methoden zur Untersuchung der dielektrischen Stabilität diskutiert. Danach folgt eine kurze Übersicht zu den bisher entwickelten Modellen zum dielektrischen Durchbruch eines Tunnelementes.

### 2.2.1 Experimentelle Methoden

Bei der Untersuchung zur dielektrischen Stabilität wird ein Ensemble von identischen Tunnelementen unter gleichen äußeren Bedingungen (Temperatur etc.) einem zeitabhängigen oder zeitunabhängigen Spannungs- bzw. Stromstress ausgesetzt (siehe z.B. [58]). Sei  $F(t)$  der Bruchteil des Ensembles welcher zur Zeit  $t$  bereits einen dielektrischen Durchbruch gezeigt hat, so läßt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(t)$  für den Durchbruch wie folgt definieren [56]:

$$p(t) = \frac{\frac{dF}{dt}}{1 - F(t)} \quad (2.11)$$

Ziel der in Abschnitt 2.2.2 diskutierten Modelle zum dielektrischen Durchbruch ist die Vorhersage der Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(t)$  von den äußeren Parametern (Spannung, Strom, Temperatur, Zeit etc.). Ist die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht zeitabhängig, so nimmt der Bruchteil der nicht zerstörten Tunnelemente  $(1 - F)$  exponentiell mit der Zeit ab [56]:  $1 - F = \exp(-pt)$ . Die mittlere Lebensdauer  $\tau_{1/2}$  ergibt sich dann zu:

$$\tau_{1/2} = \ln(2)/p \quad (2.12)$$

In dieser Arbeit wurde zum einen die Lebensdauer der Tunnelemente bei einer konstanten angelegten Spannung gemessen, zum anderen wurde die Biasspannung mit einer konstanten Rate von  $dU/dt=23\text{mVs}^{-1}$  erhöht (Spannungsrampe) und dann die Durchbruchspannung  $U^{BD}$  gemessen. Sei  $R_0^{BD}$  der absolute

Widerstand des Tunnelementes nach dem Durchbruch, so läßt sich dieser aus dem ursprünglichen Tunnelwiderstand  $R_0$  und dem Widerstand  $R_S$  des leitfähigen Kanals berechnen:

$$R_0^{BD} = (R_0^{-1} + R_S^{-1})^{-1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} R_0 \quad (2.13)$$

wobei  $\alpha = R_S/R_0$  gilt (die entsprechenden Flächen-Widerstands-Produkte ergeben sich wie folgt:  $R_A^{BD} = \text{Fläche} \times R_0^{BD}$  und  $R_A = \text{Fläche} \times R_0$ ). Gleichzeitig ergibt sich die gemessene TMR-Amplitude  $TMR^{BD}$  aus dem ursprünglichen Wert  $TMR_0$  gemäß der folgenden Formel [59]:

$$TMR^{BD} = \frac{\alpha TMR_0}{1 + TMR_0 + \alpha} \quad (2.14)$$

Im Bereich kleiner Shunting Widerstände läßt sich die gemessene TMR-

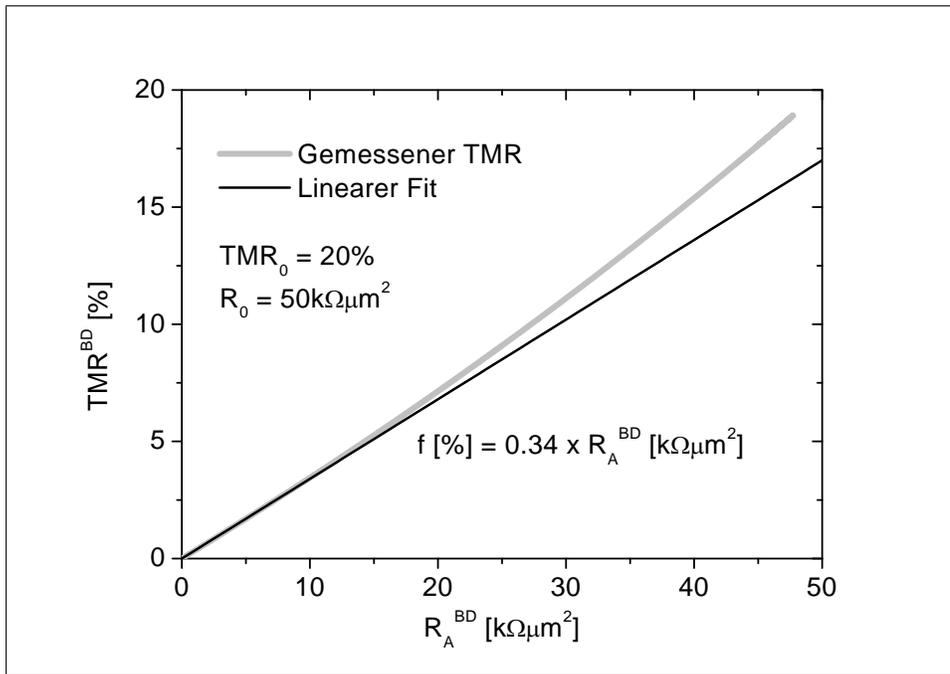


Abbildung 2.7: Gemessene TMR-Amplitude  $TMR^{BD}$  nach dem dielektrischen Durchbruch als Funktion des gemessenen Widerstands  $R_A^{BD}$ , berechnet mittels Gl. 2.13 und 2.14 und einem ursprünglichen Tunnelmagnetowiderstand (Widerstand) von 20% ( $50k\Omega\mu m^2$ ). Der lineare Fit wurde im Bereich kleiner Shunting-Widerstände  $R_S$  durchgeführt ( $R_A^{BD} = 0 - 10k\Omega\mu m^2$ ).

Amplitude mittels einer linearen Funktion anpassen (vergleiche Abb. 2.7, die Steigung der Fitgeraden ist immer kleiner als  $TMR_0/R_A$ ). Dies wurde mit den in Kapitel 7 diskutierten Meßdaten durchgeführt.

Neben den bisher diskutierten Meßmethoden kann der dielektrische Durchbruch auch mittels einer elektrostatischen Entladung (*electrostatic discharge*

*ECD*) untersucht werden. Dabei wird die Entladung eines statisch aufgeladenen Menschen über ein Tunnelement simuliert (*human body model*): Ein Kondensator (typischerweise 100pF) wird mittels einer DC-Spannung aufgeladen und dann über einen in Reihe geschalteten Widerstand  $R_{HBM}$  (typisch  $1500\Omega$ ) entladen. Je größer der Widerstand des Tunnelementes ist, desto größer ist dabei die am Tunnelement abfallende Spannung, was wiederum die Lebensdauer kleiner Elemente gegenüber größeren Elementen reduziert. Einzelheiten und Ergebnisse zur ESD-Methode finden sich in [57, 60].

### 2.2.2 Modelle zum dielektrischen Durchbruch

Bei der Diskussion der Ursachen für den dielektrischen Durchbruch dünner dielektrischer Schichten wird traditionellerweise zwischen intrinsischem und extrinsischem Durchbruch unterschieden [56, 61]. Unter einem intrinsischen Prozeß versteht man dabei den Durchbruch in einem defektfreien Film, der nur durch die physikalischen Eigenschaften des Oxides bzw. der Grenzfläche zwischen Oxid und Elektrode und den statistischen Variationen ihrer Struktur und lokalen Zusammensetzung bestimmt ist. Der extrinsische Durchbruch, welcher bei niedrigeren Spannungen bzw. geringeren Lebensdauern auftritt, hat seine Ursache in einer lokalisierten Abweichung vom fehlerfreien Material bzw. idealen Schichtaufbau (Kontamination der dielektrischen Schicht, lokale Oxiddünnung aufgrund von Rauigkeit, Kristalldefekten des Substrates etc.). Prinzipiell lassen sich die präparationsbedingten extrinsischen Durchbruchsmechanismen durch einen optimierten Herstellungsprozess minimieren, sodaß nur noch die intrinsischen Mechanismen zurückbleiben.

OEPTS ET AL. [56] haben die für den Durchbruch von dünnen  $\text{SiO}_2$ -Filmen vorgeschlagenen Modelle hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tunnelbarrieren diskutiert. Ein Hauptproblem bei der Anwendung dieser Modelle besteht darin, daß die  $\text{SiO}_2$ -Filme wesentlich dicker waren als die hier untersuchten Tunnelbarrieren (einige nm bis 40nm anstatt der 1nm dicken Barrieren)<sup>9</sup>. OEPTS ET AL. folgern, daß nur das sogenannte E-Modell eine sinnvolle Grundlage für die Beschreibung des Durchbruchs in dünnen Tunnelbarrieren liefert, daher soll hier nur dieses genauer betrachtet werden:

Das E-Modell (auch *thermochemical E-Model* genannt [63]) basiert auf der Annahme, daß der dielektrische Durchbruch mit einem feldinduzierten Bruch atomarer Bindungen im Isolator beginnt. An den aufgebrochenen Bindungen können sich *trapping states* für Elektronen (in der Barriere lokalisierte elektronische Zustände, deren Energieniveaus sich innerhalb der Energielücke des Isolators befinden) ausbilden, die bei genügend großem Überlapp der Wellenfunktionen zu Leitungssubbändern führen können. Die beim Stromfluß durch diese Bänder erzeugte Joulesche Wärme führt letztlich zur lokalen Zerstörung der Tunnelbarriere (*thermal run-away* [63]) mit dem gemessenen starken Wi-

<sup>9</sup>Bei dicken dielektrischen Filmen findet der Durchbruch gewöhnlich im Fowler-Nordheim Tunnelbereich [62] statt: Die angelegte Spannung ist wesentlich höher als die Barrierenhöhe. Die tunnelnden Elektronen gelangen daher in das Leitungsband des Isolators und der Tunnelstrom steigt exponentiell an. In den hier untersuchten Tunnelementen ist die Spannung so klein, daß der Grenzfall des direkten Tunnelns erfüllt ist (siehe Abschnitt 2.1.2).

derstandsabfall. Im Rahmen dieses Modells ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(t)$  (Gl. 2.11) für den Durchbruch gegeben als [56]:

$$p(t) = A \cdot \exp\left(\frac{E(t)d_B}{B}\right) \quad (2.15)$$

dabei ist  $E(t)$  das zeitabhängige elektrische Feld und  $d_B$  die Barrierendicke (das Produkt ist gleich der angelegten Spannung:  $U(t) = E(t)d_B$ ). Der Vorfaktor  $A$  ist aufgrund der statistischen Natur des Durchbruchs proportional zur Fläche  $S_J$  des Tunnелеlementes und hängt exponentiell von der Aktivierungsenergie  $\Delta H$  für den Durchbruch ab ( $k$  ist die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur):

$$A \sim S_J \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.16)$$

Das externe elektrische Feld  $E(t)$  verringert die Aktivierungsenergie, der Parameter  $1/B$  beschreibt die Stärke dieser Feldabhängigkeit ( $B$  ist der *field accelerating parameter*). Für Experimente mit  $U(t=0)=0$  und  $dU/dt=\text{constant}$  kann für  $F(t)$  (Gl. 2.11) ein geschlossener Ausdruck angegeben werden:

$$F(t) = 1 - \exp\left[-A \cdot \exp\left(\frac{E(t)d_B}{B}\right) B \left(\frac{dU}{dt}\right)^{-1} + AB \left(\frac{dU}{dt}\right)^{-1}\right] \quad (2.17)$$

Das Maximum der Durchbruchrate  $dF/dt$  findet sich bei der Spannung

$$U_{max} = B \cdot \ln\left(\frac{dU/dt}{AB}\right) \quad (2.18)$$

und entspricht der am häufigsten gefundenen Durchbruchspannung  $U^{BD}$  eines Ensembles von Tunnелеlementen. Da die Durchbruchrate zu niedrigen Spannungen hin asymmetrisch verbreitert ist, ist der Mittelwert  $U_{Mittel}$  aller gemessenen Durchbruchspannungen immer kleiner als  $U_{max}$ . Die Funktionen  $F(t)$  und  $dF/dt$  sind in Abb. 2.8 für typische Wert von  $A$  und  $B$  dargestellt.

Die Verteilungsfunktion  $F(t)$  kann bei gegebenen Meßparametern direkt gemessen werden. Das Ziel der Modellbildung ist aber vor allem, aus den in beschleunigten Testverfahren (das Durchbruchsexperiment wird unter verschärften Bedingungen wie z.B. höhere Temperatur, Spannung und Strom durchgeführt) gemessenen Lebensdauern auf die Lebensdauer bei typischen Betriebsbedingungen zurückzuschließen. Dabei ist nicht von vornherein klar, daß der physikalische Durchbruchmechanismus unter beiden Randbedingungen gleich ist. Dies wurde zwar in dieser Arbeit nicht weiter untersucht, sollte aber bei der in Kapitel 7 durchgeführten Extrapolation der gemessenen Durchbruchdaten aus den Spannungsrampenexperimenten auf typische Betriebsbedingungen eines MRAM nicht vergessen werden. Für die am  $\text{SiO}_2$  gewonnenen Meßdaten unter Randbedingungen nahe an den typischen Betriebsbedingungen konnte eine gute Übereinstimmung mit dem E-Modell nachgewiesen werden [63], so daß in diesem Fall eine Extrapolation zuverlässig erscheint.

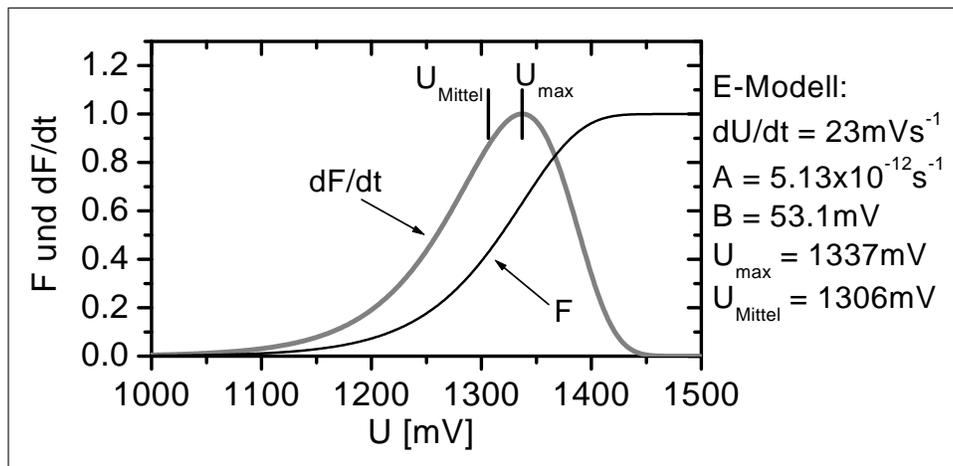


Abbildung 2.8: Verlauf der Verteilungsfunktion  $F(t)$  und der normierten Durchbruchrate  $dF/dt$  für das E-Modell gemäß Gl. 2.17. Das Maximum von  $dF/dt$  findet sich bei  $U_{\text{max}}$  und ist durch Gl. 2.18 festgelegt, die mittlere gemessene Durchbruchspannung  $U_{\text{Mittel}}$  ist wegen der asymmetrischen Form von  $dF/dt$  immer kleiner als  $U_{\text{max}}$ .

## Kapitel 3

# Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden kurz beschrieben. Da ein Hauptteil der strukturellen Untersuchungen aus Auger-Tiefenprofilanalysen besteht, wird auf dieses Verfahren genauer eingegangen. Die anderen Verfahren werden nur so weit beschrieben, wie es für die Interpretation der Meßdaten notwendig ist. Genauere Angaben finden sich in den angegebenen Referenzen.

### 3.1 Rasterelektronenverfahren: SAM, SEM und EDX

Die Rasteraugermikroskopie (SAM), die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und die energiedispersive Detektion von Röntgenfluoreszenz (EDX) verwenden alle das gleiche Anregungsverfahren: Durch den Beschuß der Probe mit einem gerasterten (d.h. die Messung ist orts aufgelöst), feinfokussierten, hochenergetischen Elektronenstrahl (typischerweise 10keV) werden in den Probenatomen Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Die dabei entstehenden Löcher zerfallen im Wesentlichen über einen Röntgenprozeß oder einen Augerprozeß (die Lebensdauer der Löcher ist typischerweise  $\geq 10^{-15}$ s). Die beim Röntgenprozeß erzeugten  $\gamma$ -Quanten (ihre Energie ist die materialspezifische Information) können mit einem energiedispersiven X-Ray Detektor (EDX) nachgewiesen werden. Die im Augerprozeß generierten Augerelektronen können mit dem Elektronenenergieanalysator eines SAM nachgewiesen werden. Desweiteren emittiert die Probe auch niederenergetische Sekundärelektronen (typische Energien von einigen eV), die beim gewöhnlichen SEM als Signal weiterverarbeitet werden.

Abb. 3.1 zeigt die effektiven Anregungsvolumina für die Sekundär- und Augerelektronen (Tiefe: 5-50nm bzw. 1nm, die Fläche ist im Wesentlichen durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahles festgelegt), sowie für die charakteristische Röntgenstrahlung (X-Ray Auflösung und Anregungstiefe  $\approx 1\mu\text{m}$ ). Durch die unterschiedlichen effektiven Anregungsvolumina können EDX und SAM als komplementäre Verfahren angesehen werden: SAM ist extrem oberflächensensitiv, EDX mißt die Komposition des Volumens.

In dieser Arbeit wurde ein SEM/EDX System (Typ LEO Gemini mit einem

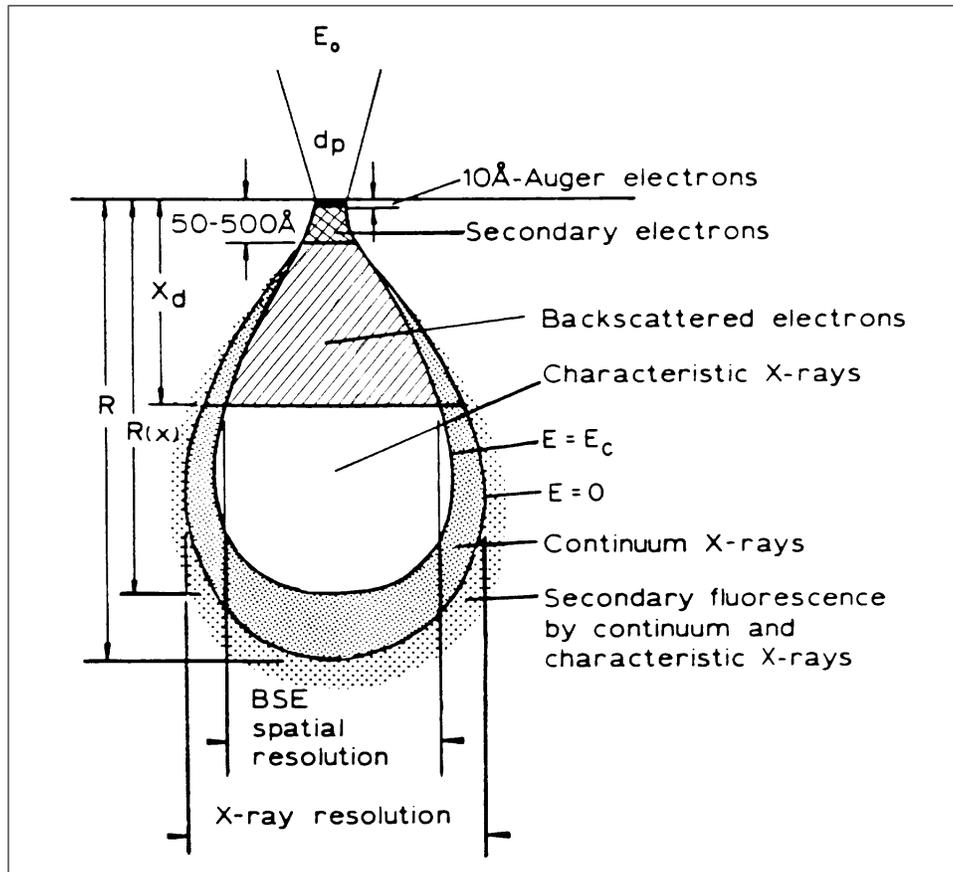


Abbildung 3.1: Effektive Anregungsvolumina für die Sekundär- und Augerelektronen sowie für die charakteristische Röntgenstrahlung und die rückgestreuten Elektronen (aus [64])

EDX-System der Firma *Oxford*, 1.2-1.5nm Ortsauflösung im SEM) und ein SAM/SEM System (Model 660, Physical Electronics,  $\approx 100\text{nm}$  Ortsauflösung) verwendet. Da ein Hauptteil dieser Arbeit aus Messungen mit dem SAM besteht, soll zunächst eine Einführung in die quantitative Augerelektronenspektroskopie gegeben werden, gefolgt von der quantitativen Tiefenprofilanalyse.

### 3.1.1 Rasteraugermikroskopie

Abb. 3.2 zeigt schematisch einen KLL-Augerprozeß. In der  $K$ -Schale wird durch das einfallende Primärelektron mit der Energie  $E_P$  ein Loch erzeugt. Dieses Loch wird durch ein Elektron aus der  $L_1$ -Schale aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird auf das Elektron in der  $L_{2,3}$ -Schale übertragen, das die Probe mit der Energie  $E_A = E_K - E_{L1} - E_{L2,3}$  verläßt. Die Abb. 3.2 zeigt außerdem noch schematisch den alternativen Röntgenprozeß. Die Energie des emittierten Photons beträgt  $h\nu = E_K - E_{L1}$ . Allgemein werden die Augerlinien durch Angabe der beteiligten Energieniveaus gekennzeichnet: Beim  $XYZ$ -Prozeß wird in der  $X$ -Schale ein Loch erzeugt, welches mit einem Elektron aus der  $Y$ -Schale

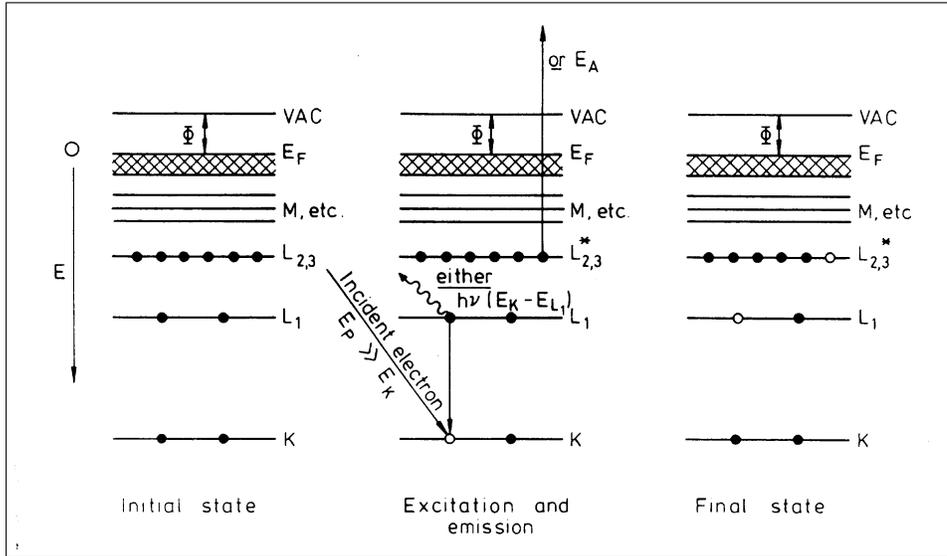


Abbildung 3.2: Der Augerprozeß und der charakteristische Röntgenprozeß (aus [65])

aufgefüllt wird. Das emittierte Elektron stammt aus der  $Z$ -Schale. Da am Augerprozeß drei Elektronen beteiligt sind, können die Elemente  $H$  und  $He$  nicht direkt nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenzen der Augerelektronenspektroskopie liegen typischerweise bei Konzentrationen  $\leq 1\%$ , wobei dies letztlich nur eine Frage der Meßzeit ist.

Abb. 3.3 zeigt das direkte Augerspektrum ( $EN(E)$ , die Transmissionsfunktion des verwendeten Zylinderspiegelanalysators (CMA) ist berücksichtigt) und das differenzierte Spektrum ( $d(EN)/dE$ ) einer  $SiO_2$  Referenzprobe. Die Augerspektren fast aller Elemente sind tabelliert (die Messungen wurden mit einem äquivalenten SAM durch die Firma Physical Electronics durchgeführt). Für die einzelnen Augerlinien haben sich Abkürzungen etabliert, die im Folgenden auch benutzt werden sollen. Die Kriterien zur Identifikation einer Augerlinie eines bestimmten Elementes sind zum einen ihre energetische Lage und zum anderen ihre Peakform. Veränderungen der elektronischen Struktur eines Atoms durch eine chemische Bindung erkennt man dementsprechend an einer energetischen Verschiebung der Augerpeaks (*chemical shift*) und an einer veränderten Peakform. Es ist allerdings zu beachten, daß die chemischen Informationen, die aus Augerspektren gewonnen werden können, nicht mit dem Informationsgehalt eines XPS-Spektrums (siehe unten) zu vergleichen sind, da beim Augerprozeß drei Elektronen beteiligt sind (deren energetischen Verschiebungen können sich z.B. kompensieren), bei XPS ist es nur ein Elektron.

Die Intensität  $I_{Ai}(XYZ)$  einer Augerlinie (z.B. O1 in Abb. 3.3) ist definiert als ihre Amplitude (Peak to Peak) im differenzierten Spektrum (*ptpH*). Um die gemessenen Intensitäten einer aus mehreren Atomsorten bestehenden Probe in die entsprechenden Konzentrationen umzurechnen, muß zunächst untersucht werden, von welchen Parametern diese Intensität abhängt. Ein sehr allgemeiner

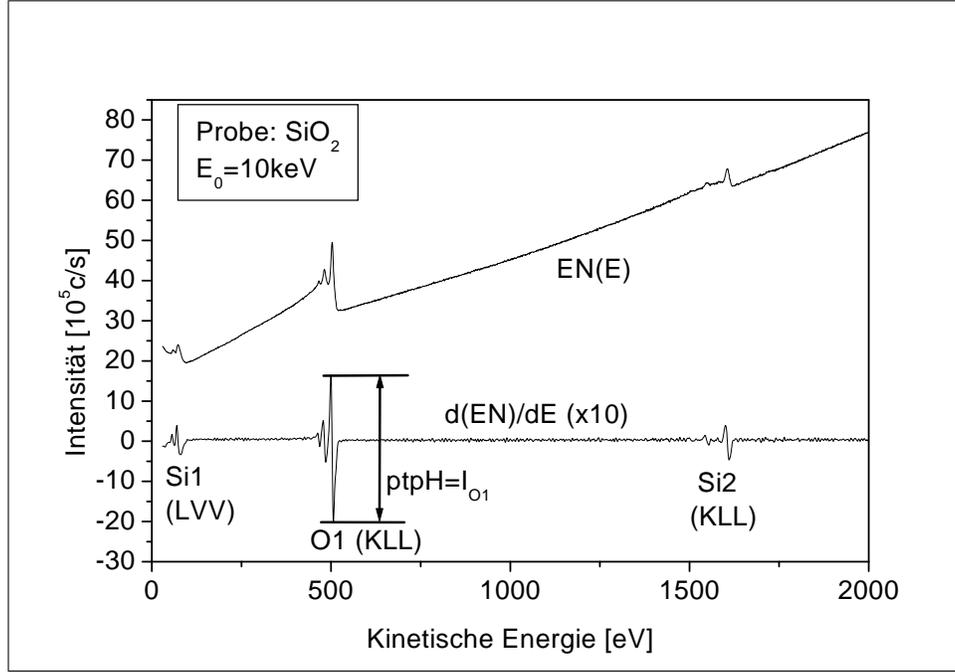


Abbildung 3.3: Direktes Augerspektrum  $EN(E)$  von  $SiO_2$  (oben) und das dazu gehörige differenzierte Spektrum  $d(EN)/dE$

Ansatz für diese Frage findet sich in [66] ( $F$  ist dabei eine zunächst unbekannte Funktion):

$$I_{Ai}(XYZ) = F(I_P N_A T R \phi_A(E_P, E_X, \pi, \alpha) \rho(XYZ) B_i(E_P, X_i) X_i \lambda_i(X_i, \alpha)) \quad (3.1)$$

Dabei ist  $I_P$  die Stromstärke der Primärelektronen,  $N_A$  die atomare Dichte des Elementes  $A$ ,  $T$  die Transmissionsfunktion des Analysators,  $R$  beschreibt den Einfluß der Oberflächenrauhigkeit,  $\phi_A(E_P, E_X, \pi, \alpha)$  ist der Ionisationswirkungsquerschnitt der  $X$ -Schale,  $E_P$  die Primärelektronenenergie,  $E_X$  die Anregungsenergie der  $X$ -Schale,  $\pi$  der Einfallswinkel der Primärelektronen,  $\alpha$  der Emissionswinkel der Augerelektronen,  $\rho(XYZ)$  ist die Wahrscheinlichkeit für den  $XYZ$ -Augerprozeß,  $B_i(E_P, X_i)$  der Rückstreufaktor,  $X_i$  der atomare Bruchteil des Elementes  $A$  in der Probe und  $\lambda_i(X_i, \alpha)$  ist die effektive Austrittstiefe der Augerelektronen. Die mathematische Beziehung unter den beteiligten Faktoren ist zunächst unspezifiziert. Um nun die gemessenen Intensitäten der Augerlinien in atomare Bruchteile umzurechnen, müssen eine Reihe von Vereinfachungen durchgeführt werden: Die mathematische Beziehung in Gl. 3.1 wird als einfaches Produkt angesetzt und alle Faktoren außer der stromnormierten Intensität und dem atomaren Bruchteil werden zu relativen Empfindlichkeitsfaktoren  $S_{Aj}$  zusammengefaßt. Diese Empfindlichkeitsfaktoren sind experimentell bestimmt und tabelliert worden [67]. Dazu wurde die gemessene Intensität einer reinen Standardprobe  $I_{Aj,Ref}$  mit der gemessene Intensität der Ag1-Linie von Silber  $I_{Ag1}$  verglichen (prinzipiell könnten auch andere Materialien als Re-

ferenzprobe verwendet werden):

$$S_{Aj} = \frac{I_{Aj,Ref}}{I_{Ag1}} \quad (3.2)$$

Alle Empfindlichkeitsfaktoren wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen bestimmt. Wird genau eine Augerlinie pro den in der Probe M befindlichen Atomsorten A berücksichtigt, so kann die Konzentration jedes Elementes  $X_A$  geschrieben werden als [67]

$$X_A = \frac{\frac{I_{Aj}}{S_{Aj}}}{\sum_{\forall B \in M} \frac{I_{Bj}}{S_{Bj}}} \quad \text{mit} \quad \sum_{\forall B \in M} X_B = 1 \quad (3.3)$$

In dieser Arbeit sind alle angegebenen Konzentrationen mittels Gl. 3.3 berechnet worden. Dazu wurden die verwendeten relativen Empfindlichkeitsfaktoren  $S_{Aj}$  (Anregungsenergie 10keV) der verschiedenen Materialien der Ref. [67, 68] entnommen. Sie sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt. Die Empfindlichkeitsfaktoren der Al2- und der Si2-Linie in den Oxiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  wurden mittels einer Eichmessung bestimmt und auf die Empfindlichkeit  $S_{O1}$  der O1-Linie normiert.

Material	Augerlinie	Energie [eV]	$S_{Aj}$
Kohlenstoff	C1	275	0.076
Ruthenium	Ru1	277	0.302
Eisen	Fe3	705	0.178
Chrom	Cr2	531	0.265
Kobalt	Co1	777	0.226
Nickel	Ni1	849	0.227
Kupfer	Cu1	922	0.269
Aluminium	Al2	1396	0.105
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Al2	1391	0.089
	O1	508	0.212
Silizium	Si2	1621	0.077
$\text{SiO}_2$	Si2	1615	0.120
	O1	506	0.212
Tantal	Ta2	1680	0.080

Tabelle 3.1: *Relative Empfindlichkeitsfaktoren für die quantitative AES. Die Energie der O1-Linie hängt stark von der Bindung des Sauerstoffs ab.*

Es ist zu bemerken, daß diese Art der Quantifizierung systematische Fehler enthalten kann, die folgende Ursachen haben:

1. Die Gitterkonstanten, die effektiven Austrittstiefen und die Rückstreufaktoren stimmen in der Regel in zusammengesetzten Proben nicht mit den Werten der reinen Elemente überein (Matrixeffekte).

2. Aufgrund von chemischen Effekten kann sich die Peakform und die Peaklage ändern.
3. In der Regel sind die Atome nicht homogen in dem untersuchten Volumen verteilt.

Entsprechende Korrekturverfahren finden sich in [69]. Da bei der durchgeführten Tiefenprofilanalyse nur qualitative Änderungen der Konzentrationsprofile untersucht wurden, können diese Probleme dort unberücksichtigt bleiben.

Bei der diskutierten Art der Quantifizierung wird der Informationsgehalt des gemessenen Spektrums auf zwei Datenpunkte reduziert, nämlich die maximale und die minimale Intensität einer bestimmten Augerlinie in einem kleinem Energieintervall um den Peak herum. Da die Augerlinien unterschiedlicher Materialien (oder unterschiedlicher chemischer Zustände) energetisch überlappen, müssen vor der Berechnung der *ptpH* die Beiträge dieser Materialien getrennt werden. Dazu wird die in der Auswertungssoftware des SAM bereitgestellte Faktorenanalyse genutzt [68, 70]: Das gemessene Spektrum wird durch eine lineare Kombination von Referenzspektren reiner Proben zusammengesetzt, wobei die Abweichung zwischen dem modellierten und dem gemessenen Spektrum minimiert wird. Dies Verfahren liefert allerdings nur dann brauchbare Ergebnisse, wenn die zu trennenden Peaks im gemessenen Energiefenster nicht zu dicht beieinander liegen. Bei den in Abschnitt 6.3 diskutierten Messungen wurden die in Tab. 3.2 aufgelisteten Faktorenanalysen zur Entfaltung überlagerter Peaks durchgeführt.

AAF-1		
Material	Augerlinie	Referenzspektren
Eisen	Fe3	Fe, Co, Cu
Chrom	Cr2	Cr, Fe, O
Kobalt	Co1	Co, Cu
AAF-2		
Material	Augerlinie	Referenzspektren
Kohlenstoff	C1	C, Ru
Eisen	Fe3	Fe, Co, Ni, Cu
Kobalt	Co1	Co, Ni, Cu
Nickel	Ni1	Ni, Cu
Ruthenium	Ru1	Ru, C

Tabelle 3.2: Referenzspektren für die Faktorenanalyse der in Abschnitt 6.3 diskutierten Auger-Tiefenprofilanalysen unstrukturierter Proben des Typs AAF-1 und AAF-2 (der genaue Aufbau der Proben findet sich in Abschnitt 4.3).

### 3.1.2 Tiefenprofilanalyse

Um die Konzentrationsprofile der Schichtmaterialien nach dem Auslagern als Funktion der Tiefe zu bestimmen, wurden Auger-Tiefenprofile aufgenommen. Dabei wurde die Probe mittels Ionenstrahlätzens (*sputtern*) in vielen kurzen Ätzschritten abgetragen. Nach jedem Ätzschritt wurde ein Augerspektrum aufgenommen, sodaß die Augerintensitäten als Funktion der Sputterzeit aufgenommen wurden (diese Daten werden als gemessenes Sputterprofil bezeichnet). Das Ziel der quantitativen Tiefenprofilanalyse ist die Umrechnung des gemessenen Sputterprofils in das ursprüngliche Konzentrationsprofil als Funktion der Tiefe.

Der Sputterprozeß bewirkt zum einen die (gewünschte) Abtragung der Probe, zum anderen führt er aber auch zu einer (unerwünschten) Durchmischung der Probe nahe der Oberfläche, zu Veränderungen der Oberflächenkonzentrationen bei mehrkomponentigen Proben (Vorzugssputtern) und zu einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit [71].

Um eine sehr gute Tiefenauflösung zu erzielen<sup>1</sup>, müssen die oben genannten störenden Effekte minimiert und eine möglichst geringe effektive Austrittstiefe der Augerelektronen erreicht werden. In [71] (siehe Abb. 3.4) findet sich eine Übersicht zur Optimierung der Parameter für die Tiefenprofilanalyse, die bei den hier durchgeführten Tiefenprofilanalysen im Wesentlichen übernommen wurden. Bei Berücksichtigung dieser Faktoren sollte eine Tiefenauflösung von  $\Delta z \leq 2\text{nm}$  erreichbar sein. Eine Auflistung der verwendeten Parameter findet sich zusammen mit einer Testmessung am Ende dieses Abschnittes. Neben der Umrechnung der gemessenen Intensitäten in die Konzentrationen der einzelnen Elemente muß auch noch die Umrechnung der Sputterzeit in eine Tiefenskala erfolgen. Dazu wird in erster Näherung angenommen, daß sich die Sputterrate  $\dot{z}(t)$  zur Zeit  $t$  aus den Sputterraten  $\dot{z}_A$  der einzelnen reinen Elemente, gewichtet mit der atomaren Konzentration  $X_A(t)$ , zusammensetzt [74]:

$$\dot{z}(t) = \sum_{\forall A \in M} X_A(t) \dot{z}_A \quad (3.4)$$

Die nominelle Tiefe  $z(t)$  als Funktion der Zeit ergibt sich damit zu

$$z(t_1) = \int_0^{t_1} \left( \sum_{\forall A \in M} X_A(t) \dot{z}_A \right) dt \quad (3.5)$$

Da bei den untersuchten Proben die nominellen Schichtdicken bekannt waren, konnten die materialabhängigen Sputterraten  $\dot{z}_A$  direkt mittels 3.5 berechnet werden:

$$\dot{z}_A = \frac{z_A}{\int_0^{t_0} X_A(t) dt} \quad (3.6)$$

$t_0$  ist die Sputterzeit bis zum Erreichen des Substrates und  $z_A$  ist die Gesamtschichtdicke des Materials A. Unter Verwendung von Gl. 3.5 konnte damit die Sputterzeit in die Tiefenskala umgerechnet werden.

<sup>1</sup>Die Tiefenauflösung  $\Delta z$  in einer bestimmten Tiefe  $z$  ist definiert als die Breite, innerhalb derer das analytische Signal von 16% auf 84% seines Plateauwertes zunimmt, wenn eine scharfe Grenzfläche zwischen zwei Materialien abgesputtert wird [72, 73].

Table 4.2 Survey of optimized depth profiling conditions		
<b>Instrumental factors</b>	<b>Sample ambient</b>	Low residual reactive gas pressure ( $< 10^{-8}$ Pa) 'Free' sample mount
	<b>Ion beam (IB)</b>	No impurities in IB (pure gas supply) No neutrals in IB (beam bent) Rastered IB of constant intensity Low beam energy ( $\leq 1$ keV) High mass ion species (or reactive species) Large incidence angle for smooth sample ( $> 60^\circ$ ) Low incidence angle for rough sample ( $< 60^\circ$ ) Two differently inclined beams and/or sample rotation
	<b>Electron beam (AES)</b>	Centred within sputtered area Fine focused or small area rastering Low current density
	<b>Analysing conditions</b>	Sputtered area large against analysed area Small spot analysis (XPS) centred in sputtered area Selection of low kinetic energy signal (low information depth)
<b>Sample characteristics</b>	Smooth, polished surface Non-crystalline, no second phases (oxides, semiconductors) Components with similar sputtering yields Good electrical and thermal conductivities Low interdiffusivities, low Gibbsean segregation tendencies	

Abbildung 3.4: Übersicht optimierter Bedingungen für die Tiefenprofilanalyse (aus [71])

Zusammengefaßt wurde die Umrechnung der gemessenen Sputterprofile in die tiefenabhängigen Konzentrationsprofile also wie folgt durchgeführt:

1. Quantifizierung der einzelnen Augerspektren mittels Gl. 3.3 und ggf. Faktorenanalyse zur Trennung energetisch überlappender Augerlinien
2. Berechnung der Sputterraten der einzelnen Materialien mittels Gl. 3.6
3. Berechnung der Tiefe als Funktion der Zeit mittels Gl. 3.5

In Tab. 3.3 sind die wichtigsten Meßparameter aller Tiefenprofile aufgelistet. Mittels eines Tiefenprofils einer GMR-Multilagenschicht (siehe Abb. 3.5) wurde kontrolliert, ob das verwendete Raster Auger Mikroskop wirklich die erwartete Tiefenauflösung von  $\Delta z \leq 2\text{nm}$  erreicht. Eine periodische Multilagenschicht ABABA... (beide Schichten sollen die gleiche Dicke  $d$  haben) eignet sich besonders gut zur einfachen Ermittlung der Tiefenauflösung, da sich diese dann direkt aus der maximalen Intensität  $I_0$  und der Oszillationsamplitude  $I_m$  der Intensität berechnen läßt [71]:

$$\frac{I_m}{I_0} = 2 \left( \operatorname{erf} \left( \frac{d}{\sqrt{2}\Delta z} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{3d}{\sqrt{2}\Delta z} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{5d}{\sqrt{2}\Delta z} \right) \pm \dots \right) - 1 \quad (3.7)$$

Primärenergie der Elektronen	10keV
Strom	$\leq 200\text{nA}$
Durchmesser der Analysefläche	$\varnothing \approx 70\mu\text{m}$
Sputtergas	Argon
Ionenenergie	500eV
Rotationsgeschwindigkeit der Probe	ca. 1 Umdrehung/min
Rasterbereich der Ionenstrahles	$\geq 1.6 \times 1.6 \text{ mm}^2$
Einfallswinkel der Ionen	$70^\circ$
typische Sputterraten	$1 \text{ \AA}/\text{min}$

Tabelle 3.3: Meßparameter der Tiefenprofilanalyse

Für die GMR-Schicht<sup>2</sup> aus Abb. 3.5 ergibt sich die Tiefenauflösung bei  $I_m/I_0=0.3$  und  $d=1.74\text{nm}$  aus Gl. 3.7 zu  $\Delta z \approx 1.8\text{nm}$ . Die apparativen Voraussetzungen für eine Tiefenprofilanalyse mit hoher Auflösung sind also gegeben.

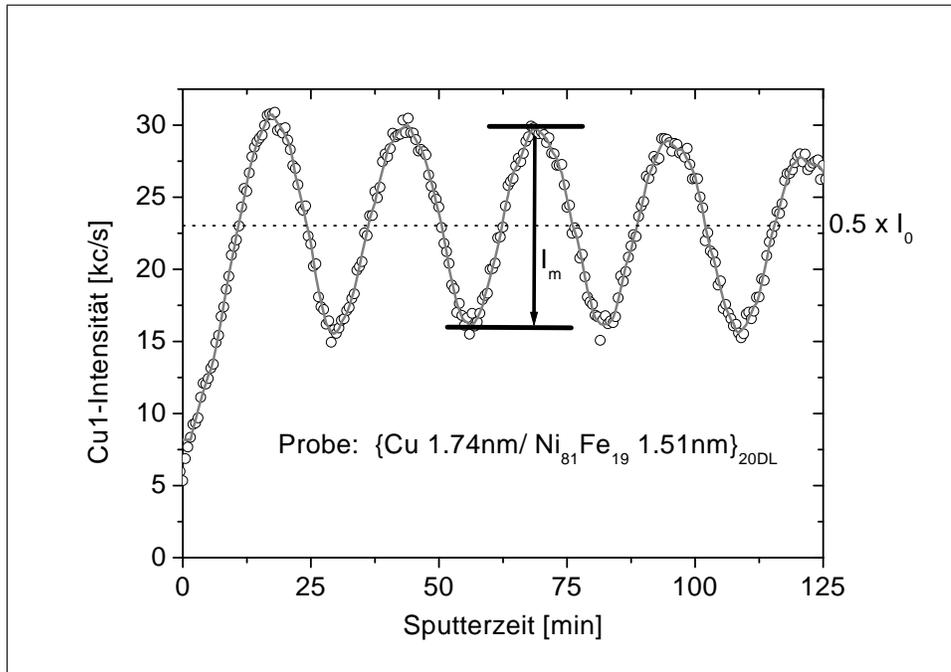


Abbildung 3.5: Cu1-Intensität einer Tiefenprofilanalyse einer GMR-Multilagenschicht zur Kontrolle der erreichten Tiefenauflösung.

<sup>2</sup>Bei der untersuchten GMR-Schicht ist die Voraussetzung gleicher Schichtdicken nicht ganz erfüllt ( $d_{\text{Cu}}=1.74\text{nm}$ ,  $d_{\text{Py}}=1.51\text{nm}$ ). Die ermittelte Tiefenauflösung ist etwas zu groß, da das Signal der tiefer liegenden Cu-Schichten weniger stark durch die Permalloyschichten abgeschwächt wird, als im Modell angenommen. Dies führt zu einer kleineren Oszillationsamplitude  $I_m$ .

### 3.1.3 Probenheizung

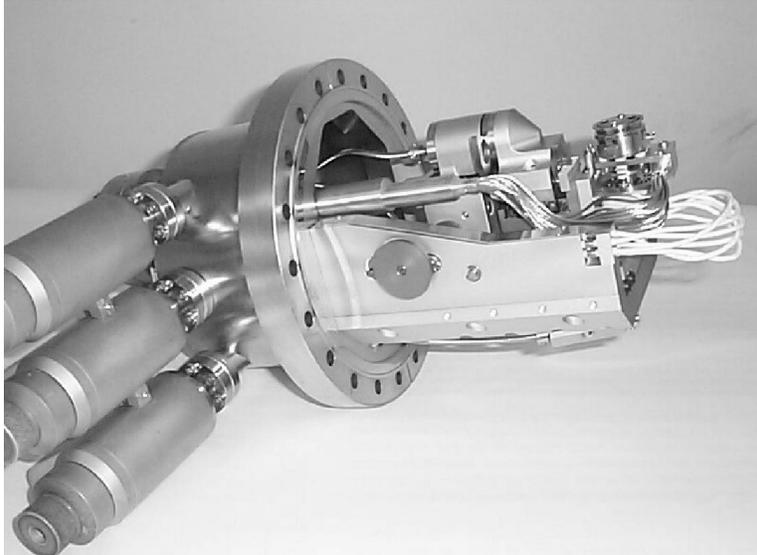


Abbildung 3.6: Manipulator des Raster Auger Mikroskops mit montiertem Probenhalter zur *in-situ* Heizung der Proben

Um die Proben *in-situ* im UHV heizen zu können, wurde der Manipulator des SAM im Rahmen dieser Arbeit um einen Probenheizer erweitert (bei Verwendung des Heizers ist die Probenrotation während des Sputterns nicht möglich). Der Heizer besteht aus einer Wärmequelle (Widerstandsheizung, maximale Leistung: 30W) und einer Wärmesenke (diese ist in gutem thermischen Kontakt zu einem LN<sub>2</sub> Reservoir). Es sind beliebige Temperaturen von -100°C bis +560°C einstellbar. Die Temperaturreglung erfolgt automatisch über einen Eurotherm-Regler. Abb. 3.6 zeigt den kompletten Manipulator mit eingebautem Probenheizer. Diese Vorrichtung eignet sich hervorragend für die *First Arrival*-Methode zur Untersuchung von Diffusionsprozessen (siehe Abschnitt 6.3.4).

## 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Bei der X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) [75] wird die Probe mit charakteristischer Röntgenstrahlung beschossen (hier monochromatisierte Al-K<sub>α</sub>: 1486.6eV). Das dabei entstehende Photoelektronenspektrum wird mit einem Elektronenenergieanalysator vermessen. Die kinetische Energie der Elektronen ist wiederum die elementspezifische Information, wobei die Informationstiefe wie bei der Augerelektronenspektroskopie typischerweise 1nm beträgt. Da am Photoionisationsprozeß nur ein Elektron beteiligt ist, ist XPS eindeutiger bei der Unterscheidung verschiedener chemischer Zustände als AES. In dieser Arbeit wurden XPS-Messungen mit dem ortsauflösenden XPS-Spektrometer *Axis Ultra* der Firma Kratos Analytical durchgeführt. Die Größe des untersuchten Probenbereiches betrug dabei 100µm im Durchmesser. Die Quantifizierung von XPS-Intensitäten wird wie bei AES mittels des Konzeptes relativer Empfind-

lichkeitfaktoren durchgeführt [69] und soll hier nicht weiter erläutert werden. Das XPS-System *Axis Ultra* ist mit einem heizbaren Probenhalter ausgerüstet, sodaß die Proben in-situ geheizt werden können.

### 3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [76] wird eine dünne Probe (typische Dicke  $\ll 100\text{nm}$ ) von einem hochenergetischen (mehrere 100keV) Elektronenstrahl durchstrahlt. Der Strahlverlauf ist dabei einem optischen Projektionsmikroskop äquivalent [77]. An den in dieser Arbeit gezeigten TEM-Querschnittspräparaten können Veränderungen im Schichtsystem in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur auf Nanometerskala untersucht werden. TEM-Bilder von oberflächenparallelen Präparaten geben dagegen Aufschluß über die laterale Verteilung von Korngrößen. Wird der Primärelektronenstrahl auf die Probe fokussiert, so kann die Energie der transmittierten Elektronen als Funktion des Ortes auf ihren Energieverlust hin analysiert werden (als energie-dispersives Element dient im TEM ein magnetischer Sektorfeld Analysator [76]). Diese als Elektronenenergieverlustspektroskopie (*EELS* oder auch *ESI*) bezeichnete Methode ist in gewisser Weise komplementär zum EDX: Anstatt die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung nach dem Beschuß der Probe mit hochenergetischen Elektronen zu messen, detektiert EELS als elementenspezifische Information die Anzahl der Elektronen, welche beim Durchqueren der Probe z.B. Löcher in den inneren Schalen der Probenatome erzeugt<sup>3</sup> und damit einen für das jeweilige Probenatom charakteristischen Energieverlust erlitten haben.

### 3.4 Röntgenfeinstrukturanalyse

Mittels der Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD X-Ray Diffraction) [78] wurde die Textur und die Kristallitgröße im Schichtsystem untersucht. Die Messungen wurden mit dem XRD-System *X'Pert Pro MRD* der Firma Philips Analytical durchgeführt. Dem Verfahren liegt die Bragg-Beugung von elektromagnetischer Strahlung am Kristallgitter zugrunde [79]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.8)$$

Dabei ist  $\theta$  der Einfallswinkel der Strahlung bzgl. der Netzebene,  $d_{hkl}$  der Abstand der Netzebenen mit den Millerschen Indizes  $hkl$ ,  $n$  die Beugungsordnung und  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung (hier Cu-K $_{\alpha}$ ,  $\lambda=0.154\text{nm}$ ). Mittels der *Scherrer-Formel* [80] kann aus der Breite der einzelnen Beugungsreflexe die mittlere Primärteilchengröße  $D$  senkrecht zur reflektierenden Netzebene bestimmt werden:

$$D = \frac{57.3\lambda}{H_B \cos\theta} \quad (3.9)$$

---

<sup>3</sup>Neben der Erzeugung von Löchern in inneren Schalen treten natürlich noch andere inelastische Wechselwirkungsprozesse auf (Anregung von Plasmonen, Phononen etc.), welche ebenfalls zu Energieverlusten führen. Auf diese soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Dabei ist  $\theta$  wieder der Einfallswinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge, und  $H_B$  die volle  $2\theta$ -Halbwertsbreite (*FWHM*) in Grad. Die Zuordnung der Röntgenreflexe in den gemessenen  $\theta$ - $2\theta$ -Winkelscans erfolgte zum einen mittels einer zur Auswertungssoftware gehörigen Datenbank [81] und zum anderen durch den Vergleich mit Referenzproben bekannter Zusammensetzung und Struktur.

## 3.5 Magnetisierungsmessung

### 3.5.1 Magnetooptischer Kerr-Effekt

Zur qualitativen Magnetisierungsmessung der Proben wurde der longitudinalsenkrechte magnetooptische Kerr-Effekt (MOKE) genutzt: Linearpolarisiertes Licht ( $\lambda=675\text{nm}$ ) fällt auf die Probe und wird reflektiert. Die Magnetisierung der Probe steht dabei parallel zur Probenoberfläche und zur optischen Ebene, die Polarisationsrichtung des Lichtes steht senkrecht zur optischen Ebene. Das reflektierte Licht ist im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Mit der verwendeten MOKE-Apparatur (sie ist in [82] genauer beschrieben) wird die Intensität der reflektierten Strahlung senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes als Funktion des äußeren Feldes gemessen. Diese Meßgröße ist proportional zur Magnetisierung der Probe. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Lichtes in die Probe (*Skintiefe*, typischerweise 10-20nm), ist MOKE ein relativ oberflächensensitives Verfahren. Eine ausführliche Einführung in den magneto-optischen Kerr-Effekt findet sich in [83] und [84].

### 3.5.2 Vibrating Sample Magnetometer

Mittels eines *Vibrating Sample Magnetometers* (VSM) wurde die Magnetisierung der Proben quantitativ vermessen (siehe z.B. [85]): Die Probe wird in einem äußeren Feld mechanisch zu Schwingungen, senkrecht zur äußeren Feldrichtung, angeregt. Das magnetische Moment der Probe erzeugt dann eine oszillierende Spannung in einem die Probe umgebenden Spulenpaar, welche bei bekanntem Probenvolumen in die Magnetisierung umgerechnet werden kann. Im Gegensatz zur oberflächensensitiven Magnetisierungsmessung mittels MOKE (siehe Kapitel 3.5.1) wird beim VSM das ganze Volumen untersucht.

## 3.6 Messung der Transporteigenschaften

Die Messung der Transporteigenschaften (Widerstand, Tunnelmagnetowiderstand, Strom-Spannungscharakteristik) in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld wurde mittels konventioneller 2- und 4-Punkt DC-Technik durchgeführt [86, 59]. Die maximalen Magnetfeldstärken betragen 12kA/m für Minorloops und Drehfeldmessungen und 360kA/m für Majorloops (hier war allerdings nur eine 2-Punktmessung möglich). In den TMR-Meßständen wurden auch die Wechsel- bzw. Drehfelder für die Experimente zur magnetischen Stabilität erzeugt (die Frequenzen der Magnetfelder betragen dabei einige Hz). Außerdem wurde eine 50Hz Wechselfeldspule (sinusförmige Felder bis max. 52kA/m) aufgebaut, um hohe Schaltzahlen simulieren zu können. Die Meßstände sind

für Tunnelemente optimiert, die besonders empfindlich gegen elektrostatische Aufladungen sind.

### 3.7 Vakuumofen

Die Auslagerung der Proben wurde in einem Vakuumofen (Basisdruck  $\approx 10^{-5}$  mbar) durchgeführt. Der Ofen ist mit einer Luft- und einer Wasserkühlung ausgestattet und zeichnet sich durch schnelle Heiz- bzw. Kühlzeiten sowie geringe Abweichungen von der Solltemperatur ( $\Delta T \leq$  wenige Grad Celsius) aus. Abb. 3.7 zeigt eine typische gemessene Temperaturkurve eines Auslagerungsprozesses mit zwei 60min dauernden Temperaturstufen (200°C und 480°C). Eine genaue Beschreibung des Ofens findet sich in [87].

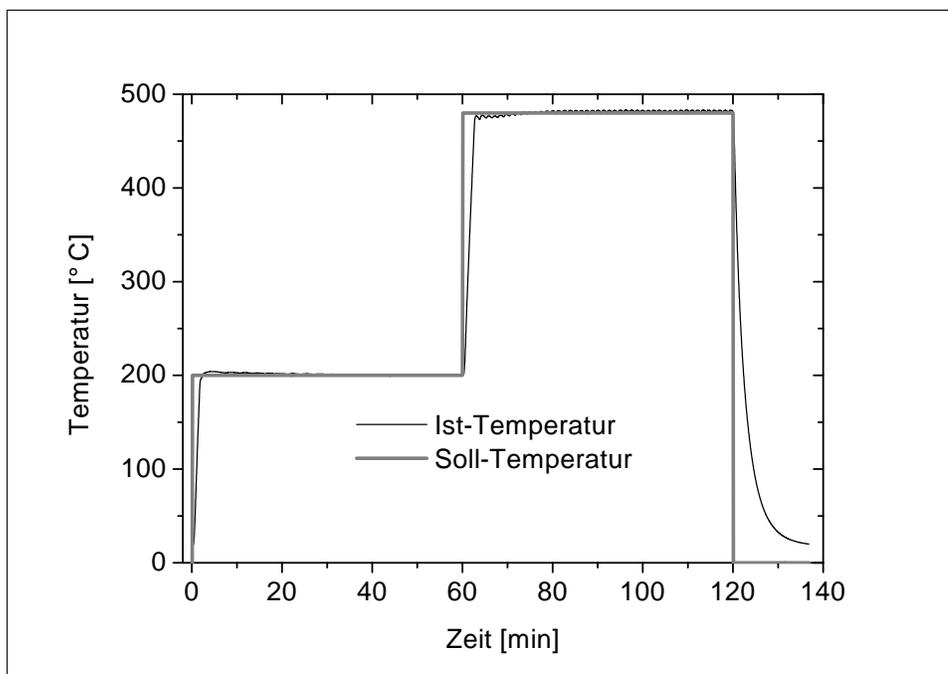


Abbildung 3.7: Typischer Temperaturverlauf bei einem zweistufigen Auslagerungsprogramm mit den Solltemperaturen 200°C und 480°C.

### 3.8 Kraftmikroskopie: AFM und MFM

Die Rauigkeit der Proben vor und nach dem Tiefenprofil bzw. dem thermischen Auslagern wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) Typ *Multi Mode<sup>TM</sup> Scanning Probe Microscope* der Firma Digital Instruments gemessen. Die Messungen wurden im *Tapping Mode* [88] aufgenommen (es werden Kraftgradienten gemessen). Bei der magnetischen Rasterkraftmikroskopie (MFM [89], die Messungen wurden ebenfalls mit einem *Multi Mode<sup>TM</sup> Scanning Probe Microscope* der Firma Digital Instruments durchgeführt) wird eine gewöhnliche mit

ca. 90nm CoCr besputterte AFM-Spitze benutzt, welche eine senkrecht zur Probenoberfläche stehende Magnetisierung besitzt [90]. Der Abstand zwischen Probe und Spitze beträgt einige 10nm, sodaß nur die langreichweitige magnetische Dipolwechselwirkung zwischen der magnetischen Spitze und der Probe wirkt.

## Kapitel 4

# Untersuchungen an Tunnelementen mit AAF

Magnetische Tunnelemente bestehen aus zwei ferromagnetischen Elektroden, die durch eine dünne Isolatorschicht voneinander getrennt sind. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von der Siemens AG (Zentralabteilung Technik 1, Erlangen) hergestellt. Das Besondere an diesen Schichtsystemen (siehe Abb. 4.1) ist, daß als hartmagnetische Elektrode ein sogenannter künstlicher Antiferromagnet (AAF) verwendet wird, dessen Eigenschaften von der Siemens AG zunächst für den Einsatz in GMR-Winkelsensoren optimiert wurden. Der AAF besteht aus zwei dünnen ferromagnetischen Schichten (Co oder CoFe), die über eine nicht magnetische, metallische Zwischenschicht (Cu oder Ru) antiferromagnetisch aneinander koppeln. Die Verwendung des AAF als hartmagnetische Elektrode ist eine Alternative zu hartmagnetischen Legierungen (z.B.  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{12}\text{Cr}_{13}$  [91, 92]) oder zu Einzelschichten aus Co-Fe-Ni-Legierungen, die an einen intrinsischen Antiferromagneten (z.B. MnFe [91]) gepinnt sind (*Exchange bias* [93]).

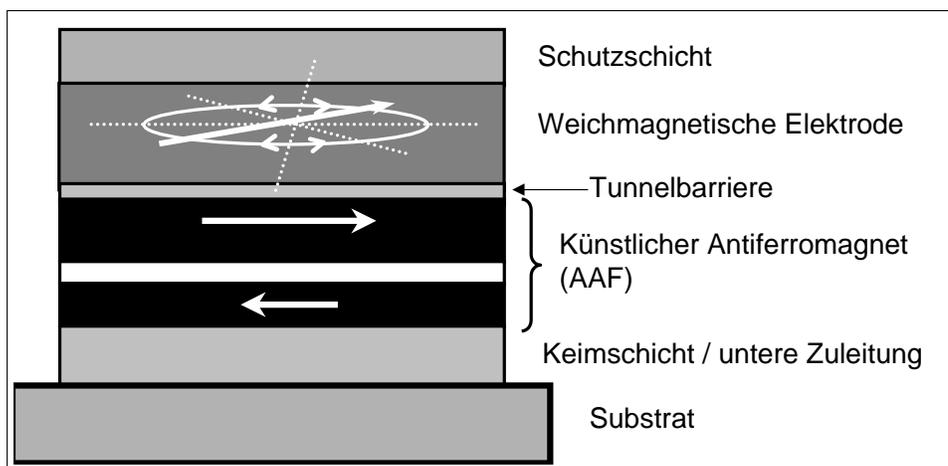


Abbildung 4.1: *Typischer Aufbau der hier untersuchten Tunnelemente. Die genaue Beschreibung des Probenaufbaus findet sich in Abschnitt 4.3.*

In diesem Kapitel wird zunächst die Zwischenschichtaustauschkopplung und das Konzept des künstlichen Antiferromagneten beschrieben, danach wird die Probenherstellung und die magnetische Charakterisierung der Tunnellelemente im *as prepared* Zustand diskutiert.

## 4.1 Zwischenschichtaustauschkopplung

Allgemein zeigt die durch die s,p-Leitungselektronen der Zwischenschicht vermittelte indirekte magnetische Austauschwechselwirkung (RKKY-Wechselwirkung, eine Übersicht findet sich z. B. in [11, 94]) zweier ferromagnetischer Schichten ein oszillatorisches Verhalten als Funktion der Zwischenschichtdicke (siehe Abb. 4.2). Die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden

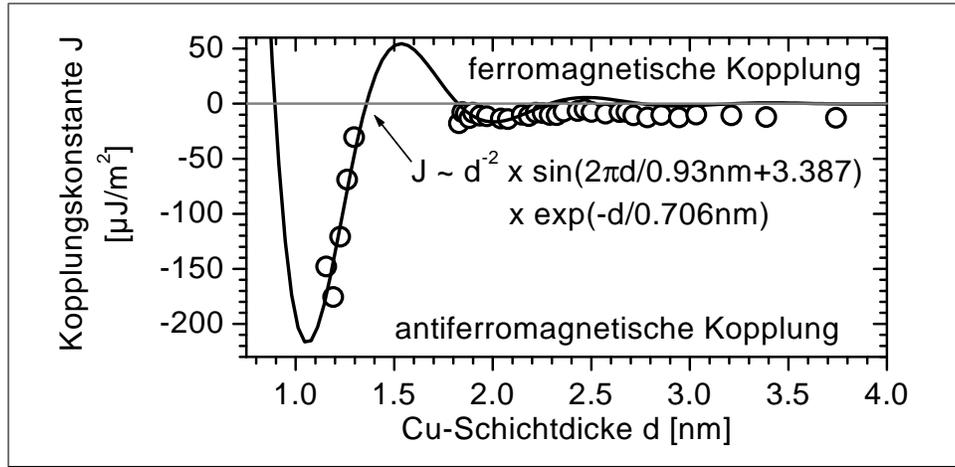


Abbildung 4.2: Typischer Verlauf der mittleren Kopplungskonstanten  $J$  (es gilt  $J = J_1 + 2J_2$ ) als Funktion der Zwischenschichtdicke  $d$ : Experimentelle Daten für das System  $\text{Py}(2.8\text{nm})/\text{Co}(2.6\text{nm})/\text{Cu}(d)/\text{Co}(2.9\text{nm})$  und Anpassung mittels der im Graphen angegebene Funktion (aus [87]).

ferromagnetischen Schichten mit den Momenten  $\vec{M}_1$  und  $\vec{M}_2$  kann bei Berücksichtigung von Termen bis zur zweiten Ordnung geschrieben werden als [94]:

$$E \propto -J_1 \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| \cdot |\vec{M}_2|} - J_2 \left( \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| \cdot |\vec{M}_2|} \right)^2 \quad (4.1)$$

Dabei sind  $J_1$  die bilinearen und  $J_2$  die biquadratischen Kopplungskonstanten, welche stark von der Zwischenschichtdicke abhängen. Wenn  $J_1$  positiv (negativ) ist, liegt eine ferromagnetische (antiferromagnetische) Kopplung vor. Ist  $J_1$  sehr klein, so kann auch der biquadratische Term dominieren, was bei negativem  $J_2$  zu einer  $90^\circ$ -Kopplung führt [95]. Kann  $J_2$  und Anisotropie vernachlässigt werden, so kann die Kopplungskonstante  $J_1$  im Falle antiferromagnetischer Kopplung aus der Schichtdicke  $d$  der Ferromagneten, der Sätti-

gungsfeldstärke  $H_S$  und der Magnetisierung  $M_S$  berechnet werden [94]:

$$J_1 = -\mu_0 \frac{M_S H_S d}{2} \quad (4.2)$$

Die Wachstumsrichtung der nicht magnetischen Zwischenschicht ist entscheidend für die Periodizität der oszillatorischen Austauschkopplung. In dieser Arbeit wurden nur Tunnelelemente mit optimierten Zwischenschichtdicken untersucht, d.h. mit möglichst starker antiferromagnetischer Kopplung. Bei den Proben mit Cu (Ru) als Zwischenschicht beträgt die Zwischenschichtdicke  $d_{Cu}=1.0\text{nm}$  ( $d_{Ru}=0.9\text{nm}$ ). Wie in Abschnitt 6.2 gezeigt werden wird, wächst die Cu-Zwischenschicht in [100]-Richtung auf, während die Ru-Zwischenschicht in [0001]-Richtung aufwächst. An den in Abschnitt 6.5 diskutierten Magnetisierungsmessungen läßt sich die experimentell bestimmte Sättigungsfeldstärke  $H_S$  ablesen. Mittels Gl. 4.2 läßt sich somit die Kopplungsstärke für die Systeme AAF-1 (Co/Cu/Co) und AAF-2 (CoFe/Ru/CoFe) abschätzen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt (für  $d$  wurde die mittlere Schichtdicken der beiden Ferromagneten eingesetzt):

System	$d$ [nm]	$M_S$ [kA/m]	$H_S$ [kA/m]	$J_1$ [J/m <sup>2</sup> ]
AAF-1	(1.6 + 2.4)/2	1400 [96]	70	$-1.2 \times 10^{-4}$
AAF-2	(1.4 + 2.2)/2	1900 [96, 97]	400	$-8.7 \times 10^{-4}$

## 4.2 Künstliche Antiferromagneten

Die Verwendung eines künstlichen Antiferromagneten als hartmagnetische Elektrode in Tunnelelementen hat ihren Ursprung in der Entwicklung von GMR-Winkelsensoren, die von der Siemens AG in den letzten Jahren erfolgreich durchgeführt wurde [98, 99]. Die Steifigkeit von AF-gekoppelten Ferromagneten ist gegenüber den Einfachschichten stark erhöht (Abb. 4.3). Die Erhöhung des Koerzitivfeldes im AAF läßt sich wie folgt verstehen [98]: In einem Feldbereich  $H_f$ , welcher wesentlich kleiner als die Kopplungsfeldstärke  $H_j$  ist, verhält sich der AAF wie *ein* fester magnetischer Körper. Das Nettomoment pro Flächeneinheit  $m_{net}$  des AAF in diesem Grundzustand beträgt

$$m_{net} = d_1 M_1 - d_2 M_2 = m_1 - m_2 \quad (4.3)$$

wobei  $d_{1,2}$  die Dicken,  $M_{1,2}$  die Magnetisierungsdichten und  $m_{1,2}$  die magnetischen Momente pro Flächeneinheit der beiden gekoppelten Ferromagneten sind. Werden beide Schichtdicken in etwa gleich dick gewählt, so ist  $m_{net}$  erheblich kleiner als das Gesamtmoment  $m_1 + m_2$  beider Schichten. Die Gesamtreibung (*total friction*)  $T^{fr}$  pro Einheitsfläche gegenüber der Rotation der Magnetisierung bleibt aber proportional zur Schichtdicke:

$$T^{fr} \approx d_1 \tau_1^{fr} + d_2 \tau_2^{fr} \quad (4.4)$$

wobei  $\tau_{1,2}^{fr}$  die Volumendichte des Reibungsdrehmomentes<sup>1</sup> (*frictional torque*) ist. Mittels Gl. 4.3 und Gl. 4.4 läßt sich eine effektive Feldstärke  $H_{eff}^{fr}$  definieren,

<sup>1</sup>Das Reibungsdrehmoment entsteht durch die mikroskopische (lokale) Anisotropie der beliebig orientierten Körner der ferromagnetischen Filme [100].

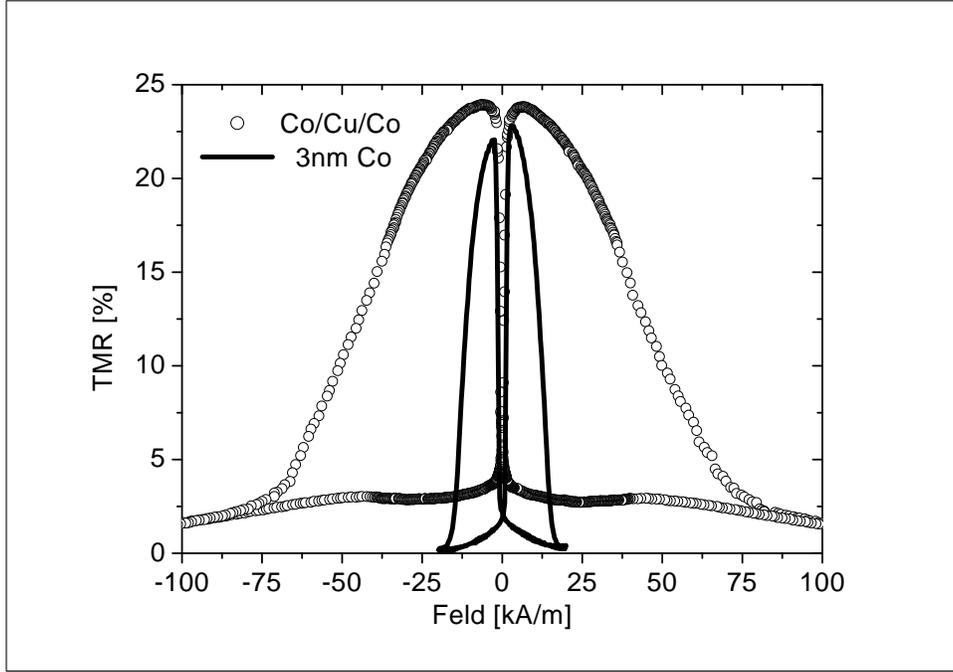


Abbildung 4.3: Majorloop eines Tunnelementes mit AAF (Co 1/Cu1/Co1.5) im Vergleich zu einem Element mit einer einfachen Co-Schicht (3nm) als hartmagnetische Elektrode. Die Koerzitivität des gekoppelten Systems ist viermal größer als bei der Einfeldschicht.

welche die Steifigkeit des AAF gegenüber externen Feldern repräsentiert<sup>2</sup>:

$$H_{eff}^{fr} = \frac{d_1 \tau_1^{fr} + d_2 \tau_2^{fr}}{d_1 M_1 - d_2 M_2} = \underbrace{\frac{m_1 + m_2}{m_1 - m_2}}_{:=Q} \frac{d_1 \tau_1^{fr} + d_2 \tau_2^{fr}}{d_1 M_1 + d_2 M_2} \quad (4.5)$$

Der Qualitätsfaktor  $Q$  stellt den Steifigkeitsgewinn des AAF gegenüber der Einzelschicht dar. Sind die Materialien 1 und 2 gleich, so kann eine maximale Steifigkeit des AAF erreicht werden, wenn auch  $d_1 = d_2$  gewählt werden würde. Da der AAF hier aber als hartmagnetische Elektrode fungieren soll, muß die Magnetisierung der an die Barriere angrenzenden Schicht homogen sein und in eine vorgegebene Richtung zeigen, um eine maximale TMR-Amplitude zu erhalten. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben haben keine homogene (makroskopische), uniaxiale in-plane Anisotropie (siehe Abschnitt 4.3), daher müssen die Schichtdicken ungleich gewählt werden. In diesem Fall stellt sich das Nettomoment  $m_{net}$  (und damit natürlich auch das Moment der dickeren Schicht) parallel zu einem von außen angelegten Feld ein. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben haben alle ein Schichtdickenverhältnis von  $d_2/d_1 = 1.5$  (Schicht 2 grenzt an die Tunnelbarriere an). Für den Qualitätsfaktor ergibt sich dann  $Q = 5$ , was

<sup>2</sup>Allgemein gilt gemäß Ref. [101] für das von einem magnetischen Feld  $\vec{H}$  auf das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  ausgeübte Drehmoment  $\vec{T} = \vec{\mu} \times \mu_0 \vec{H}$ .

etwas größer ist als das experimentelle Ergebnis aus Abb. 4.3 und sich bei den Winkelsensoren (Co/Cu/Co AAF) als optimal erwiesen hat [98].

### 4.3 Probenherstellung

Die Herstellung der Schichten erfolgte mittels Magnetron Sputtern [102] (alle Schichtdickenangaben in diesem Abschnitt sind in nm). Es wurden zwei unterschiedliche AAF-Systeme präpariert: Co/Cu/Co (AAF-1) und CoFe/Ru/CoFe (AAF-2). Beide Systeme wurden in verschiedenen Sputteranlagen hergestellt.

Der Aufbau des Systems AAF-1 ist wie folgt gegeben: Auf einen Si(100)-Wafer mit natürlichem Oxid (ca. 1.5nm dick) wird zunächst eine 6nm dicke Fe-Keimschicht und eine 30nm dicke Cu-Zuleitung aufgebracht. Dann folgt der AAF (Co1/Cu1/Co1.5 oder Co1.6/Cu1/Co2.4). Die Barriere wird durch eine Aluminiumschicht (1.0nm) gebildet, welche ohne Brechung des Vakuums in einem RF-Plasma (O<sub>2</sub>-Ar Gemisch [103, 104]) oxidiert wird. Die Oxidationszeit wurde auf eine maximale TMR Amplitude im *as prepared* Zustand optimiert. Aluminium eignet sich besonders gut als Ausgangsmaterial für Tunnelbarrieren, da die Oberflächenenergie von Al sehr viel kleiner ist als die der 3d-Ferromagneten Fe, Ni und Co. Damit benetzt Al diese Materialien sehr gut und bildet auch bei geringen Schichtdicken geschlossene Filme [11]. Dies ist von hoher Bedeutung für die Herstellung von möglichst homogenen Tunnelbarrieren<sup>3</sup>. Außerdem war die Herstellung von Tunnelbarrieren durch Oxidation von Al-Schichten schon aus der Supraleitung her gut bekannt. Auf die Barriere wird die weichmagnetische Elektrode (Co1/Fe6 oder Co1/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>6) und eine Schutzschicht (Cu2/Cr3) aufgebracht, welche das Schichtsystem gegen Oxidation schützt.

Das System AAF-2 stellt eine Weiterentwicklung von AAF-1 dar (die Vorteile von AAF-2 werden in den Kapiteln 6 und 7 diskutiert) und ist wie folgt aufgebaut: Als Substrat diente thermisch oxidiertes Si(100) mit einer Oxidschichtdicke von 500nm. Nach der Ta-Keimschicht (5nm) und der Cu-Zuleitung (30nm) folgte wieder der AAF (CoFe1.5/Ru0.9/CoFe2.2) und die im O<sub>2</sub>-Ar-Plasma oxidierte Al-Schicht (1.0 oder 1.5). Als weichmagnetische Elektrode wurde Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (6nm) verwendet, welche mit Ta (5nm) gegen Oxidation geschützt wurden. Die magnetischen Elektroden haben keine absichtlich induzierte uniaxiale in-plane Anisotropie.

Die Strukturierung der Schichtsysteme erfolgte mittels UV-Lithographie in vier Einzelschritten [109]. Als Zuleitungsmaterial wurde Aluminium (ca. 200nm dick) verwendet, zur Passivierung und Isolation gesputtertes SiO<sub>2</sub>. Zur Verbesserung der Haftung des Al auf dem SiO<sub>2</sub> wurde vor dem Aluminium immer erst eine Nb-Schicht (30nm) aufgebracht. Jedes Tunnelement ist mit 4 oder 6 Aluminiumanschlußflächen ausgestattet (jeweils zwei oder drei für die untere und die obere Elektrode). Die rechteckigen Tunnelemente haben eine Größe von 9 μm<sup>2</sup> bis 10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup> und ein Aspektverhältnis von 1:1, 1:2, 1:4 oder 1:8.

<sup>3</sup>Es werden neben dem sehr populären Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch andere Materialien zur Herstellung von Tunnelbarrieren verwendet: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105], NiO [105], HfO<sub>2</sub> [106], MgO [106], Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [106, 46], BN [107], AlN [108] und AlON [108]

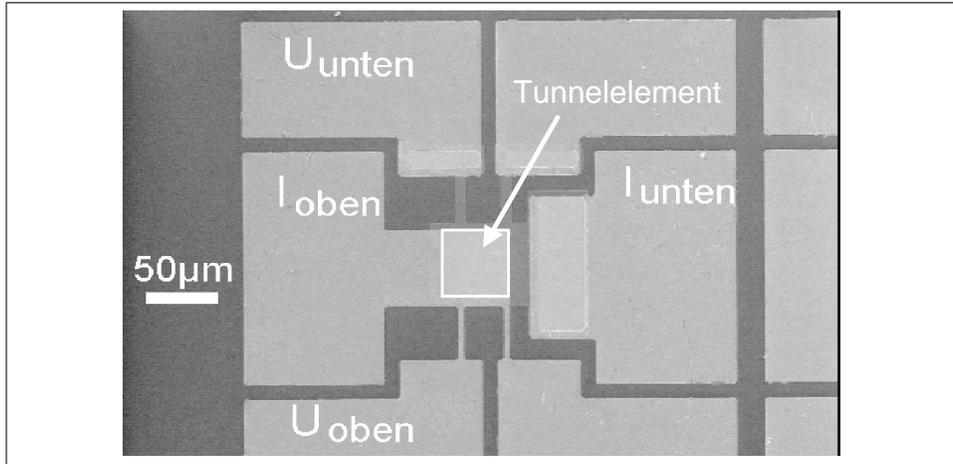


Abbildung 4.4: SEM-Bild eines  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  Elementes mit Zuleitungen. Das Tunnelement befindet sich in der Bildmitte im Überlappungsbereich der Stromzuleitungen  $I_{\text{unten}}$  und  $I_{\text{oben}}$ . Die sechs Kontaktflächen ermöglichen eine Messung des Tunnelmagnetowiderstandes mittels konventioneller DC-4-Punkttechnik (siehe Abschnitt 3.6). Die Kontaktflächen für die Spannungsmessung sind jeweils doppelt vorhanden, wobei natürlich nur jeweils ein mit  $U_{\text{unten}}$  bzw.  $U_{\text{oben}}$  bezeichneter Kontakt für die Messung gebraucht wird.

Abb. 4.4 zeigt ein  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  Element mit Zuleitungen und Kontaktflächen.

## 4.4 Magnetische Charakterisierung

Bevor die experimentellen Ergebnisse zur Stabilität der Tunnelemente diskutiert werden, sollen hier zunächst die magnetischen Eigenschaften der *as prepared* Tunnelemente genau charakterisiert werden. Dazu wurden Messungen des Tunnelmagnetowiderstandes strukturierter Proben und Magnetisierungsmessungen an unstrukturierten Proben durchgeführt.

### 4.4.1 Minorloops

Vor der Messung eines Minorloops wird der AAF in einem Magnetfeld  $H_{\text{Sat}}$  der Stärke  $360 \text{ kA/m}$  gesättigt. Idealerweise bleibt die Magnetisierung des AAF dann während des Minorloops mit einer maximalen Feldstärke  $H_{\text{max}}$  konstant. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, das Schaltverhalten der weichmagnetischen Elektrode, welche im MRAM als Speicherschicht dienen soll, unabhängig von der hartmagnetischen Schicht zu untersuchen. Abb. 4.5 zeigt typische Minorloops rechteckiger Tunnelemente bei paralleler und orthogonaler Ausrichtung des Sättigungsfeldes  $H_{\text{Sat}}$  relativ zur langen Seite des Elementes. Bei paralleler Ausrichtung ergibt sich eine nahezu rechteckige Hystereschleife (die Sättigungsfeldstärke beträgt dabei  $2 \text{ kA/m}$ ), bei senkrechter Ausrichtung ist der Minorloop wesentlich weniger geöffnet und S-förmig. Die Magnetisierung der weichmagnetischen Elektrode verhält sich also nahezu so, wie im Rahmen des

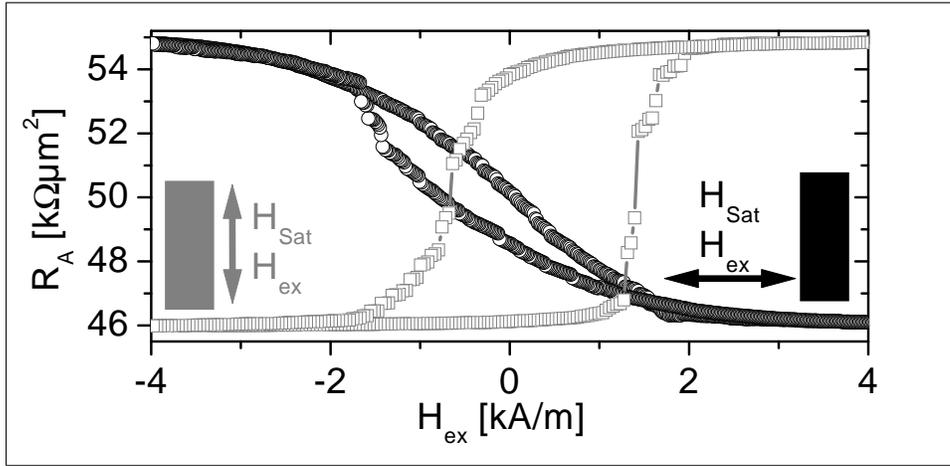


Abbildung 4.5: *Minorloops* eines  $5 \times 40 \mu\text{m}^2$  großen Tunnelelementes mit  $\text{Co/Cu/Co-AAF}$  bei unterschiedlicher Ausrichtung von  $H_{\text{Sat}}$  relativ zur langen Elementseite. Als weichmagnetische Elektrode wurde eine  $\text{Co/Fe}$ -Doppelschicht verwendet. Die Sprünge in den *Minorloops* werden durch die Verschiebung von einzelnen gepinnten Domänenwänden hervorgerufen.

*Stoner-Wohlfarth-Modells* [110] für eindomänige Teilchen mit uniaxialer Anisotropie zu erwarten wäre. Die uniaxiale Anisotropie (leichte Achse parallel zur langen Elementseite) ist magnetostatischen Ursprungs und wird aufgrund der langgestreckten Form induziert (Formanisotropie): Das entmagnetisierende Feld ist bei paralleler Magnetisierung kleiner als im senkrechten Fall [11, 111]. Die parallele Konfiguration ist daher energetisch bevorzugt. Im Folgenden ist der AAF immer in paralleler Richtung aufmagnetisiert (Ausnahmen werden gesondert gekennzeichnet).

Anhand der *Minorloops* kann auch die Stärke der (in den meisten Fällen unerwünschten) Kopplung zwischen den beiden ferromagnetischen Elektroden bestimmt werden (siehe auch Kapitel 2). Beim System AAF-1 ( $\text{Co/Cu/Co}$ ) liegt eine ferromagnetische Kopplung von  $0.3\text{-}0.4 \text{ kA/m}$  vor, die durch *Orange-Peel*-Kopplung [11, 16] induziert wird. Eine Abhängigkeit der Kopplungsstärke von der Elementgröße wurde nicht beobachtet. Bei den hier untersuchten Größenbereichen hat also die magnetische Dipolwechselwirkung über die Ränder der ferromagnetischen Elektroden (siehe Kap. 2, diese Wechselwirkung führt zu einer antiferromagnetischen Kopplung) noch keinen merklichen Einfluß. Die Ursache hierfür liegt vor allem im sehr kleinen Nettomoment des AAF.

Das System AAF-2 ( $\text{CoFe/Ru/CoFe}$ ) verhält sich hinsichtlich der Formanisotropie ähnlich wie AAF-1. Die *Orange-Peel*-Kopplung beträgt aufgrund einer erhöhten Grenzflächenrauigkeit jedoch  $1\text{ kA/m}$  (bis zu  $2\text{ kA/m}$ ) für  $1.5\text{ nm}$  ( $1.0\text{ nm}$ ) dicke Al-Schichten. Eine Abhängigkeit der Kopplungsstärke von der Elementgröße wurde auch hier nicht beobachtet. Die Sättigungsfeldstärke der  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ -Einfachschicht ist kleiner als beim System AAF-1:  $0.5\text{-}1.0\text{ kA/m}$ . Diese Werte ergeben sich übereinstimmend aus den TMR- und den MOKE-Messungen.

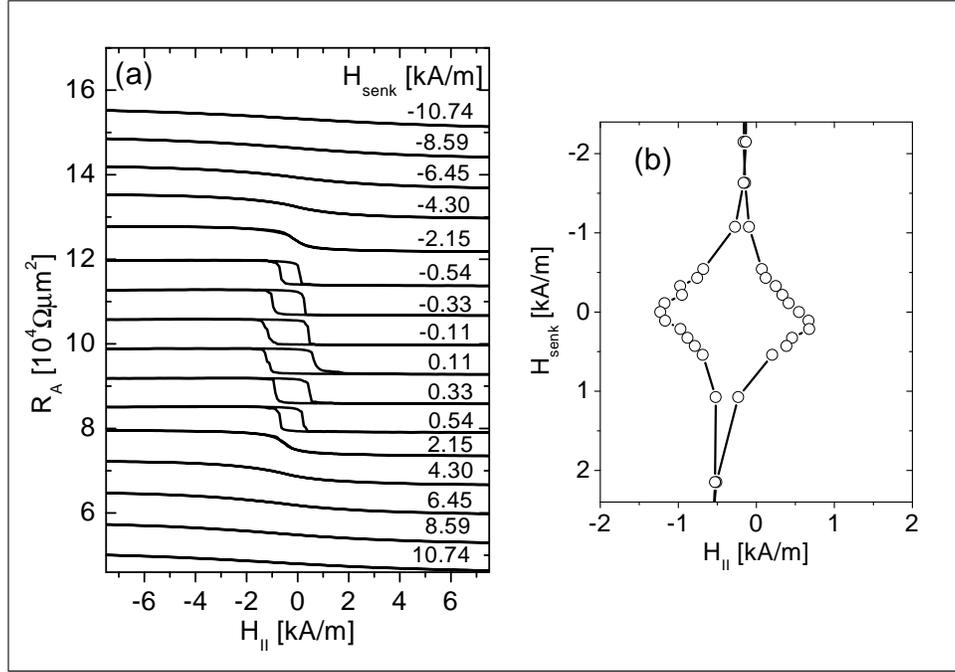


Abbildung 4.6: (a) Minorloops eines  $5 \times 40 \mu\text{m}^2$  großen Tunnelelementes mit Co/Cu/Co-AAF ( $H_{Sat}$  parallel zur langen Elementseite) parallel zu  $H_{Sat}$  bei konstantem orthogonalem Feld  $H_{senk}$ . Die Kurven wurden in  $y$ -Richtung verschoben. (b) Asteroid der Koerzitivfeldstärken der in (a) dargestellten Minorloops.

Bei den bisher diskutierten Minorloops wurde das externe (im Folgenden als  $H_{||}$  bezeichnete) Feld immer parallel zum Sättigungsfeld  $H_{Sat}$  angelegt. Es wurden aber auch Minorloops aufgenommen, bei denen zusätzlich noch ein senkrecht zu  $H_{Sat}$  stehendes statisches Magnetfeld  $H_{senk}$  angelegt wurde. In Abb. 4.6a sind diese Minorloops parallel zu  $H_{Sat}$  gezeigt, die Feldstärke  $H_{senk}$  war dabei auf unterschiedliche konstante Werte eingestellt. Es ist deutlich die Abnahme des Koerzitivfeldes mit steigendem senkrechten Biasfeld  $H_{senk}$  zu sehen. In Abb. 4.6b ist der entsprechende Asteroid dargestellt. Wie in Kapitel 5 diskutiert wird, kann dieses Verhalten genutzt werden, um die Magnetisierung einer ausgewählten Speicherzelle mittels zweier orthogonaler Felder einzustellen. Diese Felder werden durch Strompulse in zwei senkrecht zueinander verlaufenden Zuleitungen (siehe Abb. 1.1) erzeugt.

#### 4.4.2 Drehfeldmessungen

In Abb. 4.7 ist eine typische Drehfeldmessung bei 4kA/m eines quadratischen Tunnelelementes gezeigt. Die Messung ist nahezu punktsymmetrisch zum Winkel  $\theta = 180^\circ$ , zeigt aber eine deutliche Abweichung von der erwarteten Kosinusform gemäß Gl. 2.3. Diese Abweichung kann teilweise durch die ferromagnetische Kopplung der weichmagnetischen Schicht an den AAF erklärt werden: Das

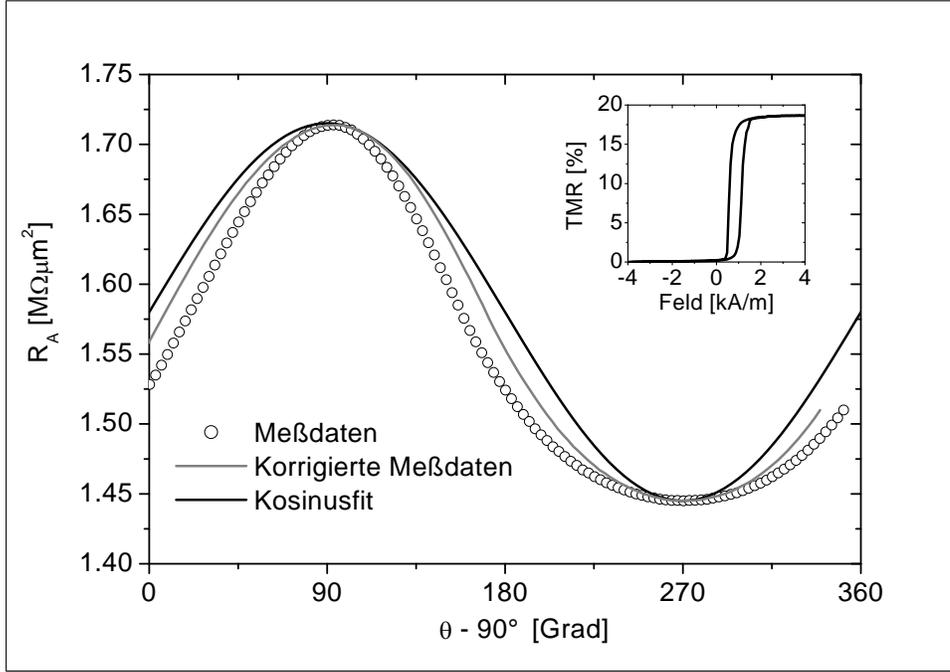


Abbildung 4.7: Drehfeldmessungen ( $H_{Rot}=4\text{kA/m}$ ) eines  $50\times 50\mu\text{m}^2$  großen Tunnелеlementes des Systems AAF-2 ( $Al=1.5\text{nm}$ ). Der innere Schaukasten zeigt den zugehörigen Minorloop. Neben der gemessenen Winkelabhängigkeit des TMR ist auch die erwartete Kosinusabhängigkeit gemäß Gl. 2.3 und die hinsichtlich der Orange-Peel-Kopplung (sie beträgt  $0.9\text{kA/m}$ ) mittels Gl. 4.7 korrigierte Messung gezeigt. Die Probe wurde zu Beginn der Messung in Richtung von  $\theta=0^\circ$  aufmagnetisiert.

effektive äußere Feld  $\vec{H}_{eff}$  für die weichmagnetische Schicht setzt sich additiv aus dem Drehfeld  $\vec{H}_{Rot}$  und dem Kopplungsfeld  $\vec{H}_{OP}$  zusammen. Da  $\vec{H}_{OP}$  parallel zu  $\vec{M}_2$  steht (und damit in erster Näherung auch zu  $\vec{H}_{Sat}$ ), läßt sich der Winkel  $\theta_{eff}$  zwischen  $\vec{H}_{eff}$  und  $\vec{H}_{Sat}$  schreiben als

$$\theta_{eff} = \arccos \left( \frac{\vec{H}_{OP} \cdot \overbrace{(\vec{H}_{OP} + \vec{H}_{Rot})}^{=: \vec{H}_{eff}}}{|\vec{H}_{OP}| \cdot |\vec{H}_{OP} + \vec{H}_{Rot}|} \right) \quad (4.6)$$

$$= \arccos \left( \frac{H_{OP} + H_{Rot} \cos \theta}{\sqrt{H_{OP}^2 + H_{Rot}^2 + 2H_{OP}H_{Rot} \cos \theta}} \right) \quad (4.7)$$

Mittels dieser Formel läßt sich der bei der Messung eingestellte Winkel  $\theta$  korrigieren. Die so korrigierte Messung ist ebenfalls in Abb. 4.7 dargestellt.

Ein Grund für die verbleibende Differenz<sup>4</sup> zwischen der idealen Kosinusform und der korrigierten Meßkurve ist in der remanenten Domänenstruktur des AAF nach der Sättigung zu suchen. Wie im nachfolgenden Abschnitt 4.4.3 beschrieben, zeigt die remanente Domänenstruktur eine bei dünnen polykristallinen ferromagnetischen Schichten vorkommende Ripple-Struktur (*ripple-type domain structure*). Dies verhindert das Erreichen der maximalen Widerstandswerte und führt somit bei Minorloops und Drehfeldmessungen zu einem gegenüber dem Majorloop reduzierten TMR. Bei der Berechnung des TMR müßte in diesem Fall ein Netzwerk aus einer großen Anzahl von parallel geschalteten Widerständen  $R_j$  verwendet werden muß. Für jedes  $R_j$  ist ein eigener Winkel  $\theta_j$  definiert, der die lokale Orientierung der beiden Magnetisierungen im AAF und in der weichmagnetischen Elektrode beschreibt [100].

Die Formanisotropie der weichmagnetischen Elektrode ist auch in der Drehfeldmessung direkt sichtbar. Abb. 4.8 zeigt Drehfeldmessungen für ein  $5 \times 40 \mu\text{m}^2$  Element bei unterschiedlicher Ausrichtung des Sättigungsfeldes relativ zur langen Elementseite. Bei paralleler Ausrichtung werden die Winkel  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 180^\circ$  bevorzugt, bei senkrechter Ausrichtung  $\theta = 90^\circ$  bzw.  $\theta = 270^\circ$ . Mit steigendem  $H_{Rot}$  wird die Abweichung von der idealen  $\cos$ -Form in Gl. 2.3 kleiner, da der relative Einfluß der Formanisotropie abnimmt.

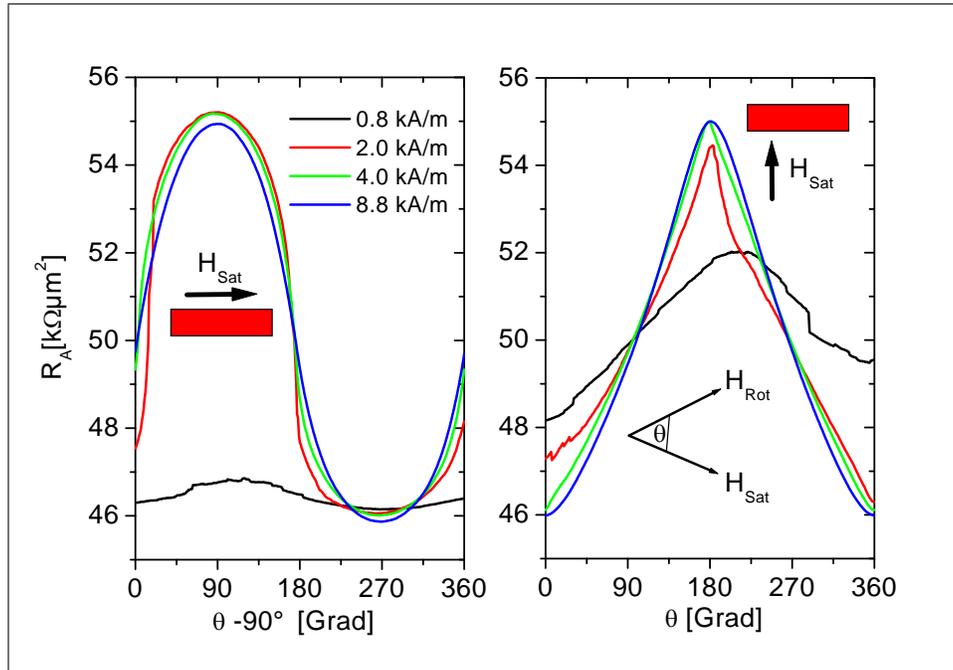


Abbildung 4.8: Drehfeldmessungen eines  $5 \times 40 \mu\text{m}^2$  großen Tunnelelementes mit  $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}$ -AAF bei unterschiedlicher Ausrichtung von  $H_{Sat}$  relativ zur langen Elementseite und bei unterschiedlichen Rotationsfeldstärken  $H_{Rot}$ .

<sup>4</sup>Auch beim System AAF-1 findet sich eine entsprechende Abweichung: Der Tunnelmagnetowiderstand quadratischer Elemente ist bei den Drehfeldmessungen kleiner, als gemäß Gl. 2.3 zu erwarten ist.

### 4.4.3 Majorloops

Der Ummagnetisierungsprozeß des AAF kann mittels MOKE-Majorloops an unstrukturierten und mittels TMR-Majorloops an strukturierten Proben untersucht werden. Hier sollen nun die einzelnen Schritte des Ummagnetisierungsprozesses von unbehandelten Proben untersucht werden.

TIUSAN ET AL. [100] haben den Ummagnetisierungsprozess eines Co/Ru/Co- und eines Co/Ru/CoFe-AAFs sowie einer CoFe-Einzelschicht mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie (*MFM*) im Detail untersucht. Die dünnen ferromagnetischen polykristallinen Schichten des AAF bestehen aus kleinen magnetischen Körnern, die durch direkte Austauschwechselwirkung (kurzreichweitig, aber stark) und magnetische Dipolwechselwirkung (langreichweitig, aber relativ schwach) aneinander gekoppelt sind [112]. Auf einer makroskopischen Skala sind diese Schichten magnetisch isotrop, da die magnetischen Richtungen der einzelnen Körner beliebig orientiert sind<sup>5</sup>. Auf einer mikroskopischen Skala kann dagegen eine effektive lokale Anisotropie und eine Korrelationslänge der Magnetisierung definiert werden, welche sehr sensitiv auf örtliche Variationen der Anisotropie, des magnetischen Momentes der Körner, der Kopplungsstärke zwischen den Körnern sowie auf thermische Fluktuationen ist [100, 112]. Die mikromagnetischen Simulationen von BERKOV ET AL. [112] zeigen, daß bei dünnen Einfachschichten mit schwach gekoppelten Körnern die Magnetisierungsumkehr über eine Rotation der magnetischen Momente der einzelnen Körner stattfindet. Die remanente Magnetisierung der Schicht ist dabei aufgrund der beliebigen Orientierung der leichten Richtungen deutlich kleiner als die Sättigungsmagnetisierung (die Korrelationslänge ist in diesem Fall klein). Bei einer stärkeren Austauschwechselwirkung nimmt die remanente Magnetisierung zu und die Koerzitivfeldstärke ab, da sich nun aus den einzelnen Körnern Cluster einheitlicher Magnetisierung bilden (die Korrelationslänge nimmt zu), denen aufgrund der Mittelung über die beliebig orientierten leichten Richtungen der Einzelkörner eine stark reduzierte effektive Anisotropiekonstante zugeordnet werden kann. Dies führt dann zur Reduktion der Koerzitivität. Die Kopplung zwischen den Körnern nimmt auch durch eine große Schichtdicke zu, da die magnetischen Momente der einzelnen Körner dabei anwachsen. Ist die Wechselwirkung zwischen den Körnern groß genug, so sind die magnetischen Momente benachbarter Körner hoch korreliert und die bei dünnen polykristallinen ferromagnetischen Filmen beobachtete rippleartige Domänenstruktur im remanenten Zustand [100, 112, 113] tritt auf.

Mittels MFM konnten TIUSAN ET AL. [100] zeigen, daß von positiver Sättigung ausgehend bei der Ummagnetisierung eines einfachen 3nm dicken CoFe Films 360° Néel-Wände (die Rotation der Magnetisierung findet in der Schichtebene statt) entstehen, die erst bei hohen negativen Feldstärken von  $\approx -25\text{kA/m}$  verschwinden. Betrachtet man nun den AAF, so ist beim Ummagnetisierungsprozeß neben dem Wechselspiel von lokaler effektiver Anisotropie und Austauschwechselwirkung auch noch die indirekte Austauschwechselwirkung über

---

<sup>5</sup>Wird bei der Schichtherstellung versucht, eine magnetische Anisotropie durch ein beim Wachsen angelegtes Magnetfeld zu induzieren, so ist diese Annahme natürlich nicht mehr korrekt.

die unmagnetische Zwischenschicht zu beachten. Im Feldbereich  $\pm H_f$  (siehe Abschnitt 4.2) hat aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung jedes magnetische Moment einer Schicht ein antiferromagnetisches Spiegelbild in der anderen Schicht. Die MFM-Aufnahmen von TIUSAN ET AL. [100] zeigen, daß der remanente Zustand des AAF auch eine Ripplestruktur aufweist, wobei die Richtung der effektiven magnetischen Momente einheitlich magnetisierter Bereiche in einem kleinen Winkelbereich um die Sättigungsfeldrichtung zu finden ist (die in Abschnitt 6.5 diskutierten MFM-Bilder zeigen ebenfalls diese Ripplestruktur). Außerdem führen rauigkeitsinduzierte Fluktuationen der Zwischenschichtdicke zu Inhomogenitäten der lokalen Kopplungsstärke, welches bei der Magnetisierungsumkehr im Feldbereich  $H_f$  zu einer erhöhten Dichte und Stabilität der  $360^\circ$ -Wände im AAF führt. Anhand von Abb. 4.9 sollen kurz die wich-

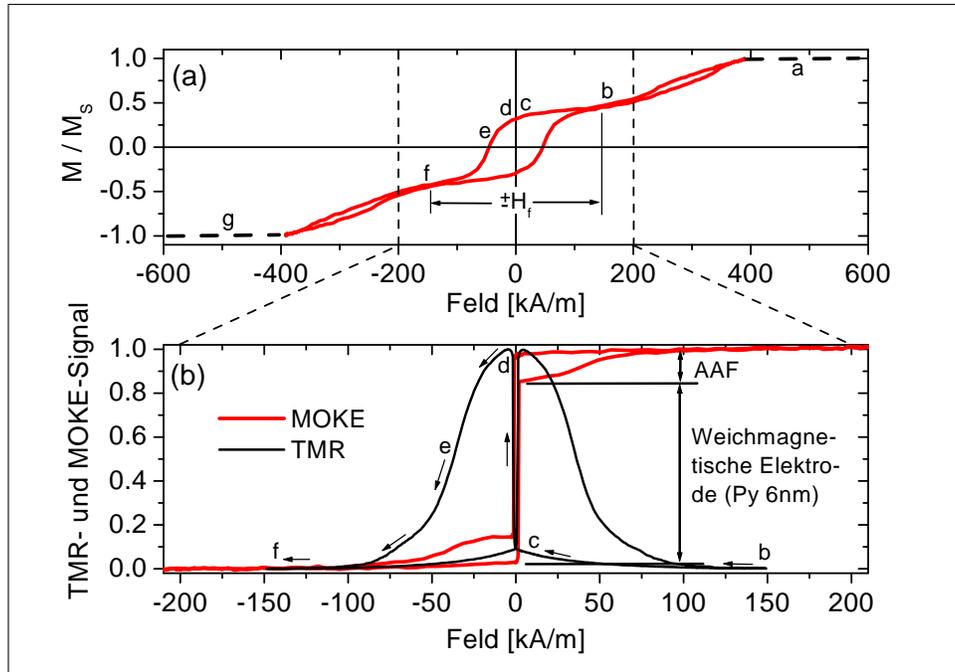


Abbildung 4.9: a) MOKE-Majorloop einer unstrukturierten Probe des Systems AAF-2 **ohne** weichmagnetische Py-Elektrode. Der Feldbereich  $\pm H_f$ , in dem sich der AAF im *as prepared* Zustand wie ein magnetischer Körper verhält, ist eingezeichnet. b) TMR-Majorloop eines Tunnelelementes des Systems AAF-2 (schwarze Kurve). MOKE-Majorloop einer unstrukturierten Probe des Systems AAF-2 (rote Kurve).

tigsten Punkte a-g des Ummagnetisierungsprozesses der Tunnelemente des Systems AAF-2 im *as prepared* Zustand diskutiert werden. Die Abbildung zeigt zum einen einen MOKE-Majorloop (Abb. 4.9a) eines unstrukturierten Schichtsystems, bei dem die weichmagnetische Py-Elektrode und die Ta-Deckschicht weggelassen wurde, um ein stärkeres Signal vom AAF zu erhalten. Zum anderen ist ein TMR-Majorloop und ein MOKE-Majorloop einer kompletten Probe mit Py-Schicht zu sehen (Abb. 4.9b). Im Folgenden bezeichnet  $\vec{M}_{Py}$  die

Magnetisierungsrichtung des weichmagnetischen Py-Schicht,  $\vec{M}_{CoFe2.2}$  die der dicken, an die Tunnelbarriere angrenzenden, CoFe-Schicht und  $\vec{M}_{CoFe1.5}$  die Magnetisierungsrichtung der dünnen CoFe-Schicht des AAF. Die Ummagnetisierung läuft wie folgt ab: (a) Bei +400kA/m ist die Probe nahezu gesättigt und  $\vec{M}_{Py}$ ,  $\vec{M}_{CoFe2.2}$  sowie  $\vec{M}_{CoFe1.5}$  zeigen in Richtung des äußeren Feldes (aufgrund der limitierten Feldstärke in der MOKE-Apparatur kann der Bereich, indem sich das MOKE-Signal nicht mehr ändert, nicht erreicht werden und die Sättigung wurde schematisch ergänzt). (b) Wegen der starken antiferromagnetischen Kopplung stellt sich  $\vec{M}_{CoFe1.5}$  antiparallel zum äußeren Feld  $H_{ex}$  ein, während  $\vec{M}_{CoFe2.2}$  und  $\vec{M}_{Py}$  weiterhin parallel zu  $H_{ex}$  orientiert sind. Die äußere Feldstärke  $H_{ex}$  liegt nun innerhalb des Bereiches  $\pm H_f$ . Der remanente Zustand des Systems wird bei (c) erreicht. Wegen der Ripplestruktur des AAF stehen die lokalen Magnetisierungen in der Py-Schicht und in der CoFe2.2nm-Schicht nicht mehr ganz parallel und der Widerstand im Tunnelement steigt leicht an. (d) Die weichmagnetische Elektrode schaltet bei kleinen negativen Feldern. Da  $\vec{M}_{CoFe2.2}$  antiparallel zu  $H_{ex}$  bzw.  $\vec{M}_{Py}$  steht, ist der Tunnelmagnetowiderstand maximal. (e) Die Magnetisierung der CoFe2.2nm-Schicht des AAF dreht in Richtung des negativen Feldes (in der CoFe1.5nm-Schicht wird dabei wegen der starken Kopplung das antiferromagnetische Spiegelbild beibehalten), wobei viele  $360^\circ$ -Wände entstehen. Erst bei (f) sind die  $360^\circ$ -Wände nahezu verschwunden.  $\vec{M}_{CoFe2.2}$  bzw.  $\vec{M}_{Py}$  stehen wieder parallel zu  $H_{ex}$ , während  $\vec{M}_{CoFe1.5}$  antiparallel dazu ausgerichtet ist. Die  $360^\circ$ -Wände im AAF sind im Vergleich mit der oben diskutierten CoFe-Einzelschicht wesentlich stabiler. (g) Wegen des starken äußeren Feldes ist die antiferromagnetische Ausrichtung von  $\vec{M}_{CoFe2.2}$  und  $\vec{M}_{CoFe1.5}$  aufgehoben, alle Magnetisierungen stehen parallel zu  $H_{ex}$  und der Ummagnetisierungsprozeß ist abgeschlossen.

In Abschnitt 6.5 werden die Veränderungen der Major- bzw. Minorloops durch die Auslagerung im Vakuumofen diskutiert.



## Kapitel 5

# Magnetische Stabilität

Die magnetische Langzeitstabilität der einzelnen Speicherzellen eines MRAMs ist aus Sicht der Anwendung von großer Wichtigkeit: Das Schreiben einer einzelnen Zelle besteht aus einem Ummagnetisierungsprozeß der weichmagnetischen Elektrode des Tunnelementes. Von einer magnetischen Langzeitstabilität kann nur dann gesprochen werden, wenn die remanente Magnetisierung der hartmagnetischen Schicht (hier also des AAF) nicht durch die wiederholten Schreibzyklen verändert wird. Von einem MRAM wird eine Zyklenzahl von  $10^{18}$  erwartet [114]. In der Literatur finden sich einige Arbeiten, in denen die magnetische Stabilität von Spin-valves und Tunnelementen untersucht wurde [91, 92, 115, 116]. Die hartmagnetischen Elektroden bestanden dabei aus Hartmagneten (z.B.  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{12}\text{Cr}_{13}$  [91, 92]) oder aus Kobaltschichten, die an einen intrinsischen Antiferromagneten (z.B. MnFe [91]) gepinnt waren (*Exchange bias* [93]). Als weichmagnetische Elektrode wurde Co,  $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}$  und  $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{16}$  verwendet. Es wird berichtet, daß die Magnetisierung  $\vec{M}_h$  des Hartmagneten unverändert bleibt, wenn die Magnetisierung  $\vec{M}_w$  der weichmagnetischen Elektrode in einem magnetischen Drehfeld kohärent gedreht wird. Andererseits zerfällt  $\vec{M}_h$ , wenn  $\vec{M}_w$  durch uniaxiales Schalten (also durch ein einfaches Wechselfeld) eingestellt wird. Die über *exchange biasing* gepinnten Systeme sind dagegen auch beim uniaxialen Schalten stabil (Anzahl der Schaltzyklen  $\geq 10^7$ ) [91]. Wie in [115] diskutiert, wird die durch das uniaxiale Schalten induzierte Instabilität der Magnetisierung  $\vec{M}_h$  der hartmagnetischen Schicht durch große magnetischen Streufelder der Domänenwände in der weichmagnetischen Schicht erzeugt.

In dieser Arbeit wurde erstmalig die magnetische Stabilität von Tunnelementen untersucht, deren hartmagnetische Schicht ein künstlicher Antiferromagnet ist. Außerdem konnte gezeigt werden, daß durch zwei senkrecht zueinander stehende, zeitlich verschobene Feldpulse eine kohärente Rotation von  $\vec{M}_w$  induziert werden kann und daß damit die Tunnelemente magnetisch stabil bleiben (Doppelpulsschalten). Die Ergebnisse dieses Kapitels sind veröffentlicht in [117].

## 5.1 Experimentelle Details

Die in diesem Kapitel untersuchten Proben sind vom Typ AAF-1 (der künstliche Antiferromagnet besteht aus dem Dreischichtsystem Co1/Cu1/Co1.5). Die weichmagnetischen Doppellagen oberhalb der Tunnelbarriere waren zum einen Co1/Fe6 (im Folgenden als Fe(Co) bezeichnet) bzw. Co1/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>6 (Py(Co)). Die Sättigungsfeldstärken der weichmagnetischen Doppellagen sind  $\leq 2$  kA/m. Wie schon in Kapitel 4 beschrieben, haben die Proben keine absichtlich induzierte magnetische Anisotropie, zeigen aber eine ausgeprägte Formanisotropie aufgrund ihrer rechteckigen Formen mit Aspektverhältnissen bis zu 1:8. Die Proben wurden nach der Herstellung nicht thermisch ausgelagert und haben einen Flächenwiderstand gemäß Gl. 2.2 von rund  $50\text{k}\Omega\mu\text{m}^2$  und einen Tunnelmagnetowiderstand gemäß Gl. 2.1 von 15% (Py(Co)) bzw. 20% (Fe(Co)) bei Raumtemperatur.

Vor dem Start einer jeden Meßreihe wurden die Elemente parallel zu ihrer leichten Achse in einem Magnetfeld der Stärke 360kA/m aufmagnetisiert. Der Startwert  $TMR_0$  des Tunnelmagnetowiderstandes wurde dann mittels eines  $360^\circ$ -Winkelscans ( $H_{max} = 4\text{kA/m}$ ) bestimmt. Danach wurden die Rotationszyklen (ein Zyklus entspricht einer  $360^\circ$  Rotation bei einer festen Feldstärke  $H_{max}$ ), die Schaltzyklen ( $+H_{max} \rightarrow -H_{max} \rightarrow +H_{max}$ ) bzw. die Doppelpulsschaltzyklen gestartet. Die Zyklusfrequenz betrug einige Hz bzw. 50Hz beim Schalten, 0.3Hz bei der Rotation und 3.6Hz beim Doppelpulsschalten. Am Ende der Meßreihe wurde wieder der  $TMR$  mittels eines  $360^\circ$ -Winkelscans gemessen.  $\theta_{min}$  ist dabei der Winkel (bezogen auf die Orientierung der Meßspulen), bei dem der minimale Widerstand  $R_{min}$  gemessen wird:  $\vec{M}_h$  und  $\vec{M}_w$  stehen bei diesem Winkel parallel.

## 5.2 Rotations- und Schaltzyklen

Abb. 5.1a zeigt die Abhängigkeit des normierten TMR von  $H_{max}$  für je  $1.2 \times 10^4$  Schalt- bzw. Rotationszyklen. Bei der Rotation bleibt der TMR bei beiden weichmagnetischen Elektroden bis  $H_{max} = 4$  kA/m unverändert, bei höheren Feldstärken fällt er leicht ab. Die etwas größere Stabilität von Fe(Co) wird weiter unten diskutiert. Im Falle des Schaltens fällt der TMR schon bei kleineren maximalen Feldern ab, wobei Fe(Co) einen stärkeren Abfall zeigt als Py(Co). Das gleiche Resultat wird auch bei höheren Schaltzyklenzahlen und festem maximalen Schaltfeld ( $H_{max} = 4$  kA/m) gefunden: Der TMR fällt beim Fe(Co) schneller ab als beim Py(Co) (Abb. 5.1b). Zusätzlich zum starken TMR Abfall ändert sich für  $n \geq 10^5$  beim Fe(Co) auch die Richtung der Nettomagnetisierung  $\vec{M}_h$  des AAF. Die Richtungsänderung ist nicht einheitlich für unterschiedliche Elemente und kann bis zu  $180^\circ$  betragen (siehe Abb. 5.2). Bei den Py(Co)-Elementen ist die Magnetisierungsrichtung stabil. Es wurde keine deutliche Abhängigkeit des TMR Abfalls von der Elementgröße bzw. vom Aspektverhältnis beobachtet (siehe Abb. 5.3). Daher sind hier alle Datenpunkte bei unterschiedlichen Feldstärken bzw. Zyklenzahlen über die verschiedenen Elementgrößen und Aspektverhältnisse gemittelt.

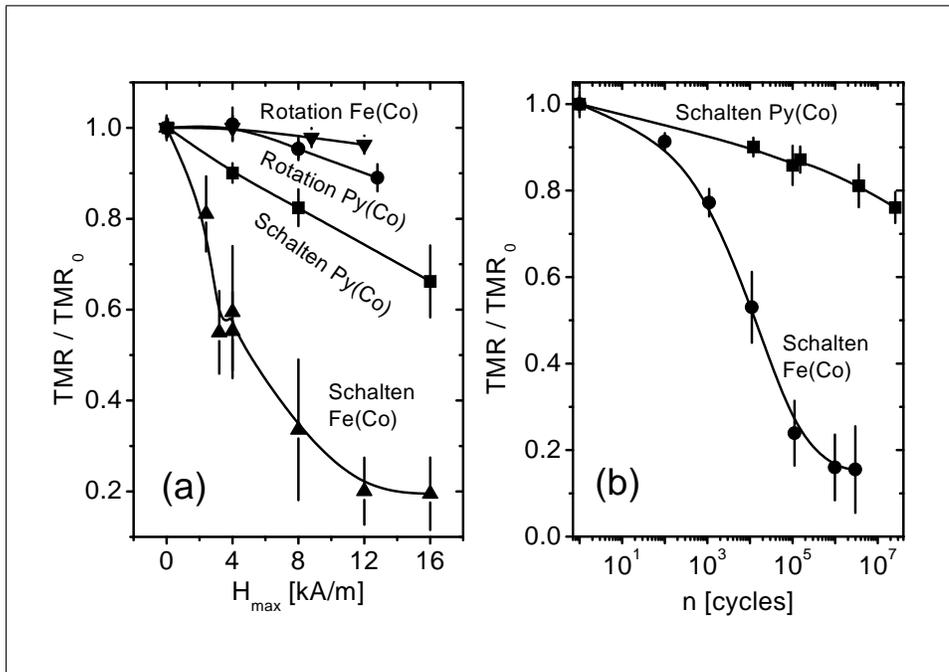


Abbildung 5.1: a) Feldabhängigkeit des TMR Signals (normiert auf den Startwert  $TMR_0$ ) nach  $1.2 \times 10^4$  Schalt- bzw. Rotationszyklen zweier Proben mit unterschiedlichen weichmagnetischen Elektroden: Fe(Co) und Py(Co). b) Normierter TMR in Abhängigkeit von der Schaltzyklenzahl  $n$  bei festem  $H_{max} = 4$  kA/m

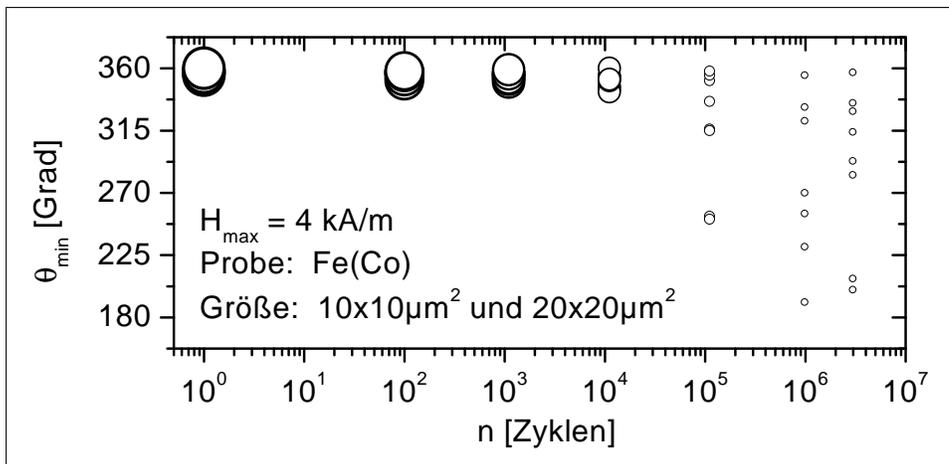


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Winkelposition  $\theta_{min}$  des minimalen Widerstandes  $R_{min}$  bei verschiedenen Fe(Co)-Tunnelementen von der Schaltzyklenzahl  $n$  bei festem  $H_{max} = 4$  kA/m.  $\theta_{min} = 360^\circ$  entspricht der Richtung des Sättigungsfeldes. Die Größe der Datenpunkte ist mit der TMR-Amplitude skaliert.

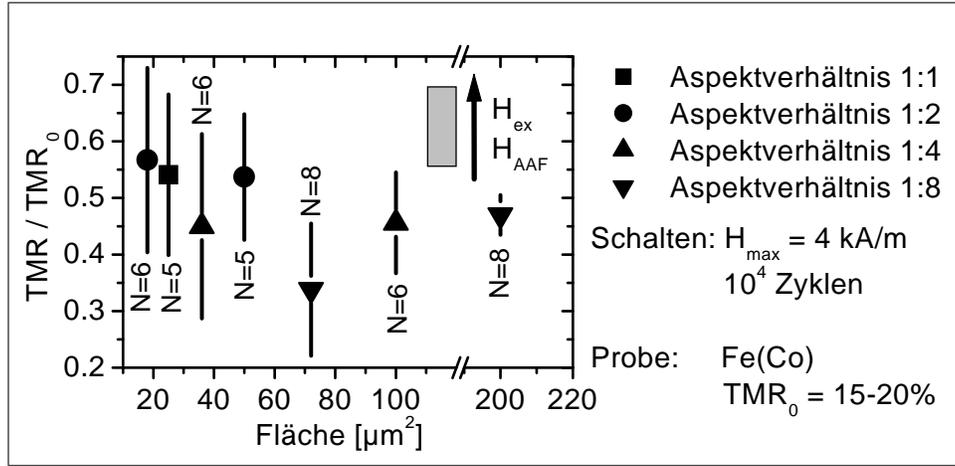


Abbildung 5.3: Abhängigkeit des normierten TMR von der Elementgröße und dem Aspektverhältnis für Fe(Co)-Tunnelelemente bei festem  $n=10^4$  und  $H_{max}=4\text{ kA/m}$ .  $N$  ist die Anzahl der untersuchten Tunnelelemente. Auch bei anderen Feldstärken wurden keine deutlichen Abhängigkeiten des TMR Abfalls von diesen Parametern beobachtet.

Zwei Prozesse können zu dem beobachteten TMR Abfall beitragen:

1. Entmagnetisierung [115] des AAF aufgrund von Streufeldern von Domänenwänden (Abb. 5.4 zeigt die Streufeldverteilung und -stärke einer  $180^\circ$ -Néel-Wand in dünnen Co- bzw.  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ -Filmen mit in-plane Magnetisierung) in der weichmagnetischen Elektrode und der weichmagnetischen Keimschicht (6nm Fe). Zu beachten ist, daß die Keimschicht die gleichen magnetischen Eigenschaften wie die weichmagnetischen Elektroden besitzt, aber einen 15 mal größeren Abstand zum AAF hat als die weichmagnetische Elektrode.
2. Intrinsische Instabilität des AAF gegenüber moderaten externen Feldern. Dieser Effekt entspricht dem Kriechen von Domänenwänden im AAF (*creeping* [19])<sup>1</sup>.

Der Einfluß der entmagnetisierenden Felder an den Seitenwänden der Elemente (diese führen, wie in Kapitel 2 diskutiert wurde, zu einer antiferromagnetischen Kopplung der beiden ferromagnetischen Elektroden) kann vernachlässigt werden, da keine Abhängigkeit des TMR Abfalls von der Elementgröße (9 bis  $400\mu\text{m}^2$ ) und vom Aspektverhältnis (1:1 bis 1:8) gefunden wurde.

Der Entmagnetisierungsprozeß wird zumindest bis  $H_{max} \leq 4\text{ kA/m}$  durch den ersten Prozeß dominiert. Dies kann aus der Tatsache geschlossen werden, daß beide weichmagnetischen Elektroden keinen TMR Abfall in einem

<sup>1</sup>Durch eine (bei der Probenherstellung induzierte) homogene uniaxiale Anisotropie in den ferromagnetischen Schichten des AAF kann das Kriechen der Domänenwände reduziert werden [118], was zu einer erhöhten intrinsischen Stabilität des AAF führen würde. Die bisher untersuchten Proben besitzen keine homogene uniaxiale Anisotropie (siehe Abschnitt 4.3).

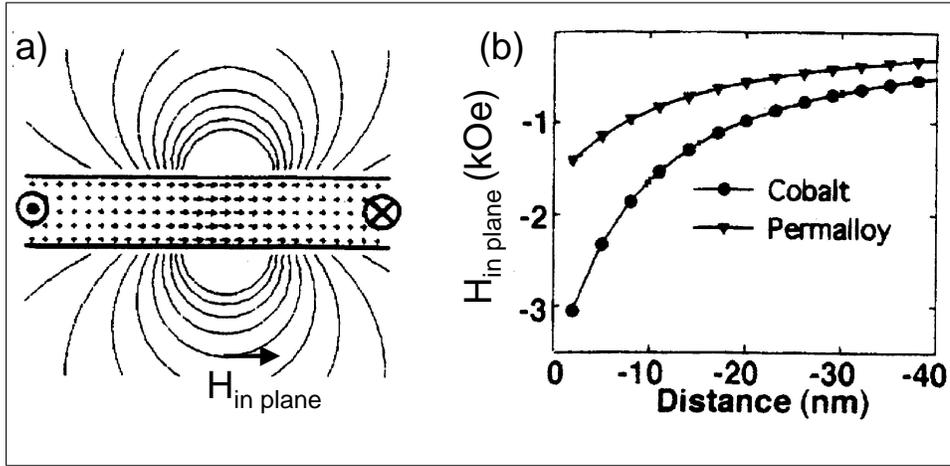


Abbildung 5.4: (a) Schematische Darstellung einer Néel-Wand mit zugehöriger Streufeldverteilung. (b) Feldstärke der Streufeldkomponente  $H_{in\ plane}$  in der Schichtebene direkt unterhalb der Néel-Wand in Kobalt und  $Ni_{80}Fe_{20}$  (aus [115]).

Rotationsfeld zeigen, das größer als ihre Sättigungsfeldstärke ist: Eine rotierende homogene Magnetisierung braucht keine Domänenwände. Im Gegensatz dazu beinhaltet das Schalten großer Tunnелеlemente immer die Nukleation und Bewegung von Domänenwänden. Die stärkere Degradierung der Fe(Co)-Tunnелеlemente kann durch die größere Domänenwandbreite im Py(Co) im Vergleich zum Fe(Co) verstanden werden, was gleichzeitig zu kleineren Streufeldern führt.

Vernünftigerweise wäre zu erwarten, daß bei der Rotation in Feldern die größer als 4 kA/m sind, der volle TMR erhalten bleibt, da die weichmagnetische Elektrode und die Fe-Keimschicht gesättigt sind. Es wird allerdings ein weiterer TMR Abfall beobachtet, für die Schalt- wie auch für die Rotationszyklen. Um dieses Verhalten zu erklären, muß der zweite erwähnte Degradationsprozeß mit berücksichtigt werden, nämlich die intrinsische Instabilität des AAF gegenüber äußeren Feldern. Diese intrinsische Instabilität kann direkt an den Minorloops mit unterschiedlichen maximalen Feldern abgelesen werden (siehe Abb. 5.5a und c). Der Widerstand ist im antiparallelen Zustand für Felder größer als 4 kA/m nicht mehr konstant, sondern nimmt langsam ab. Diese Abnahme wird durch kleine irreversible Veränderungen im Magnetisierungszustand des AAF erzeugt, obwohl dieser erst bei Feldstärken im Bereich von 100kA/m gesättigt ist. Besonders deutlich ist die Irreversibilität in Abb. 5.5c an der Hysterese des Minorloops abzulesen, denn der Widerstand ist auch im Feldbereich oberhalb der Sättigungsfeldstärke der weichmagnetischen Elektrode für den Hin- bzw. den Rücklauf unterschiedlich. Dieses Verhalten liegt auch schon bei kleineren Feldbereichen vor, ist allerdings nicht so deutlich zu erkennen. Gleichzeitig findet sich beim Vergleich von  $360^\circ$  Rotationsmessungen mit unterschiedlichen Feldstärken (Abb. 5.5d) eine generelle Abnahme des Widerstandes mit steigendem  $H_{max}$ . Die Magnetisierungen  $\vec{M}_h$  und  $\vec{M}_w$  sind daher bei hohen Feldern

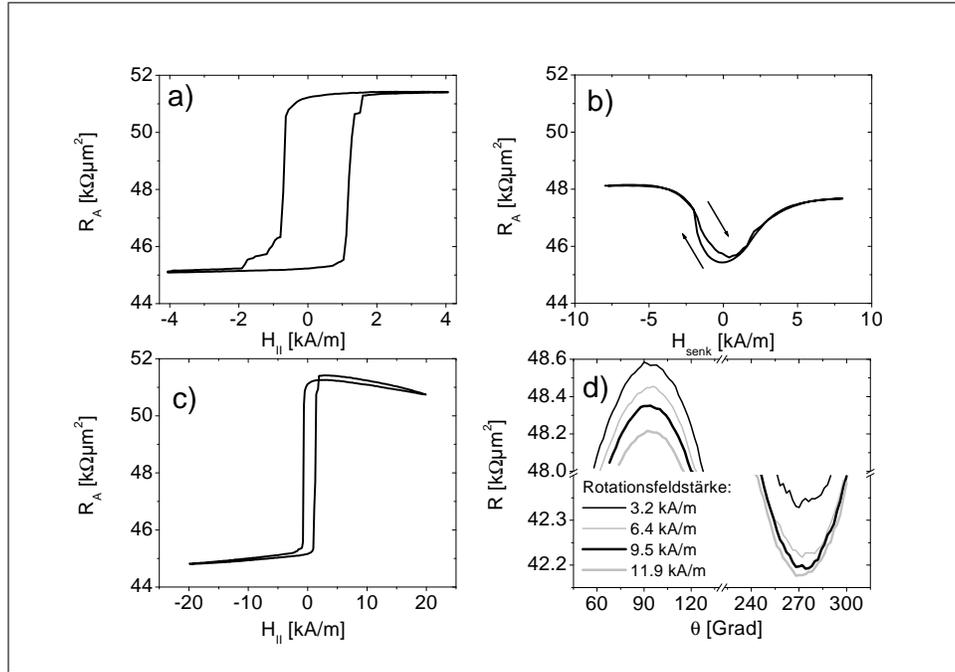


Abbildung 5.5: Minorloops eines  $5 \times 40 \mu\text{m}^2$  großen  $\text{Py}(\text{Co})$ -Tunnelelementes in unterschiedlichen Feldbereichen und Richtungen: a)  $\pm 4 \text{ kA/m}$  parallel zu  $H_{Sat}$  b)  $\pm 8 \text{ kA/m}$  senkrecht zu  $H_{Sat}$  c)  $\pm 20 \text{ kA/m}$  parallel zu  $H_{Sat}$  d)  $360^\circ$  Rotationsmessungen an einem  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  großen  $\text{Py}(\text{Co})$ -Tunnelelement bei unterschiedlichen Feldstärken von  $3.2 \text{ kA/m}$  bis  $11.9 \text{ kA/m}$ .

im Mittel parallel ausgerichtet als bei kleinen Feldern, was sich wiederum nur durch kleine Veränderungen von  $\vec{M}_h$  erklären läßt. Beim  $\text{Py}(\text{Co})$  ist der Abfall des TMR nach den Rotationszyklen in großen Feldern stärker ausgeprägt als beim  $\text{Fe}(\text{Co})$ . Die intrinsische Instabilität der Probe  $\text{Py}(\text{Co})$  ist also etwas größer. Die Ursache für dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf präparationsbedingte Schwankungen zwischen verschiedenen Proben mit nominell gleichem Aufbau zurückzuführen ( $\text{Py}(\text{Co})$  und  $\text{Fe}(\text{Co})$  unterscheiden sich nur in der Wahl der weichmagnetischen Elektrodenmaterialien, welche aber auf die intrinsische Instabilität des AAF keinen Einfluß haben sollte).

Zusammenfassend läßt sich daher sagen, daß im Falle der Rotation die intrinsische Instabilität des AAF zur Abnahme des TMR Signals führt, während beim Schalten eine Kombination beider Degradationsprozesse vorliegt.

### 5.3 Doppelpulsschaltzyklen

In einer magnetischen Speicherzelle sollten die Schaltfelder der Minorloops so klein wie möglich gehalten werden, um einerseits die elektrische Leistung beim Schreiben der einzelnen Bits möglichst gering zu halten und um andererseits ein Übersprechen, d.h. eine ungewollte Änderung der Magnetisierung, auf andere, nicht adressierte Bits zu vermeiden. Für den hier untersuchten

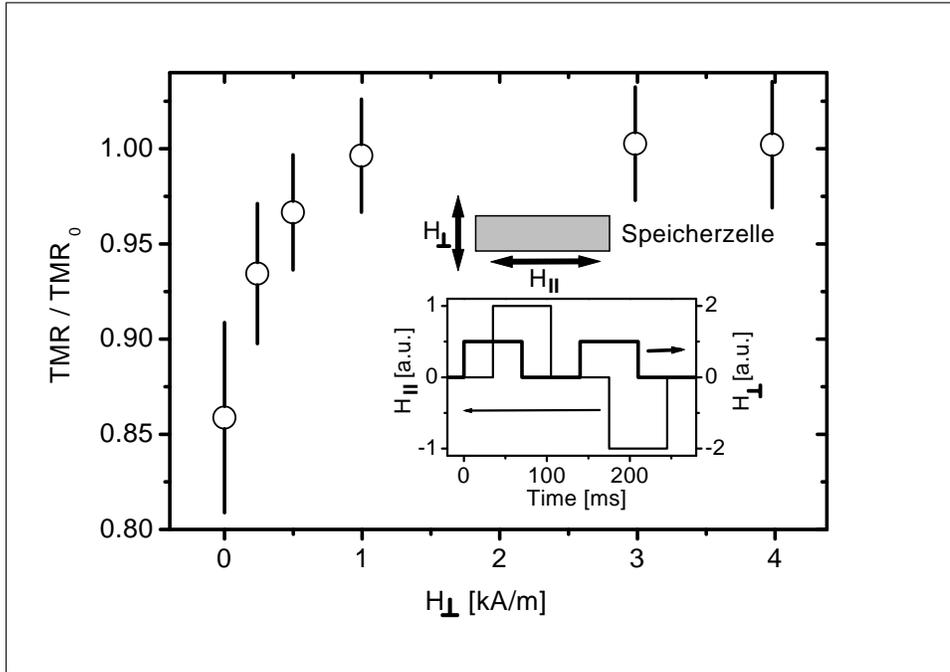


Abbildung 5.6: Normierter TMR von 62 Tunnелеlementen der Probe  $\text{Py}(\text{Co})$  (Größe:  $9\text{-}200\mu\text{m}^2$ ) in Abhängigkeit von der Stärke des senkrecht zur leichten Richtung angelegten Biasfeldes  $H_{\perp}$  bei konstanter Anzahl von Zyklen ( $n = 10^5$ ) und einer festen, parallel zur leichten Achse angelegten Magnetfeldstärke  $H_{\parallel}$  von  $4\text{ kA/m}$ . Das innere Schaubild zeigt die zeitliche Ordnung der beiden Feldpulse  $H_{\perp}$  und  $H_{\parallel}$ .

Schichtaufbau sind die realistischen Feldstärken kleiner als  $4\text{ kA/m}$ . Wie in Abschnitt 5.2 diskutiert wurde, ist außerdem die Vermeidung der Nukleation von Domänenwänden beim Ummagnetisieren wesentlich für einen ermüdungsfreien Betrieb der Speicherzellen. Die Ummagnetisierung mittels einer kohärenten Rotation wäre der eleganteste Weg, diese Voraussetzungen zu erfüllen. Gemäß dem Stoner-Wolfarth-Modell [110], das nur für 1-domänige Teilchen gilt, kann dieser Ummagnetisierungsprozeß durch ein orthogonal zur leichten Richtung angelegtes magnetisches Biasfeld induziert werden, welches gleichzeitig das Koerzitivfeld der Zelle herabsetzt. Dieser Ansatz kann durch zwei gekreuzte, unabhängig beschaltete Leiterbahnen oberhalb und unterhalb der Zelle realisiert werden, also einer Matrixanordnung der Tunnелеlemente im MRAM (siehe Kapitel 1). Ein einfacher Schreibzyklus besteht dann aus zwei zeitlich überlappenden, orthogonalen Strom- bzw. Magnetfeldpulsen.

Das innere Schaubild von Abb. 5.6 zeigt die zeitliche Ordnung der beiden orthogonalen Feldpulse  $H_{\perp}$  und  $H_{\parallel}$  beim  $\text{Py}(\text{Co})$ -System ( $H_{\perp}$  wird immer zuerst angelegt). Bei konstantem  $H_{\parallel}$  reduziert sich die Abnahme des TMR Signals nach  $10^5$  Zyklen mit steigendem  $H_{\perp}$  (Abb. 5.6) und wird bei  $H_{\perp} \approx 1\text{ kA/m}$  komplett unterdrückt, wie bei der kohärenten Rotation. Die Entmagnetisierung des AAF, welche durch die Domänenwandstreufelder induziert wird und zur

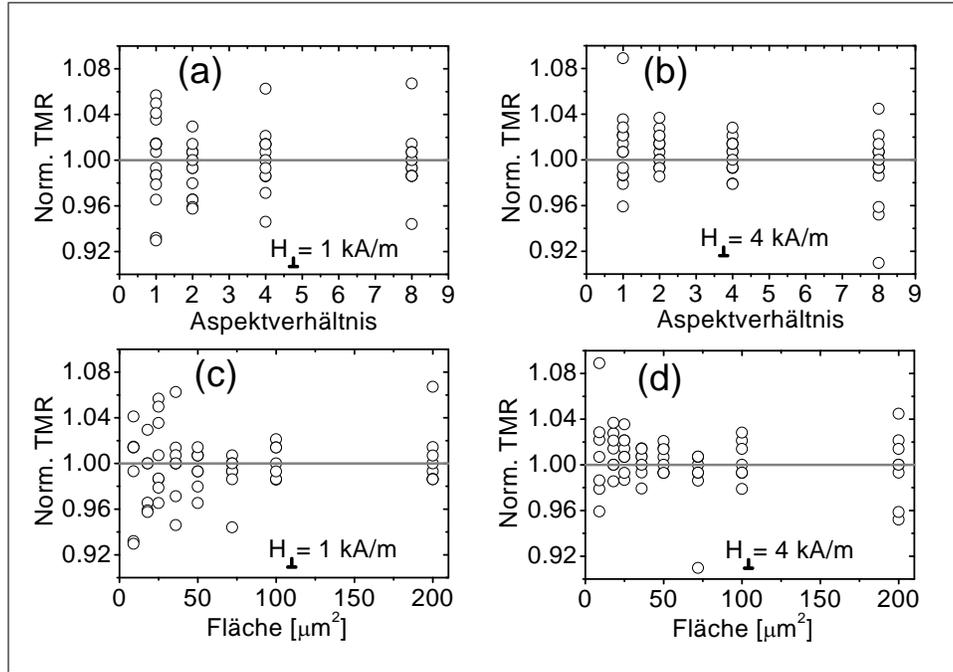


Abbildung 5.7: Normierter TMR von Tunnelementen der Probe  $\text{Py}(\text{Co})$  in Abhängigkeit von der Elementfläche bzw. dem Aspektverhältnis und der Stärke des senkrecht zur leichten Richtung angelegten Biasfeldes  $H_{\perp}$  bei konstanter Anzahl von Zyklen ( $n = 10^5$ ) und einer festen, parallel zur leichten Achse angelegten Magnetfeldstärke  $H_{\parallel}$  von  $4\text{ kA/m}$ . Eine systematische Abhängigkeit des normierten TMR von der Fläche bzw. dem Aspektverhältnis ist nicht zu erkennen.

Abnahme des TMR Signals führt, kann also durch die Kippung bzw. Drehung der Magnetisierung  $\vec{M}_w$  aus der leichten Richtung in einem senkrechten Feld  $H_{\perp}$  von nur  $1\text{ kA/m}$  verhindert werden, was wesentlich kleiner als die Sättigungsfeldstärke senkrecht zu  $H_{\text{Sat}}$  (siehe Abb. 5.5b) ist. Eine Abhängigkeit von der Elementfläche oder dem Aspektverhältnis wurde dabei nicht gefunden, wie Abb. 5.7 zeigt.

## 5.4 Zusammenfassung zur magnetischen Stabilität

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Langzeitverhalten von Tunnelementen mit einer  $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}$  Dreifachschicht im ersten antiferromagnetischen Kopplungsmaximum empfindlich von der magnetischen Stabilität der hartmagnetischen Elektrode, also des AAF, abhängt. Die Wahl des weichmagnetischen Schichtmaterials (hier  $\text{Py}(\text{Co})$  bzw.  $\text{Fe}(\text{Co})$ ) wirkt sich stark auf die magnetische Stabilität des AAF aus: Für Schaltfelder bis  $4\text{ kA/m}$  kann der Abfall des TMR auf Streufelder von Domänenwänden in der weichmagnetischen Elektrode zurückgeführt werden, welche beim  $\text{Fe}(\text{Co})$  größer sind. Bei höheren Feldern kommt eine intrinsische Instabilität des AAF hinzu. Mittels des Doppelpuls-

schaltens mit senkrechten Feldern  $H_{\perp} \approx 1$  kA/m kann die Entmagnetisierung des AAF verhindert werden, was zur Erhaltung des vollen TMR Signals führt. Alle diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf relativ große Tunnelemente. Ob dieses Verhalten auch bei sub- $\mu\text{m}$ -Tunnelemente (diese sind im Idealfall 1-domänig) gilt, müssen zukünftige Experimente zeigen.



# Kapitel 6

## Temperaturstabilität

Aufgrund des hohen Anwendungspotentials ist das Interesse an thermisch stabilen Tunnelelementen sehr hoch. Dennoch berichten die meisten Veröffentlichungen zu diesem Thema nur Untersuchungen der Transporteigenschaften, insbesondere der Abhängigkeit der TMR-Amplitude von der Auslagerungstemperatur. Die von den verschiedenen Arbeitsgruppen verwendeten Schichtaufbauten sind dabei stets unterschiedlich und nur bedingt untereinander vergleichbar. Systematische Untersuchungen der thermisch induzierten strukturellen Veränderungen sind selten berichtet, aber grundlegend für das Verständnis der physikalischen Vorgänge. Auf diese Zusammenhänge wird in dieser Arbeit besonderer Wert gelegt. In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen zu den strukturellen und magnetischen Eigenschaften unstrukturierter Proben der Systeme AAF-1 und AAF-2 in Abhängigkeit von der Auslagerungsprozedur zusammengefaßt. Anschließend folgen die Auswirkungen auf die Transport- und dielektrischen Eigenschaften der Barriere (siehe Kapitel 7), sowie der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Gruppen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind veröffentlicht in [51, 119, 120, 121, 122].

### 6.1 Reaktion zwischen Substrat und Keimschicht

Das System AAF-1 (Co/Cu/Co) wurde auf Si(100) mit natürlichem Oxid aufgebracht (siehe Kap. 4.3). Beim thermischen Auslagern dieser Proben kommt es oberhalb von 400°C zu einer Reaktion zwischen der Fe/Cu-Schicht und dem Siliziumsubstrat. In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt werden, die diese Schlußfolgerung implizieren. Außerdem werden thermisch induzierte, lokalisierte Defekte des Systems AAF-2 diskutiert.

In SEM-Bildern der unstrukturierten Proben nach dem thermischen Auslagern ( $T \geq 430^\circ\text{C}$ ) fallen makroskopische, rechteckige Kristallite auf (siehe Abb. 6.1a). Diese haben eine typische laterale Ausdehnung von wenigen  $\mu\text{m}$ , wobei die Kanten parallel zur [010]- bzw. zur [001]-Richtung des Substrates verlaufen. Aufgrund dieser Ausrichtung ist anzunehmen, daß die Kristallite monokristallin sind. Mittels AFM konnte eine typische Kristallithöhe von einigen 100nm gemessen werden. Die einzelnen Kristallite sind mit einem im SEM dunkel erscheinenden Diffusionshof (typischer Durchmesser  $4\mu\text{m}$ ) umgeben.

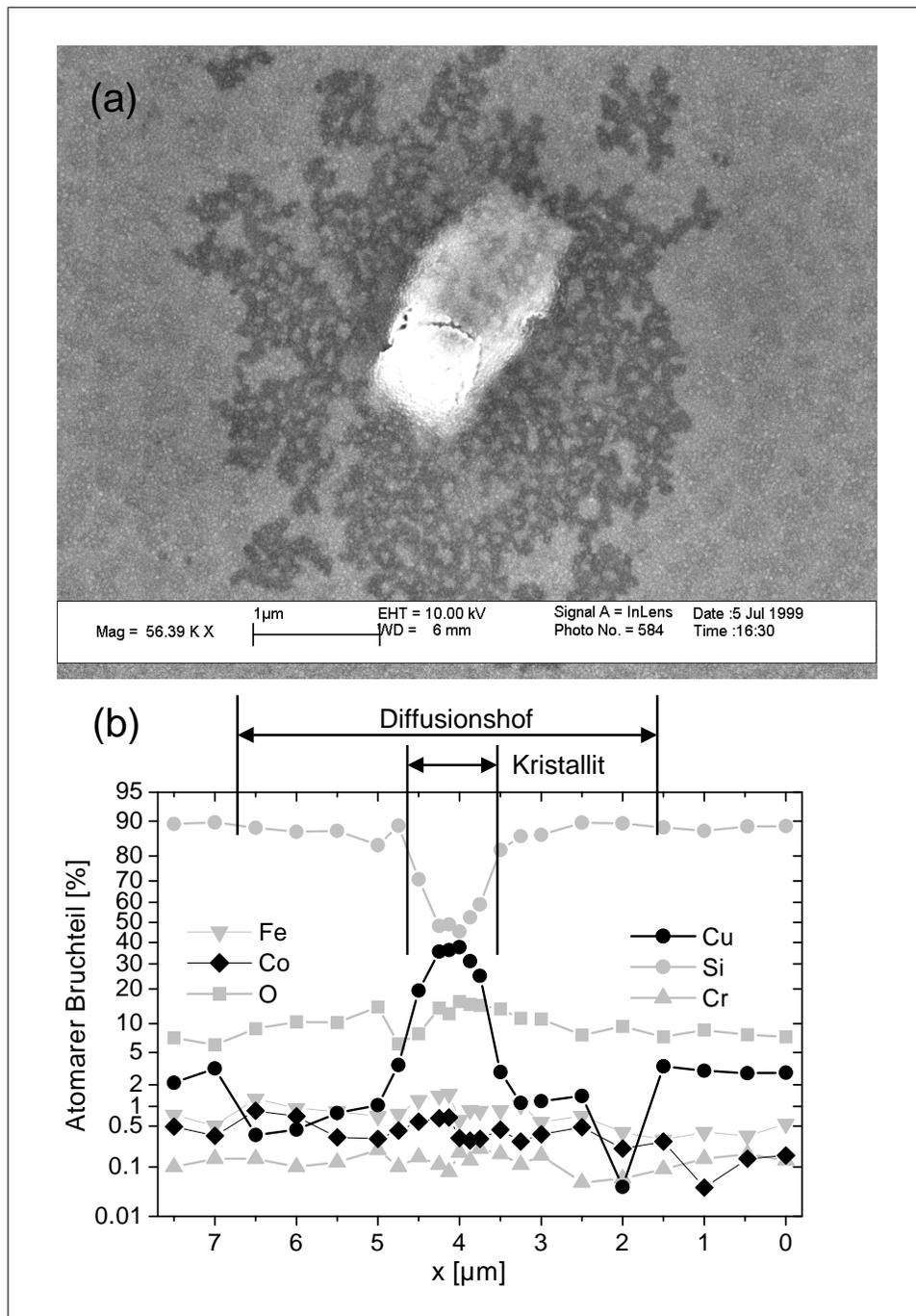


Abbildung 6.1: a) SEM-Bild einer unstrukturierten Probe des Systems AAF-1 (Fe<sub>6</sub>/Cu<sub>30</sub>/Co<sub>1</sub>/Cu<sub>1</sub>/Co<sub>1.5</sub>/Al<sub>1</sub>/Co<sub>1</sub>/Fe<sub>6</sub>/Cu<sub>2</sub>/Cr<sub>3</sub>), welche bei 450°C für 60 min geheizt wurde. Der ca. 2 μm<sup>2</sup> große Kristallit ist parallel zu den Kristallachsen des Substrates ausgerichtet. b) EDX-Linescan quer über einen Kristalliten und den ihn umgebenden Diffusionshof.

Das den Kristallit bildende Material stammt offensichtlich aus diesem Umgebungsbereich. Mittels eines EDX-Linescans (Abb. 6.1b) wurde die Konzentrationsverteilung im Bereich eines Kristalliten und des Hofes als Funktion des Ortes aufgenommen. Wie in Kap. 3.1 beschrieben wurde, beträgt das analysierte Probenvolumen beim EDX ca.  $1\mu\text{m}^3$ . Dies erklärt, warum außerhalb des Kristalliten rund 90% Silizium gefunden wurde: Die Gesamtschichtdicke beträgt ca. 60nm und ist somit deutlich geringer als die Informationstiefe bei EDX. Im Bereich des Kristalliten geht Si deutlich zurück und das Cu-Signal steigt stark an (30%). Der Kristallit besteht also größtenteils aus Kupfer. Da im Bereich des Diffusionshofes das Cu-Signal niedriger ist als außerhalb, kommt das Kupfer vor allem aus diesem. Mittels SAM wurde auch an der Oberfläche der Kristallite Cu, Fe und Si nachgewiesen.

Die Bildung von 3d-Übergangsmetallsiliziden ist schon bei Raumtemperatur möglich (siehe z.B. [123, 124, 125]). In dem hier untersuchten System AAF-1 sind die Fe/Cu-Doppelschicht und das Silizium im *as prepared* Zustand durch das natürliche Oxid auf dem Si(100)-Wafer getrennt. Beim thermischen Auslagern bilden sich lokale Defekte, die eine Interdiffusion von Fe bzw. Cu mit dem Substrat und so ein geordnetes Wachstum von  $\text{CuFe}_x\text{Si}_y$ -Kristalliten ermöglichen. Ein ähnliches Verhalten ist bereits in der Literatur beschrieben: Aufgrund des Versagens von Ta,  $\text{Ta}_x\text{N}_y$  [126] bzw.  $\text{TaSi}_x\text{N}_y$  [127] als Diffusionsbarriere zwischen Si und Cu bilden sich beim Tempern an lokalisierten Defekten  $\eta$ - $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Kristallite mit einer typischen Größe von einigen  $\mu\text{m}^2$ . Eine mögliche Ursache für die Defektbildung können thermische Verspannungen (und daraus resultierende Risse im Oxid) aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si, Fe bzw. Cu und  $\text{SiO}_2$  sein<sup>1</sup>.

Die Flächendichte der Kristallite nimmt als Funktion der Auslagerungstemperatur stark zu (Abb. 6.2a), wobei sich die (beobachteten) Strukturgrößen von wenigen  $\mu\text{m}^2$  nicht mehr ändern. Unter der Annahme, daß jeder Kristallit von einem Hof mit  $4\mu\text{m}$  Durchmesser umgeben ist, läßt sich die maximale Flächendichte zu  $0.08$  Kristallite/ $\mu\text{m}^2$  abschätzen, welche ebenfalls in Abb. 6.2a eingezeichnet ist.

Um auszuschließen, daß das Kristallitwachstum seinen Ursprung in einer Oxidation des unstrukturierten Schichtsystems im Vakuumofen hat (diese extrinsische Ursache hätte keine Bedeutung für die strukturierten Elemente, die ja noch mit 200nm Aluminium bzw. mit  $\text{SiO}_2$  abgedeckt sind), wurden auch fertig prozessierte Tunnelemente ausgelagert. Abb. 6.2b zeigt ein  $50\times 50\mu\text{m}^2$  großes Element des Systems AAF-1, welches bei  $480^\circ\text{C}$  für 60 min. geheizt wurde. Das Element befindet sich in der Mitte des Bildes im Überlappbereich von oberer

<sup>1</sup>Literaturwerte für die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{th}$  finden sich in [128]:

Material	$\alpha_{th}$
Si	$4.7\text{-}7.6\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$
Fe	$12\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$
Cu	$17\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$
$\text{SiO}_2$ (Quartz)	$0.54\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$

Eine Abschätzung zur Stärke der durch die Auslagerung induzierten Verspannungen findet sich in Kapitel 7.

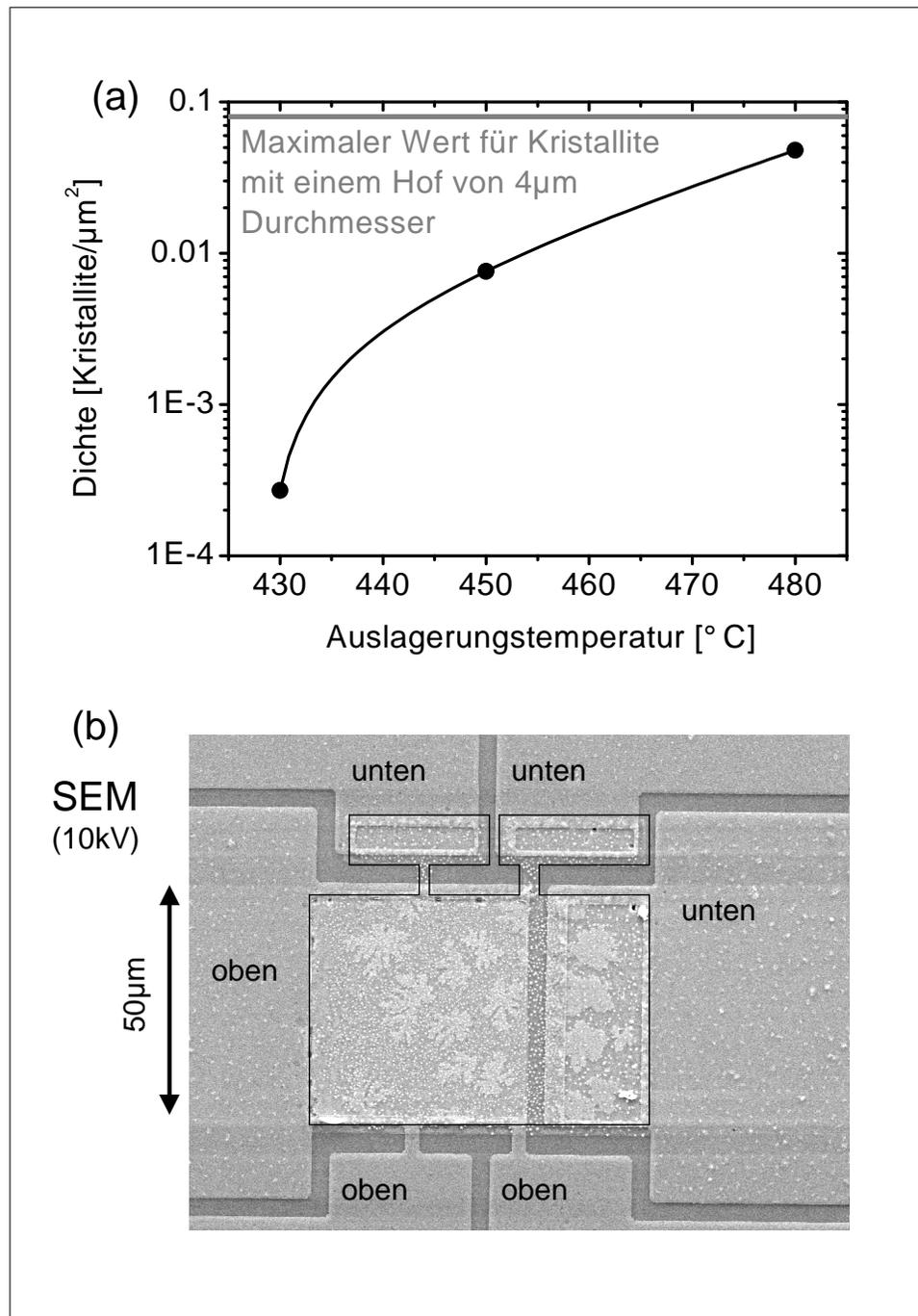


Abbildung 6.2: a) Flächendichte der Kristallite beim System AAF-1 als Funktion der Auslagerungstemperatur (Auslagerungsdauer jeweils 1h) b) SEM-Bild einer strukturierten und ausgelagerten (1h bei  $480^{\circ}\text{C}$ ) Probe des Typs AAF-1. Die aufgrund der Reaktion zwischen dem Si und der Fe/Cu-Doppelschicht entstehenden Kristallite treten nur innerhalb des schwarz umrandeten Bereichs auf. Nur in diesem Bereich befindet sich noch die Fe/Cu-Doppelschicht auf dem Si(100)-Substrat. Außerhalb wurde das Schichtsystem bei der Strukturierung entfernt.

und unterer Stromzuleitung (siehe auch Abb. 4.4). Die Kristallite sind auch hier deutlich sichtbar, und zwar nur genau in dem Bereich der strukturierten Probe, in dem die Fe/Cu-Doppelschicht nach dem Lithographieprozeß noch auf dem Si-Substrat verblieben ist (dieser Bereich in Abb. 6.2b schwarz umrandet). Dies ist der Nachweis dafür, daß die Bildung der Kristallite von der Reaktion zwischen dem Substrat und der Fe/Cu-Doppelschicht ausgeht. Der SEM-Nachweis von makroskopischen Kristalliten bei Auslagerungstemperaturen  $T \geq 430^\circ\text{C}$  schließt *nicht* aus, daß sich nicht auch schon bei geringeren Temperaturen Kristallite kleinerer Ausdehnung bilden können. Diese können für die Stabilität der Barriere entscheidende Probleme mit sich bringen: Wächst unterhalb der ca. 1nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ein Kristallit von einigen  $\text{nm}^3$ , führt dies wahrscheinlich zur Schädigung der Tunnelbarriere. In Kapitel 7 wird noch einmal auf dieses Problem eingegangen.

Um die oben beschriebene Zerstörung des Schichtsystems durch die Reaktion zwischen dem Substrat und der Fe/Cu-Doppelschicht zu verhindern, wurden für das System AAF-2 nur Si(100)-Wafer mit 500nm thermischem Oxid als Substrat verwendet. Dementsprechend wurden beim System AAF-2 keine mit AAF-1 vergleichbaren makroskopischen Kristallite gefunden. Bei sehr hohen Temperaturen ( $\geq 480^\circ\text{C}$ ) wurden aber auch beim System AAF-2 makroskopische Defekte gefunden, deren Flächendichte lokal stark variiert und im Mittel deutlich geringer ist als die der Kupfersilizid Kristallite. Abb. 6.3 zeigt ein SEM- und ein AFM-Bild einer Probe des Systems AAF-2 ohne weichmagnetische Elektrode nach dem Auslagern. Die Probe wurde mit einer mittleren Rate von  $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$  auf maximal  $560^\circ\text{C}$  geheizt (in Abschnitt 6.3.4 werden die entsprechenden Ergebnisse der *First Arrival*-Diffusionsuntersuchungen an dieser Probe ausführlich diskutiert). Die Defekte mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu  $30\mu\text{m}$  haben im gezeigten SEM-Bildausschnitt eine Dichte von ca. 1 Defekt/ $10^4\mu\text{m}^2$ . Die EDX-Analyse zeigt, daß die Defekte durch eine stark reduzierte Kupferkonzentration charakterisiert sind. Dies führt im SEM zu dem starken Kontrast. Werden die mittels AES bestimmten Elementkonzentrationen an der Probenoberfläche im Bereich der Defekte (Position A in Abb. 6.3) und daneben (Position B in Abb. 6.3) betrachtet, so wird ebenfalls eine starke Reduktion des Kupfersignals auf den Defekten gefunden, gleichzeitig nimmt die Konzentration von Ta, Co und Fe zu. Die Al- und die O-Konzentration bleibt nahezu unverändert. Die degenerativen Veränderungen finden also unterhalb der Barriere statt. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wirkt aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität im Tunnelement als Diffusionsbarriere für die anderen Materialien, wie später noch ausführlicher dargestellt wird.

Das AFM-Bild eines typischen Defektes (Abb. 6.3 unten) zeigt, daß innerhalb der Defekte die Oberfläche um typischerweise 10nm abgesackt ist. Im Gegensatz zu den oben beim System AAF-1 diskutierten Kristalliten sammelt sich das Cu aus dem Diffusionshof also nicht im Bereich der Oberfläche an, sondern diffundiert durch das  $\text{SiO}_2$  in den Si-Einkristall<sup>2</sup>. Aufgrund der inhomogenen

---

<sup>2</sup>Die Diffusion von Cu in Si und  $\text{SiO}_2$  stellte ein Hauptproblem bei der Einführung des Cu-Prozesses in der Halbleiterindustrie dar, welches durch geeignete Diffusionsbarrieren gelöst werden konnte. Arbeiten zu diesem Thema finden sich in [126, 127, 129, 130, 131, 132, 133, 134].

Verteilung der Defekte und ihrer unterschiedlichen Größe ist eine thermisch induzierte Bildung von Rissen wahrscheinlich, welche dann als Diffusionspfad für das Cu dienen können. Im Si hat Cu bei Temperaturen um  $500^{\circ}\text{C}$  eine sehr hohe Beweglichkeit [135] durch Diffusion über Zwischengitterplätze, sodaß es sich beim Erreichen des Substrates in diesem schnell verteilen kann, ohne daß die Bildung von großen  $\text{CuSi}_x$ -Kristalliten zu beobachten ist. Dies wird auch durch das Ergebnis eines Tiefenprofils gestützt, welches genau an der Position eines Defektes aufgenommen wurde und keine Anreicherung von Cu im unter dem Defekt liegenden Si zeigte.

Aufgrund des massiven Kupferverlustes im Bereich der Defekte und dem damit verbundenen Absinken der Oberfläche ist davon auszugehen, daß die Tunnelbarriere in diesem Bereich teilweise Risse hat, welche im Tunnelement unweigerlich zu Kurzschlüssen führen. Die AFM-Aufnahmen lassen das ebenfalls vermuten.

Verglichen mit den Kristalliten im System AAF-1 führen die Defekte des Systems AAF-2 zu wesentlich geringeren topographischen Änderungen, was die Wahrscheinlichkeit für einen Barrierendefekt verringert. Außerdem treten sie erst bei Temperaturen auf, die weit oberhalb der für den MRAM-Prozeß notwendigen Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  liegen.

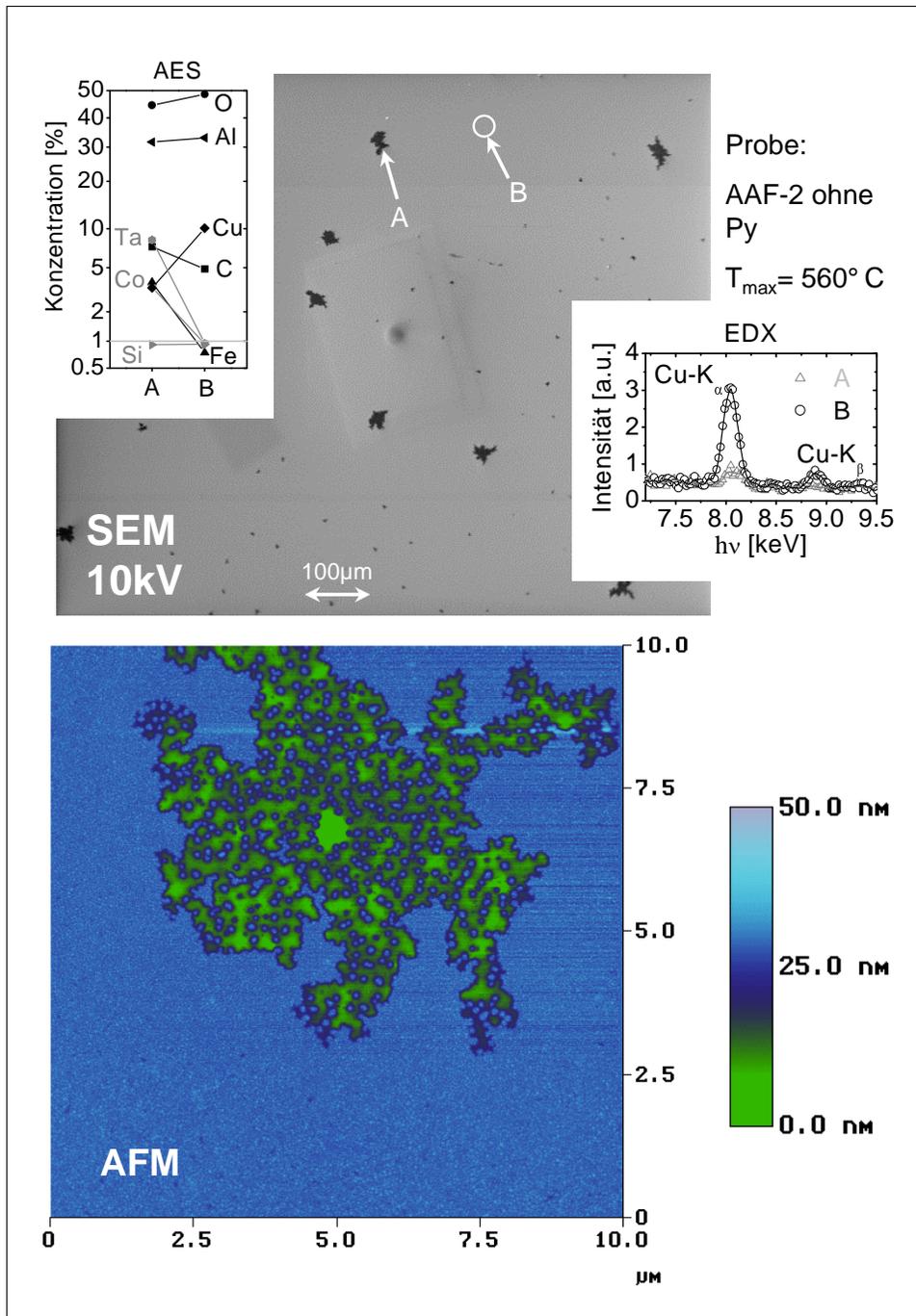


Abbildung 6.3: SEM- und AFM-Bild einer nur bis zur Barriere aufgebauten Probe des Systems AAF-2 ( $Ta_5/Cu_{30}/CoFe_{1.5}/Ru_{0.9}/CoFe_{2.2}/Al_{1.5}+Oxid.$ ) nach thermischer Auslagerung bei maximal  $560^\circ C$ , sowie EDX-Spektren und quantitative AES, aufgenommen in den Bereichen A bzw. B.

## 6.2 Kristalline Struktur und Textur der Schichten

Die kristallinen Eigenschaften der Schichtsysteme wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, siehe Abschnitt 3.3) und Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD, siehe Abschnitt 3.4) untersucht. Abb. 6.4 zeigt zwei typische TEM-Querschnittsaufnahmen des Systems AAF-1. Der Schichtaufbau der *as prepared* Proben (a) ist deutlich zu erkennen: Das Si(100)-Substrat besitzt an der Oberfläche eine ca. 1.5nm dicke amorphe natürliche Oxidschicht. Es folgt polykristallines Fe (6nm) und die ebenfalls polykristalline Cu-Zuleitung (30nm). Der AAF (Co1/Cu1/Co1.5) ist im Gegensatz zur amorphen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere (1nm Al + Oxidation) nicht zu identifizieren. Die 1nm dicke Co-Dusting-Schicht ist unter dem kristallinen Fe (6nm) nicht erkennbar, das System wird mit 2nm Cu und der oberflächlich oxidierten Cr-Schicht (3nm) abgeschlossen. Das Schichtsystem zeigt ein ausgeprägtes Säulenwachstum. Für die *as prepared* Probe des Systems AAF-2 kann die Schichtfolge in analoger Weise abgelesen werden. Interessant ist hierbei, daß die beiden Ta-Schichten des Systems amorph sind (dies wurde auch von TANG ET AL. [136] für das Wachstum einer 5nm dicken Ta-Keimschicht auf Si(001) gefunden). Die oberflächliche Oxidation beider Ta-Schichten (siehe Abschnitt 6.3.3) zeigt sich im TEM aufgrund der geringeren Dichte als hellere Zone. Auch hier ist das Schichtwachstum säulenartig. Die Schichtoberfläche des Cu ist sehr wellig, die nachfolgenden Schichten (CoFe/Ru/CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Py/Ta) folgen der Cu-Welligkeit. Dies manifestiert sich in einer im Vergleich zum System AAF-1 höheren Rauigkeit (siehe Abschnitt 6.4) und einer verstärkten *Orange-Peel*-Kopplung zwischen den beiden magnetischen Elektroden (siehe Abschnitt 4.4.1). Die Korngrößen entsprechen etwa den Schichtdicken, der Durchmesser der Körner beträgt also typischerweise 10nm. Eine genaue Analyse der Korngrößen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur mittels TEM ist zur Zeit noch in Arbeit.

Werden die TEM-Querschnitte des Systems AAF-1 für den *as prepared* Zustand und den Zustand nach Auslagerung bei 400<sup>0</sup>C (Abb. 6.4b) verglichen, so zeigen sich keine Hinweise auf eine Verbreiterung oder gar Auflösung der Barriere. Die Grenzfläche zwischen der Fe-Keimschicht und der Cu-Zuleitung ist aufgrund der Diffusionsprozesse nicht mehr deutlich erkennbar. Im untersuchten Probenbereich (laterale Ausdehnung parallel zur Oberfläche ca. 300nm) waren außerdem keine lokalen Barrierendefekte (*cracks*) feststellbar. Auch für das System AAF-2 finden sich nach Auslagerung bei bis zu 480<sup>0</sup>C keine Hinweise auf ein Degeneration der Barriere.

Vom System AAF-2 (Al-Schichtdicke 1.5nm) wurde eine ganze Serie von Proben mittels XRD vermessen, welche jeweils 60 min. bei 200<sup>0</sup>C und dann 60 min. bei einer Temperatur  $T_2$  ausgelagert wurden. Abb. 6.5 zeigt zwei der  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans (d.h. Einfallswinkel und Ausfallswinkel sind gleich groß). Neben den Cu-Peaks dominiert der (400)-Peak des Si(100)-Substrates. Die Cu-Peaks verschieben sich mit zunehmendem  $T_2$  leicht zu größeren Winkeln (Abb. 6.6a), während die Position des Si(400)-Substratpeaks unverändert bleibt. Berechnet man unter Verwendung von Gl. 3.8 aus dem Cu(111)-Peak die entsprechenden Gitterparameter  $d_{Cu}$  als Funktion der Auslagerungstemperatur, so entspricht die Verschiebung einer Abnahme von  $d_{Cu} = 3.612\text{\AA}$  auf  $d_{Cu} = 3.599\text{\AA}$ .

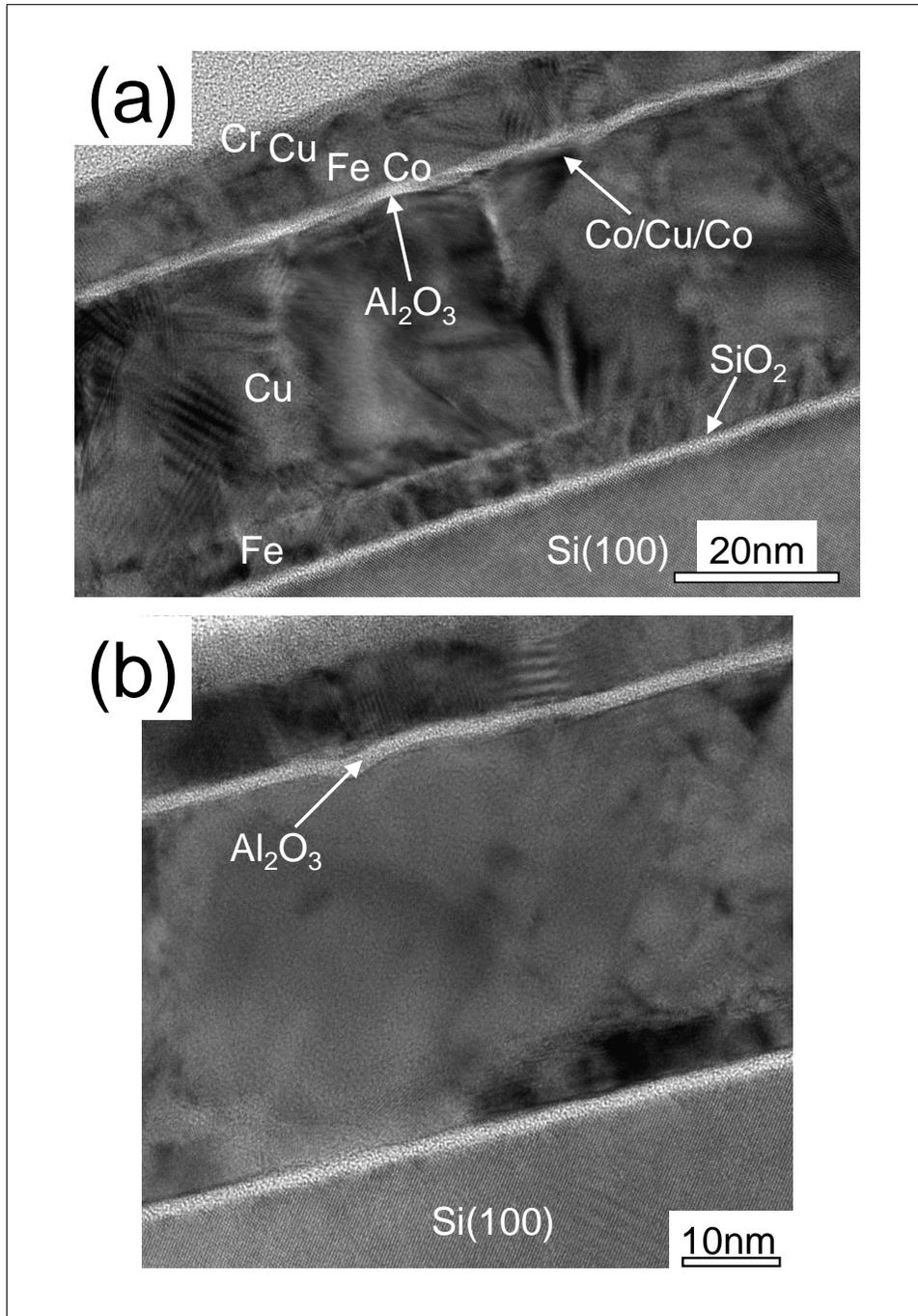


Abbildung 6.4: a) TEM-Querschnitt einer as prepared Probe des Systems AAF-1 b) TEM-Querschnitt einer ausgelagerten Probe des Systems AAF-1 (1h 400°C)

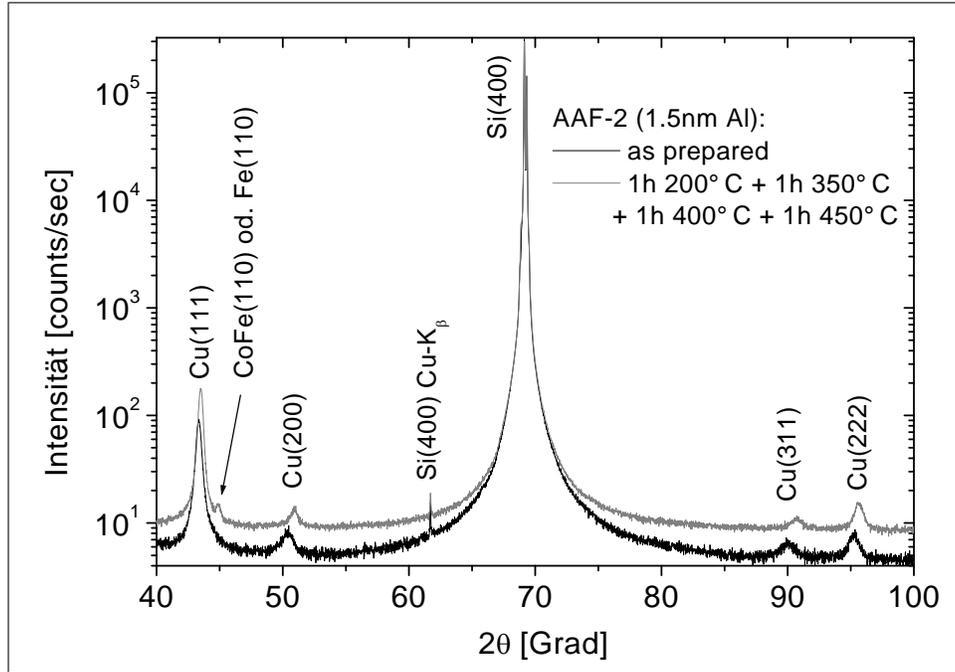


Abbildung 6.5:  $\theta$ - $2\theta$ -Scans des Systems AAF-2 im *as prepared* Zustand sowie nach schrittweiser Auslagerung bis  $T_2=450^\circ\text{C}$ . Die Peakzuordnung erfolgte jeweils unter Verwendung von [137, 138, 139, 140].

Der Referenzwert der Cu-Pulverprobe liegt bei  $d_{Cu} = 3.615\text{\AA}$  [137]. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite ( $2\theta$ -FWHM) des Cu(111)-Peaks mit steigendem  $T_2$  leicht ab (Abb. 6.6b), während sich der Substratpeak wiederum nicht ändert.

Aus der  $2\theta$ -FWHM kann mittels Gl. 3.9 die mittlere Primärteilchengröße bestimmt werden: In Richtung der Oberflächennormalen ergibt sich aus den Halbwertsbreiten der Cu(111)-Peaks eine Größe von 19.6nm im *as prepared*-Zustand, die auf 22.9nm bei  $T_2 = 480^\circ\text{C}$  ansteigt. Dieser Wert ist etwas kleiner als die Cu-Schichtdicke von 30nm, welche ja die Obergrenze für die Kristallitgröße parallel zur Oberflächennormalen festlegt. Die leichte Abnahme des Gitterparameters und der  $2\theta$ -FWHM wird durch die thermisch induzierte Ausheilung von Defekten hervorgerufen. Ein starkes Kornwachstum des Cu (dieses könnte zu einer Zerstörung der dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere führen und würde sich in einem starken Abfall der  $2\theta$ -FWHM manifestieren) wurde dagegen nicht gefunden. TEM-Untersuchungen zur Bestimmung der Kristallitgröße in Schichtebene vor und nach dem thermischen Auslagern sind zur Zeit noch in Arbeit.

Bei Temperaturen  $T_2 \geq 370^\circ\text{C}$  findet sich bei  $2\theta \approx 45.0^\circ$  noch ein sehr schwacher Peak (Abb. 6.6c), der wahrscheinlich dem Fe(110)-Peak (Fe: kubisch-Im3m [139]) oder dem Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>(110)-Peak (CoFe: kubisch-Pm3m, geordnet [140]) zuzuordnen ist. Neben dem Vergleich mit den angegebenen Literaturdaten ergibt sich dies auch aus  $\theta$ - $2\theta$ -Scans von Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> - bzw. Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>-Sputtertargets: Beim Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> ist bei  $2\theta \approx 45.0^\circ$  im Gegensatz zum Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> kein Beugungsreflex zu erkennen. Der Ursprung dieses zusätzlichen Bragg-Peaks

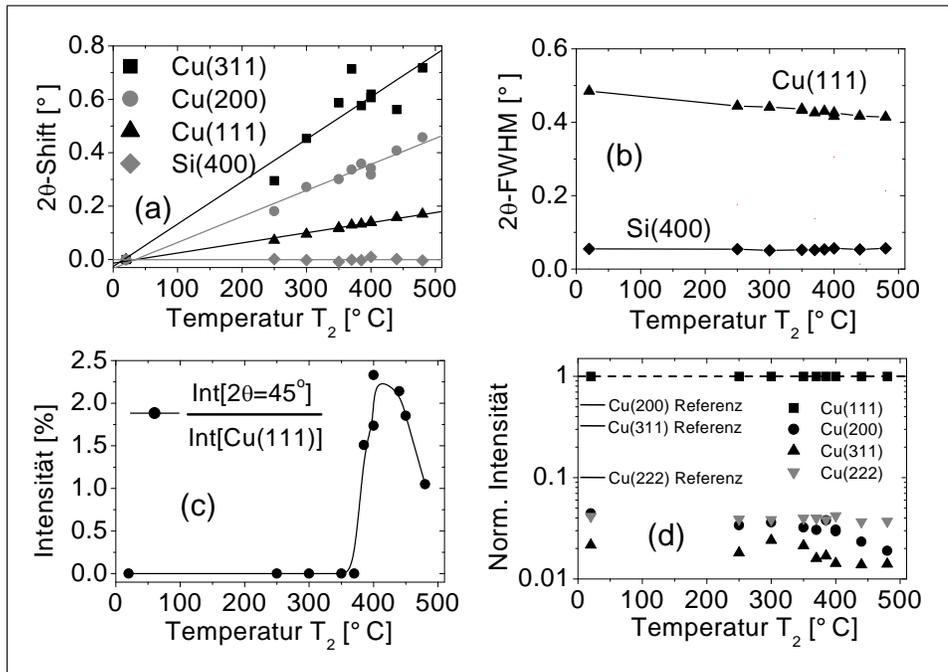


Abbildung 6.6: Auswertung der XRD-Daten des Systems AAF-2 nach dem Auslagern: a) Verschiebung der  $2\theta$ -Peakposition b)  $2\theta$ -Halbwertsbreite des Cu(111)- und des Si(400)-Peaks c) Normierte Intensität des Peaks bei  $2\theta=45.0^\circ$  d) Intensitäten der verschiedenen Cu-Peaks im Vergleich zu den erwarteten Referenzintensitäten gemäß [137] (alle Intensitäten sind auf die (111)-Intensität normiert)

liegt in einem diffusionsbedingten Umordnungsprozess im Bereich des AAF, denn im Temperaturbereich ab  $370^\circ\text{C}$  diffundieren Co und Fe vom AAF zur Grenzfläche zwischen der Ta-Keimschicht und der Cu-Zuleitung (dies wird in Abschnitt 6.3.3 genauer diskutiert).

Ein wichtiger Punkt beim Wachstum dünner Schichten ist eine eventuell vorhandene Textur. Die gemessenen Cu-Intensitäten (normiert auf die Cu(111)-Intensität) wurden mit denen einer untexturierten Pulverprobe [137] verglichen (siehe Abb. 6.6d). Die Cu(222)-Intensität stimmt bis auf einen Faktor 2 mit dem Literaturwert überein. Die Intensitäten der Cu(200)- und Cu(311)-Peaks sind dagegen um mehr als einen Faktor 10 unterdrückt (mit steigendem  $T_2$  nehmen die Intensitäten weiter ab). Dies impliziert eine (111)-Textur der Probe, welche typisch für das Wachstum von Cu (oder auch  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ) auf einer wenige nm dicken Ta-Keimschicht ist (siehe z.B. Ref. [141, 142, 143, 136]), wobei sowohl Si(100)-Wafer mit natürlichem Oxid als auch thermisch oxidierte Si(100)-Wafer als Substrate verwendet werden können. Wird bei festem Beugungswinkel (hier  $2\theta = 43.4^\circ \equiv \text{Cu}(111)$ ) der Einfallswinkel  $\omega$  durchgeführt, so läßt sich ebenfalls die Texturierung bestimmen: Die gemessene Beugungsintensität für eine *as prepared*- und eine bei  $500^\circ\text{C}$  ausgelagerte Probe hat ihr Maximum bei  $\omega = 22^\circ \approx 0.5 \cdot 2\theta_{\text{Cu}(111)}$  und eine volle Halbwertsbreite ( $\omega$ -FWHM)

von  $14.2^\circ$  (*as prepared*) bzw.  $11.2^\circ$  ( $500^\circ\text{C}$ ). Die Texturierung nimmt also, wie auch an den oben diskutierten Cu-Intensitäten schon abgelesen werden konnte, mit steigender Auslagerungstemperatur zu. Im Vergleich zu einem Einkristall (hier beträgt die  $\omega$ -FWHM typischerweise nur wenige  $0.1^\circ$ ) ist die Texturierung allerdings sehr schwach.

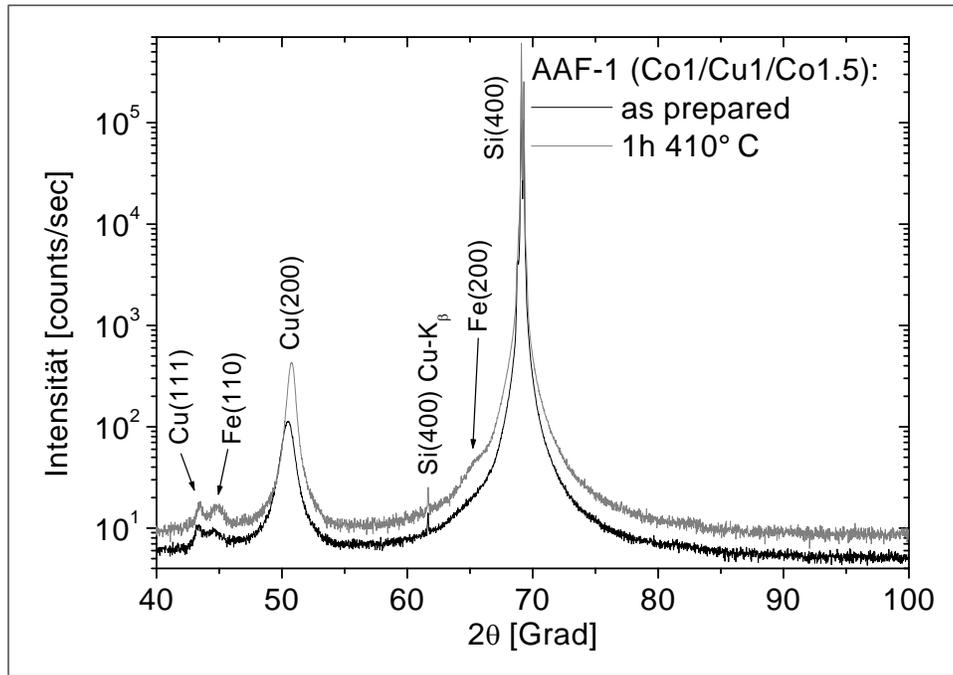


Abbildung 6.7:  $\theta$ - $2\theta$ -Scans des Systems AAF-1 im *as prepared* Zustand sowie nach Temperung bei  $410^\circ\text{C}$ . Die Peakzuordnung erfolgte jeweils unter Verwendung von [137, 138, 139, 140].

Der  $\theta$ - $2\theta$ -Scan einer *as prepared*-Probe des Systems AAF-1 (AAF:  $\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{Co}_{1.5}$ ) zeigt im Gegensatz zum System AAF-2 eine deutliche (100)-Textur (siehe Abb. 6.7): Neben dem starken Cu(200)-Peak ( $Int_{200}=105\text{c/s}$ , Gitterparameter  $d_{\text{Cu}} = 3.612\text{\AA}$ ) ist vom Kupfer nur noch der Cu(111)-Peak ( $Int_{111}=4\text{c/s}$ ) schwach zu erkennen. Wird das Intensitätsverhältnis beider Peaks mit dem der Pulverreferenzprobe ( $Int_{200}/Int_{111} = 0.53$  [137]) verglichen, so ist die (200)-Intensität um einen Faktor 50 gegenüber der (111)-Intensität verstärkt. Die (100)-Textur des Kupfers im Systems AAF-1 ist also stärker ausgeprägt als die (111)-Textur im System AAF-2. Eine (100)-Textur bei der Verwendung von Fe-Keimschichten ist typisch, sie wurde z.B. auch bei  $(\text{NiFe}[1\text{nm}]/\text{Cu}[1\text{nm}])_{20\text{DL}}$ -Multilagenschichtsystemen gefunden (Keimschicht: Fe 5nm, Substrat: Si(100) + 1.5nm  $\text{SiO}_2$  [144]). Neben der Probe im *as prepared* Zustand wurde eine weitere untersucht, welche bei  $410^\circ\text{C}$  für 60min. getempert wurde (Abb. 6.5b, obere Kurve). Der Cu(200)-Peak verschiebt sich wiederum leicht zu höheren Winkeln ( $d_{\text{Cu}} = 3.593\text{\AA}$ ) und die (100)-Textur verstärkt sich (die (200)-Intensität ist um einen Faktor 122 größer als die (111)-Intensität). Beides läßt, wie auch schon beim System AAF-2 diskutiert wurde, auf ein ther-

misch induziertes Ausheilen von Defekten schließen. Aufgrund der Reaktion der Fe/Cu-Doppelschicht mit dem Si-Substrat (siehe Abschnitt 6.1) wurde auf eine ausführlichere XRD-Analyse des Systems AAF-1 verzichtet.

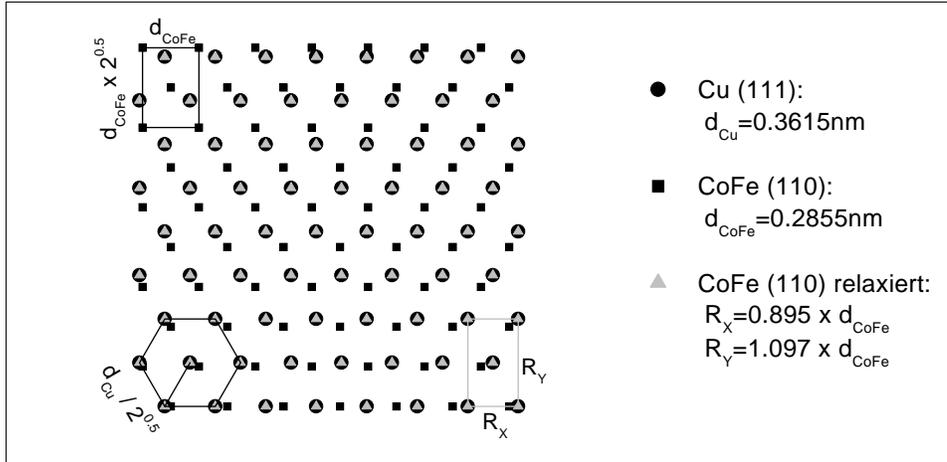


Abbildung 6.8: Positionen der Atome auf der (111)-Oberfläche des fcc-Cu, auf der (110)-Oberfläche des bcc-CoFe und auf der relaxierten (110)-Oberfläche des bcc-CoFe.

Abschließend soll nun noch die Auswirkung der unterschiedlichen Textur der Systeme AAF-1 und AAF-2 auf das Wachstum des AAF diskutiert werden. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, da die Wachstumsrichtung der nicht magnetischen Zwischenschicht entscheidenden Einfluß auf die Periodizität der oszillatorischen Austauschkopplung (siehe Abschnitt 4.1) hat. Beim System AAF-1 liegt eine (100)-Textur des Cu vor. Da die Gitterparameter von fcc-Cu ( $d_{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$ , [137]) und fcc-Co ( $d_{Co} = 3.545 \text{ \AA}$ , [145]) recht gut übereinstimmen, ist für die drei AAF-Schichten Co/Cu/Co ebenfalls eine (100)-Textur zu erwarten. Beim System AAF-2 liegt eine (111)-Textur des Cu vor. Aus dem Gitterparameter  $d_{fcc}$  des kubischen fcc-Gitters läßt sich der Abstand  $a_{111}$  der Atome auf der (111)-Oberfläche berechnen (dieser Abstand entspricht der Länge der Kristallachse  $a$  im hexagonalen Gitter):  $a_{111} = d_{fcc} / \sqrt{2}$ . Für Cu ergibt sich somit  $a_{111}(Cu) = 2.556 \text{ \AA}$ . Dieser Wert stimmt bis auf 6% mit der Kristallachse  $a$  des hexagonalen Ru ( $a_{Ru} = 2.706 \text{ \AA}$ ) überein. Die geordnete kubische  $Co_{50}Fe_{50}$ -Legierung hat einen deutlich anderen Gitterparameter ( $d_{CoFe} = 2.855 \text{ \AA}$ , [140]) als Cu. Die 1.5nm dicke CoFe-Schicht wächst wahrscheinlich in [110]-Richtung auf dem Cu, da sich in diesem Fall die geringsten Verzerrungen (etwa 10% in [-110]- und in [001]-Richtung, siehe Abb. 6.8) des CoFe-Gitters ergeben. Nach dem CoFe folgen dann die 0.9nm Ru (c-Achse senkrecht zur Schichtebene, das Wachstum findet also in [0001]-Richtung statt) und wiederum CoFe2.2 in [110]-Richtung. Dies ist auch mit den diskutierten XRD-Messungen kompatibel, obwohl diese im *as prepared*-Zustand keinen CoFe-(110)-Peak zeigen (alle anderen CoFe-Peaks haben eine deutlich geringere Intensität, sodaß sie wegen der geringen Schichtdicken nicht im  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan zu sehen sind). Aufgrund der geringen CoFe-Schichtdicken von 1.5nm bzw. 2.2nm ist der (110)-Peak nämlich stark

verbreitert (aus Gl. 3.9 ergibt sich  $\text{FWHM}=6.3^\circ$  bzw.  $\text{FWHM}=4.3^\circ$ ) und somit nicht auf der abfallenden Flanke des Cu(111)-Reflexes sichtbar.

Bei der gerade durchgeführten Diskussion des Wachstums des AAFs wurde zunächst einmal angenommen, daß die Textur perfekt ist. Ob der bei den Systemen AAF-1 und AAF-2 gemessene Grad der Textur wirklich ausreichend ist, um ein Wachstum der nachfolgenden Schichten in den ermittelten Richtungen zu induzieren, kann z. Zt. noch nicht eindeutig beantwortet werden. Diese Frage sollte aber in Zukunft mittels Kleinbereichsbeugung an TEM-Querschnittspräparaten zu klären sein.

### 6.3 Diffusionsanalyse mittels der Auger-Tiefenprofilanalyse und der First Arrival Methode

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Auger-Untersuchungen unstrukturierter Proben diskutiert. Zuerst wird die Tiefenauflösung der Tiefenprofilanalyse für die *as prepared* Proben der Systeme AAF-1 und AAF-2 bestimmt. Danach werden die Nachweisgrenzen für metallisches Aluminium bzw.  $\text{CoO}_x$  und  $\text{FeO}_x$  im Bereich der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere abgeschätzt. Diese legen fest, inwieweit eine mögliche Unter- oder auch Überoxidation der Barriere mit der Auger-Tiefenprofilanalyse festgestellt werden kann. In den letzten Unterabschnitten folgt die ausführliche Diskussion der gefundenen Diffusionsprozesse.

#### 6.3.1 Tiefenauflösung

Anhand der in Abb. 6.9 gezeigten Tiefenprofile von *as prepared* Proben des Typs AAF-1 und AAF-2 kann die Tiefenauflösung der Auger-Tiefenprofilanalyse für diese Proben bestimmt werden. Die Quantifizierung und die Berechnung der Tiefenskala wurden unter Verwendung der Gl. 3.3, 3.5 und 3.6 vorgenommen (siehe Abschnitt 3.1.2): Die Sputterraten der einzelnen Elemente ergeben sich durch Division der vorgegebenen Schichtdicken durch das Integral der Konzentrationsprofile über die Sputterzeit. Zur Bestimmung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sputterrate wurde das Al-Profil und die ursprüngliche Al-Schichtdicke vor der Oxidation verwendet. Die volle Halbwertsbreite  $\Delta O1$  des Sauerstoff-Konzentrationsprofils beträgt bei der Probe AAF-1  $\Delta O1=2.0\text{nm}$ , bei der Probe AAF-2 dagegen  $\Delta O1=3.2\text{nm}$ . Sei  $d_{Al}$  die Dicke der Al-Schicht, so kann die Tiefenauflösung  $\Delta z$  berechnet werden:

$$\Delta z = \sqrt{\Delta O1^2 - d_{Al}^2}$$

Beim System AAF-1 beträgt die Tiefenauflösung im Bereich der Barriere also  $\Delta z=1.7\text{nm}$ , bei AAF-2 findet sich  $\Delta z=2.8\text{nm}$ . Die Differenz zwischen beiden Proben ist einerseits auf die höhere Rauigkeit des Systems AAF-2 gegenüber AAF-1 zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.4), andererseits wird Ta aufgrund der Ionenstrahl induzierten Durchmischung und des Vorzugssputterns der nachfolgenden Py-Schicht (genauer findet sich in Abschnitt 6.3.3) nur langsam abgetragen, das Ta-Konzentrationsprofil ist zu größerer Tiefe hin asymmetrisch verbreitert. Dies wirkt sich ebenfalls ungünstig auf die Tiefenauflösung aus.

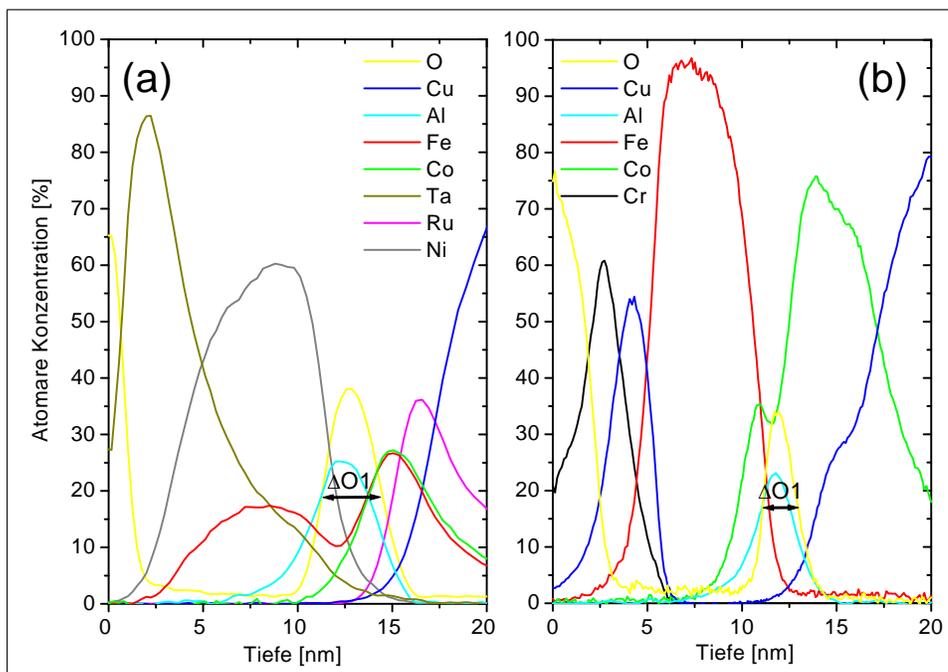


Abbildung 6.9: Ausschnitte aus Auger-Tiefenprofilen von as prepared Proben: a) AAF-2,  $d_{Al}=1.5\text{nm}$  b) AAF-1,  $d_{Al}=1.0\text{nm}$ . Die Barriere befindet sich jeweils in einer Tiefe von etwa 12nm.

### 6.3.2 Oxidation der Al-Schicht

Die Einstellung der optimalen Oxidationsdauer der Al-Schicht zur Bildung der Tunnelbarriere ist sehr wichtig, um hohe TMR-Effekte zu erzielen (siehe z.B. [146, 147]). Bei zu kurzer Oxidation bleibt metallisches Aluminium zurück. Bei zu langer Oxidation wird auch die untere ferromagnetische Elektrode oxidiert: Beim System AAF-1 würde sich in diesem Fall  $\text{CoO}_x$  bilden. Beim System AAF-2 ist die Bildung von  $\text{FeO}_x$  energetisch gegenüber der von  $\text{CoO}_x$  bevorzugt<sup>3</sup>. Hier soll jetzt die Empfindlichkeit der Auger-Tiefenprofilanalyse abgeschätzt werden, eine Über- oder Unteroxidation nachzuweisen.

Eine Möglichkeit, eine Überoxidation der Barriere festzustellen, liegt in der Analyse der gemessenen Peakformen der Co- bzw. O-Augerlinien als Funktion der Sputterzeit. Abb. 6.10a zeigt die Peakform der Co1-Augerlinie für eine metallische und eine oxidierte Kobalt-Probe. Die Minima in den abgeleiteten Spektren beider Linien liegen bei nahezu der gleichen kinetischen Energie, nur die Form der niederenergetischen Schulter ist bei beiden Proben unterschied-

<sup>3</sup>Die Formationsenthalpie der Eisenoxide ist etwas größer als die der Kobaltoxide [148]:

Oxid	$\Delta H_{For}$ [kcal/mol]	Oxid	$\Delta H_{For}$ [kcal/mol]	Oxid	$\Delta H_{For}$ [kcal/mol]
FeO	-65	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-197	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-267.3
CoO	-57			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-213

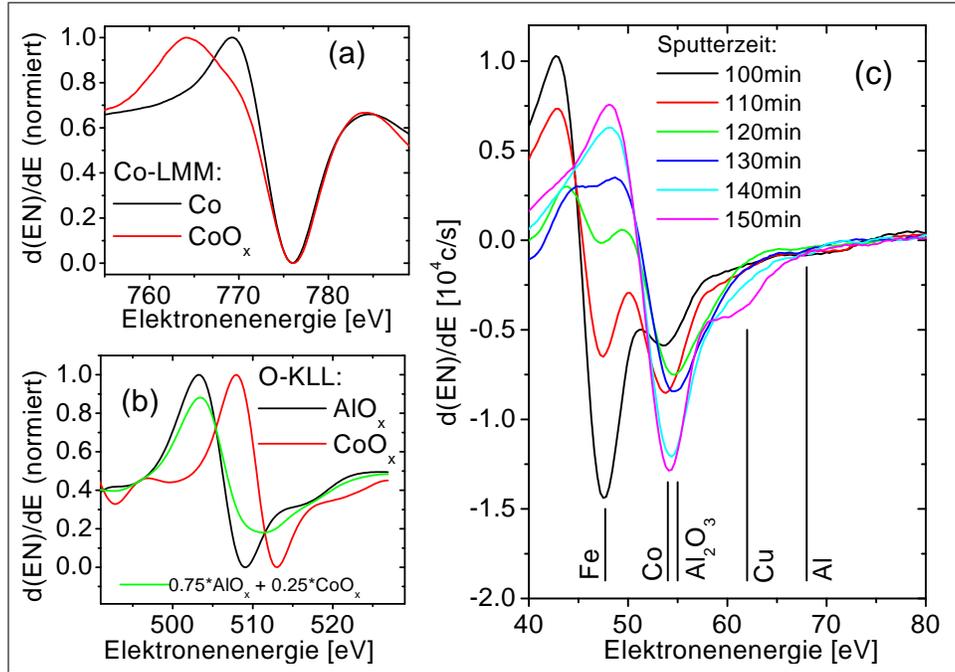


Abbildung 6.10: a) Peakform der Co1-Linie (LMM) in metallischem Kobalt und in  $\text{CoO}_x$  (Co-Draht, welcher bei  $370^\circ\text{C}$  für 7h an Luft oxidiert wurde). b) Peakform der O1-Linie (KLL) in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und in  $\text{CoO}_x$  (Al- bzw. Co-Draht, welcher bei  $370^\circ\text{C}$  für 7h an Luft oxidiert wurde). Bildet man eine Linearkombination beider Peaks mit unterschiedlichen Gewichtungen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO}_x$ , so ist bei einem  $\text{CoO}_x$ -Anteil von 25% eine deutliche Veränderung der Gesamtpeakform gegenüber dem reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erkennen. c) Differenzierte Augerspektren im Energiebereich 40-80eV nach unterschiedlich langen Sputterzeiten einer unstrukturierten as prepared Probe des Typs AAF-1. Die Sputterzeit von 100min entspricht der Tiefe, bei der die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere erreicht wird, nach 150min ist sie gerade komplett abgetragen. Die Peakpositionen der Augerlinien verschiedener Elemente/Verbindungen sind eingezeichnet.

lich. Die AES ist daher bei Verwendung der Co1-Linie nicht sehr empfindlich auf geringe Mengen  $\text{CoO}_x$ . Werden dagegen die Peakformen der O1-Linie für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO}_x$  (Abb. 6.10b) verglichen, so fällt sofort die hohe chemische Verschiebung von ca. +4eV auf. Dies ist ein deutlich besserer Startpunkt für die Durchführung einer Faktorenanalyse, d.h. einer linearen Zerlegung der gemessenen O1-Linien in die zwei unterschiedlichen Oxidbeiträge (siehe Abschnitt 3.1.1). Bei einem Anteil von 25%  $\text{CoO}_x$  an der gemessenen Peakform ist eine deutliche Abweichung vom reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Peak zu erkennen. Mögliche Unterschiede der Empfindlichkeitsfaktoren für O1 im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{CoO}_x$  sind in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt. Wird von einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke von 1.3nm ausgegangen, die ungefähr der oxidierten 1nm dicken Al-Schicht des Systems AAF-1 entspricht, so sollte eine  $(1.3 \times 0.25/0.75)\text{nm} \approx 0.4\text{nm}$  dicke  $\text{CoO}_x$ -Schicht im Tiefenprofil sichtbar sein. Für  $\text{FeO}_x$  finden sich sehr ähnliche Resul-

tate: Die chemische Verschiebung der Fe-LMM-Augerelektronen (705eV) ist für den empfindlichen Nachweis von  $\text{FeO}_x$  zu schwach ausgeprägt, die chemische Verschiebung der O1-Linie im  $\text{FeO}_x$  beträgt bezüglich des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ebenfalls ca. +4eV. Die Nachweisgrenze von  $\text{FeO}_x$  beträgt damit wieder etwa 0.4nm.

Der Nachweis von metallischem Aluminium (also einer Unteroxidation der Barriere) ist im Gegensatz zur gerade diskutierten Überoxidation deutlich einfacher. Abb. 6.10c zeigt die abgeleiteten Augerspektren einer unstrukturierten *as prepared* Probe des Typs AAF-1 im Energiebereich 40-80eV nach unterschiedlich langen Sputterzeiten. Die Sputterzeit von 100min entspricht der Tiefe, bei der die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere erreicht wird, nach 150min ist sie gerade komplett abgetragen. Die Peakpositionen der einzelnen Augerlinien verschiedener Elemente/Verbindungen sind ebenfalls eingezeichnet. Die Al4-Linie des metallischen Aluminiums (68eV,  $S_{Al4}=0.176$ ) ist von keiner anderen Linie überlagert. Die Nachweisgrenze ist daher nur durch das Rauschen in den Augerspektren bei 68eV limitiert, welches bei der in Abb. 6.10c gezeigten Messung typischerweise  $N=0.5\text{kc/s}$  beträgt. Die Cu4-Intensität (62eV,  $S_{Cu4}=0.197$ ) ist nach einer Sputterzeit von 350min gesättigt (dies ist etwa in der Mitte der 30nm dicken Cu-Zuleitung) und beträgt 23kc/s. Die maximal zu erwartende Al4-Intensität (Sättigungsintensität), welche bei Berücksichtigung des korrigierten Rückstrefaktors einer einige nm dicken reinen metallischen Aluminiumschicht auf einem Si-Substrat entsprechen würde, beträgt 25kc/s. Dies läßt sich wie folgt berechnen: Bei dünnen Filmen ist der Rückstrefaktor (siehe Gl. 3.1) durch das Substrat dominiert. Die Rückstrefaktoren  $1 + r_{sub}$  für Al4 und Cu4 können bei 10keV Elektronenprimärenergie und einem Einfallswinkel von  $15^\circ$  bzgl. der Oberflächennormalen nach der Formel von SHIMIZU [149] berechnet werden:

Peak	Substrat	$1 + r_{Sub}$	Peak	Substrat	$1 + r_{Sub}$
Al4	Al	1.64	Cu4	Cu	1.97
	Si	1.67		Si	1.67

Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren [67] beider Linien müssen bzgl. des Rückstrefaktors korrigiert werden:

$$S_{Al4}^* = S_{Al4} \frac{1 + r_{Si}}{1 + r_{Al}} = 0.179 \quad S_{Cu4}^* = S_{Cu4} \frac{1 + r_{Si}}{1 + r_{Cu}} = 0.167$$

Die Sättigungsintensität der Al4-Linie beträgt also  $23\text{kc/s} \times S_{Al4}^*/S_{Cu4}^* \approx 25\text{kc/s}$ . Wird für einen eindeutigen Nachweis des metallischen Aluminiums ein Signal-Rausch-Verhältnis von  $S/N=3$  gefordert<sup>4</sup>, so muß  $S=3N=1.5\text{kc/s}$  betragen. Verglichen mit der Sättigungsintensität von 25kc/s entspricht dies einer Al-Konzentration von  $X_{min}^{Al}=1.5/25=6\%$ . Betrachtet man das gemessene Konzentrationsprofil einer im Vergleich zur Tiefenauflösung dünnen Schicht, welche zwischen zwei andere Schichten eingebettet ist, so läßt sich das Maximum  $X_{max}$  des Konzentrationsprofils gemäß  $X_{max}=\text{erf}(d/\Delta z 2^{1/2})$  berechnen [150]. Da die Tiefenauflösung der *as prepared* Probe des Systems AAF-1 1.7nm beträgt (siehe

<sup>4</sup>Diese Wahl des Signal-Rausch-Verhältnisses für den eindeutigen Nachweis eines bestimmten Peaks im Spektrum entspricht dem im Allgemeinen verwendeten Wert.

Abschnitt 6.3.1), läßt sich mit  $X_{max} \equiv X_{min}^{Al} = 6\%$  die Nachweisgrenze metallischen Aluminiums auf 0.12nm abschätzen. Für die *as prepared* Proben des Systems AAF-2 ergibt sich analog zur obigen Abschätzung eine Nachweisgrenze von 0.16nm. Die Nachweisgrenzen sind in der folgenden Tabelle noch einmal zusammengefaßt:

Material	Nachweisgrenze [nm]	
	AAF-1	AAF-2
metall. Al	0.12	0.16
CoO <sub>x</sub>	0.4	0.4
FeO <sub>x</sub>	0.4	0.4

### 6.3.3 Diffusionsprozesse im Schichtsystem

Die in den Proben auftretenden Diffusionsprozesse wurden mittels Auger-Tiefenprofilanalyse untersucht. Die gemessenen Intensitäten der Augerelektronen als Funktion der Sputterzeit wurden unter Verwendung der Gl. 3.3, 3.5 und 3.6 quantifiziert und als Funktion der Tiefe dargestellt (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2). Bei der Tiefenprofilanalyse wird über eine Fläche mit  $\varnothing \approx 70\mu\text{m}$  gemittelt. Es können daher in der Regel keine Aussagen über laterale Inhomogenitäten im Schichtsystem auf einer nm-Skala gemacht werden. Lokale Konzentrationsschwankungen werden daher an Hand von TEM/EELS-Aufnahmen diskutiert.

**A. Diffusionsprozesse im System AAF-1:** Die Abb. 6.11 und 6.12 zeigen die Tiefenprofile von unstrukturierten Proben des Systems AAF-1 (Si(100)-Substrat/Fe6/Cu30/Co1.6/Cu1.0/Co2.4/Al1 + Oxidation /Co1/Fe6/Cu2/Cr3) nach Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Schichtfolge der *as prepared* Probe (Abb. 6.11a) ist deutlich zu erkennen: Die Cr-Schicht ist an der Oberfläche leicht oxidiert, dann folgen die Cu- und die Fe-Schicht. Der Anstieg des Co-Profiles vor der Tunnelbarriere entspricht der 1nm dicken Co-Dusting-Schicht der weichmagnetischen Elektrode. Im Bereich der Barriere steigt die Al-Konzentration vor dem O an, da die kinetische Energie der Al2-Augerelektronen (1391eV) und damit auch ihre Abschwächungslänge im Co ( $\lambda=1.7\text{nm}$  [151]) viel größer als die der O1-Elektronen ist (510eV,  $\lambda=0.7\text{nm}$  [151]). Im Bereich der Barriere besitzt das Co-Profil ein lokales Minimum, dem dann die beiden Co-Schichten des AAFs folgen. Diese sind gerade noch trennbar, die untere Co-Schicht erscheint als Schulter im Tiefenprofil. In gleicher Weise ist auch die 1nm dicke Cu-Zwischenschicht des AAFs nur als Schulter im stark ansteigenden Cu-Profil zu sehen. Nach der 30nm dicken Cu-Leiterbahn folgt die Fe-Keimschicht, die präparationsbedingt an der Oberseite leicht oxidiert ist. Bevor das Si(100)-Substrat erreicht wird, ist noch ihre native Oxidschicht bei einer Tiefe von etwa 53nm zu erkennen. Nach der Auslagerung bei 200<sup>0</sup>C finden sich keine Veränderungen im Tiefenprofil (Abb. 6.11b). Bei einer Auslagerungstemperatur von 270<sup>0</sup>C (Abb. 6.11c) sind dagegen erste Diffusionsprozesse zu erkennen: Trotz der Temperaturbehandlung in einem Vakuumofen nimmt die Oxidation der Cr-Schicht zu, und auch in der weichmagnetischen Co/Fe-Doppelschicht steigt der Sauerstoffgehalt auf 5-10%. Die für den

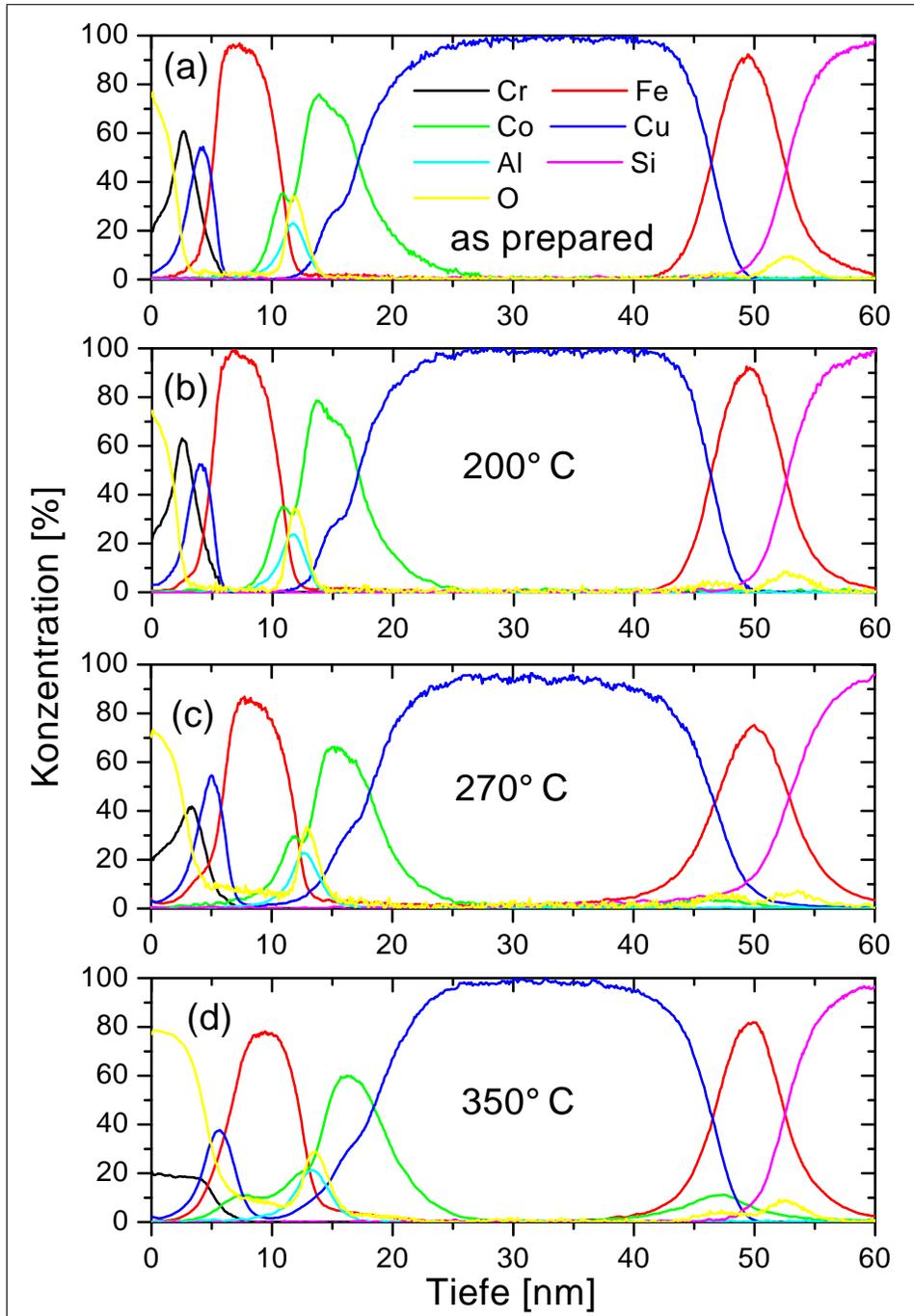


Abbildung 6.11: Auger-Tiefenprofilanalysen von unstrukturierten Proben des Typs AAF-1 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (Auslagerungsdauer 1h): a) as prepared b) 200° C c) 270° C d) 350° C

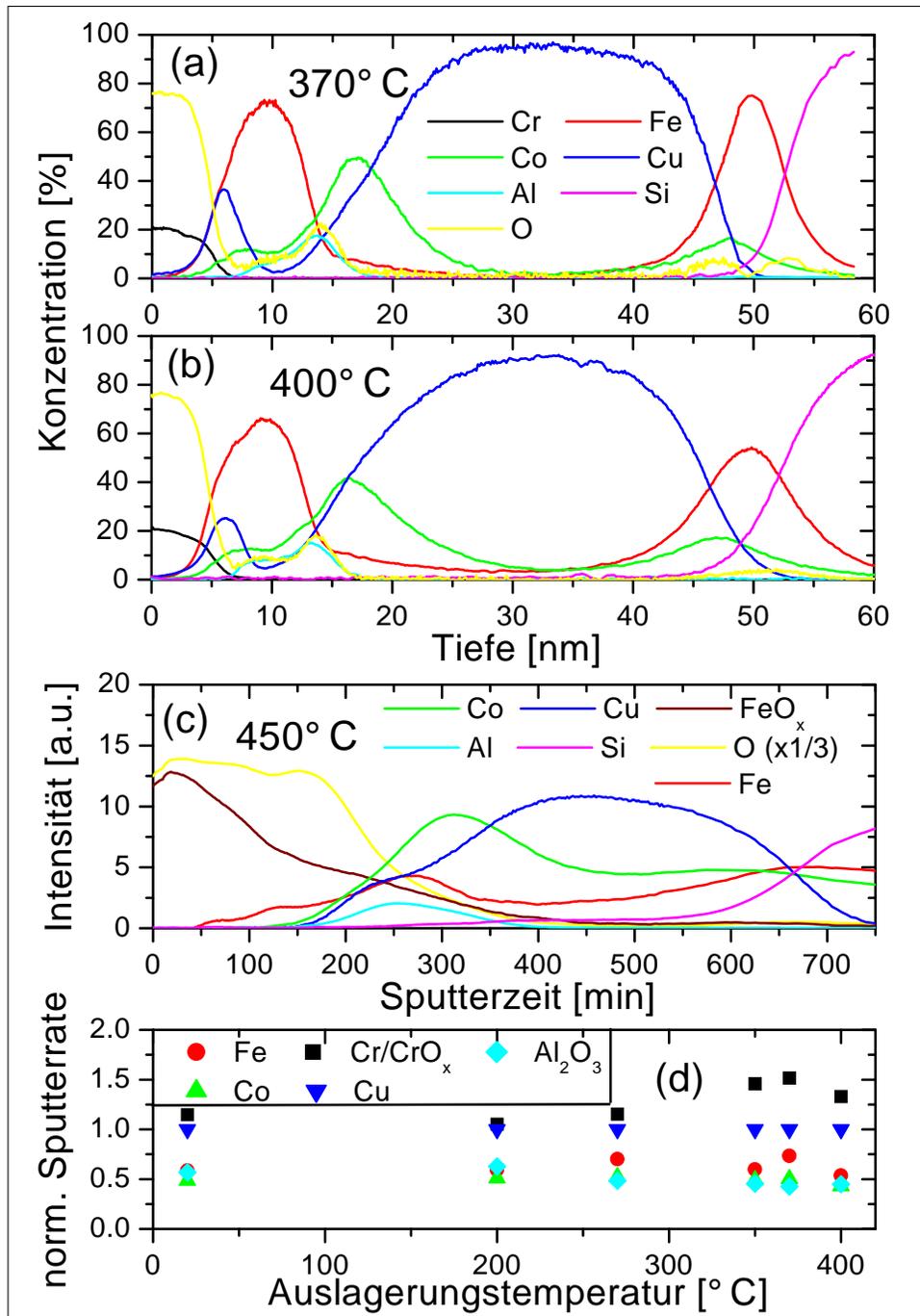


Abbildung 6.12: Auger-Tiefenprofilanalysen von unstrukturierten Proben des Typs AAF-1 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (Auslagerungsdauer 1h): a) 370°C b) 400°C c) 450°C d) Mittels Gl. 3.6 berechnete Sputterraten der einzelnen Materialien, normiert auf die Sputterrate von Cu.

Tiefenbereich des AAFs charakteristischen Schultern im Co- und Cu-Profil werden schwächer, was auf eine beginnende Degradierung des AAFs bei dieser Temperatur hinweist. Außerdem findet sich im Bereich der weichmagnetischen Elektrode ein früherer Anstieg des Co- und des Fe-Signals, sowie eine Anreicherung von Co an der unteren Grenzfläche zwischen der Fe-Keimschicht und der unteren Cu-Zuleitung (maximal 3-4% in einer Tiefe von 43-53nm). Bei 350<sup>0</sup>C (Abb. 6.11d) verstärken sich diese Trends weiter. An den Fe/Cu-Grenzflächen in der oberen und der unteren Elektrode finden sich nun lokale Maxima der Co-Konzentration (jeweils ca. 10% in einer Tiefe von 8nm bzw. 48nm). Bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 370<sup>0</sup>C (Abb. 6.12a) steigt das Fe-Signal in der weichmagnetischen Elektrode schon ab 3nm Tiefe an (zusammen mit der Cu-Konzentration), das Fe diffundiert zur komplett oxidierten Cr-Schicht. Bei 400<sup>0</sup>C (Abb. 6.12b) findet der Anstieg des Fe sogar schon vor dem Cu statt. Die Ursache hierfür liegt in der starken Reaktivität zwischen Fe und O. Das Versagen der Cu/Cr-Schutzschicht gegen Oxidation führt zur Bildung von FeO<sub>x</sub> in Nähe der Probenoberfläche und wirkt somit als Senke für Fe (bei der Oxidation diffundiert für gewöhnlich Sauerstoff entlang der Korngrenzen in die Schicht). Außerdem findet sich zwischen 350<sup>0</sup>C und 400<sup>0</sup>C eine stetige Zunahme der Co- bzw. Fe-Konzentration im Bereich der 30nm dicken unteren Cu-Leiterbahn und eine leichte Anreicherung von Fe an der Barrierenunterseite (etwa 10% bei 400<sup>0</sup>C).

Bei Temperaturen  $\geq 350^0\text{C}$  findet sich eine asymmetrische Verbreiterung der Barriere (die volle Halbwertsbreite des Al-Profiles steigt von 2.4nm im *as prepared* Zustand auf 3.2nm) in Richtung Oberfläche, die sich bis 400<sup>0</sup>C zu einem regelrechten Plateau entwickelt. Die in Abschnitt 6.2 diskutierten TEM-Untersuchungen des Systems AAF-1 und auch die Tiefenprofilanalysen des Systems AAF-2 (siehe unten) zeigen, daß die asymmetrische Verbreiterung der Al- und der O-Konzentration keiner echten Veränderung im Bereich der Barriere entspricht (die Barriere ist stabil). Ihre Ursache liegt vielmehr in der Oxidation des Schichtsystems während des thermischen Auslagerns: Die Oxidation der Fe-Schicht ist lateral stark inhomogen (für gewöhnlich diffundiert der Sauerstoff entlang von Korngrenzen in das Probeninnere), was zu einer ungleichmäßigen Fe/FeO<sub>x</sub>-Verteilung in der Schicht und damit zu lateral inhomogenen Sputterraten führt. Die beim System AAF-1 bei niedrigen Temperaturen gefundenen asymmetrischen Verbreiterungen des Al-Profiles beruhen deshalb auf einer lokal inhomogenen Abtragung der Probe während der Tiefenprofilierung. Dies wird auch durch die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristiken bestätigt (siehe Abschnitt 6.6), die beim System AAF-1 für Temperaturen  $\geq 350^0\text{C}$  zunächst noch ein für Tunnelemente typisches Verhalten zeigen.

In Abb. 6.12d sind die experimentell bestimmten Sputterraten der einzelnen Materialien, normiert auf die Cu-Sputterrate, als Funktion der Auslagerungstemperatur dargestellt. Die Sputterraten sind nahezu konstant. Die stärksten Schwankungen finden sich aufgrund seiner Oxidation beim Cr. Dieses Verhalten war auch zu erwarten, denn bei einer linearen Abhängigkeit der Gesamtsputterrate  $\dot{z}(t)$  von den Sputterraten der einzelnen Elemente (siehe Gl. 3.4, 3.5, 3.6) sollten diese unabhängig von der Auslagerungstemperatur sein, da sich die Gesamtmengen der einzelnen Elemente (mit Ausnahme von O) im Schichtsystem

beim thermischen Auslagern nicht ändern.

Bei Temperaturen ab  $430^{\circ}\text{C}$  bilden sich beim System AAF-1 makroskopische Kristallite mit einer Fläche von  $1\text{-}2\mu\text{m}^2$  (siehe Abschnitt 6.1). Dementsprechend ändert sich das Tiefenprofil nach Auslagerung bei  $450^{\circ}\text{C}$  (Abb. 6.12c) dramatisch. Aufgrund der Kristallitbildung ist zwar die Elementverteilung lateral extrem inhomogen und eine Umrechnung der Sputterzeit in eine spezifische Tiefe ist nicht mehr sinnvoll (die Gesamtsputterzeit von 750min in Abb. 6.12c ist vergleichbar mit der Dauer der anderen gezeigten Tiefenprofile des Systems AAF-1 und dementsprechend kann trotz der lateral stark inhomogenen Materialverteilung bei  $450^{\circ}\text{C}$  ein Gesamtmaterialabtrag von typischerweise 60nm erwartet werden), aber dennoch lassen sich einige interessante Tatsachen feststellen: Die Fe-Schicht der weichmagnetischen Elektrode ist nun so stark oxidiert, daß mittels Faktorenanalyse zwischen der Fe<sub>3</sub>-Linie des metallischen Fe und des FeO<sub>x</sub> unterschieden werden konnte. Die Al-Verteilung ist zwar stark verbreitert (200-400min), trotzdem läßt sich der Tiefenbereich der ursprünglichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere erahnen. Das Si-Signal steigt schon direkt unterhalb des Al an und zeigt zwischen 350min und 550min ein Plateau. Diese Befunde lassen auf ein Kristallitwachstum unterhalb der Barriere schließen (das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *schwimmt* gewissermaßen oben auf den Kristalliten), was in Abschnitt 6.1 auch eindeutig nachgewiesen wurde.

Um den Einfluß der schon bei niedrigen Temperaturen einsetzenden Oxidation der Cu/Cr-Schutzschicht und der weichmagnetischen Co/Fe-Schicht auf die festgestellten Diffusionsprozesse festzustellen, wurden noch drei weitere Proben des Systems AAF-1 (*as prepared*, 1h bei  $350^{\circ}\text{C}$  und 1h bei  $380^{\circ}\text{C}$  ausgelagert) untersucht, auf die zusätzlich vor der Auslagerung 15nm Nb und 110nm Al aufgesputtert wurden. Aufgrund dieser dicken Nb/Al-Deckschicht (sie entspricht im Wesentlichen den oberen Zuleitungen in den strukturierten Tunnelementen und dient hier als Oxidationsschutz) ist die Tiefenauflösung bei den Messungen zwar sehr schlecht (ca. 5-7nm), beim Vergleich der Tiefenprofile der Proben kann aber dennoch die Diffusion von Co zu den Cu/Fe-Grenzflächen eindeutig nachgewiesen werden. Sie ist also unabhängig von der Oxidation der Cu/Cr-Schicht. Eine unsymmetrische Verbreiterung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere konnte hier nicht beobachtet werden. Des weiteren ist festzustellen, daß die Nb-Schicht (zumindest bis  $380^{\circ}\text{C}$ ) die Diffusion von Al aus der oberen Zuleitung in die weichmagnetische Elektrode unterbindet.

**B. Diffusionsprozesse im System AAF-2:** Die diffusionsbedingten Veränderungen im System AAF-2 sollen nun mittels der in den Abb. 6.13, 6.14 und 6.15 gezeigten Tiefenprofile zusammengefaßt werden.

Wie in Abschnitt 6.3.1 erläutert, beträgt die Tiefenauflösung der *as prepared* Probe  $\Delta z=2.8\text{nm}$  (Abb. 6.13a). Die 5nm dicke Ta-Deckschicht ist oberflächlich oxidiert. Das Ta-Profil nimmt mit steigender Tiefe nur langsam ab, da es im Vergleich zum Ni bzw. Fe mit einer kleineren Sputterrate abgetragen wird. Wie in Abschnitt 3.1.2 diskutiert, bewirkt der Ionenbeschuß zum einen eine Durchmischung des Ta und des Py. Zum anderen sind die Abtragungsraten für Ta und Ni bzw. Fe in der durchmischten Probenoberflächenregion nicht gleich (Vorzugssputtern), sodaß als Summe beider Effekte die Ta-Konzentration verhältnismäßig langsam mit zunehmender Tiefe abnimmt. An der Grenzfläche

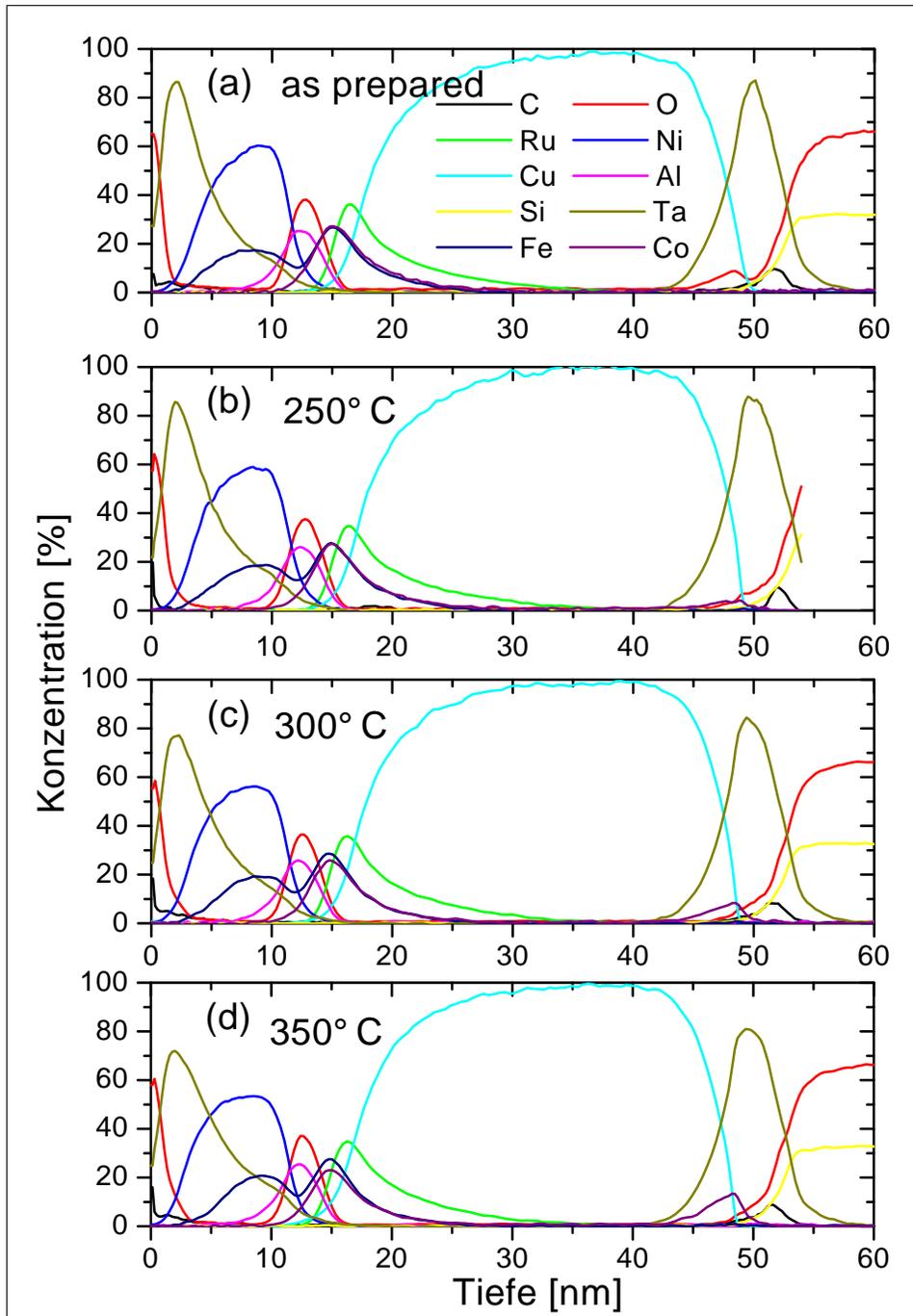


Abbildung 6.13: Auger-Tiefenprofilanalysen von unstrukturierten Proben des Typs AAF-2 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur  $T_2$  (die Proben wurden jeweils 1h bei  $200^{\circ}\text{C}$  und 1h bei der Temperatur  $T_2$  ausgelagert): a) as prepared b)  $250^{\circ}\text{C}$  c)  $300^{\circ}\text{C}$  d)  $350^{\circ}\text{C}$

zwischen Ta und  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist dieser Effekt wesentlich schwächer ausgeprägt, das Ta-Konzentrationsprofil fällt schneller ab. Parallel dazu steigt die Ni- und Fe-Konzentration im Bereich des 6nm dicken Py nur langsam an, es bildet sich im Tiefenprofil keine scharfe Grenzfläche zwischen Ta und Py ab. Das Al-Profil der Barriere steigt (aufgrund der größeren Abschwächungslänge der Al<sub>2</sub>-Linie, siehe oben) vor dem O-Profil an. An der Barriere wird eine weitere sputterbedingte Ausbreitung des Ta in noch größere Tiefen unterdrückt, das Ta-Profil knickt in einer Tiefe von 10nm ab. Unter der Barriere folgen die AAF-Schichten, 2.2nm und 1.5nm dickes CoFe, welche durch 0.9nm Ru getrennt sind. Ru zeigt ein (durch den Sputterprozeß bedingtes) extrem unsymmetrisches Konzentrationsprofil, welches erst bei einer Tiefe von 35nm verschwindet. Es sei noch einmal betont, daß dies wie beim Ta ein reines Sputterartefakt ist und nicht die wirkliche Verteilung des Materials im Schichtsystem widerspiegelt. Die Co- und die Fe-Profile fallen zwischen 15nm und 25nm gleichermaßen ab. Nach der 30nm dicken Cu-Zuleitung folgt die 5nm Ta-Keimschicht, die präparationsbedingt oberflächlich oxidiert ist (die O-Konzentration hat bei 48nm ein kleines lokales Maximum). Danach steigt das Si- und das O-Signal des  $\text{SiO}_2$ -Substrates an. Auf der Substratoberfläche findet sich eine schwache C-Verunreinigung.

Nach Auslagerung bei 250<sup>0</sup>C ist das Tiefenprofil (Abb. 6.13b) fast identisch mit dem des *as prepared* Zustandes. Nur zwei leichte Veränderungen sind festzustellen: (1) Der Sauerstoff an der Oberfläche der Ta-Keimschicht diffundiert in Richtung der Ta/ $\text{SiO}_2$ -Grenzfläche. (2) In einer Tiefe von 48nm entwickelt sich ein lokales Maximum in der Co-Konzentration (ca. 4-5%). Kobalt diffundiert aus den CoFe-Schichten des AAF zur Grenzfläche zwischen der Cu-Zuleitung und der Ta-Keimschicht. Die Co-Konzentration nimmt daher zwischen 15nm und 25nm relativ zum Fe ganz schwach ab.

Bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 300<sup>0</sup>C (Abb. 6.13c) nimmt die Co-Diffusion zu. Bei 15nm ist eine Differenz von etwa 3% zwischen der Fe- und Co-Konzentration zu erkennen, während sich bei 48nm nun 10% Co messen lassen. Ab 350<sup>0</sup>C (Abb. 6.13d) fällt neben einer weiteren Verstärkung der Co-Diffusion der Beginn eines neuen Diffusionsprozesses auf: Die Cu-Konzentration steigt nun anstatt bei 13nm schon bei 10nm an, also vor dem Anstieg des Ru-Signals. Cu diffundiert durch den AAF in Richtung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere.

Bei einer weiteren Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 370-420<sup>0</sup>C (Abb. 6.14) bildet sich im Cu-Profil langsam eine deutlich zu erkennende Schulter aus. Bei 420<sup>0</sup>C beträgt die Cu-Konzentration 30% in einer Tiefe von 15nm. Außerdem steigt das Cu-Signal zunehmend vor der Co-, der Fe- und der Ru-Konzentration an, es befindet sich also Cu in großer Menge direkt unterhalb der Barriere. Ab 385<sup>0</sup>C findet sich in einer Tiefe von 48nm auch eine sehr langsam ansteigende Fe-Konzentration (ca. 4% bei 420<sup>0</sup>C), die gleichzeitig mit einer Abnahme der Fe-Konzentration im Bereich des AAF korreliert ist. Ein stärkerer Anstieg der Fe-Diffusion ist erst oberhalb von 420<sup>0</sup>C zu beobachten. Bei diesen Temperaturen ist gleichzeitig auch die Diffusion von Ru zu finden, dessen Konzentration nach Auslagerung bei 500<sup>0</sup>C (Abb. 6.15c) auf ca. 15% in einer Tiefe von 48nm ansteigt. Bei diesen extremen Auslagerungsbedingungen befindet sich außerdem nahezu das gesamte Co und ein großer Teil des Fe an der Grenzfläche zwischen Ta und Cu (40-55nm Tiefe).

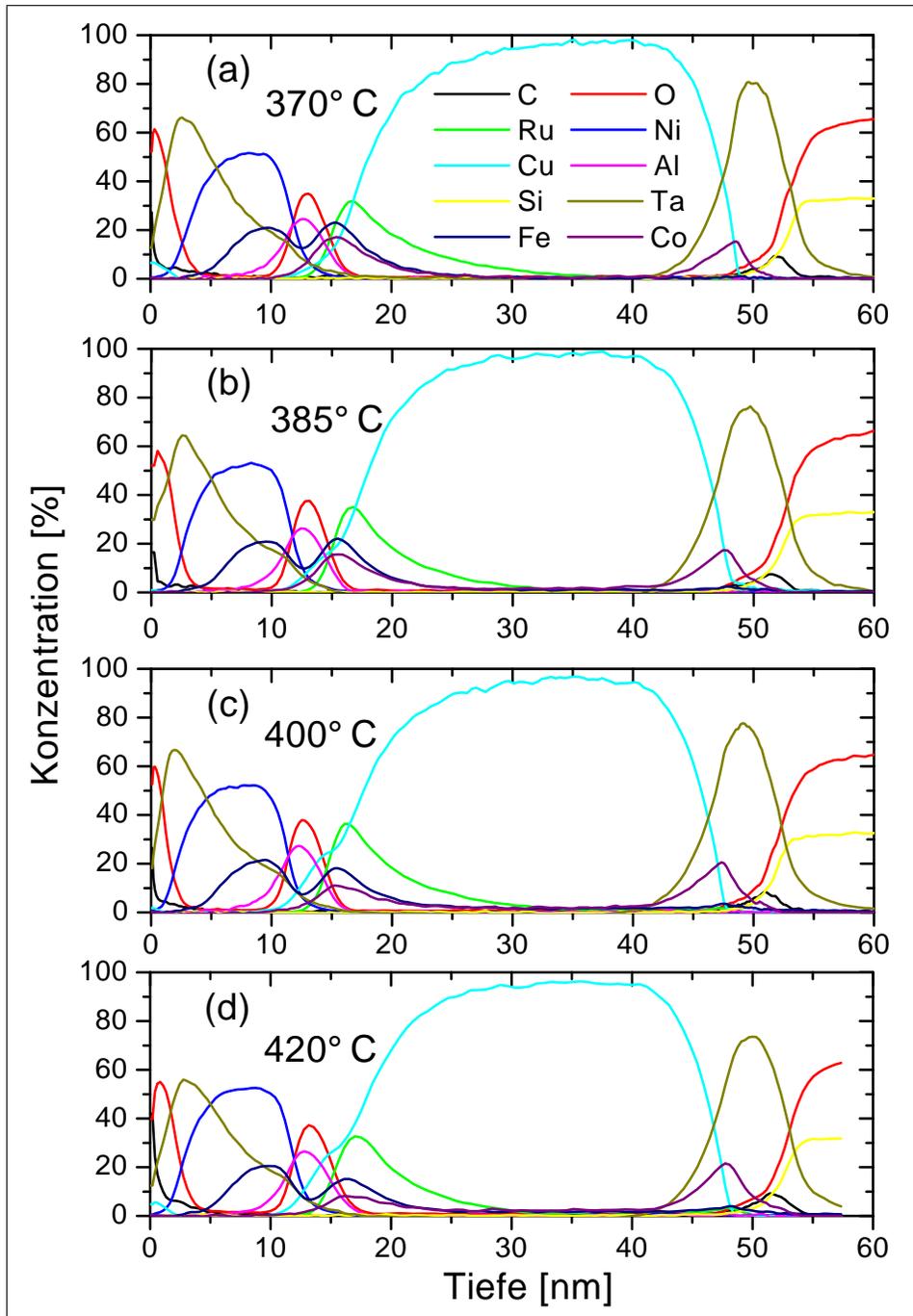


Abbildung 6.14: Auger-Tiefenprofilanalysen von unstrukturierten Proben des Typs AAF-2 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur  $T_2$  (die Proben wurden jeweils 1h bei  $200^\circ\text{C}$  und 1h bei der Temperatur  $T_2$  ausgelagert): a)  $370^\circ\text{C}$  b)  $385^\circ\text{C}$  c)  $400^\circ\text{C}$  d)  $420^\circ\text{C}$

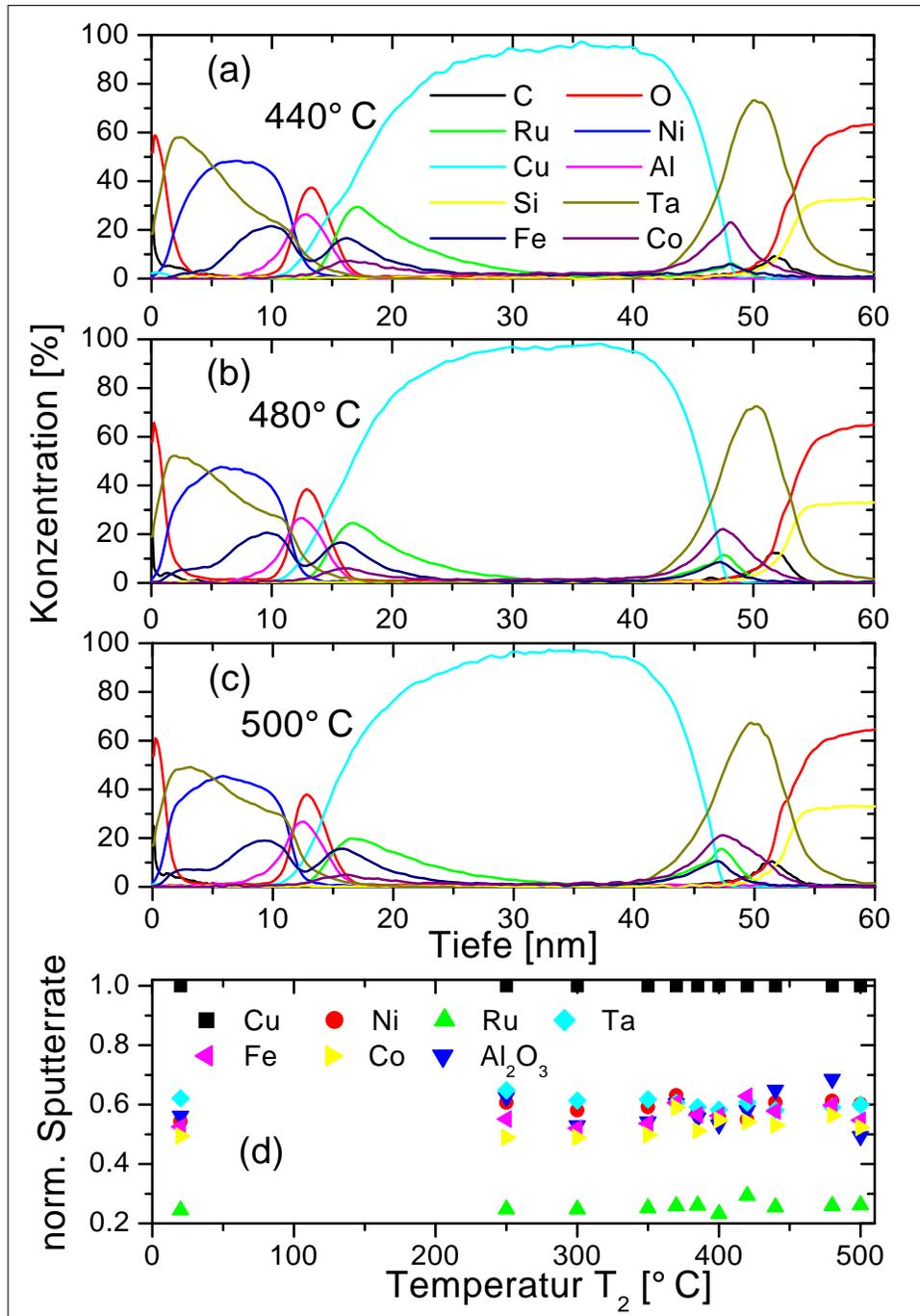


Abbildung 6.15: Auger-Tiefenprofilanalysen von unstrukturierten Proben des Typs AAF-2 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur  $T_2$  (die Proben wurden jeweils 1h bei  $200^{\circ}C$  und 1h bei der Temperatur  $T_2$  ausgelagert): a)  $440^{\circ}C$  b)  $480^{\circ}C$  c)  $500^{\circ}C$  d) Mittels Gl. 3.6 berechnete Sputterraten der einzelnen Materialien, normiert auf die Sputterrate von Cu.

Oberhalb der Barriere findet sich dagegen kein Co und kein Ru. Die Schulter des Cu-Profiles bei 15nm verschwindet zwischen 440°C und 500°C vollständig (Abb. 6.15a-c). Wird der Anstieg des Cu-Signals mit dem des Sauerstoffs der Barriere (also in 10nm Tiefe) verglichen, so sind keine Veränderungen erkennbar: Cu lagert sich also an der Barriere an, kann es aber nicht durchdringen<sup>5</sup>; dieses Verhalten wird in den in Abschnitt 6.3.4 diskutierten Experimenten noch genauer untersucht.

Eine weitere diffusionsbedingte Veränderung des Schichtsystems besteht in der Bildung von intermetallischen TaNi<sub>x</sub>-Verbindungen oberhalb von 400°C: Die Ta-Konzentration verschiebt sich in Richtung größerer Tiefen. Das Verhältnis von Ni zu Fe wird als Funktion der Tiefe unsymmetrisch. An der Grenzfläche zum Ta findet sich mehr Ni, an der Barriere dagegen mehr Fe. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere dient genau wie für Cu, Co und Ru auch hier wiederum als Diffusionsbarriere für Ni und Ta. Es ist anzunehmen, daß dies auch für Fe gilt. Da aber Fe auf beiden Seiten der Barriere deponiert wurde, kann dies nicht direkt nachgewiesen werden. Es sei noch erwähnt, daß der Oxidationsschutz des gesamten Schichtsystems durch die Ta-Deckschicht unabhängig von der Auslagerungstemperatur immer sehr gut ist. Die maximale O-Konzentration an der Oberfläche beträgt in allen diskutierten Tiefenprofilen 60 ± 6% und fällt stets innerhalb von 2-4nm auf weniger als 5% ab. Wie auch schon beim System AAF-1 festgestellt, hängen die experimentell ermittelten Sputterraten der einzelnen Materialien in guter Näherung nicht von der Auslagerungstemperatur ab (Abb. 6.15d).

Die hier diskutierten Tiefenprofilanalysen mitteln über eine Fläche mit 70µm Durchmesser. Um die Diffusion auf der nm-Skala zu untersuchen, wurden auch TEM- und EELS-Untersuchungen durchgeführt. Die mittels EELS in der bei 480°C ausgelagerten Probe AAF-2 gefundenen Elementverteilungen sind stark inhomogen (Abb. 6.16, die Verteilungen wurden unter Verwendung der Fe-L und Cu-L Energieverluste ermittelt): Anhand der in (a) gezeigten Fe-Verteilung ist der Bereich der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxidbarriere im oberen Teil des Bildes gut zu erkennen. Der untere helle Streifen entspricht dem Fe im Bereich des degradierten AAF, der obere helle Streifen entspricht dem Fe in der Py-Schicht. Wird die Fe-Verteilung mit der in (b) gezeigten Cu-Verteilung verglichen, so ist sofort festzustellen, daß direkt unterhalb der Barriere beide Verteilungen komplementär sind, d.h. einer hohen Cu-Konzentration entspricht eine niedrige Fe-Konzentration und umgekehrt. Außerdem finden sich zwischen der Barriere und dem Fe-reichen Gebiet immer noch geringe Mengen Cu (siehe Position  $\alpha$  in Abb. 6.16b). Die ferromagnetischen Schichten des AAF sind also durch das thermische Auslagern an vielen Stellen unterbrochen und von Cu umschlossen. Teilweise verschwindet das Fe unterhalb der Barriere auch großflächig (siehe Position  $\beta$  in Abb. 6.16b), die ursprünglich zusammenhängenden CoFe-Schichten des AAF spalten in Cluster auf, deren magnetisches Verhalten sich drastisch gegenüber dem *as prepared* Zustand verändert (siehe Abschnitt

---

<sup>5</sup>Die an der Probenoberfläche bei 370°C (Abb. 6.14a) und 420°C (Abb. 6.14d) gefundene Cu-Oberflächenkonzentration von maximal 8% bzw. 5% wird durch eine Verunreinigung der Probenoberfläche während des Heizens im Vakuumofen verursacht.

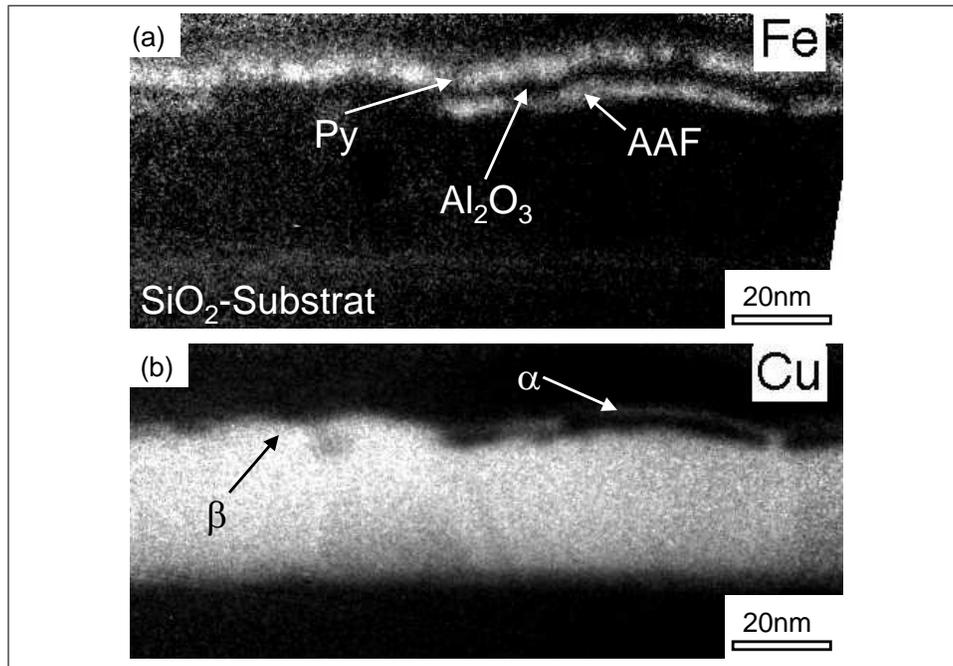


Abbildung 6.16: Ortsaufgelöste Elementverteilung einer ausgelagerten Probe des Systems AAF-2 (1h 200<sup>0</sup>C und 1h 480<sup>0</sup>C), gemessen mit EELS. Helle Bereiche in den Bildern entsprechen hohen Konzentrationen: a) Fe-L-Kante b) Cu-L-Kante

6.5). Die Fe-Verteilung in der Py-Elektrode oberhalb der Barriere ist ebenfalls nicht mehr zusammenhängend, auch hier bilden sich Cluster mit unterschiedlichen Fe-Konzentrationen. Die magnetischen Eigenschaften der so veränderten Py-Schicht werden ebenfalls in Abschnitt 6.5 diskutiert.

**C. Diskussion der Diffusionsvorgänge:** Die hergestellten Schichtsysteme AAF-1 und AAF-2 sind im *as prepared* Zustand nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Gleichgewichtszustand thermodynamischer Systeme bei vorgegebener Temperatur  $T$  und vorgegebenem Druck  $p$  ist durch das globale Minimum der Gibbschen freien Enthalpie  $G = U - TS + pV$  charakterisiert [152].  $U$  ist dabei die innere Energie,  $S$  die Entropie und  $V$  das Volumen des Systems. Die innere Energie  $U$  bzw. die Entropie  $S$  läßt sich in einen thermischen Anteil (Gitterschwingungen, Spinwellen etc.) und einen konfigurativen Anteil (Bindung bzw. Anordnung der Atome, Grenzflächen, Oberflächen etc.) aufteilen. Bei den hier untersuchten polykristallinen Filmen mit einer typischen Korngröße von wenigen 10nm ist die innere Oberfläche und damit auch die Oberflächenenergie sehr groß. Der Anteil der mechanischen Arbeit  $pV$  ist in dem hier interessierenden Druckbereich ( $p \leq 1\text{bar}$ ) so klein, daß statt der freien Enthalpie auch die freie Energie  $F = U - TS$  als thermodynamisches Potential verwendet werden kann, welches im thermischen Gleichgewicht dann minimal ist.

In einem sich selbst überlassenen System laufen solange irreversible Prozes-

se ab, bis  $G$  ein Minimum angenommen hat [152]. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, hängt von der Temperatur des Systems ab: Jedes Atom, welches in einem Festkörper seine Position wechseln möchte, muß mit Hilfe seiner thermischen Energie eine Energiebarriere (Aktivierungsenergie) überwinden, welche beide Positionen voneinander trennt. Bei polykristallinen Filmen, wie den hier untersuchten Schichtsystemen, ist im Allgemeinen im Bereich niedriger Temperaturen (d.h. einige  $100^{\circ}\text{C}$ ) die Diffusion entlang von Korngrenzen oder anderen Defekten (z.B. Versetzungen oder Risse im Schichtsystem) deutlich schneller als die Diffusion durch das Volumen [153]. Der Grund hierfür ist eine kleinere Aktivierungsenergie für die Korngrenzendiffusion als für die Volumendiffusion. Bei hohen Temperaturen überwiegt dann die Volumendiffusion, da die Anzahl der möglichen Diffusionswege viel größer ist als für die Korngrenzendiffusion [153]. In der Literatur finden sich viele Daten zur Diffusion in Festkörpern, eine große Übersicht über gemessene Diffusionskoeffizienten gibt z.B. [154]. Die Meßergebnisse hängen dabei nicht nur vom Material, sondern auch entscheidend von der Mikrostruktur der Proben ab. Da die Mikrostruktur bei den Proben für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten deutlich anders ist als die der in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme, ist ein direkter Vergleich der hier gefundenen Diffusionsprozesse mit den Literaturwerten für die Diffusionskoeffizienten nicht ohne weiteres möglich. Hier soll deshalb ein anderer Zugang gewählt werden, um das gefundene Diffusionsverhalten plausibel zu machen. Dieser Zugang beruht auf der Betrachtung der Formationsenthalpien  $\Delta H_{For}$  der aus den einzelnen Schichtmaterialien möglicherweise gebildeten binären Legierungen:

Die Formationsenthalpie  $\Delta H_{For}$  für die binäre Legierungsbildung zweier Metalle A und B ist ein Maß dafür, ob die Bildung von AB-Paaren energetisch günstig ist, oder ob sich lieber AA- und BB-Paare bilden. Es lassen sich grob drei Bereiche einteilen: (1) Ist  $\Delta H_{For}$  positiv, so kann sich keine Legierung bilden, es kann aber noch eine geringe Restlöslichkeit der Spezies A in B bzw. B in A vorhanden sei. (2) Ist  $\Delta H_{For}$  schwach negativ, so besteht eine hohe oder komplette Löslichkeit beider Spezies und die (zum Teil geordnete) Legierungsbildung ist möglich. (3) Ist  $\Delta H_{For}$  stark negativ, so bildet sich eine intermetallische Verbindung. NIESSEN ET AL. und BOOM ET AL. [155, 156, 157] haben die Formationsenthalpien von auf 3d-Übergangsmetallen basierenden binären Legierungen AB untersucht. Ihren Arbeiten entstammen die in Tab. 6.1 angegebenen berechneten Werte für  $\Delta H_{For}$ .

AB	$\Delta H_{For}$ [kJ/mol]						
FeCu	+19	FeCo	-1	FeNi	-2	FeRu	-7
FeTa	-22	FeSi	-27	CoRu	-1	CoCu	+10
CoSi	-31	CoTa	-36	NiFe	-2	NiTa	-44
NiCu	+5	NiSi	-33	RuCu	$> 0^{(*)}$	TaCu	$> 0^{(*)}$

Tabelle 6.1: Formationsenthalpien  $\Delta H_{For}$  für auf 3d-Übergangsmetallen basierende binäre Legierungen AB gemäß [155, 156, 157] (bzw. [158]<sup>(\*)</sup>).

Aufgrund der positiven Formationsenthalpien von CuM (M= Ta, Fe, Ru, Co, Ni) ist Cu nicht mit den anderen in den Schichtsystemen AAF-1 und AAF-2 vorkommenden Materialien mischbar. Da die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere als Diffusionsbarriere für Ta, Ni, Co, Cu, Ru und wahrscheinlich auch für Fe arbeitet, können die Diffusionsprozesse oberhalb und unterhalb der Barriere als unabhängig voneinander betrachtet werden. Sie sollen nun plausibel gemacht werden:

1. AAF-2, oberhalb der Barriere: Fe, Ni und Ta sind wegen ihrer paarweisen negativen Formationsenthalpien grundsätzlich mischbar. Da bei der Bildung von NiTa im Vergleich zu FeTa eine doppelt so große Enthalpie frei wird ( $\Delta H_{For}(\text{NiTa}) = -44 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{For}(\text{FeTa}) = -22 \text{ kJ/mol}$ ), ist die intermetallische Verbindung NiTa energetisch bevorzugt und im Bereich der ursprünglichen Grenzfläche zwischen Ta und Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> bildet sich oberhalb von 400<sup>0</sup>C eine Ta- und Ni-reiche Zwischenschicht aus.
2. AAF-2, unterhalb der Barriere: Da Co, Fe und Ru nicht mit Cu mischbar sind, und da die Diffusion dieser Elemente schon bei niedrigen Temperaturen zu beobachten ist, ist im Wesentlichen von Korngrenzendiffusion auszugehen. CoCu hat eine im Vergleich zu FeCu geringere positive Formationsenthalpie ( $\Delta H_{For}(\text{CoCu}) = 10 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{For}(\text{FeCu}) = 19 \text{ kJ/mol}$ ). Dies stimmt gut mit den beobachteten Startwerten für die Co-Diffusion (250<sup>0</sup>C) und die Fe-Diffusion (385<sup>0</sup>C) überein, denn je niedriger  $\Delta H_{For}$  ist, umso eher sollte die damit verbundene Energiebarriere für die Diffusion übersprungen werden können. Leider ist für RuCu nur bekannt, daß  $\Delta H_{For}$  positiv ist und es kann kein zum Co und Fe äquivalentes Argument für den experimentell bestimmten Startpunkt der Diffusion (420<sup>0</sup>C) gegeben werden. Es ist aber festzustellen, daß die Bildung von FeRu (-7kJ/mol) gegenüber der von CoRu (-1kJ/mol) und CoFe (-1kJ/mol) bevorzugt ist. Die gemeinsame Diffusion von Fe und Ru durch die Cu-Korngrenzen ist daher plausibel. Da die Formationsenthalpien für die Bildung von CoTa und FeTa stark negativ sind, wirkt die 5nm dicke Ta-Keimschicht als Senke für diese Materialien. Die negativen Formationsenthalpien für CoFe, CuRu und FeRu lassen auch eine Interdiffusion der ferromagnetischen CoFe-Schichten mit der unmagnetischen Ru-Zwischenschicht vermuten. Diese konnte aber aufgrund der sputterinduzierten Durchmischung der AAF-Schichten während des Tiefenprofils nicht direkt nachgewiesen werden.
3. AAF-1, oberhalb der Barriere: Co und Fe (beide Materialien sind mischbar) interdiffundieren ab 270<sup>0</sup>C in der weichmagnetischen Co/Fe-Doppellage um ihre Konzentrationen auszugleichen. Da Co und Fe nicht mit Cu mischbar sind, andererseits aber  $\Delta H_{For}(\text{FeCu}) > \Delta H_{For}(\text{CoCu})$  gilt, reichert sich Co an der Grenzfläche zwischen Cu und Fe an. Die bei höheren Temperaturen auftretende Oxidation der weichmagnetischen Elektrode führt aufgrund der hohen Reaktivität zwischen Sauerstoff und Eisen zu einer bevorzugten Bildung von FeO<sub>x</sub> und wirkt damit als Konzentrations Senke für Fe in Nähe der Oberfläche.

4. AAF-1, unterhalb der Barriere: Zum Konzentrationsausgleich diffundiert Co ab etwa 270<sup>0</sup>C vom degradierten AAF zur Grenzfläche zwischen der Fe-Keimschicht und der Cu-Zuleitung; aus gleichem Grund diffundiert ab 350<sup>0</sup>C auch Fe von der Keimschicht in den Bereich des AAF. Die gefundenen Diffusionsprozesse sind vergleichbar mit den Prozessen im System AAF-2 und in gleicher Weise aufgrund der Enthalpiebetrachtungen plausibel.

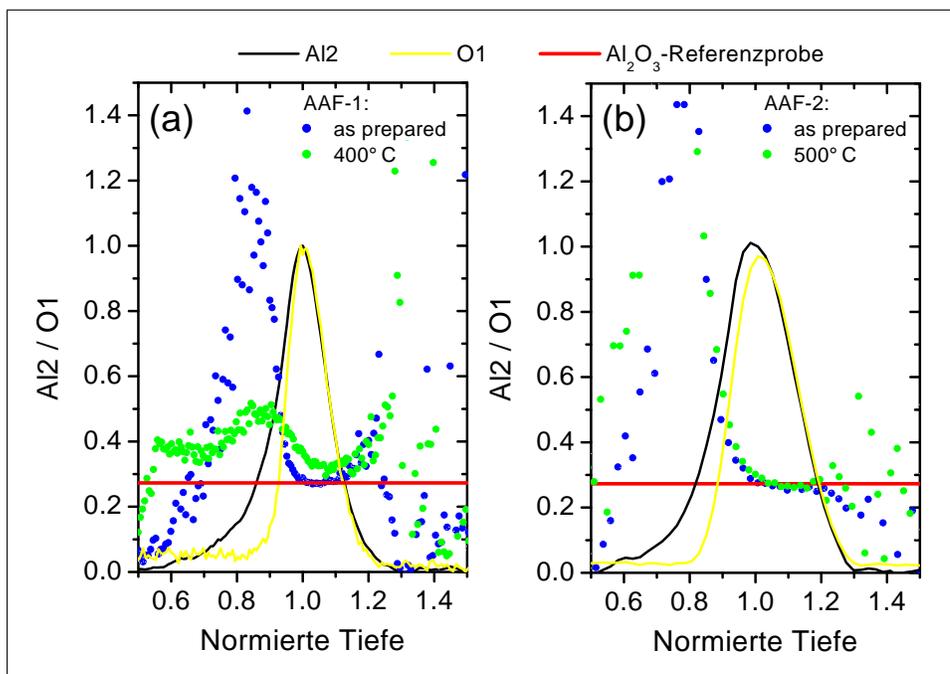


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Al<sub>2</sub>- und der O1-Linie im Vergleich zu einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Referenzprobe (die Tiefenskala wurde auf die Tiefe normiert, bei der das Al<sub>2</sub>-Profil die maximale Intensität besitzt): a) Al<sub>2</sub>/O1-Verhältnis für die Proben des Systems AAF-1, sowie die normierten Al<sub>2</sub>- und O1-Intensitäten der as prepared Probe. Zur besseren Übersicht ist das Al<sub>2</sub>/O1-Verhältnis nur für den as prepared-Zustand und nach thermischer Auslagerung bei 400<sup>0</sup>C dargestellt. b) Al<sub>2</sub>/O1-Verhältnis für die Proben des Systems AAF-2, sowie die normierten Al<sub>2</sub>- und O1-Intensitäten der as prepared Probe. Zur besseren Übersicht ist das Al<sub>2</sub>/O1-Verhältnis nur für den as prepared-Zustand und nach thermischer Auslagerung bei 500<sup>0</sup>C dargestellt.

**D. Stöchiometrie der Barriere:** Die Analyse der Form der O1-, Al1-, Al2-, Co1-, und Fe3-Augerpeaks als Funktion der Sputtertiefe hat sowohl für das System AAF-1, als auch für AAF-2 keinen Hinweis auf eine Über- oder eine Unteroxidation im as prepared Zustand ergeben. Die Nachweisgrenzen betragen dabei 0.12-0.16nm für metallisches Aluminium und etwa 0.4nm für Co- oder Fe-Oxid (siehe Abschnitt 6.3.2). Abb. 6.17 zeigt nun die Temperatur- und die Tiefenabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse der Al<sub>2</sub>- und der O1-Linie.

Die Tiefenskala wurde jeweils auf die Tiefe normiert, bei der das Al<sub>2</sub>-Profil die maximale Intensität besitzt. Die normierten Al- und O-Intensitäten der *as prepared* Proben sind als Funktion der normierten Tiefe ebenfalls eingezeichnet. Die Abschwächungslänge der Al<sub>2</sub>-Linien ist im Fe/Co bzw. Py größer als die der O<sub>1</sub>-Linie ( $\lambda_{Al_2}=1.7\text{nm}$  und  $\lambda_{O_1}=0.7\text{nm}$  [151]). Das Al-Signal steigt daher vor dem O-Signal an und das Intensitätsverhältnis *Al<sub>2</sub>/O<sub>1</sub>* hat in einer Tiefe von 0.8-0.9 ein Maximum, welchem zwischen 1 und 1.2 ein Plateau folgt. Im Tiefenbereich  $\leq 0.6$  und  $\geq 1.3$  ist *Al<sub>2</sub>/O<sub>1</sub>* durch das Verhältnis der Untergrundsignale bestimmt. Wird die Höhe des Plateaus mit dem entsprechenden Verhältnis einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Referenzprobe (diese wurde durch eine thermisch induzierte Oxidation [7h, 370°C] eines hochreinen Al-Draht an Luft hergestellt) verglichen, so findet sich beim System AAF-2 (siehe Abb. 6.17b) unabhängig von der Auslagerungstemperatur  $\leq 500^\circ\text{C}$  eine Abweichung von maximal  $\pm 10\%$ . Beim System AAF-1 (siehe Abb. 6.17a) gilt dies nur im *as prepared* Zustand und nach Auslagerung bei Temperaturen  $\leq 270^\circ\text{C}$ . Ab  $350^\circ\text{C}$  steigt der Plateauwert leicht an, bei  $400^\circ\text{C}$  findet sich eine Abweichung von 25%. Die Abweichung entwickelt sich also parallel zur asymmetrischen Verbreiterung des Al- und des O-Profils. Ein Anstieg von *Al<sub>2</sub>/O<sub>1</sub>* über den Referenzwert würde einem thermisch induzierten Verlust an Sauerstoff entsprechen, welcher aber aus energetischen Gründen nicht zu erwarten ist: Die Formationsenthalpie  $\Delta H_{For}$  für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist deutlich größer als die der von Co, Fe und Ni gebildeten Oxide<sup>6</sup> (in der industriellen Herstellung von Co, Ni und Fe wird Al zur Reduktion der 3d-Metalloxide eingesetzt [159]). Es ist davon auszugehen, daß die steigende Abweichung beim System AAF-1 nicht einer wirklichen Stöchiometrieänderung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht, sondern (ebenso wie auch die Asymmetrie selbst) eine Folge der aufgrund der Oxidation der weichmagnetischen Elektrode inhomogenen Probenabtragung beim Sputtern und der unterschiedlichen Abschwächungslängen für Al<sub>2</sub>- und O<sub>1</sub>-Augerelektronen ist, also ein Meßartefakt. Diese Untersuchungen zeigen, daß das Barrierenmaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine hohe thermische Stabilität besitzt und somit eine wichtige Anforderung erfüllt, um temperaturstabile Tunnelelemente herstellen zu können.

**E. Zusammenfassung der Ergebnisse:** Beim System AAF-2 beginnt ab  $250^\circ\text{C}$  die Diffusion von Co vom AAF zur Grenzfläche zwischen Ta-Keimschicht und Cu-Zuleitung. Ab  $300^\circ\text{C}$  wurde die Diffusion von Cu in Richtung der Barriere beobachtet, ab  $385^\circ\text{C}$  ( $420^\circ\text{C}$ ) diffundiert Fe (Ru) zur Cu/Ta-Grenzfläche. Ab  $400^\circ\text{C}$  kommt noch die Interdiffusion der weichmagnetischen Py- und der Ta-Deckschicht und die damit verbundene bevorzugte Bildung von TaNi<sub>x</sub> hinzu. Aufgrund der paarweise negativen Formationsenthalpien ist auch eine Interdiffusion von CoFe und Ru im Bereich des AAFs zu erwarten. Bei Temperaturen ab  $270^\circ\text{C}$  beginnt im System AAF-1 die Degradierung des AAF, Co diffundiert

<sup>6</sup>Die Formationsenthalpien  $\Delta H_{For}$  von MO<sub>x</sub> (M=Al, Fe, Co, Ni) finden sich in Ref. [148]:

Oxid	$\Delta H_{For}$ [kcal/mol]	Oxid	$\Delta H_{For}$ [kcal/mol]	Oxid	$\Delta H_{For}$ [kcal/mol]
FeO	-65	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-197	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-267
CoO	-57	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-400	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-213
NiO	-57	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-117		

in Richtung der Cu/Fe-Grenzflächen und der Oxidationsschutz der weichmagnetischen Elektrode durch die Cr/Cu-Doppelschicht ist nicht mehr gewährleistet. Die Diffusionsprozesse sind aufgrund der Betrachtung von Formationsenthalpien binärer Legierungen der Schichtmaterialien plausibel. Außerdem ist festzustellen, daß bei den untersuchten Proben der Systeme AAF-1 und AAF-2 die Oxidation der Al-Schicht aus Sicht der Tiefenprofilanalyse optimal gelungen ist: Die gemessene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stöchiometrie stimmt bis auf  $\pm 10\%$  mit dem Referenzwert überein. Es wurden keine Hinweise auf eine Über- oder eine Unteroxidation gefunden. Die Barrieren bleiben bis  $500^\circ\text{C}$  stabil und bilden eine Diffusionsbarriere für die anderen Schichtmaterialien.

### 6.3.4 First Arrival Methode

Neben der im vorherigen Unterabschnitt diskutierten Auger-Tiefenprofilanalyse ist auch die *First Arrival*-Methode geeignet, um Diffusionsprozesse in dünnen Schichten zu untersuchen. Bei dieser Methode wird die Probe im SAM bzw. im XPS-Spektrometer langsam hochgeheizt und ständig die atomaren Konzentrationen an der Probenoberfläche mittels AES oder XPS gemessen. In dieser Arbeit ist insbesondere die chemische Stabilität der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidbarriere von großem Interesse, da sich Veränderungen der chemischen Bindungen in der Barriere bzw. an den Barrierengrenzflächen direkt auf den Verlauf des zu durchtunnelnden Potentials auswirken (siehe auch Abschnitt 6.6).

Die *First Arrival*-Messungen wurden an Proben des Typs AAF-2 durchgeführt, welche nur bis einschließlich der Tunnelbarriere hergestellt wurden ( $\text{SiO}_2$ -Substrat/Ta5/Cu30/CoFe1.5/Ru0.9/CoFe2.2/Al1.5 +180s Plasmaoxidation). Abb. 6.18 zeigt die *First Arrival*-Messung dieser Probe, aufgenommen im SAM. Die (nicht gezeigte) C-Konzentration an der Oberfläche nimmt mit steigender Temperatur von 15% bei RT auf ca. 30% bei  $300^\circ\text{C}$  zu und bleibt dann bis  $560^\circ\text{C}$  nahezu konstant. Dies ist auf die Diffusion von auf dem Probenhalter befindlichem Kohlenstoff zurückzuführen. Um die dadurch entstehende Abnahme der AES-Intensität bei der Quantifizierung zu kompensieren, wurde die Kohlenstoffintensität bei der Berechnung der Konzentration von O, Fe, Co, Cu und Al nicht berücksichtigt. Da die Intensität niederenergetischer Augerelektronen durch die zunehmende C-Schichtdicke stärker abgeschwächt wird als die der hochenergetischen Linien, führt dies zu einem systematischen Fehler bei der Quantifizierung: Die Abschwächungslänge  $\lambda$  steigt im Kohlenstoff mit zunehmender kinetischer Elektronenenergie nahezu linear an. Für die O1-Linie bei 510eV beträgt sie  $\lambda=1.45\text{nm}$  und für die Al2-Linie (1391eV)  $\lambda=3.25\text{nm}$  [151]. Dies führt zu der leichten Abnahme der O-Konzentration im Vergleich zur Al-Konzentration im Temperaturbereich zwischen  $50^\circ\text{C}$  und ca.  $300^\circ\text{C}$ . Für Temperaturen oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  bleibt das Verhältnis von Al- und O-Konzentration nahezu konstant.

In Übereinstimmung mit den Tiefenprofilanalysen des Probenotyps AAF-2 findet sich ab ca.  $250^\circ\text{C}$  eine relative Abnahme der Co-Konzentration im Vergleich zum Fe, gefolgt von einer bei ca.  $370^\circ\text{C}$  einsetzenden deutlichen Abnahme der Fe- und der Co-Konzentration. Das Cu-Signal nimmt oberhalb von  $325^\circ\text{C}$  zunächst schwach und ab  $375^\circ\text{C}$  dann deutlich zu. Bei ca.  $450^\circ\text{C}$  sind Co und Fe verschwunden, während die Cu-Konzentration nahezu gesättigt ist. Zwischen  $450^\circ\text{C}$  und  $560^\circ\text{C}$  finden sich keine signifikanten Veränderungen der Konzentrationen mehr. Die Barriere bleibt also im gesamten Temperaturbereich geschlossen, es findet kein Materialtransport durch die Barriere zur Probenoberfläche hin statt.

Die in Abschnitt 6.6 diskutierten Veränderungen der Barrierenasymmetrie legen die Bildung einer sehr dünnen  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Schicht (Dicke  $\leq 0.2\text{nm}$ ) unterhalb der Barriere nahe. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Bildung eines  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Oberflächenspinells (in dieser Verbindung liegt Kupfer als  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion vor) an der Grenzschicht zwischen einer dünnen Cu-Schicht und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat bei Temperaturen ab  $300^\circ\text{C}$  möglich ist [161, 162]. Im Vergleich zur Bildung

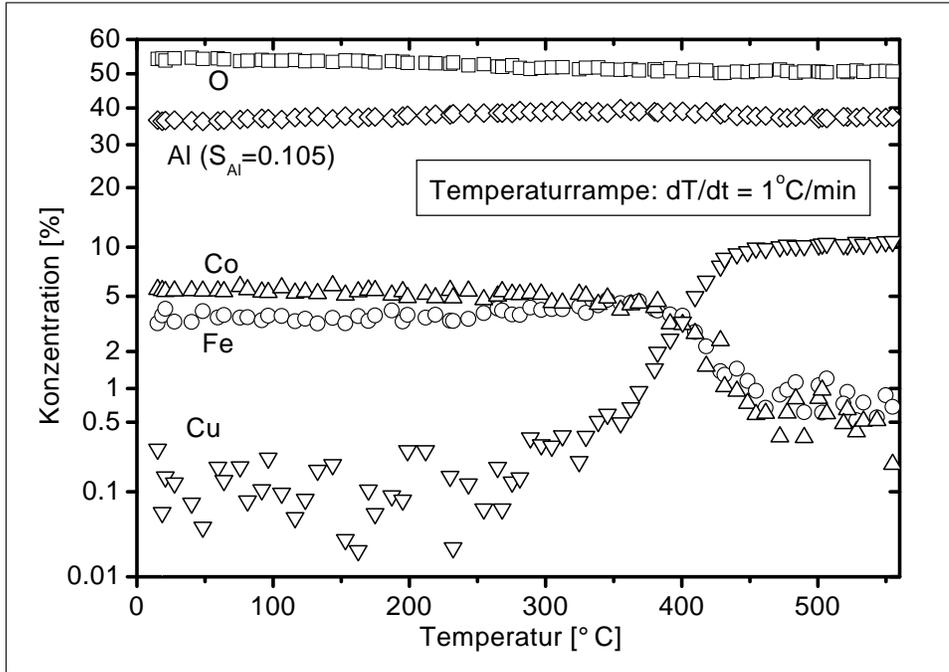


Abbildung 6.18: *First Arrival-Messung im SAM. Die Probe (AAF-2 ohne weichmagnetische Elektrode) wurde in  $8^{\circ}\text{C}$  Schritten mit einer mittleren Rate von  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  von RT auf  $560^{\circ}\text{C}$  geheizt. Die Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenstoff nimmt mit steigender Temperatur von 15% bei RT auf ca. 30% bei  $300^{\circ}\text{C}$  zu und bleibt dann bis  $560^{\circ}\text{C}$  nahezu konstant. Die C-Oberflächenkonzentration wurde bei der Berechnung der Konzentrationen der anderen Materialien nicht berücksichtigt (siehe Text). Um eine Reaktion der Oxidbarriere nach der Herstellung mit dem in der Umgebungsluft vorhandenen Wasser zu minimieren [160], wurde die Probe zwischen Herstellung und Analyse in einem mit Stickstoff und Trocknungsmittel gefüllten abgeschlossenen Behälter aufbewahrt bzw. transportiert. Bei der Quantifizierung wird angenommen, daß die Elementverteilung im analysierten Probenvolumen homogen ist (siehe Abschnitt 3.1.1). Dies ist hier natürlich nicht der Fall. Das Auger-Signal der tiefer liegenden Schichten (Fe, Co und Cu) wird durch die Barriere abgeschwächt, was zu den relativ kleinen Konzentrationen von maximal 10% für diese Elemente führt.*

von anderen Oberflächenspinellen zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und z.B. Ni bzw. Co wird  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  am leichtesten gebildet [161, 163]. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß der Ionenradius von Cu im Vergleich mit Ni, Co and Fe am kleinsten ist. Cu-Verunreinigungen haben damit eine höhere Löslichkeit im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wirt als die drei ferromagnetischen 3d-Metalle [164]. Die Cu1-Augerlinie ist beim  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  gegenüber dem reinen Metall um ca. 2eV zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben, wobei die Peakform ebenfalls verändert ist [161]. Wird die Entwicklung der Cu1-Linie als Funktion der Temperatur für die in Abb. 6.18 gezeigte *First Arrival-Messung* betrachtet, so ist keine deutliche Veränderung der Cu1-Peakform zu erkennen. Allerdings ist die Empfindlichkeit der AES auf un-

terschiedliche chemische Zustände des Cu nicht sehr gut, da die Halbwertsbreite der Cu1-Linie (ca. 8.5eV) viel größer als die erwartete chemische Verschiebung ist.

Aus diesem Grund wurde ein anderer Teil der Probe *in situ* in einem XPS-Spektrometer (Anregung mit monochromatisierter Al-K $\alpha$  Strahlung, Normalemission) bis ca. 460°C geheizt. Der Vergleich der gemessenen Bindungsenergien  $E_B^{Exp}$  der Elektronen mit den Literaturwerten  $E_B^{Lit}$  (eine Übersicht über die XPS-Peakpositionen aller Elemente und vieler Verbindungen findet sich z.B. in [165]) ergab eine apparativ bedingte systematische Verschiebung  $\Delta E_B$  von typischerweise -0.3eV bis -0.5eV (alle Bindungsenergien in eV, bezogen auf das Fermiiveau):

Peak	$E_B^{Exp}$	$E_B^{Lit}$	$\Delta E_B$
O1s (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	531.5	531.0 [166]	-0.5
		531.2 [161]	-0.3
Al2p (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	75.0	73.7 bis 74.1 [167, 168]	-0.9 bis -1.3
		74.5 [161]	-0.5
		77.5 [169]	+2.5
Co2p <sub>3/2</sub> (Co)	778.5	778.3 [170]	-0.2
Cu2p <sub>3/2</sub> (Cu)	933.0	932.7 [171]	-0.3
		932.6 [161]	-0.4
Cu2p <sub>3/2</sub> (CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )		934.7 [161]	
Fe2p <sub>3/2</sub> (Fe)	707.0	706.7 [170]	-0.3

Die relativ großen Schwankungen in den Literaturdaten beim Al2p-Peak des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind wahrscheinlich auf Aufladungseffekte der isolierenden Proben zurückzuführen. Die chemische Verschiebung des Cu2p<sub>3/2</sub>-Peaks im CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beträgt gegenüber dem reinen Kupfer -2.0eV. Bei einer nach der Auslagerung bei 460°C gemessenen vollen Halbwertsbreite des Cu2p<sub>3/2</sub>-Peaks metallischen Kupfers (im Folgenden als Cu<sup>0</sup> bezeichnet) von 1.2eV und einem Signal-Rausch-Verhältnis von S/N=30 wurde auch mittels XPS kein Hinweis auf das Vorhandensein von CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefunden. Falls beim Auslagern CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gebildet wurde, muß die gebildete Menge daher unterhalb der nachweisbaren Schichtdicke  $d_{min}$  liegen, welche kurz abgeschätzt werden soll:

Um den Cu2p<sub>3/2</sub>-Peak des CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (im Folgenden als Cu<sup>2+</sup> bezeichnet) eindeutig zu identifizieren, sollte das Signal-Rausch-Verhältnis  $S/N \geq 3$  sein. Relativ zur mit S/N=30 gemessenen Cu<sup>0</sup>-Intensität sollte die minimale Cu<sup>2+</sup>-Intensität also 10% der Cu<sup>0</sup>-Intensität betragen ( $I(Cu^{2+})/I(Cu^0)=0.1$ ). Da die vermutete CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schicht von der Probenoberfläche aus gesehen oberhalb der reinen (und bezogen auf die XPS-Informationstiefe sehr dicken) Cu-Schicht liegt, können die zu erwartenden Cu2p-Intensitäten in guter Näherung durch ein Substrat/Deckschicht-Modell berechnet werden [151]. Das reine Kupfer bildet das Substrat, die Deckschicht besteht aus CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (die verbleibende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht schwächt die Cu<sup>0</sup>- und die Cu<sup>2+</sup>-Linien gleichermaßen ab und kann bei einem relativen Intensitätsvergleich vernachlässigt werden). Das gemessene Intensitätsverhältnis der beiden interessierenden Cu2p<sub>3/2</sub>-Peaks ist in diesem

Modell gegeben als:

$$\frac{I(Cu^{2+})/S(Cu^{2+})}{I(Cu^0)/S(Cu^0)} = \frac{1 - \exp(-d/\lambda)}{\exp(-d/\lambda)} \quad (6.1)$$

Dabei sind  $S(Cu^{2+})$  und  $S(Cu^0)$  die XPS-Empfindlichkeiten beider Linien,  $\lambda$  die Abschwächungslänge der  $Cu2p_{3/2}$ -Photoelektronen im  $CuAl_2O_4$  und  $d$  die  $CuAl_2O_4$ -Schichtdicke. Unter der Annahme, daß die Empfindlichkeitsfaktoren proportional zur relativen Häufigkeit  $H_{Cu}$  der Cu-Atome im reinen Metall ( $H_{Cu}=1$ ) bzw. im  $CuAl_2O_4$  ( $H_{Cu}=1/7$ ) sind und die Abschwächungslänge  $\lambda$  näherungsweise dem Wert im reinen  $Al_2O_3$  entspricht ( $\lambda_{Al_2O_3}(Cu2p_{3/2})=1nm$  [151]), ergibt sich die Nachweisgrenze aus Gl. 6.1 zu

$$\begin{aligned} d_{min} &= \lambda \times \ln \left( 1 + \frac{I(Cu^{2+})/S(Cu^{2+})}{I(Cu^0)/S(Cu^0)} \right) \\ &= 1nm \times \ln \left( 1 + \frac{0.1 \times 1}{1 \times (1/7)} \right) = 0.53nm. \end{aligned}$$

Diese experimentell bestimmbare minimale Schichtdicke ist damit größer, als die für die Erklärung der in Abschnitt 6.6 diskutierten Barrierenasymmetrien notwendige  $CuAl_2O_4$ -Schichtdicke von ca. 0.2nm.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ergebnisse der *First Arrival*-Messungen jene der im vorherigen Abschnitt diskutierten Auger-Tiefenprofilanalysen bestätigen. Die Barriere bleibt auch bei Temperaturen von bis zu 560°C stabil. Anhand der Analyse chemischer Verschiebungen der Photoelektronenenergien konnte kein Hinweis auf eine Reaktion des Kupfers mit der Barriere bei Auslagerungstemperaturen bis 460°C festgestellt werden. Die minimal nachweisbare  $CuAl_2O_4$ -Schichtdicke bei dieser Temperatur wurde allerdings zu 0.53nm abgeschätzt. Daher kann über eine Verbindungsbildung im Monolagenbereich aus dieser Methode keine Aussage gewonnen werden.

## 6.4 Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeit der Schichtsysteme

In dieser Arbeit wurden systematische Untersuchungen der Rauigkeit unstrukturierter Proben mittels AFM (siehe Abschnitt 3.8) durchgeführt. Die Rauigkeit (*RMS*) ist definiert durch:

$$RMS = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (h_i - h_0)^2} \quad \text{mit} \quad h_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i \quad (6.2)$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der Bildpunkte der untersuchten Fläche,  $h_i$  der Höhenwert des  $i$ -ten Bildpunktes und  $h_0$  der Mittelwert aller Punkte. Die angegebenen RMS-Werte und Standardabweichungen ergeben sich aus der Mittelung mehrerer Messungen, wobei bei jeder Messung die Rauigkeit mittels Gl. 6.2 auf

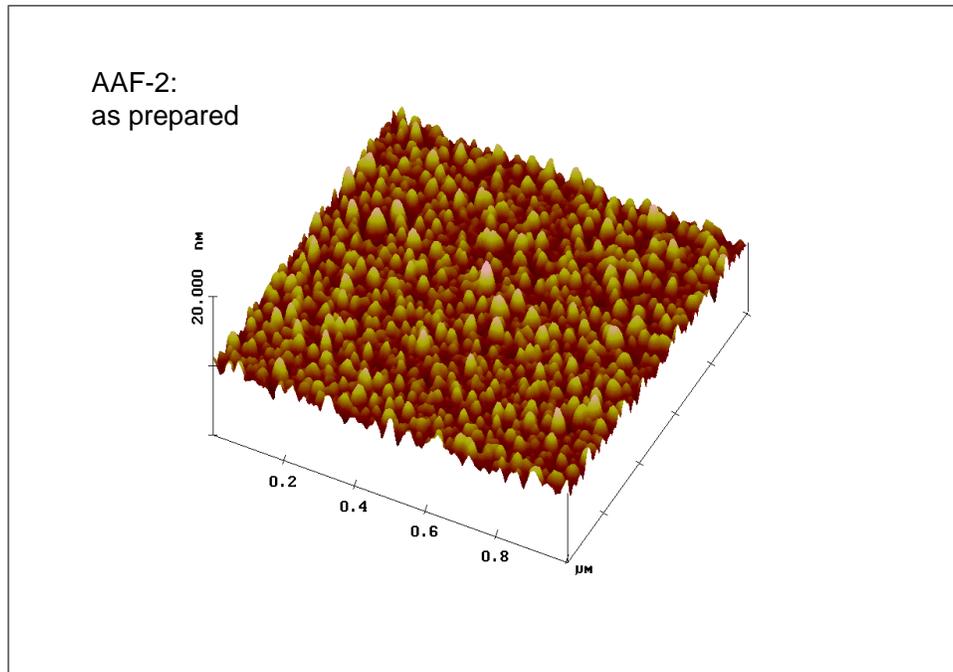


Abbildung 6.19: AFM-Bild einer unbehandelten Probe des Typs AAF-2 ( $\text{SiO}_2$ -Substrat/ $\text{Ta5}/\text{Cu30}/\text{CoFe1.5}/\text{Ru0.9}/\text{CoFe2.2}/\text{Al1.5}/\text{Py6}/\text{Ta5}$ ). )

einer Fläche von  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  ermittelt wurde. In Abb. 6.19 ist ein typisches AFM-Bild gezeigt.

**A. Oberflächenrauigkeit vor dem Tiefenprofil:** Wie in Kapitel 4 diskutiert wurde, findet sich im System AAF-1 eine kleinere Grenzflächenrauigkeit im Bereich der Barriere als beim System AAF-2. Dies konnte schon aus der Stärke der ferromagnetischen *Orange-Peel*-Kopplung geschlossen werden. Die Rauigkeit der kompletten *as prepared*-Proben betrug  $0.32 \pm 0.018 \text{ nm}$  für das System AAF-1 (AAF:  $\text{Co1}/\text{Cu1}/\text{Co1.5}$ ) und  $0.78 \pm 0.03 \text{ nm}$  beim System AAF-2 (1.5nm Al). Beim System AAF-2 ergaben sich nach der thermischen Auslagerung keine signifikanten Veränderungen der Rauigkeit an der Probenoberfläche ( $0.73 \pm 0.04 \text{ nm}$  bei  $400^\circ\text{C}$ ;  $1.02 \pm 0.03 \text{ nm}$  bei  $480^\circ\text{C}$ ).

**B. Probenrauigkeit nach dem Tiefenprofil:** Bei der Tiefenprofilanalyse wird aufgrund der Abhängigkeit der Sputterrate vom Einfallswinkel und von der Kristallorientierung durch den Ionenbeschuss eine Rauigkeit auf der zurückbleibenden Probenoberfläche induziert (siehe Abschnitt 3.1.2). Bei polykristallinen Metallschichten hängt diese sputterinduzierte Rauigkeit vor allem von der Textur und der Korngröße der Schicht ab [172]. Da die sputterinduzierte Rauigkeit dementsprechend von der Mikrostruktur der Probe abhängt, können durch die Auslagerung induzierte Veränderungen der Mikrostruktur auch zu veränderten Rauigkeitswerten nach dem Tiefenprofil führen. Die Rauigkeit der zurückbleibenden Probenoberfläche nach dem Tiefenprofil wurde in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur für die System AAF-1 und AAF-2 untersucht.

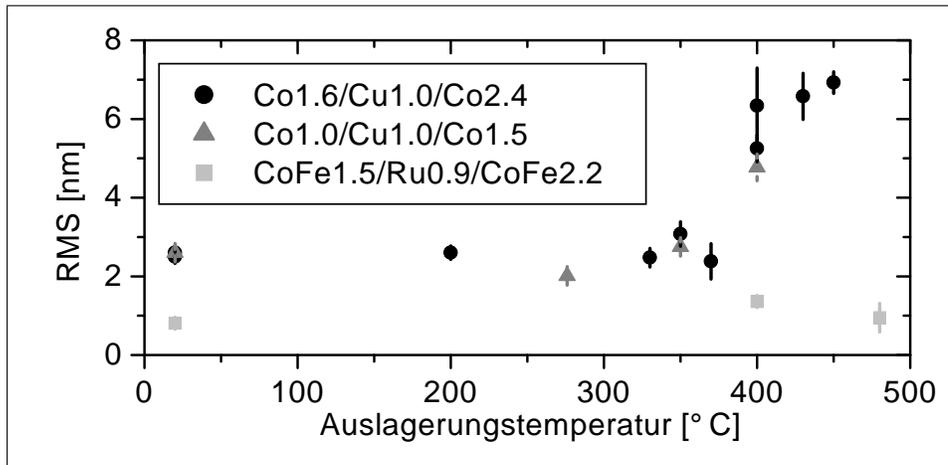


Abbildung 6.20: *Rauigkeitsuntersuchungen an den Systemen AAF-1 (Co/Cu/Co) und AAF-2 (CoFe/Ru/CoFe): Rauigkeit der unstrukturierten Proben nach dem Tiefenprofil (Tiefe  $\approx 60 \pm 5$  nm) als Funktion der Auslagerungstemperatur. Die Dauer der Auslagerung betrug jeweils 1h (die Proben des Systems AAF-2 wurden zusätzlich immer erst noch für 1h bei  $200^\circ\text{C}$  getempert).*

Abb. 6.20 zeigt die Abhängigkeit der sputterinduzierten Rauigkeit nach dem Tiefenprofil als Funktion der Auslagerungstemperatur  $T$ . Die Rauigkeit des Systems AAF-2 bleibt bis  $480^\circ\text{C}$  auf einem Niveau von etwa 1 nm, welches nur leicht oberhalb der Ursprungswerte vor dem Tiefenprofil liegt. Für dieses System ergibt sich somit kein Hinweis auf unerwünschte, thermisch induzierte Veränderungen in der Mikrostruktur. Beim System AAF-1 wurden zwei unterschiedliche AAF-Schichtdicken untersucht (Co1/Cu1/Co1.5 und Co1.6/Cu1/Co2.4), die vergleichbare Rauigkeitswerte ergeben haben. Bis  $370^\circ\text{C}$  beträgt die Rauigkeit typischerweise 2-3 nm. Besonders auffällig ist dann der starke Anstieg des RMS-Wertes<sup>7</sup> für  $T \geq 400^\circ\text{C}$ . Die Differenz der RMS-Werte für die Systeme AAF-1 und AAF-2 nach dem Tiefenprofil (die Proben des Typs AAF-1 sind nach dem Sputtern immer rauher als die des Typs AAF-2) unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Probentextur zurückzuführen. Das System AAF-1 hat eine (100)-Textur, während beim System AAF-2 eine weniger stark ausgeprägte (111)-Textur gefunden wurde (siehe Abschnitt 6.2). Die starke Zunahme der Rauigkeit des Systems AAF-1 bei  $T \geq 400^\circ\text{C}$  hat mehrere Ursachen, welche beim System AAF-2 nicht auftreten. Dies sind die in Abschnitt 6.3 diskutierte Oxidation der oberen Fe/Cu Elektrode aufgrund des unzureichenden Oxidationsschutzes durch die Cr/Cu-Schutzschicht, die Reaktion des Si-Substrates mit der Fe/Cu-Doppelschicht (Abschnitt 6.1), sowie ein möglicherweise von dieser Reaktion unabhängiges Kornwachstum.

<sup>7</sup>Die Rauigkeitswerte bei  $430^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  wurden in Bereichen der Probe aufgenommen, in denen sich kein durch die Reaktion zwischen Substrat und Fe/Cu-Doppelschicht (Abschnitt 6.1) generierter makroskopischer Kristallit befand.

## 6.5 Untersuchungen zum Magnetisierungsverhalten der Schichtsysteme

Um die thermisch induzierten Veränderungen des magnetischen Verhaltens der Tunnелеlemente zu untersuchen, wurden an unstrukturierten Proben MOKE-, VSM- und MFM-Messungen durchgeführt. Aufgrund der besseren Temperaturstabilität des Systems AAF-2 im Vergleich zu AAF-1 (siehe Abschnitt 6.6), wurde dieses System genauer untersucht als AAF-1.

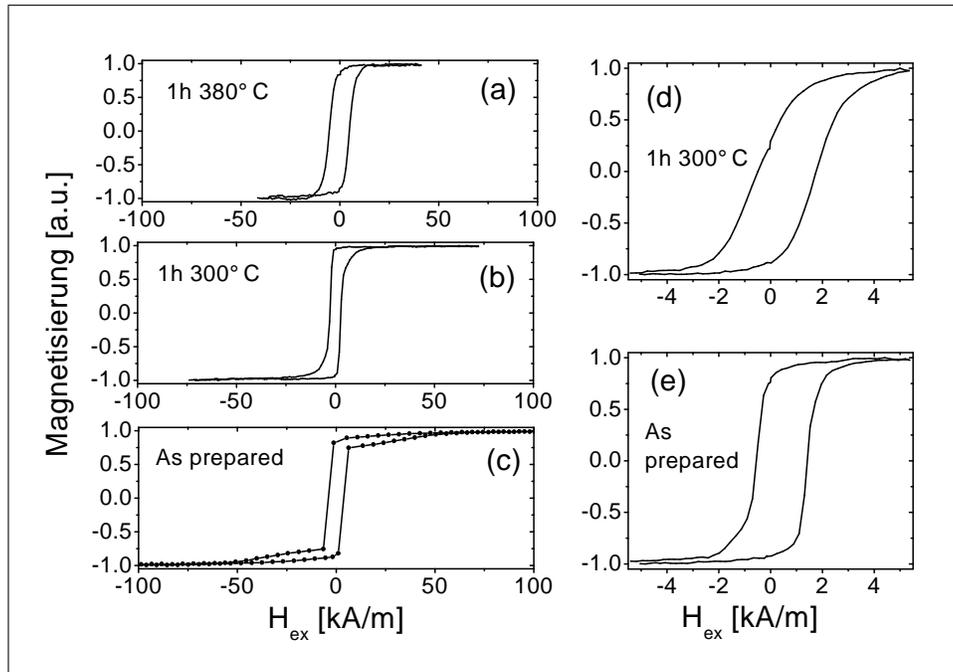


Abbildung 6.21: Magnetisierungskurven (gemessen mit MOKE) des Systems AAF-1 ( $\text{Fe6/Cu30/Co1.6/Cu1/Co2.4/Al1/Co1/Fe6/Cu2/Cr3}$ ) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur: (a)-(c) Majorloops (d)-(e) Minorloops. Um den Einfluß der beim Auslagern auftretenden Oxidation der weichmagnetischen Elektrode zu unterbinden, wurden vor Beginn der Auslagerung auf die Cu/Cr-Schutzschicht noch 15nm Nb und 110nm Al aufgesputtert (diese beiden Schichten entsprechen den Zuleitungen im UV-Lithographisch strukturierten Tunnелеlement). Vor der MOKE-Messung wurden diese beiden Schichten im SAM wieder großflächig ( $2 \times 2 \text{mm}^2$ ) entfernt.

**A. Magnetisierungsverhalten des Systems AAF-1:** Abb. 6.21 zeigt typische Major- bzw. Minorloops des Systems AAF-1. Beim Majorloop der unbehandelten Probe (c) entspricht der starke Signalanstieg bzw. -abfall bei Feldstärken von wenigen kA/m dem Schalten der Co/Fe-Doppelschicht. Die Signaländerung bis ca.  $\pm 70 \text{kA/m}$  ist dem AAF zuzuordnen. Anders als bei der in Abschnitt 4.4.3 diskutierten Ummagnetisierung des künstlichen Antiferromagneten im System AAF-2 kann hier nicht zwischen der Rotation des antiferromagnetisch gekoppelten Schichtsystems und dem Aufbrechen dieser Kopp-

lung im äußeren Feld unterschieden werden: Der Co/Cu/Co-AAF ist bei ca. 70kA/m gesättigt und das MOKE-Signal ändert sich auch bei Feldstärken bis zu 400kA/m (Abb. 6.21 zeigt nur den Messbereich  $\pm 100$ kA/m) nicht weiter. Dies ist auf die im Vergleich zum CoFe/Ru/CoFe schwächere antiferromagnetische Kopplung im Co/Cu/Co-AAF zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.1). Aufgrund von *Orange-Peel*-Kopplung ist der Minorloop der Probe im *as prepared*-Zustand um ca. 0.3kA/m zu positiven Feldstärken verschoben (Abb. 6.21e). Die Sättigungsfeldstärke der Co/Fe-Schicht beträgt ca. 2kA/m.

Nach Auslagerung bei 300<sup>0</sup>C ist die Form des Minorloops schon deutlich verändert (Abb. 6.21d). Die remanente Magnetisierung nimmt ab, während die Sättigungsfeldstärke der weichmagnetischen Elektrode ansteigt. Bei höheren Temperaturen nimmt das Koerzitivfeld der weichmagnetischen Schicht kontinuierlich zu. Im Majorloop ist schon bei 300<sup>0</sup>C eine Änderung der Kurvenform und eine Abnahme der Sättigungsfeldstärke des AAFs auf ca. 20-25kA/m festzustellen (Abb. 6.21b). Nach Auslagerung bei 380<sup>0</sup>C (Abb. 6.21a) kann gar nicht mehr zwischen der weichmagnetischen Elektrode und dem AAF unterschieden werden, und es wird nur noch eine nahezu rechteckige Magnetisierungskurve gemessen, welche bei ca. 15kA/m gesättigt ist.

Zusammengefaßt wurde bei den Magnetisierungsmessungen am System AAF-1 die Zerstörung des AAF bei 300<sup>0</sup>C und die Zunahme der Koerzitivfeldstärke der weichmagnetischen Elektrode mit steigender Auslagerungstemperatur gefunden.

**B. Magnetisierungsverhalten des Systems AAF-2:** Abb. 6.22 zeigt (a) Major- bzw. (b) Minorloops des Systems AAF-2. Die Majorloops wurden im Bereich  $\pm 200$ kA/m aufgenommen. Dies entspricht im Wesentlichen dem Feldbereich  $H_f$ , in dem die Magnetisierungen in den beiden CoFe-Schichten (zumindest im *as prepared* Zustand) immer spiegelbildliche Partner sind (siehe Abschnitt 4.4.3). Die charakteristische Form der Majorloops bleibt bis 350<sup>0</sup>C erhalten, die weichmagnetische Elektrode und der AAF sind klar zu trennen. Die relative Zunahme des AAF-Signals gegenüber dem Signal der weichmagnetischen Elektrode zwischen 250<sup>0</sup>C und 350<sup>0</sup>C ist wahrscheinlich auf die Co-Diffusion vom AAF zur Ta-Keimschicht zurückzuführen, denn der Betrag der Kerr-Drehung ist stark materialabhängig und ein Verlust von Co im AAF ist einer Materialänderung äquivalent. Zwischen 350<sup>0</sup>C und 400<sup>0</sup>C nimmt das dem AAF zuzuordnende Signal stark ab, oberhalb von 400<sup>0</sup>C können die einzelnen Beiträge beider magnetischer Elektroden nicht mehr klar getrennt werden. Das System AAF-2 ist aus Sicht der Magnetisierungskurven also deutlich temperaturstabiler als AAF-1, welches ja schon bei 300<sup>0</sup>C einen defekten AAF zeigt.

Die Minorloops (Abb. 6.22b) sind aufgrund der *Orange-Peel*-Kopplung um ca. 1kA/m verschoben. Die Stärke der Kopplung bleibt mit steigender Temperatur nahezu konstant (siehe Abb. 6.23b). Die Rauigkeit im Bereich der Barriere und damit auch die Barriere selbst bleibt also unverändert, was auch durch die in Abschnitt 6.4 diskutierten AFM-Messungen, die Diffusionsanalysen (Abschnitt 6.3) und die unten diskutierten MFM/AFM-Messungen gestützt wird. Ab 350<sup>0</sup>C nimmt zunächst die Sättigungsfeldstärke und dann bei höheren Temperaturen auch die Koerzitivfeldstärke der Py-Schicht zu (Abb. 6.23b). Oberhalb von 420<sup>0</sup>C nimmt die Koerzitivfeldstärke im Minorloop wieder stark

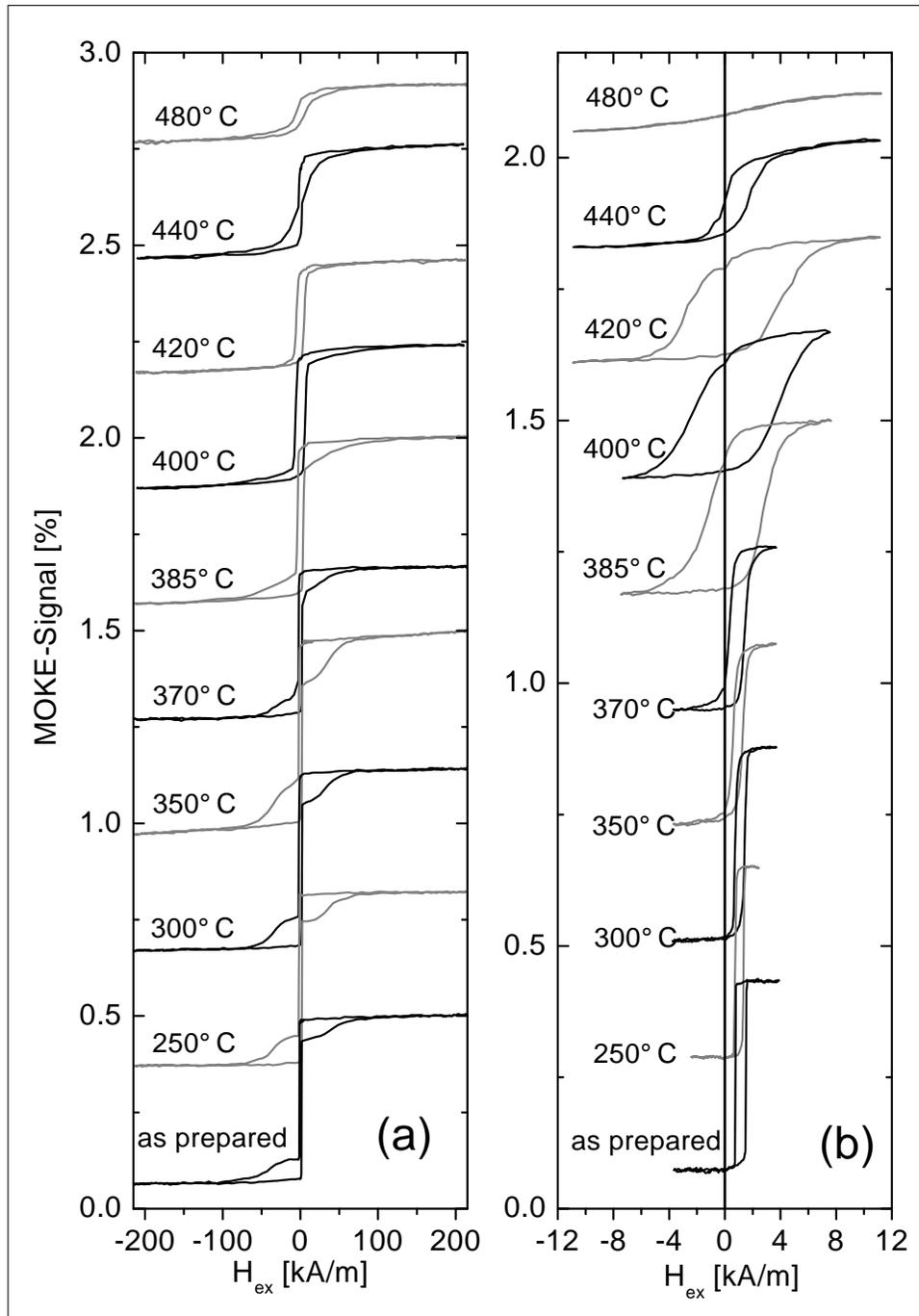


Abbildung 6.22: Magnetisierungskurven (gemessen mit MOKE) des Systems AAF-2 ( $Ta_5/Cu_{30}/CoFe_{1.5}/Ru_{0.9}/CoFe_{2.2}/Al_{1.5}/Py_6/Ta_5$ ) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (jede Probe wurde zuerst für 1h bei  $200^{\circ}C$  und dann 1h bei der angegebenen Temperatur ausgelagert): (a) Majorloops (b) Minorloops.

ab. Wie oben erläutert, ist in diesem Temperaturbereich eine Trennung von weich- und hartmagnetischer Elektrode nicht mehr sinnvoll; ein Minorloop im ursprünglichen Sinn ist damit nicht mehr definiert.

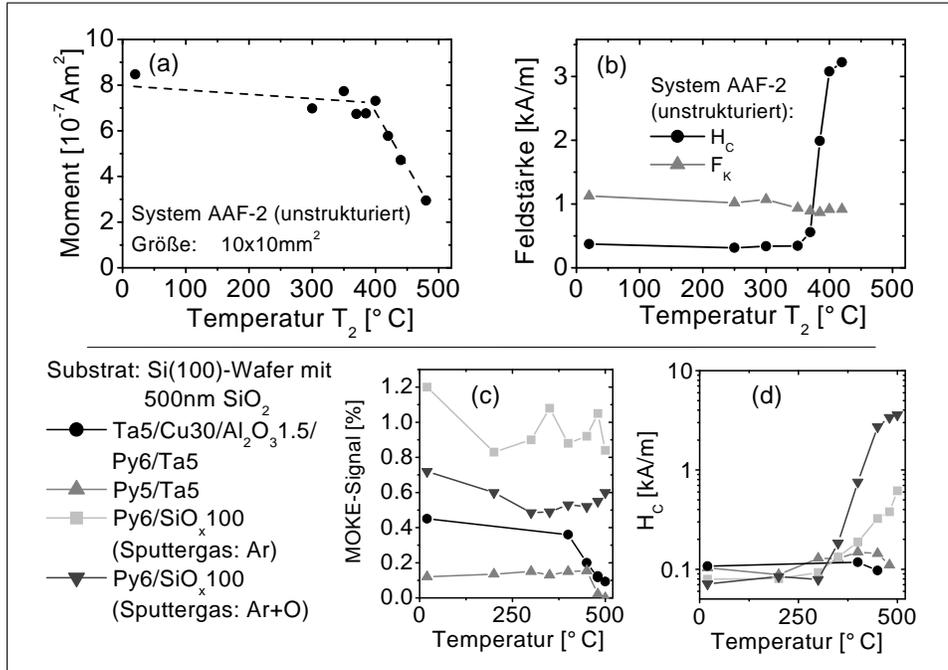


Abbildung 6.23: Magnetisierungsmessungen am System AAF-2 (Al 1.5nm, Probenfläche 10x10mm<sup>2</sup>) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (jede Probe wurde zuerst für 1h bei 200<sup>0</sup>C und 1h bei der angegebenen Temperatur ausgelagert): (a) Magnetisches Moment (gemessen mit VSM) (b) Koerzitivfeldstärke  $H_C$  und magnetische Kopplung  $F_K$  der weichmagnetischen Elektrode (gemessen mit MOKE).

Magnetisierungsmessungen mittels MOKE an unterschiedlichen auf thermisch oxidierten Si(100) aufgetragenen Schichtsystemen [(1) System AAF-2 (Al 1.5nm) ohne AAF, (2) Py5/Ta5, (3) Py6/SiO<sub>x</sub> (100nm, gesputtert mit Ar) und (4) Py6/SiO<sub>x</sub> (100nm, gesputtert mit Ar und O)] in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (jede Probe wurde nacheinander für jeweils 1h bei der angegebenen Temperatur ausgelagert): (c) MOKE-Signalthöhe (d) Koerzitivfeldstärke  $H_C$  der Schicht

Das magnetische Gesamtmoment der Proben (Probenfläche: 10x10mm<sup>2</sup>) wurde mittels VSM gemessen (Abb. 6.23a). Bis 400<sup>0</sup>C nimmt das Moment nur wenig ab, danach fällt es bis 480<sup>0</sup>C jedoch schnell auf weniger als 50% des Startwertes.

Um bei dem System AAF-2 die Signalbeiträge der beiden ferromagnetischen Elektroden bei MOKE trennen zu können, wurden noch zusätzliche Messungen an speziell präparierten Proben durchgeführt, bei denen entweder die weichmagnetische Schicht oder der AAF bei der Herstellung weggelassen wurde. Diese sollen nun diskutiert werden.

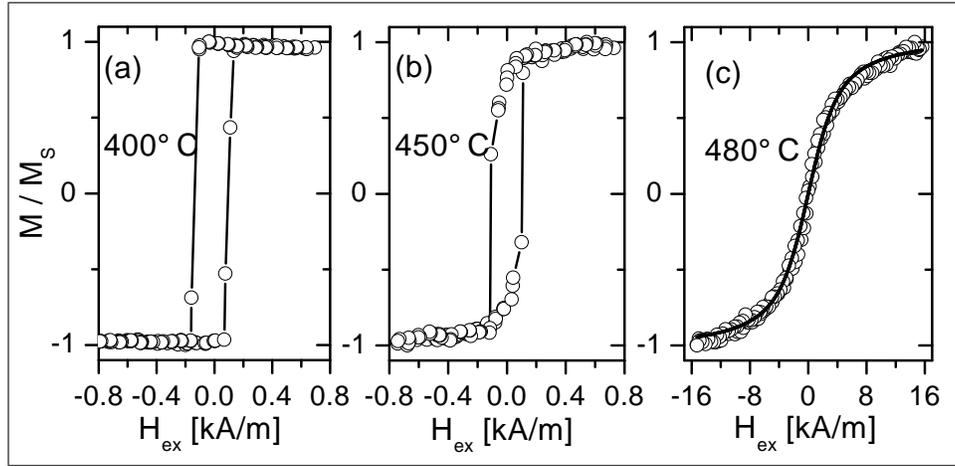


Abbildung 6.24: Magnetisierungskurven (gemessen mit MOKE) einer abgewandelten Probe des System AAF-2 (Al 1.5nm, der AAF wurde bei der Schichtherstellung weggelassen) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (jede Probe wurde zuerst für 1h bei 200°C und 1h bei der angegebenen Temperatur ausgelagert): (a)-(c) Magnetisierungskurven der weichmagnetischen Py-Elektrode. Die in (c) dargestellte durchgezogene Linie ist ein Fit der Meßdaten mit der Langevin-Funktion (siehe Text).

**B1. Magnetisierungsverhalten der weichmagnetischen Py-Elektrode:** Die Magnetisierungskurven der weichmagnetischen Py-Schicht in Abwesenheit des AAF (Abb. 6.24a-c; die Rauigkeit des kompletten Systems AAF-2 entsteht im Wesentlichen beim Wachstum der 30nm dicken Cu-Zuleitung, sie ist daher auch bei der hier untersuchten Probe ohne AAF vorhanden) zeigen ein im Vergleich zu den Messungen am Gesamtsystem zunächst unerwartetes Verhalten. Bis 400°C bleibt die für Py typische rechteckige Hystereseschleife mit einer Koerzitivfeldstärke von ca. 0.1kA/m erhalten. Beim kompletten System AAF-2 wurde im Gegensatz dazu ein starker Anstieg des Koerzitivfeldes vom Py zwischen 370°C und 400°C gefunden. Bei höheren Temperaturen wird die Form der Hysteresekurve zunächst abgerundet (siehe z.B. Abb. 6.24b), um dann bei 480°C und mehr S-förmig und geschlossen zu werden, wobei die Sättigungsfeldstärke extrem ansteigt ( $\pm 80$ kA/m bei 500°C) und die Remanenz verschwindet. Die MOKE-Signalhöhe als Maß für die Magnetisierung der Schicht nimmt oberhalb von 400°C stark ab (Abb. 6.23c, schwarze Punkte). Um dieses genauer verstehen zu können, wurden zusätzliche Py-Schichten hergestellt, welche auf glatten, thermisch oxidierten Si(100)-Wafern abgeschieden wurden (Oxiddicke 500nm, die entsprechenden Daten sind in Abb.6.23c-d zusammengefaßt). Eine 5nm dicke Py-Schicht, abgedeckt mit 5nm Ta, zeigt ein im Vergleich zur gerade diskutierten Py-Schicht (AAF-2 ohne AAF) sehr ähnliches Verhalten. Die Koerzitivfeldstärke beträgt unabhängig von der Auslagerungstemperatur 0.1-0.15kA/m. Die MOKE-Signalhöhe nimmt oberhalb von 450°C stark ab und verschwindet bei 500°C ganz. Zwei 6nm dicke Py-Schichten, welche mit 100nm gesputtertem SiO<sub>x</sub>

abgedeckt wurden (bei einer Probe wurde nur Ar als Sputtergas verwendet, bei der anderen eine Mischung aus 90% Ar und 10% O), zeigen wiederum ein ganz anderes Verhalten. Bei diesen Proben bleibt die MOKE-Signalhöhe bis 500°C nahezu erhalten, die Koerzitivfeldstärke steigt dagegen stark an (Abb. 6.23c und d). Der Anstieg ist bei der Schicht, welche unter Beimischung von O mit SiO<sub>x</sub> abgedeckt wurde, wesentlich stärker ausgeprägt. Dieser Effekt ist auf die Diffusion von Sauerstoff aus dem gesputterten SiO<sub>x</sub> ins Py zurückzuführen. HAMMER ET AL. [173] konnten zeigen, daß eine Verunreinigung von dünnen Py-Schichten mit mehr als 2% Sauerstoff zu erhöhten Koerzitivfeldern  $H_C$  führen kann, wobei  $H_C$  mit steigender O-Konzentration zunimmt (bis 3.2kA/m bei 8%). Bei der Verwendung von einem Ar/O-Gemisch als Sputtergas ist offensichtlich mehr Sauerstoff im gesputterten SiO<sub>x</sub> verfügbar, welcher beim Auslagern ins Py diffundieren kann und dessen Koerzitivfeldstärke ansteigen läßt.

Die Messung einer konstanten Koerzitivfeldstärke im System AAF-2 ohne AAF schließt daher die Einlagerung von Sauerstoff im Py als Ursache für den  $H_C$ -Anstieg im kompletten System AAF-2 aus. Dies stimmt auch mit den Tiefenprofilanalysen überein, bei denen im Py keine Sauerstoffkonzentration oberhalb der Nachweisgrenze von ca. 2-3% gefunden wurde. Somit liegt eine magnetische Kopplung der weichmagnetischen Schicht an den durch die thermische Behandlung degenerierten AAF als Ursache für den  $H_C$ -Anstieg nahe. Bevor der direkte experimentelle Nachweis hierfür dargestellt wird, soll noch der Abfall der Magnetisierung und die Änderung der Magnetisierungskurven des mit Ta abgedeckten Py erklärt werden.

Die Tiefenprofilanalysen haben gezeigt (Abschnitt 6.3.3), daß oberhalb von 400°C eine Interdiffusion von Ta und Py stattfindet, wobei die Bildung von TaNi<sub>x</sub> bevorzugt wird. Die Interdiffusion bewirkt die Reduzierung der Magnetisierung, da TaNi<sub>x</sub>- und TaFe<sub>x</sub>-Legierungen nicht ferromagnetisch sind [174, 175, 176]. Die beim Py (System AAF-2 ohne AAF) oberhalb von 450°C gefundenen S-förmigen, geschlossenen Magnetisierungskurven mit sehr großen Sättigungsfeldstärken lassen sich durch die Bildung superparamagnetischer Cluster erklären. Um die Clustergröße abzuschätzen, wurden die in Abb. 6.24c gezeigten Meßdaten mit einer Langevin-Funktion [177, 178, 179] angepaßt, welche die Magnetisierung eines Paramagneten in einem äußeren Feld  $H$  beschreibt:  $M/M_S = \coth x - x^{-1}$ , mit  $x = \mu_0 H \mu_{Cluster} / k_B T$  ( $\mu_0$  ist die magnetische Feldkonstante,  $\mu_{Cluster}$  das magnetische Moment des einzelnen Clusters,  $k_B$  die Boltzmann Konstante und  $T$  die absolute Temperatur). Wird pro Atom ein magnetisches Moment von einem Bohrschen Magneton  $\mu_B$  angesetzt (dieser Wert entspricht etwa dem Bulkwert für Py [180]), so kann das magnetische Moment des einzelnen Clusters und damit auch das Clustervolumen  $V_{Cluster}$  aus dem Fit abgeleitet werden. Für 480°C (500°C) ergibt sich  $V_{Cluster} = 2700 \text{nm}^3$  ( $680 \text{nm}^3$ ), was ausgehend von einer der Py-Schichtdicke entsprechenden Clusterhöhe von 6nm einer Clusterfläche von etwa  $20 \times 20 \text{nm}^2$  ( $10 \times 10 \text{nm}^2$ ) entspricht<sup>8</sup>. Die Bil-

<sup>8</sup> Die angegebenen Werte sind nur als eine Abschätzung der mittleren Clustergröße zu sehen. In der realen Probe ist dagegen mit großen Schwankungen der Clustergröße und -form zu rechnen. Hätten nach der Auslagerung bei 480°C alle Cluster eine einheitliche quadratische Form mit einer Fläche von  $20 \times 20 \text{nm}^2$ , so wäre die Probe sicherlich noch ferromagnetisch.

dung der Cluster ist ebenso wie der Abfall des magnetischen Momentes eine Folge der Interdiffusion von Ta und Py. Bei Temperaturen von wenigen  $100^{\circ}\text{C}$  ist bei polykristallinen Schichten vor allem Korngrenzendiffusion zu erwarten. Im Bereich der Korngrenzen ist somit eine verstärkte Bildung der nicht magnetischen Legierungen  $\text{TaNi}_x$  bzw.  $\text{TaFe}_x$  zu erwarten. Die Anreicherung nicht ferromagnetischen Materials an den Grenzflächen zwischen den einzelnen ferromagnetischen Körnern reduziert aber ihre direkte Austauschwechselwirkung über die Korngrenzen hinweg. Da die einzelnen Körner sehr klein sind (siehe Abschnitt 6.2, der typische Durchmesser von 10nm stimmt gut mit der oben abgeschätzten Clustergröße überein), führt eine starke Reduktion der direkten Austauschwechselwirkung bei Raumtemperatur zu superparamagnetischem Verhalten. Die Bildung superparamagnetischer Cluster wird durch EELS-Bilder (Abschnitt 6.3.3) gestützt, welche nach dem Tempern bei  $480^{\circ}\text{C}$  eine nicht mehr zusammenhängende Fe-Verteilung im Bereich der Py-Schicht zeigen.

**B2. Magnetisierungsverhalten des AAF:** Wie in Abschnitt 4.4.3 diskutiert, wird bei den Proben des Typs AAF-2 im *as prepared* Zustand für Felder zwischen 150kA/m und 400kA/m die antiferromagnetische Ausrichtung der beiden CoFe-Schichten aufgehoben. Dabei wird die Gesamtenergie des Systems durch die Minimierung der Zeemanenergie verkleinert. Die Magnetisierungskurven des AAF (Abb. 6.25a-d) im Feldbereich  $\pm 400\text{kA/m}$  zeigen, daß die Signaländerung der Magnetisierungskurve, welche diesem Aufbrechen der antiferromagnetischen Kopplung durch das externe Feld zuzuordnen ist, mit steigender Temperatur immer schwächer wird. Bei  $400^{\circ}\text{C}$  verläuft die Kurve schon ab  $\pm 150\text{kA/m}$  fast waagrecht. Die antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden ferromagnetischen Schichten des AAFs verschwindet also langsam. Bei  $500^{\circ}\text{C}$  schließlich nimmt die Remanenz stark ab und die Sättigungsfeldstärke steigt an. Das auf den *as prepared* Zustand normierte MOKE-Signals  $\Theta$  nimmt als Maß für die Magnetisierung mit steigender Temperatur ab. Im *as prepared* Zustand und nach Auslagerung bei  $350^{\circ}\text{C}$  gilt  $\Theta=1$ , bei  $400^{\circ}\text{C}$  ergibt sich  $\Theta=0.76$  und bei  $500^{\circ}\text{C}$   $\Theta=0.22$ .

Die Ursachen für die Veränderungen im Verhalten des AAF liegen in den verschiedenen Diffusionsprozessen, welche mittels Tiefenprofilanalyse identifiziert werden konnten (siehe Abschnitt 6.3). Die Diffusionsprozesse finden vor allem entlang der Korngrenzen statt. Die ab  $250^{\circ}\text{C}$  auftretende Diffusion von Co vom AAF zur Grenzfläche zwischen der Ta-Keimschicht und der Cu-Zuleitung bewirkt eine Veränderung der Magnetisierung des zurückbleibenden Materials. Die oberhalb von  $300^{\circ}\text{C}$  einsetzende Diffusion von Cu in Richtung der Tunnelbarriere erzeugt eine Anreicherung von nicht magnetischen Fremdatomen in den Korngrenzen der AAF-Schichten. Dies führt zum einen zu einer Reduktion der direkten, über die Korngrenzen hinweg wirkenden Austauschwechselwirkung der Körner einer Schicht [112], zum anderen wird auch die über die Ru-Zwischenschicht wirkende RKKY-Wechselwirkung zwischen den beiden ferromagnetischen CoFe-Schichten geschwächt, wenn sich Cu an den Grenzflächen zwischen den CoFe-Schichten und der Ru-Schicht oder in den Korngrenzen des Ru anlagert. Diese Schwächung der AF-Kopplung wird durch die mögliche Interdiffusion von Ru und CoFe noch verstärkt. Die zwischen  $400^{\circ}\text{C}$  und  $500^{\circ}\text{C}$  gefundene dramatische Veränderung der Magnetisierungskurve des AAF läßt

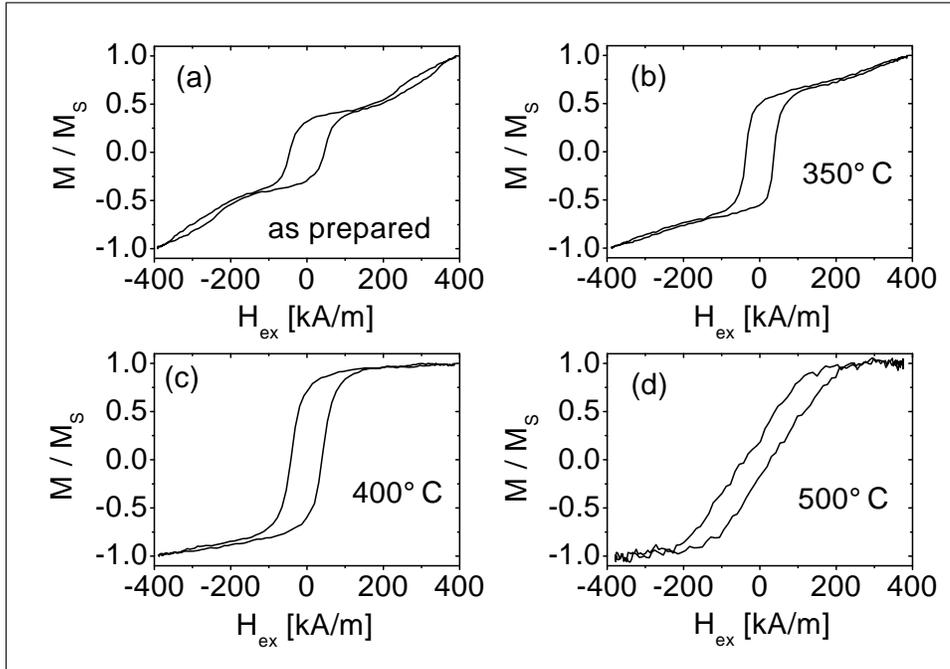


Abbildung 6.25: Magnetisierungskurven des AAF, gemessen mit MOKE an einer abgewandelten Probe des System AAF-2 (Al 1.5nm, der Aufbau des Schichtsystems wurde nach der Oxidation der Barriere abgebrochen) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (jede Probe wurde zuerst für 1h bei 200<sup>0</sup> C und 1h bei der angegebenen Temperatur ausgelagert).

sich (ähnlich wie auch die oben diskutierten Veränderungen der Magnetisierungskurven der Py-Schichten in Proben ohne AAF für Temperaturen oberhalb von 450<sup>0</sup>C) durch die Bildung magnetischer Cluster erklären. Die Bildung solcher Clustern im Bereich des AAF wird durch EELS-Bilder gestützt (Abschnitt 6.3.3): Nach Auslagerung bei 480<sup>0</sup>C finden sich direkt unterhalb der Barriere nicht zusammenhängende, von Cu umschlossene Co<sub>x</sub>Fe-Bereiche. Die direkte Austauschwechselwirkung zwischen einzelnen Clustern ist unterdrückt, da sie von Cu umschlossen sind. Die magnetische Wechselwirkung zwischen den Clustern ist somit nur noch über die magnetostatische Dipolwechselwirkung möglich. Anders als bei der Py-Schicht ist die Magnetisierungskurve des AAF bei 500<sup>0</sup>C nicht geschlossen, daher ist zumindest ein Teil der Cluster noch ferromagnetisch, was auf im Vergleich zur weichmagnetischen Elektrode größere Abmessungen der Cluster schließen lässt.

Die beim System AAF-1 gefundenen Veränderungen des Magnetisierungsverhaltens des AAF und der weichmagnetischen Elektrode lassen sich analog zu den Diffusionsprozessen bei System AAF-2 erklären. Hier setzt allerdings die Zerstörung des AAF bei geringeren Temperaturen ein (schon bei 270<sup>0</sup>C finden sich bei der Tiefenprofilanalyse Hinweise darauf), was unter anderem schon bei 300<sup>0</sup>C zu einem Anstieg der Sättigungsfeldstärke der weichmagnetischen Elektrode führt.

Um das Pinning der weichmagnetischen Py-Schicht an Streufelder des degenerierten AAF direkt experimentell nachzuweisen, wurden noch Untersuchungen mit einem MFM durchgeführt. Mittels MFM (siehe Abschnitt 3.8) läßt sich die Streufeldstärke oberhalb der Barriere sichtbar machen<sup>9</sup>. Abb. 6.26 zeigt MFM-Messungen am System AAF-2 ohne weichmagnetische Elektrode in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur. Im *as prepared* Zustand (a) zeigt sich die für dünne polykristalline ferromagnetische Filme typische Ripple-Domänenstruktur [100, 112, 113]. Die Phasenrauhigkeit beträgt  $MRMS = 0.083^\circ$ . Bei  $350^\circ\text{C}$  (b) ist die Ripplestruktur nicht mehr so deutlich zu sehen, aber noch vorhanden. Die Phasenrauhigkeit steigt nur leicht an ( $MRMS = 0.094^\circ$ ). Nach der Auslagerung bei  $400^\circ\text{C}$  (c) zeigt sich ein stark verändertes Bild: Die Ripplestruktur ist verschwunden, statt dessen treten eine fein gekörnte Struktur und erste starke Streufeldzentren auf. Dementsprechend steigt die Phasenrauhigkeit um mehr als 50% auf  $MRMS = 0.143^\circ$  an. Die Streufeldzentren werden bei  $500^\circ\text{C}$  noch deutlicher sichtbar bei gleichbleibend hoher Phasenrauhigkeit ( $MRMS = 0.131^\circ$ ). Im Topographiebild der Proben sind im Gegensatz zum MFM-Kontrast keine deutlichen Veränderungen sichtbar, die Oberflächenrauhigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere ändert sich durch die Auslagerung kaum (*as prepared*:  $RMS=0.59\text{nm}$ ;  $500^\circ\text{C}$ :  $RMS=0.65\text{nm}$ ).

Die Änderung der Streufelder oberhalb der Barriere nach dem thermischen Auslagern macht sich auch in den MFM-Bildern von kompletten Schichtsystemen des Typs AAF-2 bemerkbar. Abb. 6.27 zeigt die entsprechenden Phasenkontrastbilder im *as prepared* Zustand und nach Auslagerung bei  $400^\circ\text{C}$ . Die unbehandelte Probe zeigt einen nahezu strukturlosen Kontrast, wobei allerdings eine biaxiale Anisotropie ( $\pm 45^\circ$  zur Sättigungsfeldrichtung, siehe weiße Pfeile in Abb. 6.27a) zu erkennen ist, deren Ursache noch nicht ganz geklärt ist. Die Phasenrauhigkeit beträgt nur  $MRMS = 0.069^\circ$ . Die ausgelagerte Probe (b) zeigt eine grobere, isotrope Struktur, deren Rauigkeit auf  $MRMS = 0.132^\circ$  angewachsen ist. Der Vergleich mit den Phasenrauhigkeiten der in Abb. 6.26 gezeigten Bilder zeigt, daß die weichmagnetische Py-Schicht die Streufelder des AAF abschirmt, indem die magnetische Flußdichte der Streufelder durch das Py geschlossen wird.

**C. Zusammenfassung:** Der Anstieg der Sättigungsfeldstärke und Koerzitivität der weichmagnetischen Py-Schicht ab  $350^\circ\text{C}$  im System AAF-2 hat einen magnetischen Ursprung. Die Magnetisierung der Py-Schicht wird an den durch die Auslagerung gebildeten aktiven Streufeldzentren im AAF gepinnt. Zusammen mit den oben diskutierten Magnetisierungsmessungen und den Ergebnissen der Tiefenprofilanalyse/TEM ist die Entstehung der Streufeldzentren auf eine Abschwächung bzw. das vollständige Verschwinden der über die Korngrenzen

<sup>9</sup>Analog zur Oberflächenrauhigkeit  $RMS$  kann auch die magnetische Rauigkeit  $MRMS$  definiert werden:

$$MRMS = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (\varphi_i - \varphi_0)^2} \quad \text{mit} \quad \varphi_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_i. \quad (6.3)$$

Dabei ist  $N$  wieder die Anzahl der Bildpunkte der untersuchten Fläche,  $\varphi_i$  die Phase des  $i$ -ten Bildpunktes und  $\varphi_0$  der Mittelwert aller Punkte.

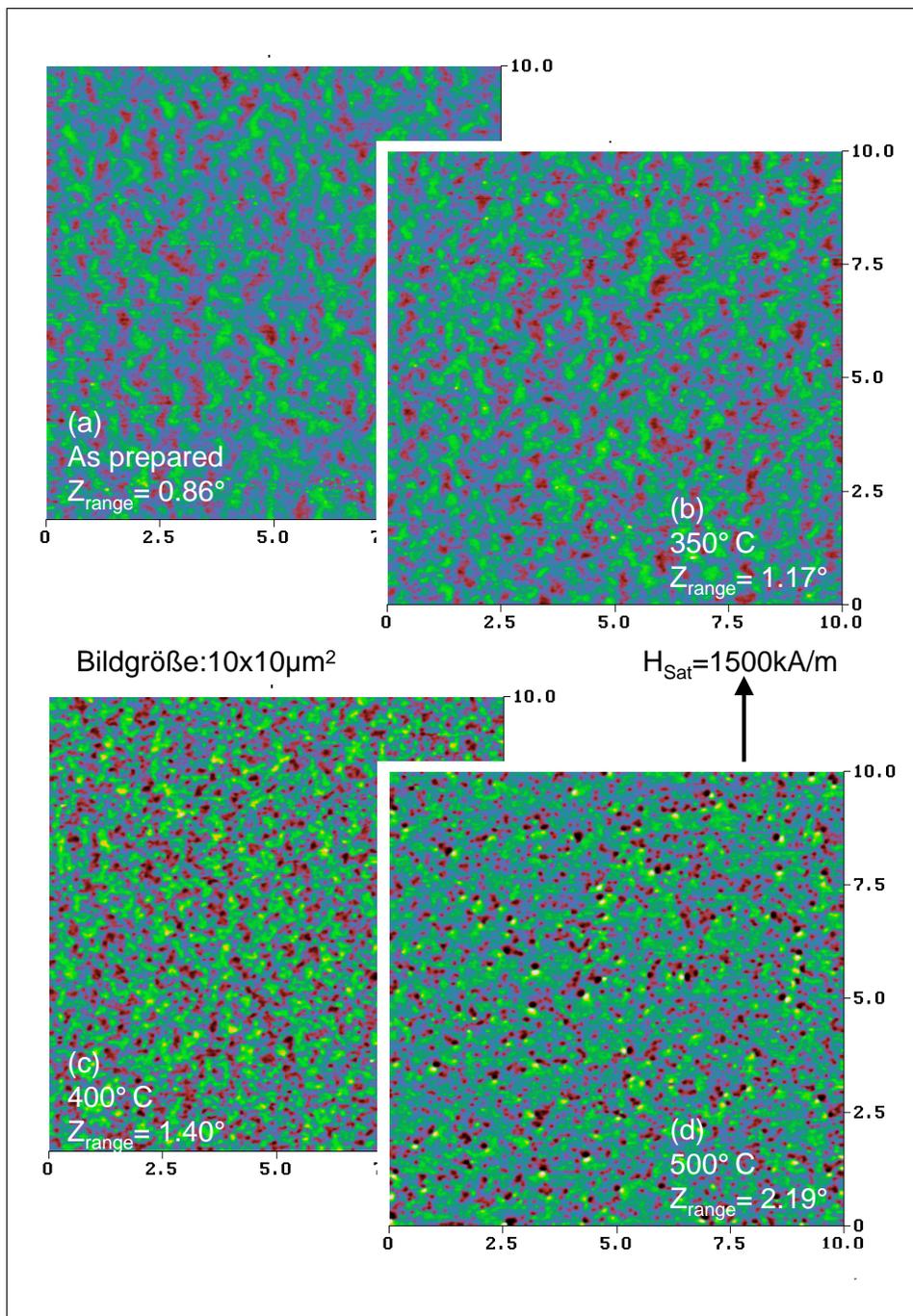


Abbildung 6.26: MFM-Bilder des Systems AAF-2 ohne weichmagnetische Elektrode nach Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen (die entsprechenden Magnetisierungskurven der Proben finden sich in Abb. 6.25a-d). Die Bilder zeigen den remanenten Zustand nach Sättigung in einem Feld der Stärke 1500 kA/m.

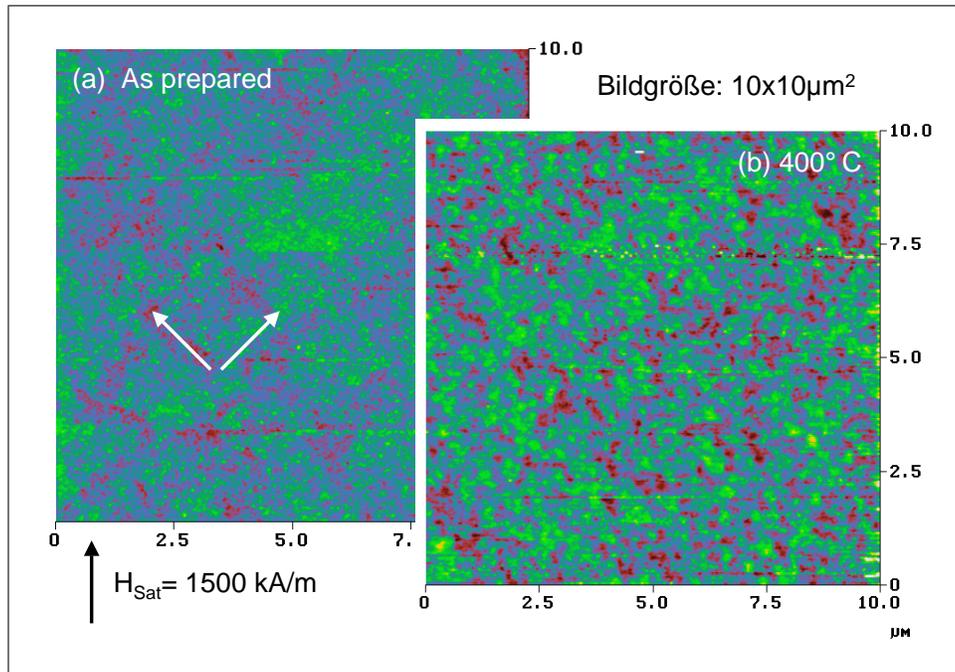


Abbildung 6.27: MFM-Bilder des kompletten Systems AAF-2 im *as prepared* Zustand und nach Auslagerung bei  $400^\circ\text{C}$  (die entsprechenden Magnetisierungskurven der Proben finden sich in Abb. 6.22a-b). Die Bilder zeigen den remanenten Zustand nach Sättigung in einem Feld der Stärke  $1500\text{kA/m}$ .

hinweg wirkenden direkten Austauschkopplung zwischen den Körnern und der indirekten Zwischenschichtaustauschkopplung zurückzuführen. Diese Erklärung gilt auch beim System AAF-1, bei welchem ebenfalls ein Anstieg der Sättigungs- und der Koerzitivfeldstärke festgestellt wurde. Dieser Effekt ist allerdings gegenüber dem System AAF-2 zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben, da die Zerstörung des AAF schon bei niedrigeren Temperaturen beginnt. Um den Anstieg der Koerzitivität zu unterdrücken, muß in Zukunft die thermische Stabilität des AAF verbessert und insbesondere die Diffusion von nichtmagnetischen Fremdionen (hier Cu) in die AAF-Schichten verhindert werden. Die Abnahme des magnetischen Momentes der Py-Schicht oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  ist auf die Interdiffusion von Ta und Py (und die damit verbundene Bildung von  $\text{TaNi}_x$ ) zurückzuführen.

## 6.6 Transporteigenschaften der Tunnelsysteme

In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen der gefundenen strukturellen und magnetischen Veränderungen der Proben auf ihre Transporteigenschaften untersucht werden<sup>10</sup>.

Die Veränderungen der TMR-Amplitude, des Widerstandes  $R_A$  und der Barrierenparameter wurden für das System AAF-1 (AAF-1a: Co1.6/Cu1/Co2.4/Al1/Co1/Fe6, AAF-1b: Co1/Cu1/Co1.5/Al1/Co1/Fe6) und AAF-2 (verschiedene Al-Schichtdicken und Oxidationszeiten) als Funktion der Auslagerungstemperatur an insgesamt einigen 100 Tunnелеlementen gemessen. Der TMR und  $R_A$  wurden bei einer Biasspannung von wenigen mV (*zero bias*) bestimmt. Die Barrierenparameter im Modell von BRINKMAN ET AL. [23] wurden durch Anpassung des gemessenen differentiellen Leitwertes mit Gl. 2.5 - 2.8 ermittelt, wobei eine effektive Elektronenmasse von  $m_{eff} = 0.4 \times m_e$  in der Barriere [44] angenommen wurde. Abb. 6.28 zeigt einige typische Meßkurven

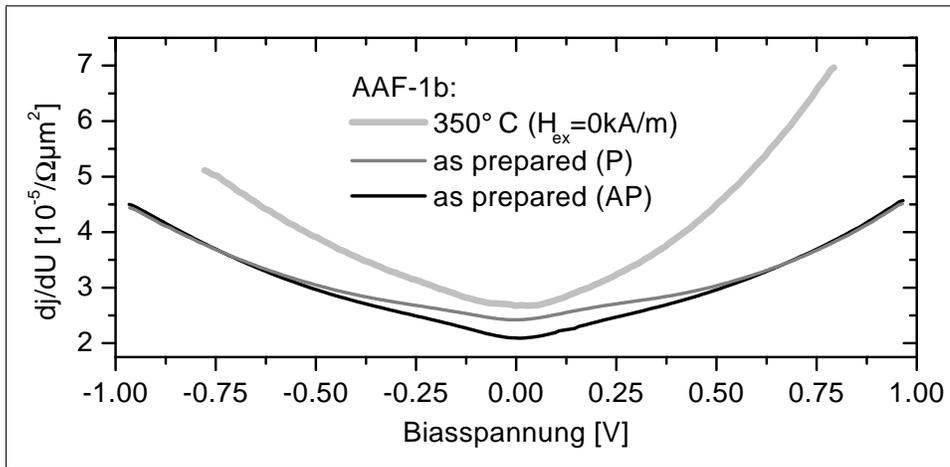


Abbildung 6.28: Typische Spannungsabhängigkeit des differentiellen Leitwertes  $dj/dU$  für das Systems AAF-1b im *as prepared* Zustand für die parallele (P) und antiparallele (AP) Ausrichtung der Magnetisierungen und nach Auslagerung bei  $350^\circ\text{C}$  ohne externes Feld.

des differentiellen Leitwertes  $dj/dU$ . Die Stromdichte  $j(U)$  ist in allen durchgeführten Messungen bei paralleler Ausrichtung der Magnetisierungen der ferromagnetischen Elektroden größer als bei einer antiparallelen Orientierung. Im *as prepared* Zustand und nach Auslagerung bei  $280^\circ\text{C}$  ist der differentielle

<sup>10</sup>Beim Vergleich der Ergebnisse von Transportmessungen mit denen der Strukturuntersuchungen könnte ein prinzipielles Problem auftreten. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Barrierendicke kann die Tunnelstromdichte lokal variieren, wenn kleine Fluktuationen der Barrierendicke beim Tunnелеlement vorliegen. Dagegen mitteln die Strukturuntersuchungen über die gesamte Probenfläche, ohne daß sich lokale Dickenfluktuationen der Barriere auf das Ergebnis auswirken. Zur Zeit sind noch Messungen der lokalen Leitfähigkeit mittels leitfähigem AFM [C-AFM] in Arbeit, um die effektive Tunnelfläche der Proben zu bestimmen. Bei der nun folgenden Diskussion der Ergebnisse wird eine homogene bzw. mittlere Stromverteilung angenommen.

Leitwert für positive und negative Biasspannungen nahezu symmetrisch. Nach Auslagerung bei  $350^{\circ}\text{C}$  verläuft  $dj/dU$  bei negativen Biasspannungen deutlich flacher als bei positiven. Dies drückt sich, wie unten genauer diskutiert werden wird, in einer sehr hohen Barrierenasymmetrie  $\Delta\varphi$  aus.

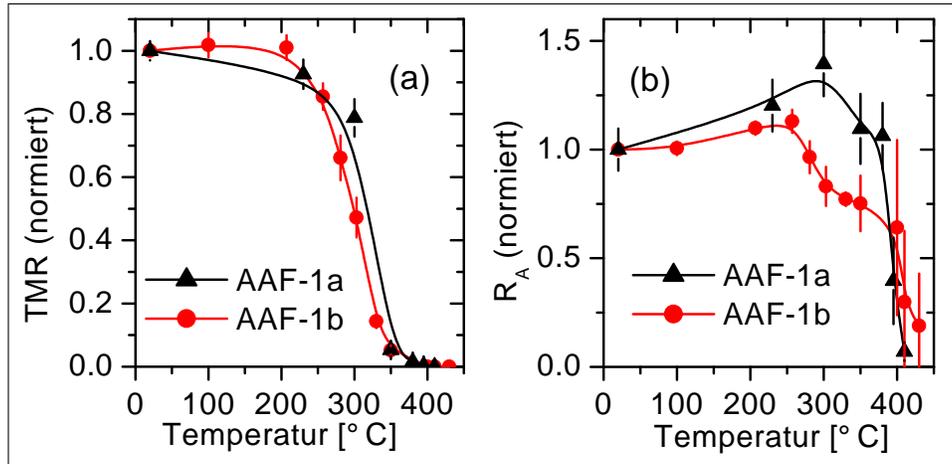


Abbildung 6.29: Transporteigenschaften von Tunnelementen des Systems AAF-1a (Co<sub>1.6</sub>/Cu<sub>1</sub>/Co<sub>2.4</sub>/Al<sub>1</sub>/Co<sub>1</sub>/Fe<sub>6</sub>) und AAF-1b (Co<sub>1</sub>/Cu<sub>1</sub>/Co<sub>1.5</sub>/Al<sub>1</sub>/Co<sub>1</sub>/Fe<sub>6</sub>) als Funktion der Auslagerungstemperatur: (a) Minorloop-TMR, normiert auf die Werte im *as prepared* Zustand (b) Flächen-Widerstands-Produkt  $R_A$ , normiert auf die Werte im *as prepared* Zustand

Abb. 6.29 zeigt eine Zusammenfassung von Ergebnissen für das System AAF-1. Die Proben AAF-1a besitzen im *as prepared* Zustand einen typischen TMR von 18% und einen Flächenwiderstand  $R_A = 23\text{k}\Omega\mu\text{m}^2$ , während beim System AAF-1b der Widerstand etwa  $50\text{k}\Omega\mu\text{m}^2$  und der TMR bis zu 22% beträgt. Die TMR-Amplitude (a) fällt oberhalb von  $200^{\circ}\text{C}$  zunächst langsam, ab  $280\text{--}300^{\circ}\text{C}$  dann schnell ab. Bei der Probe AAF-1a ist der TMR bei  $300^{\circ}\text{C}$  deutlich größer als bei der Probe AAF-1b. Das Flächen-Widerstands-Produkt  $R_A$  (b) verhält sich nicht einheitlich. Für die Probe AAF-1a steigt  $R_A$  bis  $300^{\circ}\text{C}$  an und fällt dann bis  $380^{\circ}\text{C}$  wieder auf den *as prepared* Wert ab. Bei höheren Temperaturen fällt  $R_A$  sehr stark ab, wobei der differentielle Leitwert bei  $410^{\circ}\text{C}$  ein nahezu ohmsches Verhalten zeigt ( $dj/dU = \text{konstant}$ ). Das System AAF-1b zeigt bis  $250^{\circ}\text{C}$  einen leichten Anstieg von  $R_A$ , gefolgt von einem Abfall auf etwa 75% des Startwertes bei  $350^{\circ}\text{C}$ . Bei  $400^{\circ}\text{C}$  ist das Verhalten der einzelnen Tunnelemente zunächst uneinheitlich, dies führt zu großen statistischen Schwankungen. Wie auch schon beim System AAF-1a beobachtet, nimmt  $R_A$  bei höheren Temperaturen dann noch einmal deutlich ab.

Beim System AAF-2 findet sich ein anderes Verhalten. Der aus den Majorloops ermittelte TMR (1.5nm Al, 180s Oxidation) ist in Abb. 6.30a dargestellt. Er steigt von 21% im *as prepared* Zustand auf 37% bei  $300^{\circ}\text{C}$ . Bis  $400^{\circ}\text{C}$  fällt er dann schnell auf wenige Prozent ab.

Ein sehr ähnliches Verhalten findet sich natürlich auch für den aus dem Mi-

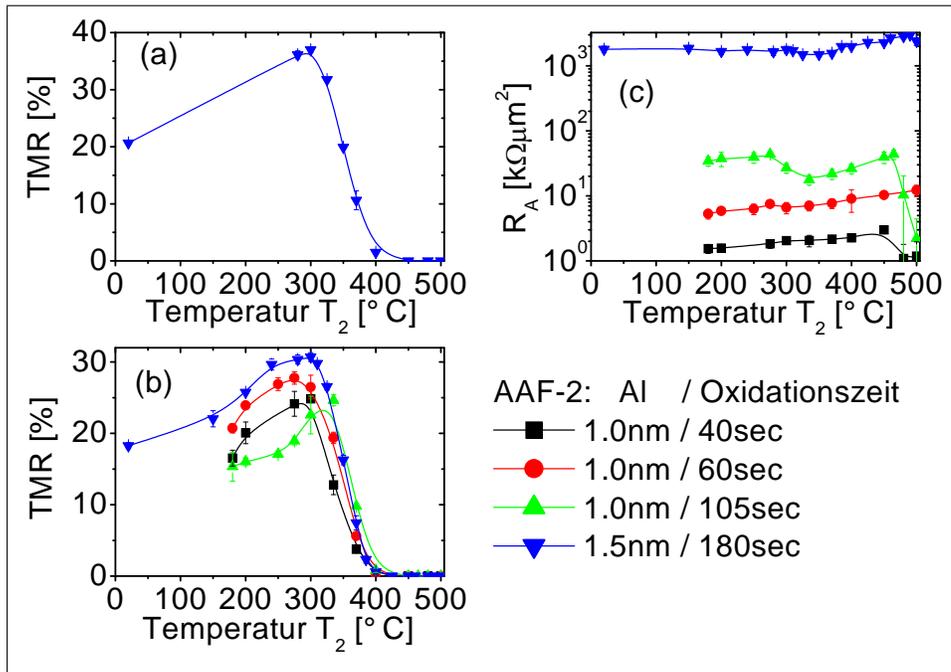


Abbildung 6.30: Transporteigenschaften von Tunnelementen des Systems AAF-2 als Funktion der Auslagerungstemperatur  $T_2$ : (a) Majorloop-TMR (b) Minorloop-TMR (c) Flächen-Widerstands-Produkt  $R_A$  bei unterschiedlichen Oxidationszeiten und Al-Schichtdicken.

norloop ermittelten TMR, der in Abb. 6.30b für unterschiedliche Al-Schichtdicken und Oxidationszeiten<sup>11</sup> dargestellt ist (die Werte im Majorloop sind immer etwas höher, da der remanente Magnetisierungszustand des AAF eine Ripplestruktur zeigt, siehe Abschnitt 4.4.3). Die Probe mit einer Oxidationszeit von 60s zeigt im *as prepared* Zustand den höchsten TMR und ist somit optimal oxidiert. Interessant ist die Abhängigkeit des TMR-Abfalls von der Oxidationszeit der 1.0nm dicken Al-Schichten: Mit steigender Oxidationszeit verschiebt sich der TMR-Abfall leicht zu höheren Temperaturen. Dies bedeutet letztendlich, daß die Oxidationszeit nicht nach der höchsten TMR-Amplitude im *as prepared* Zustand optimiert werden sollte, sondern auf eine maximale Amplitude nach Auslagerung bei einer bestimmten gewünschten Temperatur, die bei der späteren Produktion eines MRAM durch die geforderten Prozesstemperaturen festgelegt wird.

Der in Abb. 6.30c dargestellte Widerstand  $R_A$  bleibt für die Proben mit 1.5nm Al (blaue Dreiecke) bis ca. 350°C fast konstant und beginnt dann langsam zu steigen. Die Probe mit 1.0nm Al und einer optimalen Oxidationszeit von 60s

<sup>11</sup>Für die Proben mit 1.0nm Al-Schichtdicke gibt es keine Daten bei 20°C, was sonst immer dem *as prepared* Zustand entspricht. Die ersten Datenpunkte finden sich erst bei 180°C. Die Ursache liegt darin, daß bei der Serie mit 1.0nm dicken Al-Schichten ein Schritt im Lithographieprozess dahingehend verändert wurde, daß die Proben für einige Minuten bei 180°C getempert wurden. Bei den anderen (älteren) Proben war das nicht der Fall.

(rote Kreise) zeigt einen monotonen Anstieg des Widerstandes bis  $500^{\circ}\text{C}$ . Dies ist bis  $450^{\circ}\text{C}$  auch bei einer Oxidationszeit von 40s (Unteroxidation, schwarze Quadrate) zu finden. Ab  $480^{\circ}\text{C}$  fällt der Widerstand dann jedoch stark ab und der differentielle Leitwert zeigt ein nahezu ohmsches Verhalten. Die überoxidierte Probe (105s) zeigt bis  $280^{\circ}\text{C}$  einen Anstieg. Bis  $330^{\circ}\text{C}$  fällt  $R_A$  um ca. 50% ab und steigt dann bis  $460^{\circ}\text{C}$  wieder an. Bei höheren Temperaturen fällt der Widerstand  $R_A$  schließlich stark ab.

Diese Resultate sollen nun zum einen mit den in der Literatur zu findenden Ergebnissen anderer Gruppen und zum anderen mit den in Kapitel 6 diskutierten Ergebnissen zu den thermisch induzierten strukturellen Veränderungen der Schichtsysteme verglichen werden. In der Regel wird in der Literatur von einem starken Anstieg der TMR-Amplitude nach thermischem Auslagern der Proben berichtet. In der folgenden Tabelle ist immer der Aufbau des Tunnelelementes, die maximale TMR-Amplitude, die Auslagerungstemperatur, bei der der maximale TMR gefunden wird und die Referenz angegeben:

System	TMR , Auslagerungstemperatur	Referenz
$\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}$	36.5%, $230^{\circ}\text{C}$	[181]
$\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{20}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{95}\text{Fe}_5$	22%, 225- $250^{\circ}\text{C}$	[182]
$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$	31%, $250^{\circ}\text{C}$	[183]
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{AlO}_x/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	25%, $230^{\circ}\text{C}$	[184]
$\text{CoFe}_x/\text{AlO}_x/\text{CoFe}_x$	40%, $225^{\circ}\text{C}$	[185]
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$	50%, $300^{\circ}\text{C}$	[186]
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$	24%, $300^{\circ}\text{C}$	[187]
$\text{Co}_{82}\text{Fe}_{18}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{82}\text{Fe}_{18}$	39-41%, $300^{\circ}\text{C}$	[188]

In einer Arbeit von PARKIN ET AL. [189] wird dagegen von einem nahezu konstanten TMR (ca. 13%) bis etwa  $250^{\circ}\text{C}$  berichtet, dem bis  $430^{\circ}\text{C}$  ein langsamer Abfall auf 2% folgt. Die in [189] untersuchten Tunnelelemente hatte aber auch einen im Vergleich zu allen anderen Arbeiten deutlich anderen Schichtaufbau:  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{12}\text{Cr}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{88}\text{Pt}_{12}$ . Als Grund für den Anstieg der TMR-Amplitude wird immer wieder die Ausheilung von Defekten in der Barriere bzw. an ihren Grenzflächen und eine Homogenisierung der Sauerstoffverteilung in der Barriere angeführt. Experimentell belegt werden konnte diese Aussage allerdings nur in den Ref. [181] und [190] mittels *Rutherford Back Scattering* (RBS) bzw. XPS. Die in Abschnitt 6.3.3 beschriebenen Tiefenprofilanalysen ergaben für die hier untersuchten Proben zwar keinen Hinweis auf Veränderungen des Verhältnisses von Aluminium zu Sauerstoff, eine Homogenisierung der Bindungen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wäre mit der Methode aber ohnehin nicht zu sehen. Dagegen deutet der deutliche Anstieg der dielektrischen Stabilität nach dem Auslagern (siehe Kapitel 7) ebenfalls auf ein Ausheilen von Defekten hin. Der beim System AAF-2 beobachtete deutliche Anstieg der TMR-Amplitude kann daher im Wesentlichen als Folge der Defektheilung in der Barriere bzw. an ihren Grenzflächen angesehen werden. Beim System AAF-1 findet sich zwar kein starker Anstieg der TMR-Amplitude, der Anstieg der in Kapitel 7 diskutierten dielektrischen Stabilität deutet aber auch bei diesem System auf die Ausheilung von Defekten. Es muß also einen zweiten Prozess geben, welcher dem Heilungsprozess entgegen wirkt. Dies ist die schon bei geringen Auslagerungstemperaturen

einsetzende Diffusion von Cu zur Barriere (Cu kann schon bei äußerst geringen Schichtdicken zwischen Ferromagnet und Tunnelbarriere zu einer starken Abnahme des TMR führen [40, 191]), die im Tiefenprofil schon bei 270<sup>0</sup>C zu einer deutlich sichtbaren Degradierung des AAF führt (siehe Abschnitt 6.3.3).

In den gerade aufgeführten Referenzen [181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188] fällt die TMR-Amplitude nach Erreichen des zwischen 225<sup>0</sup>C und 300<sup>0</sup>C befindlichen Maximums relativ schnell ab. Als Ursachen hierfür werden zum einen Diffusionsprozesse im Schichtsystem genannt. Dabei soll es sich um Interdiffusion der an die Barriere angrenzenden Ferromagneten mit den anderen Schichten des Tunnelementes handeln. Hier kommen z.B. Antiferromagneten zum Pinning der Ferromagneten oder Materialien, welche als Zuleitungen oder Keimschichten verwendet werden, in Frage. Die Interdiffusion kann einerseits zu einer Reduktion des magnetischen Momentes bzw. der Spinpolarisation an der Fermikante der Ferromagneten führen, zum anderen kann sich unmagnetisches Material zwischen der Barriere und den ferromagnetischen Elektroden anreichern. Beides führt zu einem TMR-Abfall. Experimentell nachgewiesen wurden solche Diffusionsprozesse allerdings nur in der Arbeit von CARDOSO ET AL. [188] durch Strukturuntersuchungen (RBS zeigt Diffusion von Mn zur Barriere). In der hier vorliegenden Arbeit ist beim System AAF-1 die mit steigender Temperatur stark ansteigende Cu-Konzentration unterhalb der Barriere und die Diffusion von Co aus dem Bereich des AAFs in Richtung Si-Substrat als Ursache für den schnellen Abfall des TMR zu nennen. System AAF-1a ist thermisch etwas stabiler, da die obere Co-Schicht 2.4nm statt wie bei AAF-1b 1.5nm dick ist. Beim System AAF-2 wurden ähnliche Prozesse festgestellt, wobei die Cu-Konzentration unterhalb der Barriere aber erst bei Temperaturen oberhalb von 300<sup>0</sup>C ansteigt (siehe Abschnitt 6.3.3 und 6.3.4), also genau in dem Temperaturbereich, bei dem der Abfall der TMR-Amplitude des Systems AAF-2 beginnt. Zum anderen wird in der Literatur auch die Möglichkeit einer Veränderung an den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FM-Grenzflächen (z.B. eine chemische Reaktion oder Interdiffusion beider Materialien) bzw. der Barriere selbst diskutiert, ohne daß Materialien aus anderen Bereichen des Schichtsystems daran beteiligt wären. Der direkte experimentelle Nachweis für solche Effekte steht noch aus. Obwohl es auch bei keiner der in der hier vorgelegten Arbeit durchgeführten Strukturuntersuchungen einen direkten Hinweis auf eine Reaktion des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den anderen Schichtmaterialien gibt, können die später diskutierten Veränderungen der Barrierenparameter als indirekter Hinweis auf einen solchen Prozess angesehen werden. Bei der Diskussion der Barrierenparameter wird noch einmal auf diese Frage zurückgekommen.

Die Abhängigkeit des Flächen-Widerstands-Produktes  $R_A$  von der Auslagerungstemperatur ist im Vergleich zum prinzipiell einheitlichen Verlauf beim TMR (dem typischen Anstieg bis 225-300<sup>0</sup>C folgt ein relativ schneller Abfall des TMR bei höheren Temperaturen) sehr uneinheitlich. In allen Arbeiten wird der zu erwartende Anstieg des Widerstandes im *as prepared* Zustand mit steigender Oxidationszeit festgestellt. Werden die Proben aber ausgelagert, so finden einige Gruppen einen Anstieg von  $R_A$  mit steigender Auslagerungstemperatur [142, 181, 186], bei anderen fällt  $R_A$  ab [182, 184, 188]. Bei einigen Gruppen verhält sich  $R_A$  analog zum TMR [185, 189]. Der Grund für dieses uneinheit-

liche Verhalten ist in den unterschiedlichen Präparationsverfahren (Schichtabscheidung, Oxidation etc.) und den dadurch induzierten Unterschieden in der Mikrostruktur (Texturierung, Rauigkeit, Korngrößen, Oxidationsgrad etc.) zu suchen.

Der genaue Verlauf von  $R_A$  in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur für die Systeme AAF-1 und AAF-2 kann aufgrund dieser vielen Parameter, deren Einfluß im einzelnen nicht bekannt ist, ebenfalls nicht vollständig erklärt werden. Der Verlauf des Widerstandes (bei *zero bias*) korreliert aber direkt mit Veränderungen der Barrierenparameter. Der beim System AAF-1 gefundene starke Abfall des Widerstandes bei Temperaturen um  $400^\circ\text{C}$  kann erklärt werden: Dieser ist durch das Aufreißen der Barriere durch mechanischen Stress bedingt, welcher durch die in Abschnitt 6.1 beschriebene Reaktion des Fe/Cu-Buffers mit dem Si-Substrat und dem damit verbundenen Wachstum großer Kristallite unterhalb der Barriere erzeugt wird. Diese Interpretation wird auch durch die in Kapitel 7 diskutierte Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Stabilität gestützt.

Der unverändert große Widerstand der Proben des Systems AAF-2 bei Temperaturen von  $500^\circ\text{C}$  (1.5nm Al + 180s Oxidation, 1.0nm Al + 60s Oxidation) bzw.  $450^\circ\text{C}$  (1.0nm Al + 40s Oxidation) und  $465^\circ\text{C}$  (1.0nm Al + 105s Oxidation) reicht weiter als bei allen zuvor in der Literatur veröffentlichten Daten (bisher wurde nur von Untersuchungen bis maximal  $440^\circ\text{C}$  berichtet [192]). Dieses Verhalten läßt sich nur durch eine äußerst hohe chemische und thermomechanische Stabilität des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  begründen (in Abschnitt 6.3.4 wurde diese ja sogar bis  $560^\circ\text{C}$  festgestellt) und hat eine bemerkenswerte Konsequenz für den oben diskutierten Abfall der TMR-Amplitude oberhalb von  $300^\circ\text{C}$ : Sollte dieser durch Veränderungen an den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /FM-Grenzflächen (z.B. eine chemische Reaktion oder Interdiffusion) hervorgerufen werden, so ist zu erwarten, daß sich diese Veränderungen in einem Schichtdickenbereich von 1-2 ML abspielen, da sonst auch der Widerstand größeren Veränderungen unterliegen müßte.

Die Ursache für den starken Abfall von  $R_A$  oberhalb von  $450^\circ\text{C}$  ( $465^\circ\text{C}$ ) für die Probe mit 1.0nm Al und einer Oxidationszeit von 40s (105s) ist noch nicht ganz geklärt, es gibt aber Erklärungsansätze: In Kapitel 7 wird gezeigt, daß die beim thermischen Auslagern auftretenden Verspannungen im Schichtsystem durchaus eine Größenordnung erreichen können, bei der mit einem Bruch der Isolatorschicht zu rechnen ist. Die mechanische Stabilität der Barriere gegenüber diesen Verspannungen könnte bei geringen Al-Schichtdicken nur bei einer optimalen Oxidationszeit gegeben sein, welche bei den hier untersuchten Proben gleichzeitig zu dem höchsten TMR im *as prepared* Zustand führt. Außerdem können die in Abschnitt 6.1 beschriebenen, ab  $480^\circ\text{C}$  zu findenden makroskopischen Defekte des Systems AAF-2 ebenfalls zu einem Widerstandseinbruch führen, da sie einen erhöhten mechanischen Stress zur Folge haben. Durch die Herstellung einer größeren Serie von Proben mit verschiedenen Al-Schichtdicken und Oxidationszeiten muß die Ursache für den Widerstandseinbruch beim System AAF-2 in Zukunft noch genauer untersucht werden. Aus Sicht der Anwendung der Tunnelemente im MRAM ist allerdings festzustellen, daß Prozesse, welche bei Temperaturen oberhalb von  $450^\circ\text{C}$  zu einem Defekt führen, unwichtig sind. Diese Temperaturen werden weder im geplanten Her-

stellungsprozeß noch während des Einsatz als Speichermedium erreicht.

Eine der empfindlichsten Sonden auf Veränderungen im Bereich der Tunnelbarriere ist die Spannungsabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit  $dj/dU$ . Um so erstaunlicher ist die Tatsache, daß bisher nur in der Arbeitsgruppe von P. FREITAS [181, 188, 192] systematische Untersuchungen der Barrierenparameter als Funktion der Auslagerungstemperatur zu finden sind. Die Tunnelkennlinien wurden dafür mittels der SIMMONS-Formel [25] jeweils für positive und negative Biasspannungen angepaßt. Leider sind die Daten daher nicht direkt mit den in dieser Arbeit bestimmten Barrierenparametern im Modell nach BRINKMAN ET AL. [23] vergleichbar. Als Ursache für das Fehlen systematischer Untersuchungen der Barrierenparameter ist vor allem die Schwierigkeit zu nennen, den Verlauf der Tunnelkennlinien zu interpretieren, da z.Zt. keine befriedigende Theorie zur Verfügung steht. In den Ref. [181, 188, 192] wird das gefundene Verhalten nur als Hinweis auf Veränderungen in der Barriere bzw. an ihren Grenzflächen gewertet, ohne konkrete Ursachen angeben zu können. Es gibt zwar eine Reihe theoretischer Arbeiten über MRAM, die experimentellen Arbeiten sind z.Zt. aber durch das Ziel dominiert, möglichst hohe TMR-Werte bei möglichst hohen Auslagerungstemperaturen zu erzielen. Das Verständnis der physikalischen Ursachen für die gefundenen Effekte ist in vielen dieser Arbeiten nur ein zweitrangiges Ziel.

In den Ref. [184, 186] wird jeweils kurz bemerkt, daß in Übereinstimmung mit den systematischen Untersuchungen von P. FREITAS [181, 188, 192] mit dem thermisch induzierten Anstieg des TMR auch gleichzeitig eine gegenüber dem *as prepared* Zustand erhöhte Barrierenhöhe und geringere Barrierendicke verbunden ist. Ein Anstieg der TMR-Amplitude zusammen mit der Barrierenhöhe steht ebenfalls im Einklang mit den in den Ref. [10, 193, 194] veröffentlichten theoretischen Arbeiten.

Abb. 6.31 zeigt die Barrierenparameter für das System AAF-1 als Funktion der Auslagerungstemperatur. Die Höhe  $\bar{\varphi}$  (a) nimmt mit steigender Auslagerungstemperatur langsam von etwa 2.7eV im *as prepared* Zustand auf 1.6eV bei 380°C ab. Bei höheren Temperaturen ist wegen des starken Abfalls von  $R_A$  eine Bestimmung der Barrierenparameter nicht mehr sinnvoll. Bei der Barrierenasymmetrie ist ab ca. 300°C ein stark negatives  $\Delta\varphi$  zu finden, die Tunnelkennlinie wird asymmetrisch (bei negativer Biasspannung  $U$  ist  $dj/dU$  viel kleiner als bei positivem  $U$ ). Die Barrierendicke  $d$  nimmt parallel zur Abnahme von  $\bar{\varphi}$  mit steigender Auslagerungstemperatur von 1.3nm auf 1.5-1.6nm zu. Wird dieses Verhalten mit dem in Abschnitt 2.1.6 beschriebenen Modell der Stufenbarrieren verglichen, so zeigen die in Abb. 6.31 gezeigten Daten der Proben AAF-1 die gleiche Tendenz wie das in Abb. 2.6 dargestellte Modell, wenn ab 300°C die Existenz einer  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Schicht direkt unterhalb der Barriere angenommen wird, deren Dicke mit steigender Temperatur zunimmt<sup>12</sup>. Bei 380°C müßte die  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Schichtdicke etwa 0.2-0.3nm betragen. Die mögliche Existenz einer solch dünnen, halbleitenden Schicht mit sehr niedriger Barrierenhöhe

<sup>12</sup>Die Barrierenasymmetrie wächst in Abb. 2.6 auf stark positive Werte an, da die Polarität der Biasspannung im Vergleich mit den hier gezeigten experimentellen Daten genau umgedreht ist.

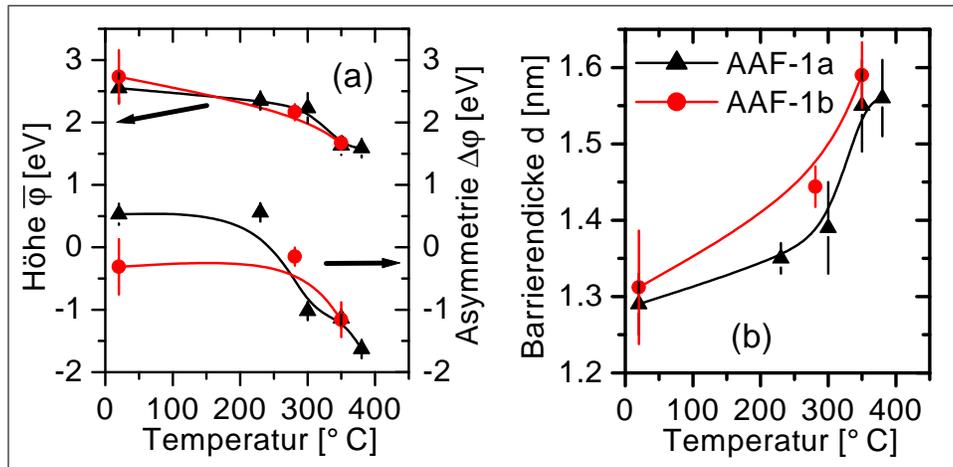


Abbildung 6.31: Transporteigenschaften von Tunnelementen des Systems AAF-1a ( $\text{Co}_{1.6}/\text{Cu}_1/\text{Co}_{2.4}/\text{Al}_1/\text{Co}_1/\text{Fe}_6$ ) und AAF-1b ( $\text{Co}_1/\text{Cu}_1/\text{Co}_{1.5}/\text{Al}_1/\text{Co}_1/\text{Fe}_6$ ) als Funktion der Auslagerungstemperatur (ermittelt bei paralleler Ausrichtung der Magnetisierungen beider ferromagnetischer Elektroden).

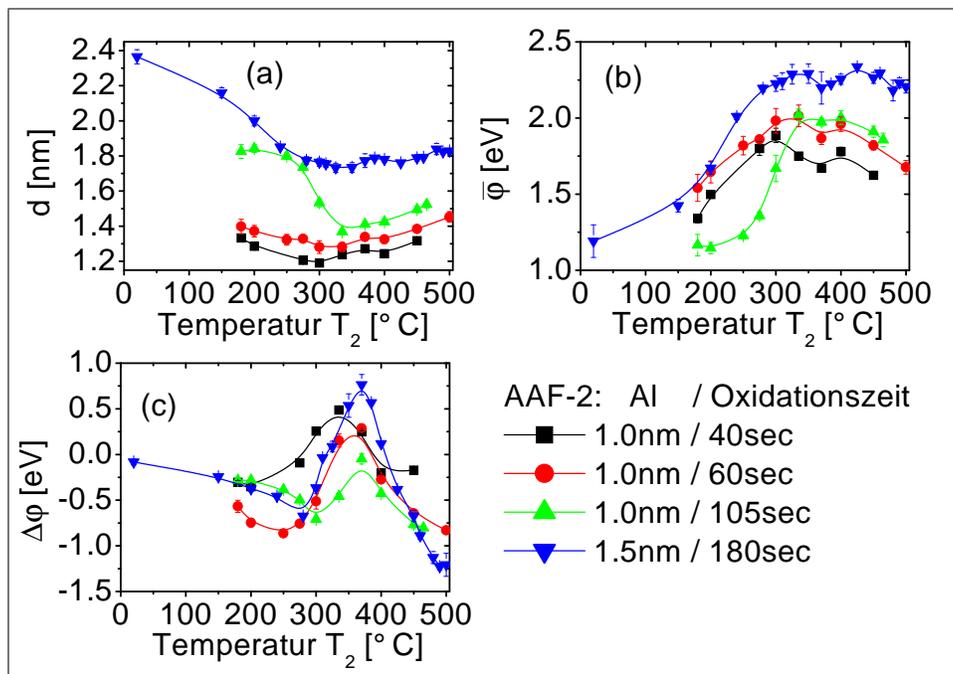


Abbildung 6.32: Transporteigenschaften von Tunnelementen des Systems AAF-2 als Funktion der Auslagerungstemperatur  $T_2$  (ermittelt bei paralleler Ausrichtung der Magnetisierungen beider ferromagnetischer Elektroden): (a) Barrierendicke  $d$  (b) Barrierenhöhe  $\bar{\varphi}$  (c) Barrierenasymmetrie  $\Delta\varphi$

wird durch die in Abschnitt 6.3.3 diskutierten Tiefenprofilanalysen gestützt, die beim System AAF-1 schon bei niedrigen Auslagerungstemperaturen von 270<sup>0</sup>C eine deutliche Degradierung des AAF und damit verbunden die Diffusion von Cu zur Barriere gezeigt haben. Würden die Diffusionsprozesse des Co und des Cu unterhalb der Barriere nur zu einer Ersetzung von Co-Atomen durch Cu-Atome führen, so wäre die mit der Differenz der Austrittsarbeiten (siehe Abschnitt 2.1.6,  $\phi_{Co}=5.0\text{eV}$ ,  $\phi_{Cu}=4.5\text{eV}$ ) verbundene Barrierenasymmetrie deutlich kleiner, außerdem hätte sie ein positives und damit falsches Vorzeichen<sup>13</sup>.

Des weiteren ist aus der Literatur bekannt, daß die Bildung eines CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Oberflächenspinells an der Grenzschicht zwischen einer dünnen Cu-Schicht und einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat bei Temperaturen ab 300<sup>0</sup>C möglich ist [161, 162]. Im Vergleich zur Bildung eines Oberflächenspinells zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Co wird CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> leichter gebildet [161, 163]. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß der Ionenradius von Cu im Vergleich mit Ni, Co and Fe am kleinsten ist. Cu-Verunreinigungen haben damit eine höhere Löslichkeit im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wirt als die drei ferromagnetischen 3d-Metalle [164]. Leider ist der direkte Nachweis einer CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schicht mittels der in Abschnitt 6.3.4 diskutierten *First Arrival*-Methode nicht gelungen, es konnte aber gezeigt werden, daß die Nachweisgrenze über der für die Erklärung der Barrierenasymmetrie des Systems AAF-1 notwendigen Schichtdicke liegt und ihre Existenz somit nicht ausgeschlossen werden kann.

Beim System AAF-2 findet sich für alle Al-Dicken und Oxidationszeiten in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur mit steigendem TMR auch eine Abnahme der Barrierendicke  $d$  (Abb. 6.32a). Oberhalb von etwa 300<sup>0</sup>C steigt  $d$  dann wieder leicht an. Die mittlere Barrierenhöhe  $\bar{\varphi}$  (Abb. 6.32b) verhält sich genau umgekehrt zu dieser Entwicklung.  $\bar{\varphi}$  steigt bis 300-350<sup>0</sup>C zunächst stark an. Für 1.0nm Al fällt  $\bar{\varphi}$  dann wieder leicht ab. Bei 1.5nm Al bleibt  $\bar{\varphi}$  oberhalb von 350<sup>0</sup>C sogar nahezu konstant. Wird für die Proben mit 1.0nm dicken Al-Schichten nun noch die Barrierendicke  $d$  als Funktion der Oxidationszeit betrachtet, so findet sich unabhängig von der Auslagerungstemperatur  $T_2$  eine Zunahme von  $d$  mit wachsender Oxidationszeit.

Wird die Barrierenasymmetrie  $\Delta\varphi$  (Abb. 6.32c) betrachtet, so fällt sofort ein im Vergleich zum System AAF-1 komplizierteres Verhalten auf. Bei allen vier Proben findet sich vom *as prepared* Zustand ausgehend zunächst eine Abnahme der Asymmetrie ( $\Delta\varphi$  wird negativer). Danach folgt zwischen 300<sup>0</sup>C und 370<sup>0</sup>C ein Maximum, dem noch einmal ein starker Abfall folgt. Die absoluten Differenzen zwischen den Minima und Maxima sind bei den Proben mit den höchsten gemessenen TMR-Amplituden (also 1.5nm/180s und 1.0nm/60s) am größten. Außerdem verschieben sich die Temperaturen, bei denen die Extremwerte der Asymmetrie bei 1.0nm Al auftreten, mit steigender Oxidationszeit zu höheren Werten: Das erste Minimum findet sich für 40s Oxidation bei 200<sup>0</sup>C (60s/250<sup>0</sup>C, 105s/300<sup>0</sup>C), das Maximum liegt für 40s Oxidation bei 330<sup>0</sup>C (60s/370<sup>0</sup>C, 105s/370<sup>0</sup>C). Diese Differenzen legen die Schlußfolgerung nahe, daß die in der Barriere vorliegenden chemischen Bindungen mit Beteiligung des

<sup>13</sup>Auch hier ist zu beachten, daß in Abb. 2.6 die Polarität der Biasspannung im Vergleich mit den hier gezeigten experimentellen Daten genau umgedreht ist.

Sauerstoffs (die Gesamtkonzentration von Sauerstoff im Bereich der Barriere nimmt mit steigender Oxidationszeit zu) sowie deren durch die Auslagerung induzierten Veränderungen bei der Ausbildung der Asymmetrie ein wichtige Rolle spielen. Da beim System AAF-2 oberhalb von  $300^{\circ}\text{C}$  die Diffusion von Cu zur Barriere gefunden wurde, könnte der bei allen Proben gefundene starke Abfall der Barrierenasymmetrie nach dem zwischen  $300^{\circ}\text{C}$  und  $370^{\circ}\text{C}$  zu findenden Maximum auch auf die Bildung von  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  zurückzuführen sein.

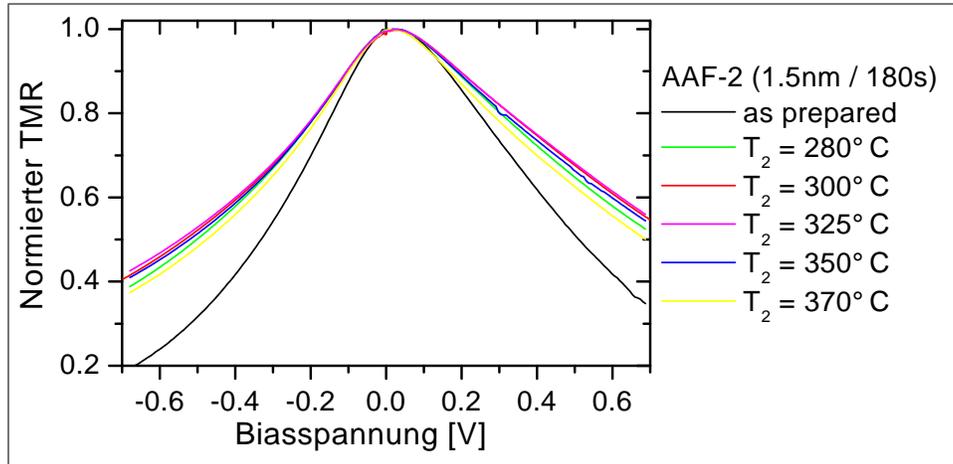


Abbildung 6.33: Spannungsabhängigkeit des TMR vom System AAF-2 (1.5nm Al, 180s Oxidation) als Funktion der Auslagerungstemperatur (die Kurven wurden immer auf das Maximum der TMR-Amplitude normiert). Die Proben wurden jeweils 1h bei  $200^{\circ}\text{C}$  und 1h bei  $T_2$  geheizt.

Als Abschluß dieses Abschnittes soll nun noch die Spannungsabhängigkeit des TMR (siehe Abschnitt 2.1.4) als Funktion der Auslagerungstemperatur untersucht werden. Aus Sicht der Anwendung ist ein möglichst kleiner Abfall der TMR-Amplitude als Funktion der Biasspannung wünschenswert. Abb. 6.33 zeigt die Spannungsabhängigkeit des TMR beim System AAF-2 als Funktion der Auslagerungstemperatur  $T_2$ . Die Spannungsabhängigkeit wird im Vergleich zum *as prepared* Zustand nach der Auslagerung bei  $280^{\circ}\text{C}$  deutlich geringer (vom Anwendungsstandpunkt aus betrachtet also besser). Bis  $325^{\circ}\text{C}$  findet sich dann noch eine leichte Verbesserung, bevor sich die Spannungsabhängigkeit des TMR wieder verschlechtert. Bei allen Kurven findet sich eine Asymmetrie zwischen positiven und negativen Biasspannungen, nach Auslagerung bei  $325^{\circ}\text{C}$  besitzt der TMR bei  $+630\text{mV}$  bzw.  $-400\text{mV}$  noch 60% von der maximalen Amplitude. Diese Werte sind besser als die bisher in der Literatur zu findenden Daten, wie der nachfolgende Vergleich zeigen wird.

Die Spannungsabhängigkeit des TMR ist bei weitem weniger untersucht als z.B. der TMR in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur, außerdem sind die bisher veröffentlichten Daten nicht einheitlich. Einige Gruppen finden trotz eines starken Anstiegs der TMR-Amplitude nach dem Auslagern eine unveränderte Spannungsabhängigkeit. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefaßt, wobei immer der Aufbau des Tun-

nelementes, die maximale TMR-Amplitude, die Spannung  $U_{50\%}$  bei der der TMR auf 50% des Maximalwertes abgefallen ist und die Referenz angegeben sind:

System	TMR	Spannung $U_{50\%}$	Referenz
$\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}$	36.5%	350mV	[181]
$\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{20}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{95}\text{Fe}_5$	22%	$\pm 340\text{mV}$	[182]
$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$	31%	$\pm 420\text{mV}$	[183]

Andere Gruppen finden analog zu dem in dieser Arbeit gemessenen TMR-Anstieg auch eine verbesserte Spannungsabhängigkeit. In der folgenden Tabelle ist wiederum der Aufbau des Tunnелеlementes, die maximale TMR-Amplitude, die maximale Spannung bei der der TMR auf 50% des Maximalwertes abgefallen ist und die Referenz angegeben:

System	TMR	Spannung $U_{50\%}$	Referenz
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{AlO}_x/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	25%	+630mV/−440mV	[184]
$\text{CoFe}_x/\text{AlO}_x/\text{CoFe}_x$	40%	400mV	[185]
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$	50%	+430mV/−400mV	[186]

Die Spannungsabhängigkeit ist in manchen Arbeiten trotz nominell symmetrischen Probenaufbaus (beide ferromagnetischen Schichtmaterialien sind gleich) asymmetrisch [184, 186]. In Ref. [182] ist dagegen die Spannungsabhängigkeit symmetrisch, obwohl der Probenaufbau asymmetrisch ist, d.h. beide ferromagnetischen Schichtmaterialien sind nicht gleich. Die in dieser Arbeit gefundene asymmetrische Spannungsabhängigkeit bei CoFe und  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  als Elektrodenmaterial ist im Vergleich zum gerade diskutierten Verhalten noch am ehesten plausibel: Die Spannungsabhängigkeit ist wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben zwar noch nicht ganz verstanden, da aber einige der möglichen Ursachen materialabhängige Größen beinhalten (Magnonen- und Phononenanregung, Bandstruktureffekte etc.) ist bei asymmetrischer Materialwahl auch eine asymmetrische Spannungsabhängigkeit zu erwarten. Im Rahmen eines von ZHANG ET AL. [195] vorgeschlagenen Modells wird die Spannungsabhängigkeit mit abnehmender Defektdichte in der Barriere besser: Defekte führen zu lokalisierten elektronischen Zuständen in der Barriere, was einen spinunabhängigen zweistufigen Tunnelprozess ermöglicht, dessen Stromdichte mit steigender Spannung stark ansteigt. Dies ist zwar kompatibel mit dem unten diskutierten Anstieg der dielektrischen Stabilität, der ebenfalls auf eine Abnahme der Defektdichte in der Barriere schließen läßt und dem oben diskutierten Anstieg der TMR-Amplitude durch die Auslagerung der Proben, kann aber sicher nicht als alleinige Ursache angesehen werden; denn sonst sollte sich bei allen in der Literatur beschriebenen Proben mit starkem Anstieg des TMR auch die Spannungsabhängigkeit verbessern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die thermische Stabilität des System AAF-2 gegenüber dem System AAF-1 deutlich verbessert wurde. Dies rührt vor allem von der höheren thermischen Stabilität des künstlichen Antiferromagneten CoFe/Ru/CoFe gegenüber dem Co/Cu/Co her (siehe Abschnitt 6.3). Die erreichte TMR-Amplitude von 37% bei  $300^\circ\text{C}$  ist im Vergleich

mit der Literatur ein sehr guter Wert. Darüberhinaus zeigen die Tunnelemente eine vergleichsweise geringe Spannungsabhängigkeit, was äußerst wichtig für die Anwendung im MRAM ist. Um die Temperaturstabilität der Tunnelemente weiter zu erhöhen, ist es notwendig, die Cu-Diffusion durch den Einbau geeigneter leitfähiger Diffusionsbarrieren zwischen die Cu-Zuleitung und den AAF zu verhindern. Hierzu sind gerade erste Versuche mit  $\text{TaN}_x$  als Diffusionsperre auf den Weg gebracht worden, Ergebnisse liegen aber noch nicht vor. Um die große Barrierenasymmetrie beim System AAF-1 zu verstehen, wurde erstmals die thermisch induzierte Bildung einer halbleitenden  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Randschicht vorgeschlagen, die zu einer asymmetrischen Stufenbarriere führt. Der beim System AAF-2 gefundene starke Abfall von  $\Delta\varphi$  oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  bis  $370^\circ\text{C}$  ist ebenfalls mit der Bildung einer solchen Schicht kompatibel, die gänzliche Erklärung für das komplizierte Verhalten von  $\Delta\varphi$  im gesamten Temperaturbereich ist aber noch nicht gelungen. Wird in Zukunft die Diffusion von Cu zur Barriere erfolgreich verhindert, so sollte sich die Temperaturabhängigkeit der Asymmetrie deutlich ändern und ihr starker Abfall verschwinden. Außerdem sollte sich der beim System AAF-2 gefundene Abfall der TMR-Amplitude oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  zu höheren Temperaturen verschieben, wenn dieser im Wesentlichen durch die mittels Diffusionsanalyse identifizierte Anreicherung von Cu an der Grenzfläche zwischen Barriere und ferromagnetischer Elektrode hervorgerufen wird.

## 6.7 Magnetische Charakteristiken in Major- und Minorloops

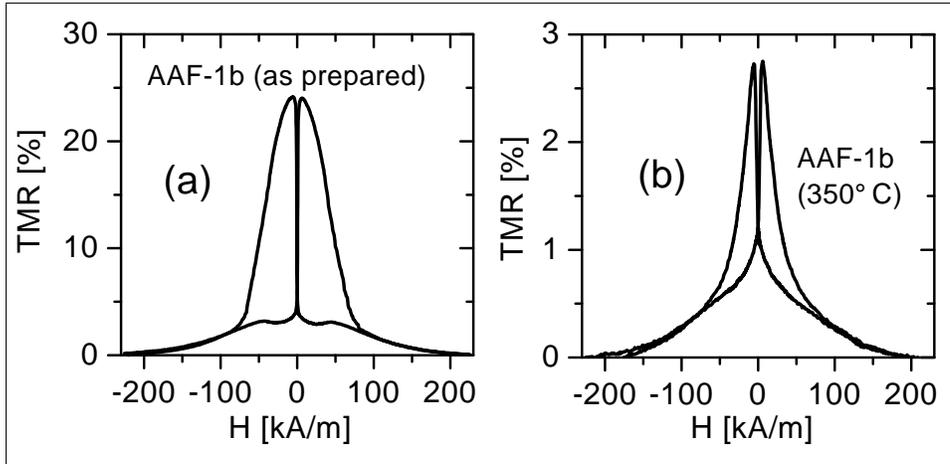


Abbildung 6.34: Typische Majorloops des Systems AAF-1b ( $\text{Co1/Cu1/Co1.5/Al1/Co1/Fe6}$ ) im *as prepared* Zustand (a) und nach Auslagerung bei  $350^\circ\text{C}/1\text{h}$  (b).

Abb. 6.34 zeigt zwei typische Majorloops des Systems AAF-1. Im *as prepared* Zustand (a) steigt der Widerstand der Probe von negativer Sättigung aus kommend bis  $H=0$  um ca. 3% an. Wie bereits in Abschnitt 4.4.3 diskutiert, ist dieser Anstieg durch die Einstellung des remanenten Magnetisierungszustandes im AAF begründet, der eine für dünne ferromagnetische Schichten typische Ripple-Struktur zeigt. Zwischen  $-50\text{kA/m}$  und  $0\text{kA/m}$  ist ein Plateau mit nahezu unverändertem Widerstand zu sehen. Wird das Magnetfeld weiter auf leicht positive Werte erhöht ( $\leq 2\text{kA/m}$ ), so schaltet die weichmagnetische Elektrode, und der Widerstand steigt stark an. Bei einer weiteren Erhöhung des nun positiven Feldes fällt der Widerstand wieder ab, da sich die Magnetisierung in der an die Barriere angrenzenden ferromagnetischen Schicht des AAFs langsam in Feldrichtung dreht.

Nach Auslagerung bei  $350^\circ\text{C}/1\text{h}$  hat sich der Majorloop drastisch verändert. Der Widerstand steigt zwischen negativer Sättigung und Nullfeld stetig an und fällt dann ab ca.  $+5\text{kA/m}$  wieder stetig ab. Im Gegensatz zur *as prepared* Probe hat die Widerstandskurve auf den abfallenden Flanken keinen Wendepunkt mehr, sondern der Betrag ihrer Steigung nimmt kontinuierlich ab. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der thermisch induzierten Degradierung des  $\text{Co/Cu/Co-AAF}$ , welche ab  $270^\circ\text{C}$  beginnt. Diese führt einerseits zu der oben diskutierten Anreicherung von Cu an der Grenzfläche zwischen AAF und Barriere und somit auch zu einem verhältnismäßig frühen Abfall der TMR-Amplitude als Funktion der Temperatur. Andererseits bilden sich im Bereich des AAF ungekoppelte Co-Cluster mit vermutlich beliebig orientierten leichten Richtungen, was eine geringe remanente Magnetisierung der unteren ursprünglich hartma-

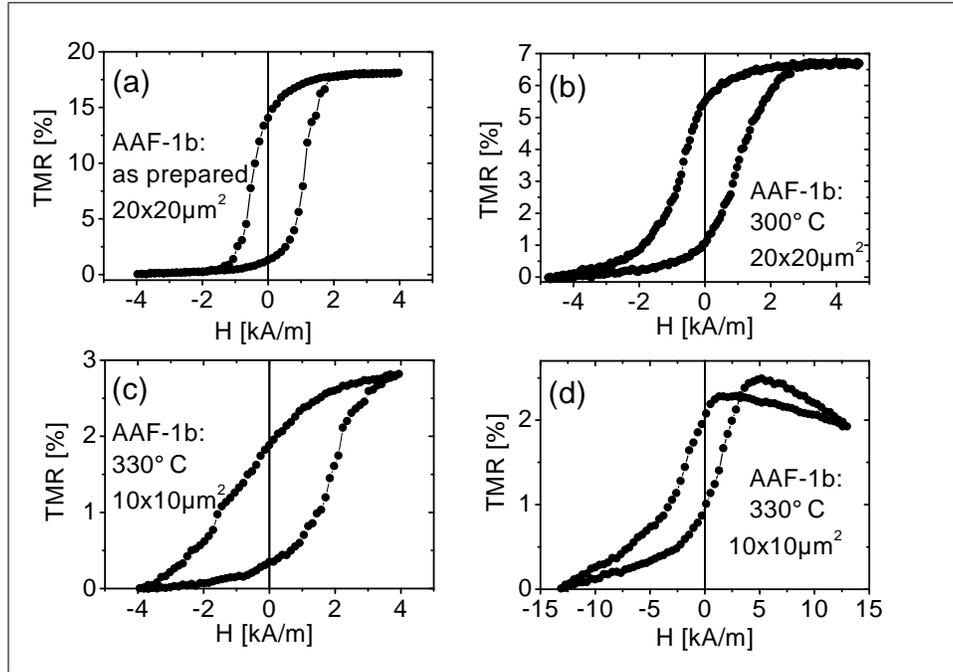


Abbildung 6.35: Typische Minorloops des Systems AAF-1b ( $\text{Co1/Cu1/Co1.5/Al1/Co1/Fe6}$ ) für verschiedene Auslagerungstemperaturen (Dauer: 1h)

netischen Elektrode sowie ein Pinning der weichmagnetischen Schicht an die Streufelder der Co-Cluster zur Folge hat. Letzteres ist auch an der in Abb. 6.35 dargestellten Abhängigkeit der Form der Minorloops des Systems AAF-1 von der Auslagerungstemperatur zu sehen. Analog zu den MOKE-Messungen des Abschnittes 6.5 ist die Kurve im *as prepared* Zustand (a) um ca.  $0.3\text{ kA/m}$  verschoben (ferromagnetische Orange-Peel-Kopplung) und ab  $300^\circ\text{C}$  (b) findet sich die Zunahme des Sättigungsfeldes. Wird die Temperatur auf  $330^\circ\text{C}$  erhöht, so läßt sich die Probe im Feldbereich  $\pm 4\text{ kA/m}$  (c) nicht mehr sättigen, bei Feldstärken von  $\pm 15\text{ kA/m}$  (d, von negativer Sättigung ausgehend) wird die Magnetowiderstandskurve stark unsymmetrisch, da die Magnetisierungen des AAF und der weichmagnetischen Elektrode nicht mehr unabhängig voneinander schalten und auch nicht gesättigt sind.

Beim System AAF-2 finden sich in Übereinstimmung mit den MOKE-Messungen die Veränderungen in der Form der Major- bzw. Minorloops erst ab  $350^\circ\text{C}$ . Die in Abb. 6.36a gezeigten Majorloops zeigen die Abhängigkeit der TMR-Amplitude von der Auslagerungstemperatur, die Veränderungen der Majorloop-Form sind dagegen besser anhand der normierten Widerstandskurven (Abb. 6.36b) zu erkennen. Die Kurven der bei  $T_2=280\text{-}325^\circ\text{C}$  ausgelagerten Proben liegen nahezu perfekt übereinander und sind verglichen mit dem *as prepared* Zustand etwas schmaler. Dies deutet auf eine leichte Veränderung der Volumendichte des Reibungsdrehmomentes  $\tau_{1,2}^{fr}$  der beiden Schichten hin (vergleiche Gl. 4.5), welche durch die Stärke der Anisotropie der einzelnen Körner

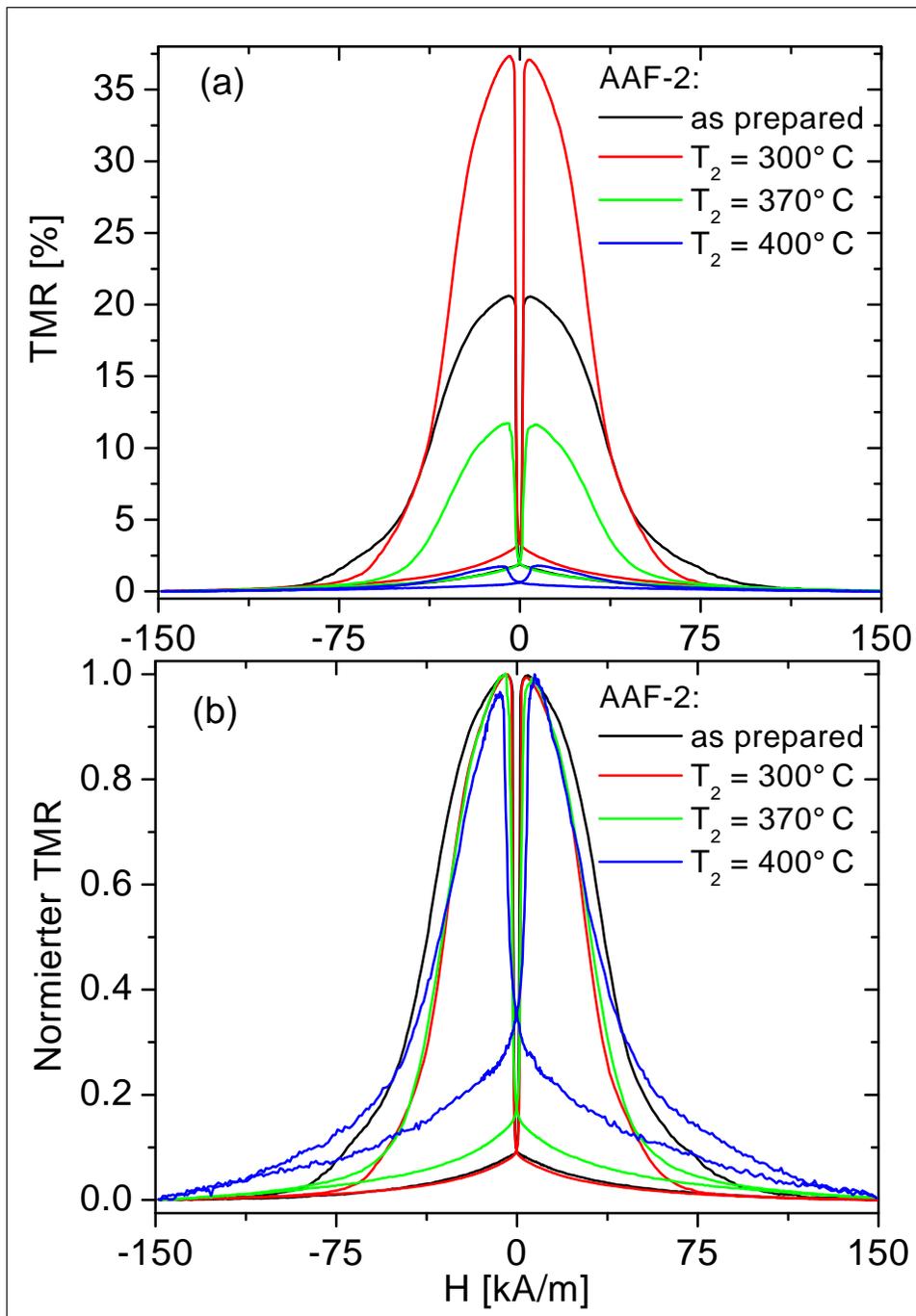


Abbildung 6.36: Majorloops des Systems AAF-2 ( $\text{Ta}_5/\text{Cu}_{30}/\text{CoFe}_{1.5}/\text{Ru}_{0.9}/\text{CoFe}_{2.2}/\text{Al}_{1.5}/\text{Py}_6/\text{Ta}_5$ , 180s Oxidation) für verschiedene Auslagerungstemperaturen  $T_2$  (die Proben wurden zuerst für 1h bei  $200^\circ\text{C}$  und dann für 1h bei  $T_2$  ausgelagert). Zur besseren Übersicht sind nur die Kurven im as prepared Zustand und für  $T_2=300^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  gezeigt: (a) absoluter TMR (b) normierter TMR

und die direkte Austauschwechselwirkung zwischen diesen bestimmt wird. Als Ursache hierfür ist wiederum die schon bei  $250^{\circ}\text{C}$  festgestellte Co-Diffusion zu nennen.

Der Anstieg des Widerstandes zwischen Sättigungsfeld und Nullfeld, welcher durch die remanente Domänenstruktur des AAF bestimmt ist, ist bis  $325^{\circ}\text{C}$  unverändert. Wird  $T_2$  weiter erhöht, so nimmt dieser Nullanstieg langsam zu und beträgt bei  $400^{\circ}\text{C}$  35% der gemessenen TMR-Amplitude.

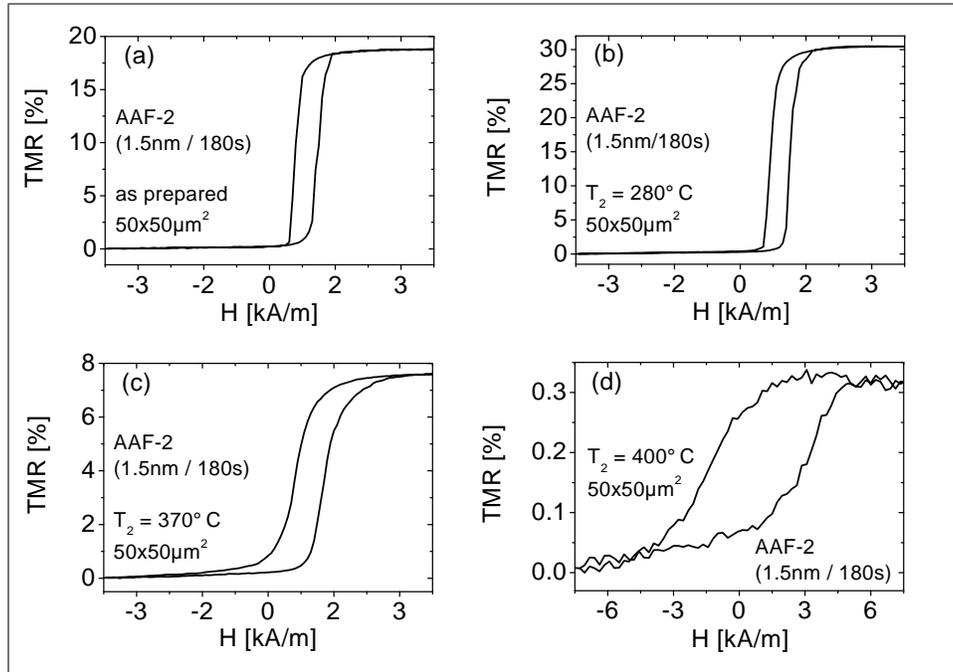


Abbildung 6.37: Typische Minorloops des Systems AAF-2 (Al1.5, 180s Oxidation) für verschiedene Auslagerungstemperaturen  $T_2$  (die Proben wurden zuerst für 1h bei  $200^{\circ}\text{C}$  und dann für 1h bei  $T_2$  ausgelagert).

Die Minorloops der Probe AAF-2 (Abb. 6.37)<sup>14</sup> zeigen parallel zu dieser Entwicklung ab  $350^{\circ}\text{C}$  einen Anstieg der Sättigungsfeldstärke und ab  $370^{\circ}\text{C}$  auch einen Anstieg der Koerzitivfeldstärke. Die Ursache liegt wiederum in dem in Abschnitt 6.5 ausführlich diskutierten Pinning der weichmagnetischen Elektrode an die Streufelder des degenerierten AAF. Der Anstieg der Koerzitivfeldstärke ist bei AAF-2 Proben mit 1nm dicker Al-Schicht stärker ausgeprägt als bei 1.5nm Al (Abb. 6.38a), da der Abstand zwischen den beiden ferromagnetischen Elektroden geringer ist. Da auch die Orange-Peel-Kopplung exponentiell mit

<sup>14</sup>Aufgrund der starken Orange-Peel-Kopplung gibt es für die Proben mit hohen TMR-Amplituden bei  $H=0$  nur einen Zustand, d.h. die Datenspeicherung wäre mit diesen Tunnel-elementen nicht möglich. Um den Minorloop so zu verschieben, daß er symmetrisch um  $H=0$  liegt, muß in Zukunft einerseits die Rauigkeit reduziert werden. Andererseits kann bei den im MRAM typischen Elementflächen  $\ll 1\mu\text{m}^2$  durch Variation der Momente der beiden ferromagnetischen Elektroden die antiferromagnetische (magnetostatische) Kopplung über die Ränder der Zelle gezielt eingestellt werden, um die ferromagnetische Orange-Peel-Kopplung zu kompensieren.

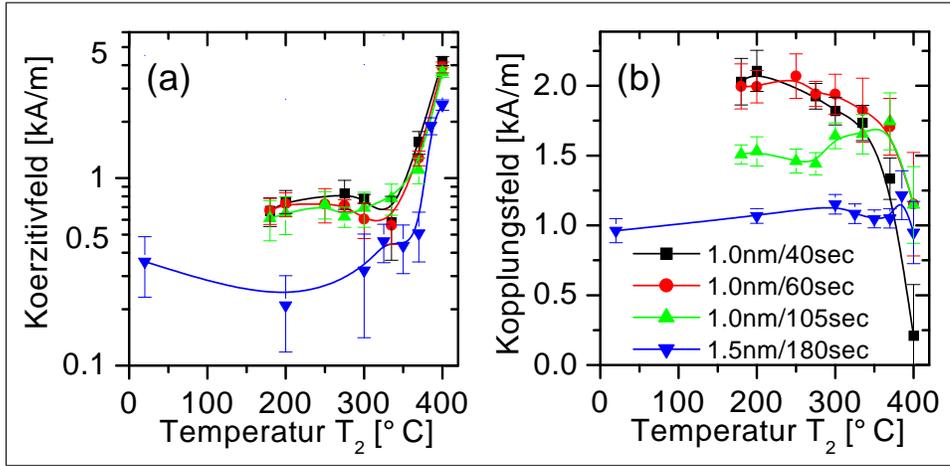


Abbildung 6.38: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke (a) und des Orange-Peel-Kopplungsfeldes (b) von der Auslagerungstemperatur, der Al-Schichtdicke und der Oxidationszeit für Proben des Typs AAF-2

dem Abstand zwischen den beiden Ferromagneten abnimmt (siehe Gl. 2.4), ist die Kopplung bei der Probe mit 1.5nm Al-Schichtdicke am geringsten (Abb. 6.38b). Von den Proben mit 1.0nm Al hat diejenige mit der größten Oxidationszeit (105s) die geringste Kopplung, da die effektive Barrierendicke mit steigender Oxidationszeit zunimmt. Die 40s bzw. 60s lang oxidierten Proben zeigen mit etwa 2kA/m die stärkste Kopplung aller Proben. Die Temperaturabhängigkeit der Kopplungsfeldstärke verläuft nicht so einheitlich wie die der Koerzitivfeldstärke. Während bei der Probe mit 1.5nm Al ein leichter Anstieg festzustellen ist (bei den mit MOKE untersuchten unstrukturierten Proben mit 1.5nm Al ist dagegen ein leichter Abfall zu sehen, siehe Abb. 6.23), nähern sich die Kopplungsfeldstärken für 1.0nm Al bei unterschiedlicher Oxidationszeit bis 330<sup>0</sup>C an, ab 370<sup>0</sup>C fallen sie deutlich ab. Die Differenz zwischen den unstrukturierten und den strukturierten Proben mit 1.5nm Al und 180s Oxidationszeit zeigt, daß sich nominell identische Proben nicht absolut gleich verhalten. Die Ursache hierfür ist, daß in die Stärke der Orange-Peel-Kopplung ganz entscheidend die Domänenstruktur in den beiden gekoppelten Ferromagneten und der genaue Verlauf der Welligkeit eingehen. Beide Größen können von Probe zu Probe leicht variieren und sich durch die thermische Auslagerung bzw. die Strukturierung ändern. Der Abfall des Kopplungsfeldes für die Proben mit 1.0nm Al ab 370<sup>0</sup>C deutet darauf hin, daß die entsprechenden Korrelationslängen bei der Kopplung anders als bei den Proben mit 1.5nm Al sind und sich zusätzlich durch die thermische Auslagerung stärker ändern. Dies zeigt, daß die Annahme einer einfachen sinusförmigen Welligkeit in den untersuchten Proben nicht erfüllt sein kann.

Es läßt sich zusammenfassen, daß die beobachteten Veränderungen in der Form der Magnetowiderstandskurven (Minor- und Majorloops) gut mit den MOKE-Ergebnissen übereinstimmen. Vom magnetischen Standpunkt her betrachtet ist das System AAF-2 bis ca. 350<sup>0</sup>C thermisch stabil, beim System

AAF-1 zeigen sich schon bei 300<sup>0</sup>C deutliche Veränderungen.

## Kapitel 7

# Dielektrische Stabilität

Die dielektrische Stabilität der Tunnelemente des Typs AAF-1 wurde im Rahmen dieser Arbeit im Detail analysiert, bevor das System AAF-2 entwickelt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen zuerst diskutiert werden. Sie sind veröffentlicht in Ref. [120]. Danach folgen noch Messungen zum System AAF-2, die aber nicht im gleichen Umfang durchgeführt wurden und in Ref. [121] veröffentlicht werden sollen. In der Literatur finden sich nur wenige Publikationen zur dielektrischen Stabilität von magnetischen Tunnelementen, die im Folgenden auch mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Insbesondere sind die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente die ersten veröffentlichten systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit der Durchbruchspannungen von der Auslagerungsprozedur. Sie stellen also eine Kombination aus Untersuchungen zur thermischen und dielektrischen Stabilität dar.

Der dielektrische Durchbruch der Tunnelemente wurde in Experimenten untersucht, bei denen die angelegte Spannung in 1mV Schritten mit einer Rate von  $23\text{mVs}^{-1}$  von Null bis zu einem maximalen Wert von +2000mV erhöht wurde. Die untere Elektrode (also der AAF) lag dabei auf Masse. Im Allgemeinen ist der dielektrische Durchbruch eines Tunnelementes durch einen starken Anstieg des Stromes bei der Durchbruchsspannung  $U^{BD}$  charakterisiert. Dieser rührt von der Bildung eines hochleitfähigen lokalisierten Kanals in der Barriere her, der den verbleibenden Tunnelwiderstand über die Barriere kurzschließt. Die Lokalisierung des Kanals konnte durch ein sehr schönes optisches Experiment von OEPTS ET AL. [196] sichtbar gemacht werden, auf das hier aber nicht weiter eingegangen werden soll. Als Folge der Bildung einzelner lokalisierter Kurzschlüsse ergibt sich nach dem Durchbruch ein von der ursprünglichen Elementfläche unabhängiger Absolutwiderstand  $R_0^{BD}$ . Für das System AAF-1 beträgt dieser  $2\text{-}5\Omega$  bei einer Spannung von wenigen mV (*zero bias*). Bei diesen Experimenten beträgt der maximale von der 4-Pol-Spannungsquelle [86] abgegebene Strom 100mA. Wird die im Moment des Durchbruchs am Element abfallende maximale Leistung durch Einbau eines Vorwiderstandes  $R_{Pre}$  in die von der 4-Pol-Spannungsquelle zum Element führende Stromzuleitung reduziert, so erhöht sich auch  $R_0^{BD}$  ( $R_0^{BD}=11\pm 3\Omega$  bei  $R_{Pre}=220\Omega$  und  $R_0^{BD}=26\pm 9\Omega$  bei  $R_{Pre}=330\Omega$ ). Dies beweist direkt die thermische Natur des Durchbruches (*thermal run-away* [63], siehe Abschnitt 2.2.2).

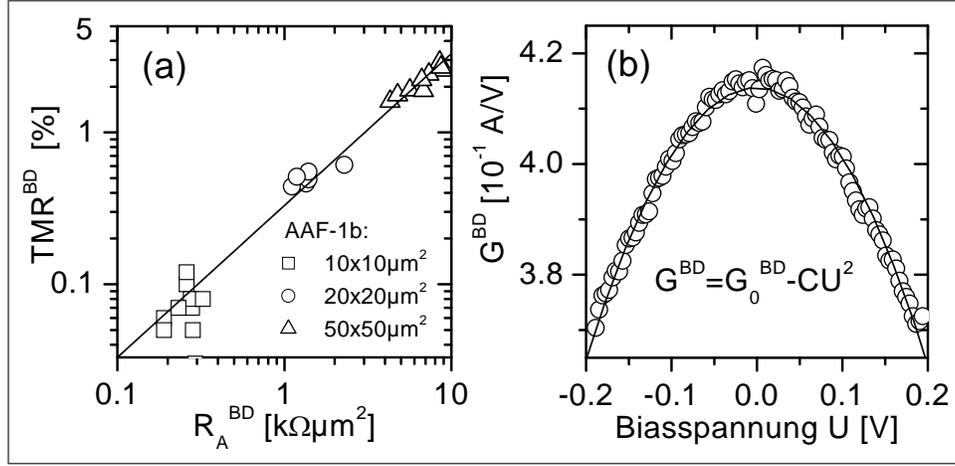


Abbildung 7.1: Dielektrischer Durchbruch in Proben des Typs AAF-1b ( $\text{Fe6/Cu30/Co1/Cu1/Co1.5/Al1/Co1/Fe6/Cu2/Cr3}$ , as prepared): (a) TMR-Amplitude  $TMR^{BD}$  als Funktion des Flächenwiderstandes  $R_A^{BD}$  nach dem dielektrischen Durchbruch (b) Typische differentielle Leitfähigkeit  $G^{BD} = dI/dU$  nach dem Durchbruch (Probengröße  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ), die Daten sind mit Gl. 7.1 angepaßt.

**A. Dielektrischer Durchbruch unbehandelter Tunnелеlemente des Typs AAF-1:** Die in Abb. 7.1a dargestellte, nach dem Durchbruch verbleibende TMR-Amplitude  $TMR^{BD}$  zeigt die gemäß Gl. 2.13 und 2.14 erwartete lineare Abhängigkeit vom Flächenwiderstand  $R_A^{BD} = \text{Fläche} \times R_0^{BD}$ . Die Steigung der Geraden beträgt etwa  $3\%/10\text{k}\Omega\mu\text{m}^2$ . Dies ist bei einer für das System AAF-1b typischen ursprünglichen TMR-Amplitude von  $20\%$  ( $R_A = 50\text{k}\Omega\mu\text{m}^2$ ) in guter Übereinstimmung mit dem in Abb. 2.7 gezeigten Modell. Nach dem Durchbruch ist die Spannungsabhängigkeit des differentiellen Leitwertes  $G^{BD}$  im Vergleich zu intakten Tunnелеlementen invertiert (Abb. 7.1b),  $G^{BD}$  nimmt mit dem Quadrat der Biasspannung  $U$  ab:

$$G^{BD} = G_0^{BD} - CU^2 \quad (7.1)$$

Dabei ist  $C$  eine Konstante und  $G_0^{BD} = 1/R_0^{BD}$ . Dieser Effekt läßt sich durch eine mit  $U$  ansteigende Aufheizung des lokalen hochleitfähigen Kanals erklären (siehe auch [59]). In erster Näherung kann eine lineare Temperaturabhängigkeit für  $G^{BD}$  angenommen werden,

$$G^{BD} = G_0^{BD} (1 - \alpha_T \Delta T) \quad (7.2)$$

wobei  $\alpha_T$  der lineare Temperaturkoeffizient und  $\Delta T$  der Temperaturanstieg ist. Mittels Koeffizientenvergleich kann dann aus Gl. 7.1 und 7.2 die Spannungsabhängigkeit des Temperaturanstiegs  $\Delta T$  berechnet werden:

$$\Delta T = \frac{CU^2}{\alpha_T} \quad (7.3)$$

Mit den aus Abb. 7.1b gewonnenen Fitparametern ( $G_0^{BD} = 0.414\Omega^{-1}$ ),  $C = 1.24\Omega^{-1}\text{V}^{-2}$ ) ergibt sich bei einer Biasspannung von  $U = 200\text{mV}$  und  $\alpha_T = 0.006\text{K}^{-1}$  (dies entspricht näherungsweise den Werten für Co, Fe und Ni [197]) eine Temperaturerhöhung des Defektes von  $\Delta T \approx 20\text{K}$ , was in guter Übereinstimmung mit den Resultaten aus Ref. [196] steht. Die durch die Konstante  $C$  beschriebene negative Krümmung nimmt typischerweise mit steigendem  $G_0^{BD}$  zu. Die invertierte Spannungsabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit kann im Herstellungsprozess für das MRAM als Kriterium dafür genutzt werden, ob bei einer defekten Speicherzelle der Kurzschlußstrom durch einen lokalisierten oder einen großflächigen Barrierendefekt fließt. Letzterer führt zu einem rein ohmschen Verhalten, d.h.  $G^{BD}(U) = \text{konstant}$ .

**B. Thermisch induzierte Verspannungen:** Bevor die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Durchbruchs diskutiert wird, soll erst noch die Größe der beim Tempern auftretenden thermisch induzierten Verspannungen abgeschätzt werden: Wird ein Schichtsystem aufgeheizt oder abgekühlt, so können aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i$  große Verspannungen auftreten. Diese sind an den Grenzflächen zwischen zwei Materialien A und B maximal und bauen sich mit wachsendem Abstand zur Grenzfläche ab. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsexperimenten treten die Verspannungen zum einen während und nach dem Aufheizen bis zur gewünschten Solltemperatur  $T_{Soll}$  auf, andererseits versucht das Schichtsystem, bei  $T_{Soll}$  die Verspannungen durch Diffusion zu verkleinern (der verspannungsfreie Zustand ist dann bei  $T_{Soll}$  definiert). Wird das System danach wieder auf Raumtemperatur RT abgekühlt, so kommt es erneut zu Verspannungen, die nun entgegengesetzt zu den Verspannungen beim Aufheizen orientiert sind. Vom Aspekt der Anwendung her betrachtet ist die empfindlichste Stelle eines Tunnelelementes die ca. 1nm dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere. Sind die Verspannungen so groß, daß die Barriere ihnen nicht widerstehen kann, so reißt sie auf und es kommt zu einem Kurzschluß, das Tunnelelement ist zerstört. Problematisch ist hier vor allem, daß  $\alpha_i$  für Isolatoren im Allgemeinen deutlich kleiner ist als für Metalle. Im realen System können Verspannungen in den polykristallinen Metallfilmen an bereits vorhandenen Korngrenzen oder anderen Fehlstellen bzw. durch Entstehung neuer Fehlstellen (Versetzungen, Gitterrelaxation, Gleitebenen, Kleinwinkelkorngrenzen etc.) kompensiert werden.

Um die Größe der zu erwartenden Verspannungen abzuschätzen, soll das reale Schichtsystem nun durch das Modellsystem ABA beschrieben werden, welches folgende Eigenschaften hat: Die Schichtdicken der Materialien A seien so groß, daß die Verspannungen bei einem großen Abstand zur AB-Grenzfläche komplett kompensiert sind. Die Schicht B sei eine dünne Zwischenschicht in der die Verspannungen aufgrund ihrer geringen Dicke konstant sind. Die laterale Ausdehnung des Schichtsystems parallel zur Schichtebene sei  $l$ . Wird ein solches System geheizt, so treten bei  $\alpha_A \neq \alpha_B$  Verspannungen parallel zur Grenzfläche zwischen A und B auf, welche Normalspannungen an den Enden der Schicht entsprechen. Es sind zwei wichtige Grenzfälle zu unterscheiden:

1. Ist die Stärke der atomaren Bindungen  $\Delta_{AA, BB}$  in den Materialien A und B parallel zur Grenzfläche viel größer als die Bindungen  $\Delta_{AB}$  zwischen A

und B senkrecht zur Grenzfläche, so werden sich die Schichten bei hinreichend großen thermisch induzierten Verspannungen voneinander ablösen.

2. Ist die atomare Bindung  $\Delta_{AB}$  groß, so kann die Größe der in A und B parallel zur Grenzfläche verlaufenden Verspannungen  $\sigma_{A,B}$  abgeschätzt werden: Wird die Temperatur der Materialien um  $\Delta T$  verändert, so wäre ohne Wechselwirkung zwischen A und B im System A bzw. B folgende relative Änderung  $\delta x_{A,B}/l$  der lateralen Ausdehnungen festzustellen (dies entspricht der Ausdehnung einer einzelnen Schicht parallel zur Schichtebene):

$$\frac{\delta x_{A,B}}{l} = \alpha_{A,B} \Delta T \quad (7.4)$$

Aufgrund der starken Wechselwirkung  $\Delta_{AB}$  muß die relative parallel zur Grenzfläche verlaufende Ausdehnung  $\delta_{ABA}$  des gesamten Schichtsystems im Bereich der Grenzfläche in den Schichtmaterialien A und B gleich groß sein. Im Vergleich zu den einzelnen Schichten wird also die Ausdehnung des Materials mit dem kleineren  $\alpha$  verstärkt, während sie für das Material mit dem größeren  $\alpha$  verringert wird. Dies führt zu den parallel zur Grenzfläche verlaufenden Verspannungen, die sich an den Grenzflächen AB und BA gerade kompensieren müssen.  $\sigma_{A,B}$  ist dabei durch das Elastizitätsmodul  $E_{A,B}$  und die Differenz der thermisch induzierten relativen Längenänderungen festgelegt:

$$\sigma_A = E_A \frac{\delta_{ABA} - \delta x_A}{l} = -\sigma_B = -E_B \frac{\delta_{ABA} - \delta x_B}{l} \quad (7.5)$$

Die relative Längenänderung  $\delta_{ABA}$  des gesamten Schichtsystems im Bereich der Barriere ergibt sich somit zu:

$$\frac{\delta_{ABA}}{l} = \Delta T \frac{E_A \alpha_A + E_B \alpha_B}{E_A + E_B} \quad (7.6)$$

Werden Gl. 7.4 und 7.5 in Gl. 7.6 eingesetzt, so ergibt sich die Größe der thermisch induzierten Verspannung in A bzw. B:

$$\sigma_A = -\sigma_B = E_A \Delta T \left( \frac{E_A \alpha_A + E_B \alpha_B}{E_A + E_B} - \alpha_A \right) \quad (7.7)$$

Mittels der in Tab. 7.1 zusammengefaßten mechanischen und thermischen Eigenschaften der verschiedenen im Tunnelement verwendeten Materialien (die Daten für Bulkmaterial stammen aus [128, 198]) soll nun noch die Größe der Verspannungen unter Verwendung von Gl. 7.7 berechnet werden: Sei das Material A (B) im obigen Modell Kupfer ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), so kann die typische Verspannung im Tunnelement beim Heizen von RT auf  $500^\circ\text{C}$  ( $\Delta T=480^\circ\text{C}$ ) zu  $\sigma \approx 500\text{MPa}$  berechnet werden.  $\sigma$  hat also eine mit den Bulkwerten der Zugfestigkeit der Materialien des Tunnelementes vergleichbare Größe. Im Rahmen der hier vorgenommenen Abschätzung ist daher das Auftreten von verspannungsinduzierten Defekten in der Barriere nicht unwahrscheinlich. Analog dazu ergibt sich, daß auch ein thermisch induzierter Defekt der auf dem Si(100) befindlichen  $\text{SiO}_2$ -Schicht möglich ist.

Material	$\alpha_i$ [ $10^{-6}\text{K}^{-1}$ ]	$E_i$ [GPa]	Druckfestigkeit [100 MPa]	Zugfestigkeit [MPa]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Saphir)	5.8	350-390	21	250-400
Fe (poly.)	12.1	211		180-210
Cu (poly.)	17	130		224-314
Co (poly.)	12.5	211		760-1135
Ni (poly.)	13.3	200		400-660
Si (poly.)	4.7-7.6	113		
SiO <sub>2</sub> (Quarz, geschmolzen)	0.54	72-74	11	48

Tabelle 7.1: *Thermische und mechanische Bulkeigenschaften einiger in den Tunnelementen verwendeter Materialien (aus [128, 198]). Bei allen Daten ist zu beachten, daß die Bulkwerte nur eine grobe Näherung für die Eigenschaften dünner Filme darstellen. Dies ist besonders für das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu betonen, da die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke nur etwa 1nm beträgt und die Schicht selbst amorph ist.*

**C. Dielektrische Stabilität nach dem thermischen Auslagern beim System AAF-1:** Die Veränderungen der dielektrischen Stabilität in Abhängigkeit von der Auslagerungsprozedur wurden an mehr als 400 Tunnelementen mit Flächen von 18 bis 400 $\mu\text{m}^2$  des Typs AAF-1a untersucht. Die Tunnelemente wurden in 8 nahezu gleiche Ensembles aufgeteilt (dies ermöglicht eine sinnvolle Mittelung der flächenabhängigen Durchbruchsspannungen über alle Elemente eines Ensembles) und bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert. Für das Durchbruchexperiment wurde bei jedem Element zuerst der Widerstand und die TMR-Amplitude (Biasspannung 10mV, *zero bias*) gemessen, danach folgte die Spannungsrampe für den Durchbruch. Als letztes wurden  $R_A^{BD}$  und  $TMR^{BD}$  bestimmt. Elemente, an denen die oben diskutierte Strom-Spannungs-Charakteristik zur Berechnung der Barrierenparameter bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen gemessen wurden, wurden nicht für die Durchbruchexperimente verwendet, um einen unerwünschten Einfluß der bei der Messung der UI-Kennlinie angelegten Spannung von bis zu 1000mV auf die gemessene dielektrische Stabilität ausschließen zu können.

Im *as prepared* Zustand war der Durchbruch bei 70% der Elemente durch einen einzigen Stromsprung bei der Spannung  $U^{BD}$  charakterisiert, bei den restlichen 30% traten wenige zusätzliche Stromsprünge bei Spannungen nahe von  $U^{BD}$  auf. Abb. 7.2a zeigt einen typischen zweistufigen Durchbruchprozess bei einem *as prepared* Element (Dreiecke). Die Spannung  $U^{1st}$ , bei der der erste Stromsprung auftritt, ist vom Anwendungsaspekt her die wichtigere Spannung. Die Abhängigkeit der Durchbruchsspannungen von der Auslagerungstemperatur ist in Abb. 7.2b dargestellt. Nach Auslagerung bis 300<sup>0</sup>C steigen  $U^{1st}$  und  $U^{BD}$  von 1.35V im *as prepared* Zustand auf 1.55V. Beide Durchbruchsspannungen sind nahezu identisch und die Anzahl der Elemente, welche mehr als einen Stromsprung zeigen, nimmt ab (12% bei 230<sup>0</sup>C, 22% bei 300<sup>0</sup>C).

Dieser Anstieg der Durchbruchsspannungen korreliert mit dem in Abb. 6.29b

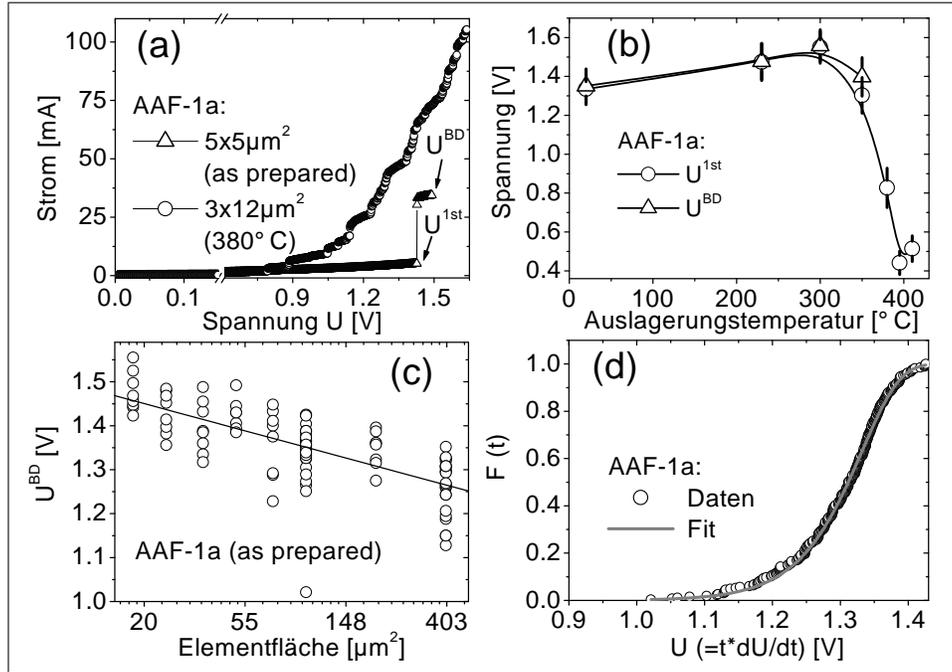


Abbildung 7.2: Dielektrischer Durchbruch im System AAF-1a: (a) Strom-Spannungs-Charakteristiken in typischen Experimenten zum dielektrischen Durchbruch von Tunnелеlementen im *as prepared* Zustand (Dreiecke) sowie nach Auslagerung bei 380°C/1h (Kreise) (b) Temperaturabhängigkeit der über die Elementgröße gemittelten Durchbruchsspannungen  $U^{1st}$  und  $U^{BD}$  (c) Abhängigkeit der Durchbruchsspannung  $U^{BD}$  magnetischer Tunnелеlemente im *as prepared* Zustand von der Elementgröße. Die Daten sind mit Gl. 7.8 angepaßt. (d) Verteilungsfunktion  $F(t)$  von  $U^{1st}$  eines großen Ensembles von 266 Elementen im *as prepared* Zustand (Größe:  $100\mu\text{m}^2$ ,  $dU/dt=23\text{mVs}^{-1}$ ). Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit gemäß Gl. 2.17.

gezeigten Widerstandsanstieg und kann als ein Heilen von bei der Präparation eingebauten Defekten in der Barriere (siehe Abschnitt 6.6) interpretiert werden: Im Rahmen des E-Modell beginnt der dielektrische Durchbruch mit einem feldinduzierten Bruch atomarer Bindungen in der Barriere, wahrscheinlich vorzugsweise an Stellen mit nicht perfekter Nahordnung der Atome im amorphen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>. Die thermisch induzierte Ausheilung solcher Bindungsdefekte führt dementsprechend zu einer geringeren Dichte von potentiellen Bruchstellen in der Barriere und zu größeren Durchbruchsspannungen. Bei 350°C fallen  $U^{1st}$  und  $U^{BD}$  wieder ab, wobei 85% aller Elemente mehr als eine Stromstufe zeigen und sich nun dadurch eine deutliche Differenz von etwa 100mV zwischen beiden Spannungen entwickelt. Ab 380°C ändert sich das typische Durchbruchverhalten drastisch.  $U^{1st}$  ist trotz des immer noch hohen Flächenwiderstandes (dieser

<sup>1</sup>Beim  $\text{SiO}_2$  wird beispielsweise die Vakanz eines O-Atoms im amorphen  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk und die damit verbundene Ausbildung einer relativ schwachen Si-Si Bindung als Precursor für den dielektrischen Zusammenbruch angesehen [63].

ist immer noch etwas größer als  $R_A$  im *as prepared* Zustand) stark reduziert. Der Durchbruchprozess findet nun anstatt über wenige große Stromsprünge in vielen kleinen Stufen statt (siehe Abb.7.2a, Kreise).

Die Definition von  $U^{BD}$  ist in diesem Temperaturbereich nicht mehr sinnvoll, da jedes Durchbruchexperiment genau solange dauert, bis der maximale von der Spannungsquelle lieferbare Strom von rund 100mA erreicht ist. Dieses Verhalten findet sich auch bei höheren Auslagerungstemperaturen, wobei  $U^{1st}$  auf ca. 500mV absinkt. Im Rahmen des E-Modells entspricht eine reduzierte Durchbruchsspannung einer geringeren Aktivierungsenergie  $\Delta H$  oder einem Anstieg des Parameters  $B$ , welche die Feldstärkenabhängigkeit der Durchbruchswahrscheinlichkeit beschreibt. Ein plausibler Mechanismus für solch ein Verhalten könnte die in Abschnitt 6.6 diskutierte Diffusion von Cu in die Barriere sein, die zur Erklärung der großen Barrierensymmetrien vorgeschlagen wurde. Andererseits fällt beim System AAF-1a der Flächenwiderstand oberhalb von 380°C stark ab, da die Reaktion zwischen dem Si-Substrat und dem Fe/Cu-Buffer zur Bildung von großen Kristalliten unterhalb der Barriere führt. Die Kristallite setzen die Barriere unter mechanische Spannung und führen bei hinreichender Größe letztendlich zum Bruch der Barriere. Wird die Barriere einer durch das Kristallitwachstum erzeugten mechanischen Spannung ausgesetzt, die gerade noch kompensiert werden kann, so ist zu erwarten, daß bei zusätzlichem elektrischen Stress der Durchbruch bei deutlich niedrigeren Durchbruchsspannungen auftritt. Werden außerdem noch die weiter unten diskutierten Ergebnisse zur dielektrischen Stabilität des Systems AAF-2 berücksichtigt (hier ist bis 450°C weder ein Abfall des Flächenwiderstandes noch der Durchbruchsspannung festzustellen), so ist davon auszugehen, daß die Veränderung des typischen Durchbruchverhaltens ab 380°C beim System AAF-1a durch den mit einem beginnenden Kristallitwachstum unterhalb der Barriere erzeugten mechanischen Stress verursacht wird und somit als extrinsischer Defektmechanismus angesehen werden kann.

Im Allgemeinen kann eine deutliche Abhängigkeit der Durchbruchsspannungen von der Elementgröße erwartet werden. Die Durchbruchsspannungen sollten aufgrund der statistischen Natur des dielektrischen Durchbruchs mit steigender Elementfläche abnehmen: Der Durchbruch eines Elementes ist im Wesentlichen durch die Ausbildung *eines einzigen* hochleitfähigen Kanals charakterisiert, gleichzeitig nimmt aber die absolute Anzahl von statistisch verteilten Defekten proportional zur Fläche zu. Die in Abb. 7.2c dargestellte Abhängigkeit der Spannung  $U^{BD}$  von der Elementfläche der *as prepared* Tunnel-elemente zeigt dies Verhalten deutlich; für die ausgelagerten Proben ( $T \leq 350^\circ\text{C}$ ) wird ein vergleichbares Ergebnis erhalten. Unter Verwendung von Gl. 2.18<sup>2</sup> kann die Flächenabhängigkeit der Durchbruchsspannung benutzt werden, um die Parameter  $A$  und  $B$  des E-Modells zu ermitteln. Dazu wird  $U^{BD}$  gegen den natürlichen Logarithmus der Fläche  $S_J$  (in Einheiten von  $\mu\text{m}^2$ ) aufgetragen und

<sup>2</sup>Dabei wird die Annahme gemacht, daß  $U_{max}$  mit den gemessenen Durchbruchsspannungen  $U^{BD}$  identifiziert werden darf. Da aber die mittlere Durchbruchsspannung  $U_{Mittel}$  (siehe Abschnitt 2.2) beim E-Modell immer kleiner als  $U_{max}$  ist, ergibt sich daraus ein etwas zu kleiner Wert für den Parameter  $A^*$  in Gl. 7.8.

ein linearer Fit durchgeführt:

$$U^{BD} = A^* + B^* \times \ln(S_J) \quad (7.8)$$

Die Fitparameter ergeben sich zu  $A^*=1636\pm 29\text{mV}$  und  $B^*=-61.9\pm 6.2\text{mV}$ .

Die Parameter  $A$  und  $B$  können dann durch einen Koeffizientenvergleich von Gl. 7.8 mit Gl. 2.18 berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{A}{S_J} &= -\frac{dU}{dt} \times \frac{1}{B^*} \times \exp\left(\frac{A^*}{B^*}\right) \\ B &= -B^* \end{aligned}$$

Es ergibt sich  $A/S_J=1.24\times 10^{-12}\text{s}^{-1}\mu\text{m}^{-2}$  und  $B=61.9\pm 6.2\text{mV}$ . Die Parameter  $A$  und  $B$  können für ein genügend großes Ensemble auch direkt unter Verwendung von Gl. 2.17 aus der gemessenen Verteilung  $F(t)$  bestimmt werden. Da  $A$  und  $B$  in der doppelten Exponentialfunktion von  $F(t)$  stehen, ist der Fit extrem stark von der genauen Form der Verteilung  $F(t)$  abhängig und damit eine Anpassung nur für sehr große Ensembles sinnvoll. Um die Zuverlässigkeit der gerade errechneten Werte für  $A$  und  $B$  zu überprüfen, wurden die Durchbruchspannungen eines Ensembles aus 266 nominell identischen Tunnelementen im *as prepared* Zustand mit einer Größe von  $100\mu\text{m}^2$  gemessen (siehe Abb. 7.2d). Es ist zu bemerken, daß unterhalb von  $1000\text{mV}$  kein Durchbruch gemessen wurde. Die entsprechend ermittelten Parameter  $A$  und  $B$  des E-Modells sind in Tab. 7.2 zusammengefaßt.

Verwendete Daten	Verwendete Gleichungen	$A/S_J$ [ $\text{s}^{-1}\mu\text{m}^{-2}$ ]	$B$ [mV]
$U^{1st}$	Gl. 2.17	$(1.79\pm 0.09)\times 10^{-13}$	$55.8\pm 0.1$
$U^{BD}$	Gl. 2.17	$(5.13\pm 0.24)\times 10^{-14}$	$53.1\pm 0.1$
$U^{BD}$	Gl. 7.8 und 2.18	$1.24\times 10^{-12}$	$61.9\pm 6.2$
Daten von OEPTS ET AL.	Gl. 2.18	$2.5\times 10^{-20}$	35

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der aus den gemessenen Durchbruchspannungen  $U^{1st}$  und  $U^{BD}$  ermittelten Parameter  $A$  und  $B$  des E-Modells im Vergleich zu den von OEPTS ET AL. [56] veröffentlichten Daten.

Im Vergleich zu dem mittels Gl. 7.8 und Gl. 2.18 aus  $U^{BD}$  berechneten Parameter  $A$  ergibt sich also ein um einen Faktor 24 niedrigerer Wert, während die Abweichung des Parameters  $B$  nur etwa 20% beträgt. Die Ursache hierfür liegt wiederum in der funktionalen Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p$  (Gl. 2.15) im E-Modell:  $A$  ist der Vorfaktor,  $B$  steht in der Exponentialfunktion. Im Vergleich zu den von OEPTS ET AL. [56] veröffentlichten Werten sind die hier ermittelten Werte (unabhängig von dem verwendeten Verfahren) deutlich größer. Die Daten von OEPTS ET AL. wurden dabei wie folgt ermittelt: Die Durchbruchspannung von fünf Tunnelementen (*as prepared*,  $S_J=2500\mu\text{m}^2$ ) wurde

bei jeweils verschiedenen Rampengeschwindigkeiten  $dU/dt$  zwischen  $10^{-3}$  und  $3\text{mVs}^{-1}$  gemessen. Mittels Gl. 2.18 wurden dann die Parameter  $A$  und  $B$  bestimmt. Die große Differenz zu den in dieser Arbeit ermittelten Werte kommt durch die schlechtere Qualität der Tunnelbarrieren in der Arbeit von OEPTS ET AL. zustande. Zum einen beträgt die mittlere Barrierenhöhe in Ref. [56] nur  $1.0\text{eV}$  im Gegensatz zu  $2.55\text{eV}$  bei den hier untersuchten Proben (gerade die Barrierenhöhe ist ein Indikator für die Qualität der Barriere [42]). Zum anderen können die in Abb. 7.2c gezeigten Daten auf eine Elementfläche von  $2500\mu\text{m}^2$  extrapoliert werden (es wäre dann eine Durchbruchsspannung von etwa  $1.2\text{V}$  zu erwarten), und gleichzeitig die Daten von OEPTS ET AL. auf eine Rampengeschwindigkeit von  $23\text{mVs}^{-1}$  (die erwartete Durchbruchsspannung liegt dann bei  $1.3\text{V}$ ). Da die Al-Schichtdicke vor der Oxidation in dieser Arbeit  $1.0\text{nm}$  und in Ref. [56]  $1.8\text{nm}$  betrug, ist die Feldstärke  $E^{BD}$ , bei der der dielektrische Durchbruch stattfindet, in dieser Arbeit um einen Faktor 1.7 größer (nämlich  $1.2\text{V/nm}$  anstatt  $0.7\text{V/nm}$ ). Bessere Barrieren besitzen aber gleichzeitig einen höheren  $E^B$ -Wert.

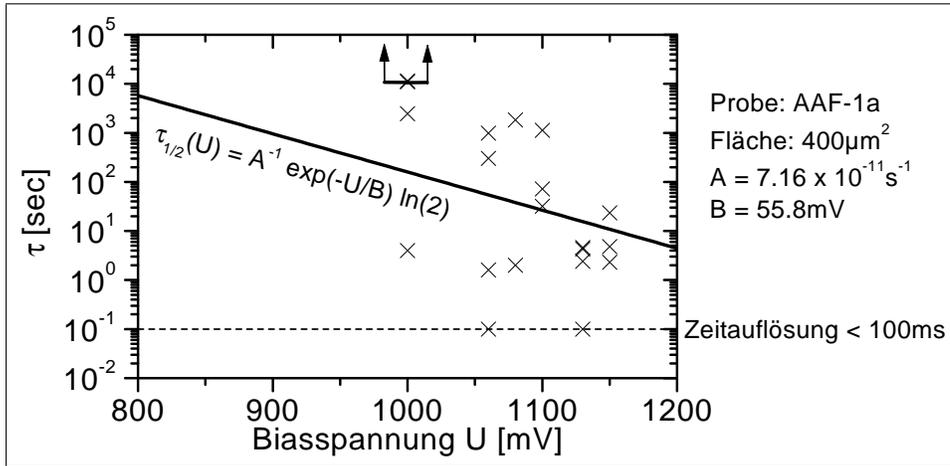


Abbildung 7.3: Gemessene Lebensdauer  $\tau$  von  $400\mu\text{m}^2$  großen Elementen des Typs AAF-1a in Abhängigkeit von der konstanten angelegten Spannung  $U$ . Die Zeitauflösung im Experiment war besser als  $100\text{ms}$ . Die durchgezogene Linie entspricht der gemäß Gl. 2.12 zu erwartenden Lebensdauer unter Verwendung der aus Abb. 7.2d gewonnenen Parameter  $A$  und  $B$  des E-Modells. Bei zwei Elementen wurde das Experiment nach ca.  $3\text{h}$  abgebrochen, ohne daß ein dielektrischer Durchbruch auftrat. Dies wird durch die nach oben gerichteten Pfeile angedeutet.

Auf der Basis des E-Modells kann die mittlere Lebenszeit einer MRAM-Speicherzelle abgeschätzt werden. Die typische Betriebsspannung des MRAM wird wenige  $100\text{mV}$  betragen. Werden die oben aus der Verteilungsfunktion  $F(t)$  für  $U^{1st}$  ermittelten Parameter  $A/S_J = (1.79 \pm 0.09) \times 10^{-13} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-2}$  und  $B = (55.8 \pm 0.1) \text{mV}$  und eine Betriebsspannung von  $300\text{mV}$  in Gl. 2.12 eingesetzt, so ergibt sich bei einer Elementfläche von  $1\mu\text{m}^2$  eine mittlere Lebensdauer von  $\tau_{1/2} \sim 600$  Jahren. Ein direkter Test dieser ermutigenden Vorhersage ist offen-

sichtlich zwar nicht möglich, die gemessene Lebensdauer bei konstanter Spannung im Bereich 1000-1150mV kann aber mit der gemäß Gl. 2.12 erwarteten Lebensdauer verglichen werden (siehe Abb. 7.3). Die Streuung der Meßwerte ist sehr groß, jeweils 10 Elemente des Ensembles liegen ober- bzw. unterhalb der theoretischen Kurve. Bei zwei Elementen wurde das Experiment nach ca. 3h abgebrochen, ohne daß ein dielektrischer Durchbruch auftrat (dies wird durch die nach oben gerichteten Pfeile angedeutet). Dennoch läßt sich, wie im Modell erwartet, eine mit abnehmender Spannung deutliche Zunahme der maximalen gemessenen Lebensdauer feststellen. Mittels der Daten aus [56] würde sich eine um viele Größenordnungen größere Lebensdauer bei 300mV ( $S_J=1\mu\text{m}^2$ ) ergeben. Da die Qualität der hier untersuchten Barrieren aber deutlich besser ist als in Ref. [56], darf davon ausgegangen werden, daß die vorhergesagte Lebensdauer aus dieser Arbeit verlässlicher ist, als die von OEPTS ET AL. veröffentlichten Daten.

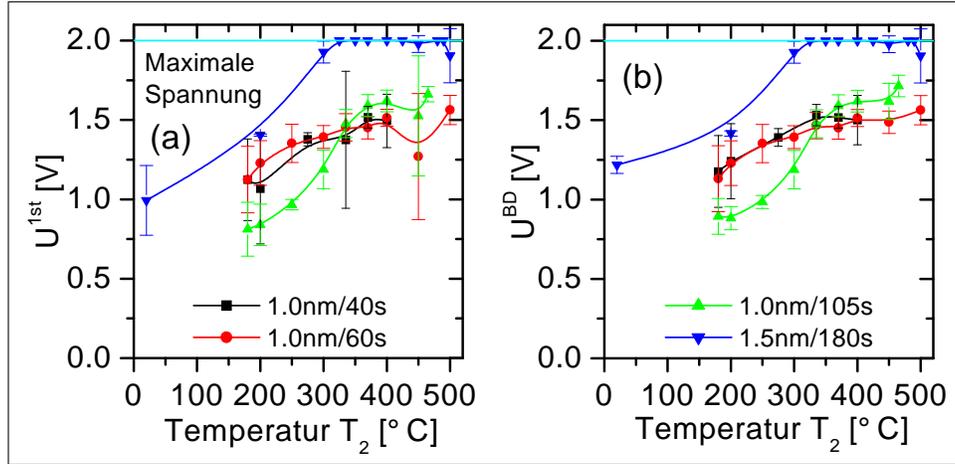


Abbildung 7.4: Abhängigkeit der Durchbruchsspannungen  $U^{1st}$  (a) und  $U^{BD}$  (b) von der Auslagerungstemperatur, der Al-Schichtdicke und der Oxidationszeit für Proben des Typs AAF-2. Von den Proben mit 1.5nm Al und 180s Oxidationszeit wurden nur Elemente mit  $S_J=100\mu\text{m}^2$  vermessen, von den Tunnelelementen mit 1.0nm Al und 40-105s Oxidationszeit wurden pro Meßpunkt etwa 10 Elemente ( $S_J=9-100\mu\text{m}^2$ , jeweils gleichwertige Ensembles) vermessen. Die maximale im Experiment erreichbare Spannung betrug 2000mV. Die Elemente mit 1.5nm Al, deren Durchbruchsspannung mit 2000mV angegeben wird, haben bis zu dieser Spannung keine Widerstandsänderung erfahren, sie zeigen den gleichen TMR und Flächenwiderstand wie vor dem Start der Spannungsrampe.

**D. Dielektrischer Durchbruch beim System AAF-2:** Beim System AAF-2 wurden die Durchbruchsspannungen  $U^{1st}$  und  $U^{BD}$  als Funktion der Auslagerungstemperatur  $T_2$  (jede Probe wurde 1h bei  $200^\circ\text{C}$  und 1h bei  $T_2$  getempert) für unterschiedliche Al-Schichtdicken und Oxidationszeiten gemessen. Wie beim System AAF-1a vollzieht sich der dielektrische Zusammenbruch typischerweise in einem, gelegentlich auch in wenigen großen Stromsprüngen. Beide Durchbruchsspannungen sind nahezu identisch (siehe Abb. 7.4a und b).

Gemäß den Erwartungen des E-Modells findet der Durchbruch bei den Proben mit dickerer Al-Schicht auch bei höheren Spannungen statt.  $U^{1st}$  und  $U^{BD}$  steigen bis  $T_2 \approx 300^\circ\text{C}$  für alle vier Proben an und bleiben dann auf gleichbleibend hohem Niveau, etwa 1500mV für die Proben mit 1.0nm Al und  $\geq 2000\text{mV}$  für 1.5nm Al. Die Probe mit 1.0nm Al und einer Oxidationszeit von 105s zeigt zunächst ein deutlich geringeres  $U^{1st}$  und  $U^{BD}$ , oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  ist die dielektrische Stabilität dieser Probe dann sogar etwas besser als die der Proben mit 40s und 60s dauernder Oxidation (diese beide Proben verhalten sich im ganzen untersuchten Temperaturbereich nahezu identisch). Wie in Abschnitt 6.6 beschrieben, fällt für die Probe 1.0nm/40s (1.0nm/105s) der Widerstand oberhalb von  $450^\circ\text{C}$  ( $465^\circ\text{C}$ ) deutlich ab. Die dielektrische Stabilität der beiden Proben in diesem Temperaturbereich wurde zwar nicht mehr so systematisch untersucht wie bei niedrigeren Temperaturen, stichprobenartige Messungen an beiden Systemen haben aber gezeigt, daß parallel zum Widerstandseinbruch auch die Durchbruchsspannung sinkt ( $U^{1st}$  fällt deutlich unter 1000mV ab).

**E. Zusammenfassung:** Es läßt sich feststellen, daß die dielektrische Stabilität der magnetischen Tunnелеlemente kein ernsthaft limitierender Faktor für die Lebensdauer eines MRAM darstellen sollte. Präparationsbedingte Defekte in der Barriere werden durch eine Auslagerung bis  $300^\circ\text{C}$  (beim System AAF-2 also parallel zum starken Anstieg der TMR-Amplitude) ausgeheilt. Während beim System AAF-1a die dielektrische Stabilität oberhalb von  $350^\circ\text{C}$  aufgrund der Reaktion des Si-Substrates mit der Fe/Cu-Doppelschicht stark reduziert wird, bleibt sie beim System AAF-2 bei Temperaturen oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  auf einem gleichbleibend hohen Niveau von etwa 1.5V bei 1.0nm Al (dies stimmt gut mit den maximalen Durchbruchsspannungen des System AAF-1 nach thermischer Auslagerung bei  $300^\circ\text{C}$  überein) und  $\geq 2\text{V}$  bei 1.5nm Al.



## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit zwischen der Siemens AG und der Universität Bielefeld die magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen untersucht, welche in naher Zukunft als Speicherzellen im MRAM verwendet werden sollen. Das Besondere an den untersuchten Tunnelementen ist, daß ein sogenannter künstlicher Antiferromagnet (AAF) als hartmagnetische Elektrode verwendet wurde. Der AAF besteht aus zwei dünnen ferromagnetischen Filmen, welche aufgrund der RKKY-Wechselwirkung über eine dünne, nicht magnetische Zwischenschicht antiferromagnetisch gekoppelt sind.

Bei den durchgeführten Untersuchungen stand vor allem das Verständnis der physikalischen Vorgänge im Vordergrund, welche die Stabilität der Tunnelemente beeinflussen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden neben den Untersuchungen der Transporteigenschaften und der magnetischen Eigenschaften auch die strukturellen Veränderungen mittels unterschiedlicher Methoden intensiv untersucht. Im Gegensatz zu diesem Zugang finden sich in der Literatur kaum systematische Untersuchungen zu thermisch induzierten strukturellen Veränderungen der Proben. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen nun kurz zusammengefaßt werden:

**A. Magnetische Stabilität magnetischer Tunnelemente mit Co/Cu/Co-AAF im as prepared Zustand:** Die magnetische Langzeitstabilität eines Tunnelementes ist dadurch definiert, daß sich die Magnetisierung der hartmagnetischen Schicht durch das Ummagnetisieren der weichmagnetischen Speicherschicht (also den Schreibprozeß der Speicherzelle) auch nach vielen Schreibzyklen nicht ändern darf. In dieser Arbeit wurde erstmals die magnetische Stabilität von Tunnelementen mit einem künstlichen Antiferromagneten (Co/Cu/Co im ersten antiferromagnetischen Kopplungsmaximum) als hartmagnetische Elektrode untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Stabilität stark durch die Wahl des Materials für die weichmagnetische Elektrode beeinflusst wird. Hierzu wurden Elemente mit weichmagnetischen Co<sub>1</sub>/Fe<sub>6</sub>- und Co<sub>1</sub>/Py<sub>6</sub>-Doppelschichten untersucht. Für Schaltfelder bis 4 kA/m kann der Abfall des TMR auf Streufelder von Domänenwänden in der weichmagne-

tischen Elektrode zurückgeführt werden, welche beim Co1/Fe6 größer sind. Bei höheren Feldern kommt eine intrinsische Instabilität des AAF hinzu. Mittels des Doppelpulsschaltens (das Schalten wird durch zwei orthogonale, zeitlich versetzte Feldpulse erreicht) mit senkrechten Feldern  $H_{\perp} \approx 1$  kA/m kann die Entmagnetisierung des AAF verhindert werden, was zur Erhaltung des vollen TMR Signals führt. Alle diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf relativ große Tunnelelemente mit Flächen von  $9 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ . Die magnetischen Felder wurden durch externe Magnetfeldspulen erzeugt. Beim MRAM werden die Felder durch Strompulse in den Wort- und Bitleitungen erzeugt.

Für die Realisierung des MRAM ist zusätzlich zur magnetischen Stabilität einer einzelnen Zelle wichtig, daß beim Schreiben einer adressierten Zelle der Magnetisierungszustand in den anderen, nicht adressierten Zellen, nicht verändert wird. Die Strompulse in den Zuleitungen dürfen also nur so groß sein, daß die erzeugten Felder nur am Kreuzungspunkt von Wort- und Bitleitung ausreichend groß sind, um den Widerstand des dort befindlichen Elementes zu ändern. Für alle anderen nicht adressierten Zellen läßt sich eine subkritische Feldstärke durch die Forderung definieren, daß sich der Widerstand der nicht adressierten Zellen beim wiederholten Schalten der adressierten Zellen nicht ändern darf. Erste Ergebnisse [199] zu diesem Problem zeigen, daß die subkritischen Felder der in einer Matrix angeordneten sub- $\mu\text{m}$ -Tunnelelemente senkrecht zur leichten Achse größer sind als parallel. Von KINDER ET AL. [199] wurden zwei unterschiedliche Elementformen mittels Elektronenstrahlolithographie präpariert: a)  $0.9 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$  elliptisch (Schaltfeld  $H_{sw} = 3.3$  kA/m) b)  $2.0 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$  rechteckig (Schaltfeld  $H_{sw} = 1.0$  kA/m). Der Widerstand der rechteckigen (elliptischen) Elemente blieb bei parallel angelegten Feldpulsen von bis zu  $0.4 \times H_{sw}$  ( $0.2 \times H_{sw}$ ) stabil. Bei senkrecht angelegten Feldpulsen ergab sich die gewünschte Stabilität bis Feldpulstärken von  $1.2 \times H_{sw}$  ( $0.4 \times H_{sw}$ ). Bei den Messungen wurde jeweils der Widerstand des Elementes nach jedem Feldpuls gemessen. Die Anzahl der Feldpulse betrug dabei 500.

Eine für die Realisierung des MRAM unter Verwendung des AAF ohne *exchange biasing* oder andere zusätzliche magnetische Stabilisierungen sehr wichtige Frage ist demnach, ob die subkritischen Feldstärken in einer Matrix aus sub- $\mu\text{m}$ -Tunnelementen größer sind als die aus Sicht der magnetischen Stabilität der Einzelzelle zum Ummagnetisieren notwendigen parallelen und senkrechten Feldstärken. Diese Frage muß durch zukünftige Experimente beantwortet werden, welche dann auch auf Schichtsysteme mit dem thermisch stabileren künstlichen Antiferromagneten CoFe/Ru/CoFe ausgedehnt werden.

In Zukunft sind im Rahmen des BMBF-Leitprojektes *Magnetoelektronik* mittels Lorentz Transmissionselektronenmikroskopie (LTEM) Untersuchungen zum Ummagnetisierungsprozeß in Tunnelementen mit künstlichem Antiferromagneten bzw. zu deren magnetischer Stabilität bei wiederholtem Schalten der weichmagnetischen Elektrode geplant [200]. Außerdem wird in Bielefeld im Rahmen einer Diplomarbeit ein MFM aufgebaut, um Untersuchungen zur magnetischen Domänenstruktur durchführen zu können [90].

**B. Thermische Stabilität magnetischer Tunnелеlemente mit den künstlichen Antiferromagneten Co/Cu/Co (AAF-1) und Co-Fe/Ru/CoFe (AAF-2):** Die thermische Stabilität des Systems AAF-2 wurde im Vergleich mit dem System AAF-1 deutlich verbessert. In dieser Arbeit wurden zunächst die thermisch induzierten Veränderungen der strukturellen Eigenschaften der Proben diskutiert.

Beim System AAF-1 bilden sich oberhalb von 400<sup>0</sup>C aufgrund der Reaktion zwischen dem Si-Substrat und der direkt darauf aufgesputterten Fe/Cu-Doppelschicht makroskopische Kristallite mit einer typischen Fläche von einigen  $\mu\text{m}^2$  und Höhe von einigen 100nm. Diese führen zu einer Zerstörung der Barriere. Die beim System AAF-2 bei sehr hohen Temperaturen von  $\geq 480^0\text{C}$  gefundenen Defekte führen zu weitaus geringeren topographischen Veränderungen im Bereich der Barriere und spielen für die Entwicklung des MRAM keine wesentliche Rolle, da sie erst weit oberhalb der notwendigen Prozeßtemperaturen von etwa 400<sup>0</sup>C auftreten.

Die kristalline Struktur der Proben ist durch ein säulenartiges Wachstum mit einem typischen Korndurchmesser von 10nm charakterisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Keimschichten liegt beim System AAF-1 (Keimschicht: 6nm Fe) eine (100)-Textur und beim System AAF-2 (Keimschicht: 5nm Ta) eine (111)-Textur der 30nm dicken Cu-Zuleitung vor. Dies impliziert für den künstlichen Antiferromagneten Co/Cu/Co ein Wachstum in [100]-Richtung bzw. für das CoFe und das Ru des Systems AAF-2 ein Wachstum in [110]- und in [0001]-Richtung. Die Wachstumsrichtung der nichtmagnetischen Zwischenschicht ist von Interesse, da sie die Periodizität der RKKY-Wechselwirkung bestimmt.

Die Diffusionsanalyse der unstrukturierten Proben mittels Auger-Tiefenprofilanalyse hat gezeigt, daß beim System AAF-2 ab 250<sup>0</sup>C die Diffusion von Co vom AAF zur Grenzfläche zwischen Ta-Keimschicht und Cu-Zuleitung beginnt. Ab 300<sup>0</sup>C wurde die Diffusion von Cu in Richtung der Barriere beobachtet, ab 385<sup>0</sup>C (420<sup>0</sup>C) diffundiert Fe (Ru) zur Cu/Ta-Grenzfläche. Ab 400<sup>0</sup>C kommt noch die Interdiffusion der weichmagnetischen Py- und der Ta-Deckschicht und die damit verbundene bevorzugte Bildung von  $\text{TaNi}_x$  hinzu. Aufgrund der paarweise negativen Formationsenthalpien ist auch eine Interdiffusion von CoFe und Ru im Bereich des AAF zu erwarten. Bei Temperaturen ab 270<sup>0</sup>C beginnt im System AAF-1 die Degradierung des AAF, Co diffundiert in Richtung der Cu/Fe-Grenzflächen und der Oxidationsschutz der weichmagnetischen Elektrode durch die Cr/Cu-Doppelschicht ist nicht mehr gewährleistet. Die Diffusionsprozesse sind aufgrund der Betrachtung von Formationsenthalpien binärer Legierungen der Schichtmaterialien plausibel. Außerdem ist festzustellen, daß bei den untersuchten Proben der Systeme AAF-1 und AAF-2 die Oxidation der Al-Schicht aus Sicht der Tiefenprofilanalyse optimal gelungen ist: Die gemessene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stöchiometrie stimmt bis auf  $\pm 10\%$  mit dem Referenzwert überein. Es wurden keine Hinweise auf eine Über- oder eine Unteroxidation gefunden. Die Barrieren bleiben bis 500<sup>0</sup>C stabil und bilden eine Diffusionsbarriere für die anderen Schichtmaterialien.

Diese Ergebnisse werden auch durch die First Arrival Methode bestätigt, wobei die Barrierenstabilität sogar bis 560<sup>0</sup>C erhalten bleibt. Anhand der Analyse

chemischer Verschiebungen der Photoelektronenenergien konnte kein Hinweis auf eine Reaktion des Kupfers mit der Barriere bei Auslagerungstemperaturen bis  $460^{\circ}\text{C}$  festgestellt werden. Die minimal nachweisbare  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Schichtdicke bei dieser Temperatur wurde zu  $0.53\text{nm}$  abgeschätzt.

Die Untersuchungen zum Magnetisierungsverhalten der Schichtsysteme zeigen, daß beim System AAF-1 schon bei  $300^{\circ}\text{C}$  eine Zerstörung des AAF festzustellen ist, während das System AAF-2 aus magnetischer Sicht bis etwa  $350^{\circ}\text{C}$  stabil bleibt. Die Degradierung der künstlichen Antiferromagneten führt zu einem Anstieg der Sättigungs- und der Koerzitivfeldstärken der weichmagnetischen Elektroden. Die Magnetisierung dieser Elektroden wird durch stark erhöhte Streufelder oberhalb des AAF gepinnt, was durch MFM-Aufnahmen nachgewiesen werden konnte. Das veränderte magnetische Verhalten der künstlichen Antiferromagneten konnte durch die mittels Tiefenprofilanalyse gefundenen Diffusionsprozesse erklärt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an unstrukturierten Proben stimmen sehr gut mit den Tunnelmagnetowiderstandsmessungen der strukturierten Tunnelelemente überein.

Die Transporteigenschaften der Tunnelelemente wurden intensiv untersucht, insbesondere wurde die Abhängigkeit der TMR-Amplitude, des Flächen-Widerstands-Produktes  $R_A$  und der Tunnelcharakteristik von der Auslagerungstemperatur gemessen. Dabei zeigte sich, daß die thermische Stabilität des System AAF-2 gegenüber dem System AAF-1 deutlich verbessert wurde. Dies rührt vor allem von der höheren thermischen Stabilität des künstlichen Antiferromagneten  $\text{CoFe/Ru/CoFe}$  gegenüber dem  $\text{Co/Cu/Co}$  her. Die für AAF-2 erreichte maximale TMR-Amplitude von  $37\%$  bei  $300^{\circ}\text{C}$  ist im Vergleich mit der Literatur ein sehr guter Wert. Darüberhinaus zeigen die Tunnelelemente eine vergleichsweise geringe Spannungsabhängigkeit, was äußerst wichtig für die Anwendung im MRAM ist. Um den großen Abfall der Barrierenasymmetrie  $\Delta\varphi$  nach dem thermischen Auslagern bei hohen Temperaturen beim System AAF-1 zu verstehen, wurde erstmals die thermisch induzierte Bildung einer halbleitenden  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Randschicht vorgeschlagen, die zu einer asymmetrischen Stufenbarriere führt. Der beim System AAF-2 gefundene starke Abfall von  $\Delta\varphi$  oberhalb von  $300^{\circ}\text{C}$  bis  $370^{\circ}\text{C}$  ist ebenfalls mit der Bildung einer solchen Schicht kompatibel, die gänzliche Erklärung für das komplizierte Verhalten von  $\Delta\varphi$  im gesamten Temperaturbereich ist aber noch nicht gelungen. Der direkte Nachweis für die Bildung einer solchen  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Randschicht mittels der First Arrival Methode konnte im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht erbracht werden, allerdings lag die für die Erklärung der Barrierenasymmetrie notwendige  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Schichtdicke unterhalb der Nachweisgrenze.

Um die Temperaturstabilität der Tunnelelemente weiter zu erhöhen, ist es notwendig, die Cu-Diffusion durch den Einbau geeigneter leitfähiger Diffusionsbarrieren zwischen die Cu-Zuleitung und den AAF zu verhindern. Hierzu sind gerade erste Versuche mit  $\text{TaN}_x$  als Diffusionssperre auf den Weg gebracht worden, Ergebnisse liegen aber noch nicht vor. Wird in Zukunft die Diffusion von Cu zur Barriere erfolgreich verhindert, so sollte sich auch die Temperaturabhängigkeit der Asymmetrie deutlich ändern und ihr starker Abfall verschwinden. Außerdem sollte sich der beim System AAF-2 gefundene Abfall der TMR-Amplitude oberhalb von  $300^{\circ}\text{C}$  zu höheren Temperaturen verschieben,

wenn dieser im Wesentlichen durch die mittels Diffusionsanalyse identifizierte Anreicherung von Cu an der Grenzfläche zwischen Barriere und ferromagnetischer Elektrode hervorgerufen wird.

Insgesamt hat die Diskussion der Temperaturabhängigkeit von TMR,  $R_A$ , Tunnelcharakteristik und Spannungsabhängigkeit gezeigt, daß in Zukunft noch viele Untersuchungen an *vergleichbaren* Proben<sup>1</sup> notwendig sein werden, um die Auswirkungen von systematischen Variationen der Elektroden- und Barrierenmaterialien sowie deren Schichtdicken und des Oxidationsprozesses auf die genannten Eigenschaften von Tunnelementen verstehen zu können. Dabei ist vor allem die Interdiffusion der ferromagnetischen Elektroden mit den anderen Schichtmaterialien zu unterdrücken. Hierfür sollte idealerweise zu möglichst einfachen Modellsystem übergegangen werden, damit die gefundenen Effekte eindeutig intrinsischen Veränderungen an der Grenzfläche zwischen den Ferromagneten und der Barriere bzw. der Barriere selbst zuzuordnen sind. Zur Zeit werden in Zusammenarbeit mit der FU Berlin erste Experimente mittels spin- und winkelaufgelöster Photoemission an den nur bis einschließlich der Barriere aufgebauten Proben des Typs AAF-2 durchgeführt, um Veränderungen der elektronischen Struktur an der Grenzfläche zwischen Barriere und Ferromagnet zu untersuchen.

**C. Dielektrische Stabilität magnetischer Tunnelemente mit den künstlichen Antiferromagneten Co/Cu/Co (AAF-1) und Co-Fe/Ru/CoFe (AAF-2):** Die Lebensdauer einer Speicherzelle im MRAM hängt entscheidend von der Stabilität gegenüber den beim Lesen angelegten Biasspannungen von wenigen 100mV ab, d.h. von der dielektrischen Stabilität der Tunnelemente. In dieser Arbeit wurde erstmals systematisch die Abhängigkeit der dielektrischen Stabilität von der Auslagerungstemperatur untersucht, wobei diese zum einen mittels Spannungsrampenexperimenten ermittelt und zum anderen die Lebensdauer der Tunnelemente bei konstanter angelegter Spannung gemessen wurde. Die Untersuchungen mittels Spannungsrampen haben gezeigt, daß präparationsbedingte Defekte in der Barriere durch eine Auslagerung bis 300<sup>0</sup>C ausgeheilt werden. Während beim System AAF-1 die dielektrische Stabilität oberhalb von 350<sup>0</sup>C aufgrund der Reaktion des Si-Substrates mit der Fe/Cu-Doppelschicht stark reduziert wird, bleibt sie beim System AAF-2 bei Temperaturen oberhalb von 300<sup>0</sup>C auf einem gleichbleibend hohen Niveau von etwa 1.5V bei 1.0nm Al (dies stimmt gut mit den maximalen Durchbruchspannungen des System AAF-1 nach thermischer Auslagerung bei 300<sup>0</sup>C überein) und  $\geq 2V$  bei 1.5nm Al. Im Rahmen des E-Modells, bei dem der dielektrische Durchbruch mit einem feldinduzierten Bruch atomarer Bindungen in der Barriere beginnt, wurde aus der gemessenen Verteilungsfunktion der Durchbruchspannungen (gemessen an Tunnelementen des Typs AAF-1 im as prepared Zustand) für eine Betriebsspannung von 300mV und eine Elementfläche von  $1\mu\text{m}^2$  eine mittlere Lebensdauer von  $\tau_{1/2} \sim 600$  Jahren abgeschätzt. Insgesamt zeigte sich also, daß die dielektrische Stabilität der Tunnelemente kein limitierender Faktor für den Betrieb eines MRAM darstellen sollte.

---

<sup>1</sup>Die in der Literatur beschriebenen Proben sind streng genommen nicht direkt vergleichbar, da alle Gruppen etwas unterschiedliche Herstellungsverfahren verwenden.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Henkel, *Magnetoelektronik aus Sicht der Innovationsforschung (Tagungsband zum Statusseminar Magnetoelektronik in Dresden, S. 175 - 186)* (VDI, 2000).
- [2] S. Mengel, *XMR-Technologien* (VDI-Technologiezentrum, 1997).
- [3] G. A. Prinz, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 57 (1999).
- [4] J. Wecker and J. Bangert, *Nichtflüchtige Datenspeicherung mit magnetischen Tunnelementen: Das Magnetic Random Access Memory (MRAM) (Vorlesungsmanskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. D6.1-D6.17)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999).
- [5] M. Jullière, Phys. Lett. **54A**, 225f (1975).
- [6] R. Meservey, P. M. Tedrow, and P. Fulde, Phys. Rev. Lett. **25**, 1270 (1970).
- [7] P. M. Tedrow and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971).
- [8] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- [9] J. S. Moodera and G. Mathon, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 248 (1999).
- [10] J. C. Slonczewski, Phys. Rev. B **39**, 6995 (1989).
- [11] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey, and R. F. Willis, Advances in Physics **47**, 511 (1998).
- [12] N. Garcia, Appl. Phys. Lett. **77**, 1351 (2000).
- [13] A. Hütten, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [14] A. Fert and S. Lee, J. Magn. Magn. Mater. **165**, 115 (1997).
- [15] W. P. Pratt, S. D. Steenwyk, W. C. Chiang, A. C. Schäfer, R. Loloee, and J. Bass, IEEE Trans. Magn. **33**, 3505 (1997).
- [16] L. Néel, Ann. Phys. **2**, 61 (1967).
- [17] T. C. Schulthess and W. H. Butler, J. Appl. Phys. **87**, 5759 (2000).

- [18] K.-S. Moon, J. R. E. Fontana, and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3690 (1999).
- [19] A. Yelon, *Interactions in multilayer magnetic films (S. 205-300 in Physics of thin films: advances in research and development)* (Butterworth, London, 1971).
- [20] J. L. Prieto, P. Sánchez, C. Aroca, M. Maicas, E. López, and M. C. Sánchez, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 215 (1998).
- [21] M. Labrune and J. Miltat, *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 231 (1995).
- [22] H. D. Chopra, D. X. Yang, P. J. Chan, D. C. Parks, and J. W. F. Egelhoff, *Phys. Rev. B* **61**, 9642 (2000).
- [23] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell, *J. Appl. Phys.* **41**, 1915 (1970).
- [24] Messiah, *Quantenmechanik I* (de Gruyter, 1976).
- [25] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 238 u. 1793 (1963).
- [26] R. Meservey and R. Tedrow, *Phys. Rep.* **238**, 173 (1994).
- [27] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 306 (1988).
- [28] A. D. Stone and A. Szafer, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 384 (1988).
- [29] G. D. Mahan, *Many Particle Physics* (Plenum New York, 1981).
- [30] J. Mathon, *Phys. Rev. B* **56**, 11810 (1997).
- [31] M. B. Stears, *J. Magn. Magn. Mater.* **5**, 167 (1977).
- [32] S. Yuasa, T. Sato, Y. Suzuki, H. Yamamori, K. Ando, and T. Katayama, *Magnetic tunnel junctions with single-crystal electrodes: a crystal anisotropy of tunnel magnetoresistance*, eingereicht bei *Phys. Rev. Lett.* (2000).
- [33] J. J. Sun and P. P. Freitas, *J. Appl. Phys.* **85**, 5264 (1999).
- [34] S. S. P. Parkin, siehe U.S. Patent No. 5764567 (1998) (nicht veröffentlicht).
- [35] J. S. Moodera, M. E. Taylor, and R. Meservey, *Phys. Rev. B* **R11**, 980 (1989).
- [36] V. Vedyayev et al., *Europhys. Lett.* **39**, 219 (1997).
- [37] S. Zhang and P. M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5660 (1998).
- [38] W. Zhang, B. Li, and Y. Li, *Phys. Rev. B* **58**, 14959 (1998).
- [39] J. Mathon and A. Umerski, *Phys. Rev. B* **60**, 1117 (1999).

- [40] P. LeClair, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, R. J. M. van de Verdonk, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2933 (2000).
- [41] R. Jansen and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **83**, 6682 (1998).
- [42] J. S. Moodera, J. Nowak, and R. J. M. van de Veerdonk, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2941 (1998).
- [43] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744 (1997).
- [44] A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B* **56**, 2344 (1997).
- [45] A. M. Bratkovsky, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2334 (1998).
- [46] M. Sharma, S. X. Wang, and J. H. Nickel, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 616 (1999).
- [47] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **58**, R2917 (1998).
- [48] R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1177 (1962).
- [49] A. H. MacDonald, T. Jungwirth, and M. Kasner, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 705 (1998).
- [50] J. Inoue and S. Maekawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199**, 167 (1999).
- [51] H. Brückl, J. Schmalhorst, G. Reiss, G. Gieres, and J. Wecker, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1113 (2001).
- [52] B. Mendéz and F. Dominguez-Adame, *Am. J. Phys.* **62**, 143 (1994).
- [53] H. Brückl, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [54] H. Brückl, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [55] W. Oepts, H. J. Verhagen, W. J. M. de Jonge, and R. Coehoorn, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2363 (1998).
- [56] W. Oepts, H. J. Verhagen, R. Coehoorn, and W. J. M. de Jonge, *J. Appl. Phys.* **86**, 3863 (1999).
- [57] K. Shimazawa, N. Kasahara, J. J. Sun, S. Araki, H. Morita, and M. Matsuzaki, *J. Appl. Phys.* **87**, 5194 (2000).
- [58] A. Martin, P. O'Sullivan, and A. Mathewson, *Microelectron. Reliab.* **33**, 37 (1998).
- [59] A. Thomas, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2000.
- [60] M. Takhashi, T. Maede, K. I. M. Sakai, H. Morita, and M. Matsuzaki, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 1522 (1998).
- [61] A. Olbrich, *Charakterisierung dünner Dielektrika mittels modifizierter Rasterkraftmikroskopie*, Dissertation, Universität Regensburg, 1999.

- [62] R. Fowler and L. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A **119**, 173 (1926).
- [63] J. W. McPherson and H. C. Mogul, J. Appl. Phys. **84**, 1513 (1998).
- [64] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, S. 261 (John Wiley & Sons, 1990).
- [65] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, S. 93 (John Wiley & Sons, 1990).
- [66] I. F. Ferguson, *Auger Microprobe Analysis*, S.103 (Adam Hilger, 1989).
- [67] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd Edition* (Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, 1976).
- [68] *Operator's MultiPak Software Manual, Version 5.0* (Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, 1997).
- [69] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Chapter 5* (John Wiley & Sons, 1990).
- [70] E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry* (John Wiley & Sons, 1991).
- [71] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Chapter 4* (John Wiley & Sons, 1990).
- [72] *ASTM E-42, Standard Terminology Relating to Surface Analysis E 673-91c* (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1992).
- [73] S. Hofmann and J. Schubert, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1096 (1998).
- [74] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, S.151 (John Wiley & Sons, 1990).
- [75] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Chapter 1* (John Wiley & Sons, 1990).
- [76] E. Fuchs, H. Oppolzer, and H. Rehme, *Particle Beam Microanalysis, Chapter 4* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990).
- [77] Bergmann-Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik (Band 3: Optik)* (Walter de Gruyter, 1992).
- [78] H. Kirschner and B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode* (Vieweg Verlag, 1994).
- [79] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik, Kapitel 1.2* (B. G. Teubner, 1989).
- [80] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten **2**, 98 (1918).

- [81] *JCPDS-Datenbank für die Röntgenfeinstrukturanalyse* (International Centre for Diffraction Data, 1999).
- [82] D. Sudfeld, *Aufbau eines Meßplatzes für magnetfeldabhängige Messungen der Magnetisierung und des Magnetowiderstandes dünner Schichten*, Staatsexamensarbeit, Universität Bielefeld, 2000.
- [83] P. S. Bechthold, *Magnetooptische Effekte: Phänomenologische Beschreibung und Anwendung (Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. C8.1-C8.36)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999).
- [84] R. Vollmer, *Lineare und nichtlineare Magnetooptik an ultradünnen ferromagnetischen Schichten und Vielfachschichten (Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. C7.1-C7.34)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999).
- [85] R. V. Krishnan and A. Banerjee, *Review of Scientific Instruments* **70**, 85 (1999).
- [86] M. Justus, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [87] T. Hempel, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2000.
- [88] E. Meyer and H. Heinzelmann, *Scanning Tunneling Microscopy II (2. Edition), Kap. 4 (Edi.: R. Wiesendanger and H. J. Güntherodt)* (Springer Verlag, 1995).
- [89] P. Grytter, H. J. Mamin, and D. Rugar, *Scanning Tunneling Microscopy II (2. Edition), Kap. 5 (Edi.: R. Wiesendanger and H. J. Güntherodt)* (Springer Verlag, 1995).
- [90] D. Meyners, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, in Vorbereitung.
- [91] S. Gider, B.-U. Runge, A. C. Marley, and S. S. P. Parkin, *Science* **281**, 797 (1998).
- [92] L. Thomas, J. Lüning, A. Scholl, F. Nolting, S. Anders, J. Stöhr, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3462 (2000).
- [93] J. Noguès and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [94] P. Grünberg, *Zwischenschichtaustauschkopplung: Phänomenologische Beschreibung, Materialabhängigkeit (Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. B9.1-B9.21)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999).
- [95] J. C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.* **73**, 5957 (1993).
- [96] Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, 1996).
- [97] G. Güntherodt and U. Rüdiger, *Magnetische Festkörper: ein Überblick (Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. C8.1-C8.36)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999).

- [98] H. A. M. van den Berg, W. Clemens, G. Gieres, G. Rupp, M. Vieth, J. Wecker, and S. Zoll, *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, 524 (1997).
- [99] W. Clemens, *GMR Sensoren in der industriellen Anwendung (Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. D5.1-D5.14)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999).
- [100] C. Tiusan, T. Dimopoulos, K. Ounadjela, M. Hehn, H. A. M. van den Berg, V. da Costa, and Y. Henry, *Phys. Rev. B* **61**, 580 (2000).
- [101] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik, 2. verbesserte Auflage, S. 196* (Walter de Gruyter, 1983).
- [102] R. Behrisch and K. Wittmaack, *Sputtering by Particle Bombardment III, Kapitel 7* (Springer-Verlag, 1991).
- [103] G. Gieres, Siemens AG, persönliche Mitteilung.
- [104] J. H. Greiner, *J. Appl. Phys.* **42**, 5151 (1971).
- [105] J. Nowak and J. Rauluszkiewicz, *J. Magn. Magn. Mater.* **109**, 79 (1992).
- [106] C. L. Platt, B. Dieny, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5523 (1997).
- [107] R. A. Lukaszew, Y. Sheng, C. Uher, and R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1941 (1999).
- [108] R. Schad, D. Allen, G. Zangari, I. Zana, D. Yang, M. Tondra, and D. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 607 (2000).
- [109] L. Baer, Siemens AG, persönliche Mitteilung.
- [110] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains, Kapitel 3.5.2* (Springer, 1998).
- [111] D. Jiles, *Magnetism and Magnetic Materials, Chap. 2* (Chapman and Hall, 1991).
- [112] D. V. Berkov and N. L. Gorn, *Phys. Rev. B* **57**, 14332 (1998).
- [113] K. J. Harte, *J. Appl. Phys.* **39**, 1503 (1968).
- [114] G. Reiss, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [115] M. R. McCartney, R. E. Dunin-Borkowski, M. R. Scheinfein, D. J. Smith, S. Gider, and S. S. P. Parkin, *Science* **286**, 1337 (1999).
- [116] L. Thomas, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1816 (2000).
- [117] J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, R. Kinder, G. Gieres, and J. Wecker, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3456 (2000).

- [118] G. Reiss, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [119] J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, , J. Vieth, G. Gieres, and J. Wecker, *J. Appl. Phys.* **87**, 5191 (2000).
- [120] J. Schmalhorst, H. Brückl, M. Justus, A. Thomas, G. Reiss, J. Vieth, G. Gieres, and J. Wecker, *J. Appl. Phys.* **89**, 586 (2001).
- [121] J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, G. Gieres, and J. Wecker, *Investigation of the properties of magnetic tunnel junctions after annealing up to 500<sup>o</sup>C*, in Vorbereitung für *Phys. Rev. B*.
- [122] H. Brückl, J. Schmalhorst, G. Reiss, R. Richter, G. Gieres, and J. Wecker, *Increase of the free layer switching field by local fringing fields*, in Vorbereitung für *J. Magn. Magn. Mater.*
- [123] X. Wallart, H. S. Zeng, J. P. Nys, and G. Dalmai, *Appl. Surf. Sci.* **56-58**, 427 (1992).
- [124] J. Derrien and F. A. d'Avitaya, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2111 (1987).
- [125] J. S. Tsay, C. S. Yang, Y. Liou, and Y. D. Yao, *J. Appl. Phys.* **85**, 4967 (1999).
- [126] K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey, and K. H. Kelleher, *J. Appl. Phys.* **71**, 5433 (1991).
- [127] Y.-J. Lee, B.-S. Suh, S.-K. Rha, and C.-O. Park, *Thin Solid Films* **320**, 141 (1998).
- [128] Goodfellow GmbH Bad Nauheim, Ausdehnungskoeffizienten finden sich unter der Rubrik *Physikalische Eigenschaften*, Internet: [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com).
- [129] S. Rha, W. Lee, S. Lee, Y. Hwang, Y. Lee, D. Kim, D. Kim, S. Chen, and C. Park, *Thin Solid Films* **320**, 134 (1998).
- [130] V. S. C. Len, R. E. Hurley, N. McCusker, D. W. McNeill, B. M. Armstrong, and H. S. Gamble, *Solid-State Electronics* **43**, 1045 (1999).
- [131] K. Park, K. Kim, I. J. M. M. Raaijmakers, and K. Ngan, *J. Appl. Phys.* **80**, 5674 (1996).
- [132] H. Ono, T. Nakano, and T. Ohta, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1511 (1993).
- [133] M. Y. Kwak, D. H. Shin, T. W. Kang, and K. N. Kim, *Phys. Stat. Sol. A* **174**, R5 (1999).
- [134] M. Y. Kwak, D. H. Shin, T. W. Kang, and K. N. Kim, *Thin Solid Films* **339**, 290 (1999).
- [135] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, and T. Heiser, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1243 (1998).

- [136] L. Tang, D. E. Laughlin, and S. Gangopadhyay, *J. Appl. Phys.* **81**, 4906 (1997).
- [137] E. 04-0836, *JCPDS-Datenbank für die Röntgenfeinstrukturanalyse* (International Centre for Diffraction Data, 1999).
- [138] E. 80-0018, *JCPDS-Datenbank für die Röntgenfeinstrukturanalyse* (International Centre for Diffraction Data, 1999).
- [139] E. 06-0696, *JCPDS-Datenbank für die Röntgenfeinstrukturanalyse* (International Centre for Diffraction Data, 1999).
- [140] E. 49-1567, *JCPDS-Datenbank für die Röntgenfeinstrukturanalyse* (International Centre for Diffraction Data, 1999).
- [141] K.-M. H. Lenssen, A. E. M. De Veirman, and J. J. T. M. Donkers, *J. Appl. Phys.* **81**, 4915 (1997).
- [142] Y. Ando, H. Kubota, M. Hayashi, M. Kamijo, K. Yaoita, A. C. C. Yu, X.-F. Han, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5832 (2000).
- [143] R. Nagatani, K. Hoshino, S. Noguchi, and Y. Sugita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 133 (1994).
- [144] T. Dei, R. Nakatani, K. Hoshino, and Y. Sugita, *J. Magn. Mag. Mater.* **126**, 489 (1993).
- [145] E. 15-0806, *JCPDS-Datenbank für die Röntgenfeinstrukturanalyse* (International Centre for Diffraction Data, 1999).
- [146] T. Mitsuzuka, K. Matsuda, A. Kamijo, and H. Tsuge, *J. Appl. Phys.* **85**, 5807 (1999).
- [147] D. Song, J. Nowak, and M. Covington, *J. Appl. Phys.* **87**, 5197 (2000).
- [148] J. A. Dean, *Langes Handbook of Chemistry, Table 9-1* (McGraw-Hill Book Company, 1973).
- [149] R. Shimizu, *Jap. J. Appl. Phys.* **22**, 1631 (1983).
- [150] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, S. 159* (John Wiley & Sons, 1990).
- [151] P. J. Cumpson and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **25**, 430 (1997).
- [152] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik 4 (Spezielle Relativitätstheorie und Thermodynamik) Kap. 3.7* (Teubner, 1991).
- [153] P. G. Shewmon, *Chapter 8 (Diffusion) in Physical Metallurgy (Ed.: R. W. Cahn)* (North Holland Publishing Company, 1970).
- [154] *Landolt-Börnstein, New Series III/26* (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2000).

- [155] R. Boom, F. R. De Boer, A. K. Niessen, and A. R. Miedema, *Physica B* **115**, 285 (1983).
- [156] A. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. De Boer, and R. Boom, *Physica B* **151**, 401 (1988).
- [157] A. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. De Boer, and R. Boom, *Physica B* **152**, 303 (1988).
- [158] K. Barmak, G. A. Lucadamo, J. C. Cabral, C. Lavoie, and J. M. E. Harper, *J. Appl. Phys.* **87**, 2204 (2000).
- [159] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, and H. Bibrack, *Taschenbuch der Chemie* (Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/M., 1990).
- [160] G. Gieres, Siemens AG, persönliche Mitteilung.
- [161] B. R. Strohmeier, D. E. Leyden, R. S. Field, and D. M. Hercules, *J. Catal.* **94**, 514 (1985).
- [162] A. Wolberg and J. F. Roth, *J. Catal.* **15**, 250 (1969).
- [163] M. Lo-Jacono and M. Schiavello, *Preparation of Catalysts (Edit.: B. Delmon, P. A. Jacobs and G. Poncelet) S. 474-487* (Elsevier, Amsterdam, 1976).
- [164] R. M. Handy, *Phys. Rev.* **126**, 1968 (1962).
- [165] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, S. 595-634* (John Wiley & Sons, 1990).
- [166] B. R. Strohmeier and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **88**, 4922 (1984).
- [167] C. D. Wagner, H. A. Six, W. T. Jansen, and J. A. Taylor, *Appl. Surf. Sci.* **9**, 203 (1981).
- [168] C. D. Wagner, nicht veröffentlichte Daten.
- [169] XPS-Handbook, *ESCA-Datenbank der Phi-Auswertungssoftware Multipak V5.0a* (Physical Electronics, 1997).
- [170] A. Lebugle, U. Alexsson, R. Nyholm, and N. Martensson, *Phys. Scr.* **23**, 825 (1981).
- [171] M. T. Anthony and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **6**, 95 (1984).
- [172] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, S. 166-167* (John Wiley & Sons, 1990).
- [173] W. N. Hammer and K. Y. Ahn, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 804 (1980).

- [174] In der Literatur sind nicht viele Daten zu den magnetischen Eigenschaften von  $\text{TaNi}_x$  und  $\text{TaFe}_x$  zu finden. Die intermetallische Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Ta}$  ist paramagnetisch [175]. Dies ist auch für  $\text{TaNi}_x$  zu erwarten, da das 3d-Band von Ni stärker gefüllt ist als beim Fe. Ein zusätzlicher Ladungstransfer vom Legierungspartner zum Ni reduziert damit weiter das magnetische Moment des Ni [176].
- [175] *Landolt-Börnstein, New Series III/19a, S. 531* (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2000).
- [176] R. Cahn, P. Haasen, and E. K. (Editors), *Materials Science and Technology Vol. 3A, S. 177* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992).
- [177] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus 1* (Teubner, 1986).
- [178] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus 2* (Teubner, 1986).
- [179] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik* (Teubner, 1989).
- [180] *Landolt-Börnstein, New Series III/19a, S. 178* (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2000).
- [181] R. C. Sousa, J. J. Sun, V. Soares, P. P. Freitas, A. Kling, M. F. da Silva, and J. C. Soares, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3288 (1998).
- [182] D. Wang, M. Tondra, C. Nordman, and J. M. Daughton, *IEEE Trans. Mag.* **35**, 2886 (1999).
- [183] J. J. Sun, K. Shimazawa, N. Kasahara, K. Sato, S. Saruki, T. Kagami, O. R. S. Araki, H. Morita, and M. Matsuzaki, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2424 (2000).
- [184] J. Nowak, D. Song, and E. Murdock, *J. Appl. Phys.* **87**, 5203 (2000).
- [185] H. Kikuchi, M. Sato, and K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **87**, 6055 (2000).
- [186] X.-F. Han, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 283 (2000).
- [187] M. Sato, H. Kikuchi, and K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **83**, 6691 (1998).
- [188] S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, P. Wei, and J. C. Soares, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 610 (2000).
- [189] S. S. P. Parkin, K. Moon, K. E. Pettit, D. J. Smith, R. E. Dunin-Borkowski, and M. R. McCartney, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 543 (1999).
- [190] S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Darlam, J. Shi, and M. de Herrera, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 2814 (1999).
- [191] P. LeClair, H. J. M. Swatgen, J. T. Kohlhepp, and W. J. M. de Jonge, *Tunnel conductance as a probe of spin polarization decay in Cu dusted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co tunnel junctions*, eingereicht bei *Appl. Phys. Lett.*

- [192] S. Cardoso, R. Ferreira, P. P. Freitas, P. Wei, and J. C. Soares, Appl. Phys. Lett. **76**, 3792 (2000).
- [193] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, and W. H. Butler, Phys. Rev. B **56**, 11827 (1997).
- [194] H. Itoh and J. Inoue, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1632 (1999).
- [195] J. Zhang and R. M. White, J. Appl. Phys. **83**, 6512 (1998).
- [196] W. Oepts, H. J. Verhagen, D. B. de Mooij, V. Zieren, R. Coehoorn, and W. J. M. de Jonge, J. Magn. Magn. Mater. **198-199**, 164 (1999).
- [197] Goodfellow GmbH Bad Nauheim, lineare Temperaturkoeffizienten des Widerstandes finden sich unter der Rubrik *Physikalische Eigenschaften*, Internet: [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com).
- [198] Goodfellow GmbH Bad Nauheim, mechanische Eigenschaften verschiedener Materialien finden sich unter der Rubrik *Physikalische Eigenschaften*, Internet: [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com).
- [199] R. Kinder, J. Bangert, H. A. M. van den Berg, G. Gieres, U. K. Klostermann, G. Rupp, S. Zoll, and J. Wecker, *Stability of Ferromagnetic Tunnel Junctions (Tagungsband zum Statusseminar Magnetoelektronik in Dresden, S. 89 - 93* (VDI, 2000).
- [200] J. Zweck, S. Henzelmann, M. Heumann, T. Uhlig, M. Schneider, H. Brückl, and J. Wecker, *Investigations of the micromagnetic structure of nanostructured TMR specimens by means of Lorentz transmission electron microscopy (LTEM), Tagungsband zum Statusseminar Magneto-elektronik in Dresden, S. 175 - 186* (VDI, 2000).



# Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die mir durch ihre hilfreiche Unterstützung die Erstellung dieser Doktorarbeit ermöglicht haben. Insbesondere danke ich meinen Betreuern DR. HUBERT BRÜCKL, DR. ANDREAS HÜTTEN und PROF. DR. GÜNTHER REISS, die stets für die Diskussion von Fragen und Problemen ansprechbar waren. Ganz besonders danke ich auch meinen Kollegen ANDY THOMAS und MAIK JUSTUS.

Für die Präparation zahlreicher Proben und die vielen angeregten Diskussionen über die erzielten Meßergebnisse möchte ich mich bei DR. GÜNTHER GIERES, DR. JOACHIM WECKER, MICHAEL VIETH, ULRICH KLOSTERMANN, RALF KINDER, DR. GUENTER RUPP und DR. LUDWIG BAER von der Siemens AG (Abteilung ZT1, Erlangen) bedanken.

Vielen Dank auch an all diejenigen, welche Messungen für mich durchgeführt haben: DIRK MEYNER (AFM), DR. HUBERT BRÜCKL (MFM), DR. KARSTEN ROTT (SEM), VERONIKA KLÜPPEL (TEM), GABI HAINDL (TEM) und DR. GUENTER RUPP (VSM). Der Arbeitsgruppe von PROF. DR. ZÜCHNER an der Universität Münster danke ich für die Bereitstellung ihres XPS-Spektrometers.

Der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt danke ich für die schnelle und zuverlässige Durchführung meiner Aufträge.

Allen Kollegen der Etage D2 möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne gemeinsame Zeit danken.

Mein größter Dank gilt aber meiner lieben Frau CLAUDIA und meinen Töchtern MARIE und CAROLIN für ihr stetes Verständnis und ihre niemals ermüdende Unterstützung.