



Marc D. Sacher

**Charakterisierung
der Barrieren-Grenzflächen
magnetischer Tunnелеlemente
mit halbmetallischen Elektroden**

Dissertation zur Erlangung
der Doktorwürde Dr. rer. nat.



Fakultät für Physik
Universität Bielefeld

Sacher, Marc D.:

Charakterisierung der Barrieren-Grenzflächen magnetischer Tunnelemente mit halbmetallischen Elektroden

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld

Datum des Einreichens der Dissertation: 26.09.2007

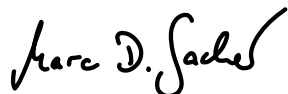
Gutachter: Prof. Dr. Günter Reiss
Prof. Dr. Walter Pfeiffer

Datum der Disputation: 17.10.2007

Mitglieder des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Günter Reiss
Prof. Dr. Walter Pfeiffer
PD Dr. Dirk Feldmann
Prof. Dr. Edwin Laermann

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

Bielefeld, den 25. September 2007



(Marc D. Sacher)

Copyright: Marc D. Sacher, 2007

Diese Arbeit ist im Internet unter <http://dissertation.marcsacher.de> veröffentlicht.

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier DIN-ISO 9706.

Zur Verwendung dieses Dokumentes

- In Magnetiker-Tradition werden in dieser Arbeit elektromagnetische Einheiten verwendet. Die Umrechnung in das SI-Einheitensystem ergibt sich wie folgt: Die Magnetisierung wird in emu/cm^3 angegeben. Dabei gilt $1 \text{ emu}/\text{cm}^3 = 1 \text{ kA}/\text{m}$. Die Einheit Oersted (Oe) ist ein Maß für die Magnetfeldstärke. Ein direktes Analogon in SI-Einheiten existiert nicht, kann aber in A/m angegeben werden: 1 Oe entspricht etwa $80 \text{ A}/\text{m}$. Im Vakuum entspricht ein Magnetfeld von 1 Oe einer Flussdichte von $0,1 \text{ mT}$.
- Sofern nicht anders angegeben, sind eingezeichnete Verbindungen zwischen Messpunkten oder in Messdaten gelegte Kurven als Führungslinien für das Auge gedacht. Sollte es sich um Fits aufgrund eines physikalischen Zusammenhangs handeln, ist das jeweils vermerkt.
- Die Achsenbeschriftung ist derartig gewählt, dass willkürliche Einheiten *ohne* quantitative Aussage mit der Einheit [arb.u.] und einheitenlose Werte *mit* quantitativer Bewandtnis mit [1] gekennzeichnet sind.
- Bei den der Arbeit beigelegten Blättern I–IV handelt es sich um einen Ausdruck der in Kapitel 7.2 aufgeführten Probenübersicht.¹ Diese enthalten alle diskutierten Proben und deren Präparationsdetails. Zu jedem Material wird hochgestellt die zugehörige Schichtdicke bzw. Oxidationszeit oder Temperatur und Dauer einer Auslagerung angegeben. Die variierten Prozessparameter sind jeweils **hervorgehoben**.
- Die verwendeten Internet-Literaturquellen werden gemäß einer Empfehlung der Wikipedia inklusive des Datums und der Uhrzeit des Abrufs referenziert.[1]

¹Sofern Sie dieses Dokument als elektronische Version bekommen haben, empfehle ich für eine einfachere Lesbarkeit der Arbeit die Probenübersicht (Kapitel 7.2) auszudrucken.

Publikationen

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen bzw. befinden sich in Vorbereitung:

- **Kapitel 3: MTJs mit 3d-Elektroden**

- J. Schmalhorst, M. Sacher, A. Thomas, H. Brückl and G. Reiss, K. Starke, X-ray absorption and magnetic circular dichroism studies of annealed magnetic tunnel junctions, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 123711
- M. D. Sacher, J. Sauerwald, J. Schmalhorst, G. Reiss, Influence of noble gas ion irradiation on alumina barrier of magnetic tunnel junctions, *J. Appl. Phys.* **98**, 103532 (2005)

- **Kapitel 4: MTJs mit Magnetit-Elektroden**

- Marc D. Sacher, Volker Höink, Jan Schmalhorst and Günter Reiss, Surface sensitive X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements of Al₂O₃ capped magnetite (Fe₃O₄) for implementation in a magnetic tunnel junction, BESSY Annual Report (2005)
- M. D. Sacher, A. Martinez-Steele, J. Schmalhorst, G. Reiss, Surface sensitive X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements of barrier capped magnetite Fe₃O₄ for implementation in magnetic tunnel junctions, in Vorbereitung (Zusammenfassung des vierten Kapitels)

- **Kapitel 5: MTJs mit Heusler-Elektroden**

- J. Schmalhorst, M. Sacher, S. Kämmerer, V. Höink, A. Hütten, G. Reiss, D. Engel, A. Ehresmann, Implementation of Co₂MnSi electrodes in magnetic tunnel junctions: magnetic and chemical bulk properties compared to the interface, BESSY Annual Report (2004) 364
- A. Hütten, J. Schmalhorst, A. Thomas, S. Kämmerer, M. Sacher, D. Ebke, N.-N. Liu, X. Kou, G. Reiss, Spin-electronic devices with half-metallic Heusler alloys, *J. All. Com.* **423** (2006) 148
- J. Schmalhorst, M. D. Sacher, V. Höink, G. Reiss, A. Hütten, D. Engel and A. Ehresmann, Magnetic and chemical properties of Co₂MnSi thin films compared to the Co₂MnSi/Al-O interface, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 113903
- A. Thomas, D. Meyners, D. Ebke, N.-N. Liu, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, H. Ebert, A. Hütten, Inverted spin polarization of Heusler alloys for spintronic devices, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 012502 und als Editors Choice in *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* **14** (2006) 3
- J. Schmalhorst, A. Thomas, S. Kämmerer, O. Schebaum, D. Ebke, M. D. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Turchanin, A. Gözlhäuser, E. Arenholz, Transport properties

- of magnetic tunnel junctions with Co_2MnSi electrodes: The influence of temperature-dependent interface magnetization and electronic band structure, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 014403
- M.D. Sacher, D. Ebke, N.N. Liu, J.Schmalhorst, A.Hütten, G. Reiss, Influence of the barrier oxidation on the chemical and magnetic interface properties of magnetic tunnel junctions with Co_2MnSi alloy electrode and the correlation with the transport measurements, in Vorbereitung (Zusammenfassung von Abschnitt 5.2)
 - M.D. Sacher, D. Ebke, N.N. Liu, J.Schmalhorst, A.Hütten, G. Reiss, Experimentally examination of the influence of defect atoms in the ordered Co_2MnSi alloy on the electronic properties and their interface properties, in Vorbereitung (Zusammenfassung von Abschnitt 5.3)
 - J. Schmalhorst, D. Ebke, M. D. Sacher, N.-N. Liu, A. Thomas, G. Reiss, A. Hütten, E. Arenholz, Chemical and interface properties of tunnel junctions with $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ multilayer electrode showing large tunnel magnetoresistance, *Intermag/MMM* (2007), accepted
 - M.D. Sacher, D. Ebke, N.N. Liu, J.Schmalhorst, A.Hütten, G. Reiss, Dependency between the bandstructure of $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ alloys and the transport properties of magnetic tunnel junctions, in Vorbereitung (Zusammenfassung von Abschnitt 5.4.3)

Folgende Veröffentlichungen sind aus einer Mitwirkung an anderen Projekten hervorgegangen:

- A. Thomas, H. Brückl, M. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, Aluminum oxidation by a remote electron cyclotron resonance plasma in magnetic tunnel junctions, *J. Vac. Sci. Techn. B* **21** (2003) 2120-2122
- J. Schmalhorst, S. Kämmerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Scholl, Interface structure and magnetism of magnetic tunnel junctions with Co_2MnSi electrode, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 024426
- J. Schmalhorst, M. Sacher, V. Höink, G. Reiss, D. Engel, A. Ehresmann, X-ray absorption and magnetic circular dichroism studies of ion bombarded ferromagnet-antiferromagnet bilayers, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184403
- T. Dimopoulos, G. Gieres, J. Wecker, N. Wiese, M. D. Sacher, Thermal annealing of junctions with amorphous and polycrystalline ferromagnetic electrodes, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 6382
- V. Höink, M. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, D. Junk, and A. Ehresmann, Post annealing of magnetic tunnel junctions with ion bombardment modified exchange bias, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 152102
- D. Engel, A. Ehresmann, J. Schmalhorst, M. Sacher, V. Höink, G. Reiss, Initialization of unidirectional anisotropy in a ferromagnet-antiferromagnet bilayer by keV-He ion bombardment, *J. Magn. Magn. Mat.* **293** (2005) 849

- V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, and G. Reiss, D. Engel, T. Weis, and A. Ehresmann, Resonant x-ray Bragg scattering on a magnetic grating patterned by ion bombardment in a magnetic field, BESSY Annual Report (2005)
- V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, T. Weis, and A. Ehresmann, Thermal stability of magnetic nanostructures in ion-bombardment-modified exchange bias systems, Phys. Rev. B **73** (2006) 224428
- A. Ehresmann, D. Engel, T. Weis, A. Schindler, D. Junk, J. Schmalhorst, V. Höink, M. D. Sacher, and G. Reiss, Fundamentals for magnetic patterning by ion bombardment of exchange bias layer systems, Phys. Stat. Sol. (b) **243**, No. 1 (2006) 29-36
- V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, T. Weis, and A. Ehresmann, Switchable resonant x-ray Bragg scattering on a magnetic grating patterned by ion bombardment, J. Appl. Phys. **100** (2006) 063903

Sowie Poster und Vorträge auf den jährlichen DPG-Frühjahrstagungen und an der Advanced Light Source, Berkeley.

Strahlzeitanträge

- M.D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, Surface sensitive X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements of barrier capped magnetite Fe_3O_4 for implementation in magnetic tunnel junctions, BESSY II, Berlin, Proposal-Nr: BESSY.05.02.ID-194 (2005), BMBF-Fördernummer: 05 ES3XBA/5
- M.D. Sacher, V. Höink, J. Schmalhorst, G. Reiss, Low temperature surface sensitive X-ray magnetic circular dichroism measurements of Al_2O_3 capped magnetite for the implementation in magnetic tunnel junctions, BESSY II, Berlin, Proposal-Nr: 20050136 (2006), BMBF-Fördernummer: 05 ES3XBA/5
- M.D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, Spatial resolved surface sensitive X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements of barrier capped magnetite Fe_3O_4 for implementation in magnetic tunnel junctions, Advanced Light Source, Berkeley, USA, Proposal-Nr: ALS-01820 (2006). Gefördert von der DFG unter Projektnummer: SA1707/1-1.

Preise

- CLAAS-Nachwuchspreis: M.D. Sacher, Neue Materialien für Sensorik und nichtflüchtige Datenspeicherung, ScienceFair auf der Berufseinstiegsmesse „Perspektive 05“, Universität Bielefeld (2005), http://www.uni-bielefeld.de/berufseinstiegsmesse/perspektive_05/sciencefair/AllePreistr%4ger.pdf

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Grundlagen	5
2.1	Magnetische Tunnelemente	5
2.1.1	Tunnel Magneto Widerstand	5
2.1.2	Elektroden/Barrieren Grenzfläche	7
2.1.3	Entwurf von MTJs	13
2.2	Probenpräparation	15
2.2.1	Schichtabscheidung	16
2.2.2	Oxidation und Bestrahlung	19
2.2.3	Tempern	20
2.2.4	Prozessierung für Transportmessungen	21
2.2.5	Proben-Terminologie	22
2.3	Charakterisierungsmethoden	23
2.3.1	Röntgen-Absorptionsspektroskopie	23
2.3.2	Magnetometrie	36
2.3.3	Transport-Messungen	37
2.3.4	Röntgen-Diffraktometrie und Reflektivität	39
2.3.5	Auger-Elektronen-Spektroskopie	39
2.3.6	AFM	41
2.4	Simulationsrechnungen	41
2.4.1	Ionenbestrahlung	41
2.4.2	Bandstruktur	42
3	MTJs mit 3d-Ferromagnet-Elektroden	45
3.1	Grenzflächen-Modifikation durch O ⁺ -Ionen	47
3.1.1	Chemische Eigenschaften	49
3.1.2	Magnetische Eigenschaften	53
3.1.3	Korrelation mit den Transport-Eigenschaften	54
3.2	Grenzflächen-Modifikation durch Edelgas-Ionen	57
3.2.1	MTJ mit Doppelpinning	59
3.2.2	Simulation der Ionen-Eindringtiefe	60
3.2.3	Abschätzung des Restgas-Anteils	61
3.2.4	Ar- vs. He-Ionen-Bestrahlung	63
3.2.5	Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften	68
3.2.6	Zusammenfassung	71
3.3	Zusammenfassung	72
4	MTJs mit Magnetit-Elektroden	75
4.1	Das Mineral Magnetit	75
4.1.1	Elektronische Struktur	75
4.1.2	Präparationsmethoden	77
4.1.3	Abgrenzung zu weiteren Eisenoxiden	78
4.2	Präparation dünner Magnetitschichten	79

4.2.1	Schichtdickenabhängigkeit	80
4.2.2	Temperaturabhängigkeit	83
4.2.3	Wachstumsschicht	98
4.3	Magnetit/ Al_2O_3 -Grenzfläche	100
4.3.1	Gemeinsames Tempern von Al_2O_3 und Fe_3O_4	101
4.3.2	Tempern des Fe_3O_4 vor der Al_2O_3 -Abscheidung	103
4.3.3	Sauerstoffüberschuss an der Grenzfläche	106
4.4	Magnetit/ MgO -Grenzfläche	108
4.4.1	Grenzflächenpräparation	109
4.4.2	Transportmessung	110
4.5	Zusammenfassung	112
5	MTJs mit Heusler-Elektroden	115
5.1	Grundlagen und Vorarbeiten	116
5.1.1	Physikalische Grundlagen	116
5.1.2	Die Heusler-Legierung Co_2MnSi	117
5.2	CMS-MTJ: Einfluss der Barrierenschichtdicke	120
5.2.1	Bulk-Eigenschaften der Co_2MnSi -Elektrode	121
5.2.2	Chemische Grenzflächenzustände	125
5.2.3	Grenzflächen-Stöchiometrie	131
5.2.4	Grenzflächenordnung des Co_2MnSi	134
5.2.5	Grenzflächen-Magnetisierung	137
5.2.6	Transportmessungen	144
5.2.7	Strukturmodell	152
5.2.8	Zusammenfassung	154
5.3	CMS-MTJ: Defektatome	155
5.3.1	Co-Interkallation	160
5.3.2	Mn-Interkallation	169
5.3.3	Si-Interkallation	178
5.3.4	Zusammenfassung	189
5.4	CFS-MTJ	191
5.4.1	CFS-Einzelschicht	192
5.4.2	CMS/CFS-Multilagen	198
5.4.3	$\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie	207
5.4.4	Zusammenfassung	213
5.5	Zusammenfassung	214
6	Resümee und Ausblick	217
7	Anhang	223
7.1	Tabellen	224
7.2	Probenübersicht	226
7.3	Literaturverzeichnis	230
7.4	Danksagung	257

Kapitel 1

Motivation

Ein innovatives Forschungsgebiet ist die so genannte Spin(elek)tronik. Im Gegensatz zu herkömmlichen elektronischen Bauelementen wird neben der Ladung eines Elektrons auch dessen Spin als Informationsträger genutzt (z.B. in Festplattenleseköpfen [2] oder höchstpräzisen Magnetfeld-Sensoren [3, 4]). Ein zukunftsweisendes Anwendungspotenzial weist der Tunnel-Magnetowiderstand (*engl.* tunneling magneto resistance, TMR) auf. Erste kommerziell erhältliche Bauelemente auf Basis des TMR sind hochintegrierte Speichermedien (bis 300 GBit/in^2), die so genannten MRAMs (Magnetic Random Access Memory).[5, 6] Der Speicherinhalt des MRAMs ist nicht flüchtig. Gegenüber herkömmlichen Arbeitsspeichern (DRAM) bedarf es keines Refresh-Zyklus um die gespeicherte Information zu erhalten. Wegen des geringeren Energieverbrauchs ist diese Eigenschaft insbesondere in mobilen Geräten ein großer Vorteil. Der MRAM zählt heutzutage bereits zur Mainstream-Technologie in Kleingeräten wie Mobiltelefonen und Handhelds.[5]

Jedes Speicherbit des MRAMs besteht aus einem magnetischen Tunnелеlement (*engl.* magnetic tunnel junction, MTJ). Dieses wiederum setzt sich aus zwei ferromagnetischen, spinpolarisierten Elektroden zusammen, die durch eine isolierende Tunnelbarriere voneinander separiert sind. Wird eine Spannung an die Elektroden angelegt, fließt durch den Isolator ein Tunnelstrom. Dieser variiert je nach relativer Orientierung der Magnetisierung der beiden Elektroden. Sind die beiden Elektroden parallel aufmagnetisiert, ist der Tunnelwiderstand ($R_{\uparrow\uparrow}$) im Allgemeinen geringer als bei antiparalleler Ausrichtung ($R_{\uparrow\downarrow}$) der Ferromagnete. Somit können zwei stabile magnetoresistive Zustände eingestellt werden. Die Tunnelmagnetowiderstand genannte Widerstandsänderung bei der Umorientierung der Magnetisierungsrichtung der Elektroden wurde 1975 von Jullière entdeckt und wird wie folgt quantifiziert:[7]

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{\Delta R}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.1)$$

Jullière postulierte einen Zusammenhang zwischen der TMR-Effektamplitude und der Spinpolarisation P_i der beteiligten Ferromagnete $i \in \{1, 2\}$. Typische TMR-Effektamplituden, die zu Beginn dieser Arbeit im Jahr 2003 realisiert werden konnten, lagen bei maximal 60% bei Raumtemperatur (RT),[8] entsprechend einer Spinpolarisation von $P = 0,48$. Für einen höheren TMR-Effekt müssen hochgradig spinpolarisierte Elektroden mit $P_i \rightsquigarrow 1$ verwendet

werden. In Abbildung 1.1 ist der nach Jullière berechnete Magnetowiderstand in Abhängigkeit von der Spinpolarisation der Elektroden graphisch dargestellt. Werden beispielsweise ein Material mit $P = 1$ und ein klassischer $3d$ -Ferromagnet (z.B. $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ mit $P = 0,49$ [9]) als Elektroden verwendet, kann der TMR-Effekt auf rechnerisch 200% gesteigert werden. Weisen beide Materialien eine vollständige Spinpolarisation auf, könnte theoretisch ein unendlich großer Magnetowiderstand erzielt werden.[10] Somit wäre ein Festkörperschalter auf Basis der Spintronik realisierbar.

Per Definition weisen halbmetallische Materialien an der Fermikante eine vollständige Spinpolarisation ($P = 1$) auf.[11, 12] Kandidaten sind magnetische Oxide (z.B. Fe_3O_4),[13] oder Heusler-Legierungen (z.B. Co_2MnSi).[14] Ein Spinkanal dieser Verbindungen ist isolierend, der andere hat metallischen Charakter. Einige Materialien dieser Gruppe der Halbmetalle sind bereits seit gut 100 Jahren bekannt [15] und deren Eigenschaften inzwischen intensiv erforscht.[16, 17, 18]

Bei der Implementierung dieser neuartigen Materialien in einem magnetischen Tunnелеlement ergeben sich zwei wesentliche Herausforderungen. Erstens muss das Elektrodenmaterial auch als dünne Schicht stöchiometrisch und geordnet abgeschieden werden. Zweitens müssen die Stöchiometrie und die Elektronenstruktur bis direkt an die Grenzfläche zur Barriere unverändert sein.

Bei den ferromagnetischen Legierungen aus $3d$ -Übergangsmetallen ist die Spinpolarisation nur schwach von der tatsächlichen Atomkonzentration der Legierung abhängig.[19] Bei den halbmetallischen Materialien ist die Toleranz gegenüber der Stöchiometrie viel geringer. Beispielsweise nimmt die Spinpolarisation der ternären Legierung Co_2MnSi und des oxidischen Halbmetalls Fe_3O_4 bei einer Abweichung weniger Prozent in der Zusammensetzung bereits drastisch ab oder verschwindet vollständig.[20, 21] Darüber hinaus wird bei Fe_3O_4 und Co_2MnSi neben der Stöchiometrie eine bestimmte atomare Ordnung benötigt. Die Legierungen müssen einkristallin oder zumindest polykristallin, also partiell geordnet, vorliegen.

Der TMR resultiert aber nicht aus der Spinpolarisation des Bulk-Materials der Elektrode, sondern ist bestimmt von einer wenige Monolagen dicken Elektrodenschicht, die direkt an die Barriere angrenzt.[22, 23, 24] Daher muss eine exakte Stöchiometrie der Elektrode auch an der Grenzfläche zur Barriere gewährleistet sein. Wird die elektronische Struktur an der Grenzfläche verändert, bleibt wie im Bulk die Halbmetallizität nicht notwendigerweise erhalten, sondern geht möglicherweise vollständig verloren. Diese Grenzflächeneffekte gelten heutzutage als ein Haupt-Grund dafür, dass noch keine beliebig großen Magnetowiderstandseffekte erzielt werden konnten, wie sie nach Jullière für $P = 1$ erwartet würden.[23]

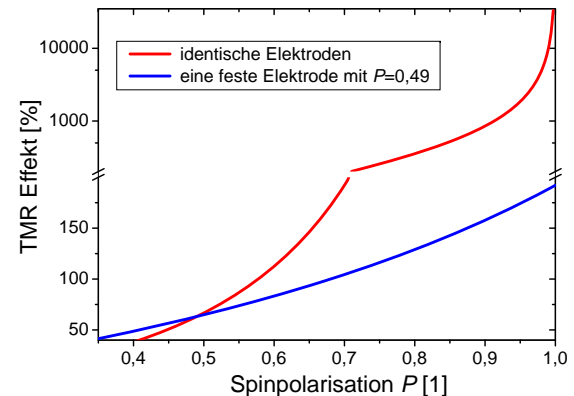


Abbildung 1.1: Nach Jullières Formel berechneter TMR-Effekt für ein magnetisches Tunnелеlement mit Elektroden, die eine Spinpolarisation zwischen $P = 0,35$ (typische $3d$ -Metalle und deren Legierungen) und $P = 1$ (wie es z.B. für Halbmetalle vorhergesagt wird) aufweisen. Die rote Kurve zeigt den TMR für zwei identische Ferromagnete, die blaue Kurve für eine MTJ mit einer festen Elektrode mit $P = 0,49$ und einer veränderlichen Elektrode mit unterschiedlicher Spinpolarisation.

Die zweite große Herausforderung ist damit die Präparation einer Elektroden/Barrierengrenzfläche, ohne die bereits abgeschiedenen Schichten zu modifizieren. Insbesondere bei der Präparation der Al_2O_3 -Tunnelbarriere (durch Abscheidung einer Schicht metallischen Aluminiums mit anschließender Plasma-Oxidation) kann es bei nicht exakt angepassten Oxidationsparametern zu einer Durchmischung der Schichten oder einer partiellen Oxidation der Elektrode führen. Ein weiterer kritischer Schritt ist die Auslagerung der Probe zur Rekristallisation der Elektrode. Es kann zu einem thermischen Intermixing von Grenzflächenatomen oder zu Diffusionsprozessen kommen, die die Stöchiometrie und somit die Spinpolarisation der Elektrode verändern. Insbesondere bei den ternären Heusler-Legierungen könnte z.B. eines der drei Elemente bevorzugt oxidieren oder diffundieren. Bei den oxidischen Elektroden ist sowohl in der Barriere, als auch in der Elektrode selbst Sauerstoff enthalten. Redox-Prozesse während der Auslagerung und Oxidation sind hier besonders wahrscheinlich. Im Grenzbereich kann keine eindeutige Zuordnung der Sauerstoffatome zu Barriere und Elektrode getroffen werden. Somit existiert keine klassische Grenzfläche zwischen Barriere und Elektrode, sondern eher ein Grenzvolumen.

Neben der Grenzflächen-Spinpolarisation ist der TMR-Effekt außerdem abhängig von den Eigenschaften der Tunnelbarriere selbst. Beispielsweise kann durch das Barrierenmaterial,[25, 26] die Barrierenform,[27] die Mikrostruktur [28] oder die Qualität, d.h. die Anzahl der Defektzustände und die Grenzflächenrauigkeit der TMR-Effekt signifikant verändert werden. Diese Effekte sind intrinsisch keine Ursache der Elektroden-Spinpolarisation. Da Jullières Formel nicht zwischen den genannten Effekten differenziert, wird der mittels Gleichung (1.1) berechnete Wert auch *effektive* Spinpolarisation genannt. Aktuell konnte im Wesentlichen durch Verwendung von MgO als Tunnelbarriere ein TMR-Effekt bei RT von 500% gezeigt werden.[29, 30]

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf einer systematischen Untersuchung der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche von MTJs mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien. Es werden die Prozessparameter bei der Probenpräparation variiert und in Abhängigkeit dieser die chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Elektrode an der Grenzfläche charakterisiert und optimiert. Insbesondere wird der Einfluss der Barrierenoxidation und Probenauslagerung, aber auch einer gezielten Veränderung der Elektrodenstöchiometrie auf die Grenzflächeneigenschaften untersucht.

Es werden verschiedene Probensysteme betrachtet. Begonnen wird mit einem inzwischen intensiv studierten Tunnelement mit klassischen 3d-Ferromagnet-Elektroden.[9] Weiterhin werden MTJs mit halbmetallischen Fe_3O_4 - [31] und Heusler-Elektroden [15, 14] untersucht. Bei dem Eisenoxid wird zunächst eine Methode zur Dünnschichtabscheidung von stöchiometrischen Magnetits mittels des zur Verfügung stehenden Equipments diskutiert. Anschließend werden die Grenzflächeneigenschaften in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in der Elektrode und Barriere, sowie insbesondere an der Grenzfläche charakterisiert. Bei der MTJ mit Heusler-Elektrode wird auf ein bereits gut funktionierendes System zurückgegriffen. Es werden die noch weitgehend unerforschten Grenzflächeneigenschaften in Abhängigkeit von der Grenzflächenstöchiometrie untersucht und mit Simulationsrechnungen verglichen. Es kann z.B. gezeigt werden, dass alleine aufgrund der Bandstruktur eine Inversion des TMR-Effektes durch Variation der Biasspannung erzielt wird, was zuvor nur mit speziellen Barrieren erreicht werden konnte.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die für das Verständnis dieser Arbeit nötigen theoretischen Grundkenntnisse kurz zusammengefasst und erläutert sowie hilfreiche Literaturangaben gegeben werden. Im ersten Abschnitt wird eine Einführung in die Grundlagen magnetischer Tunnelemente gegeben. Es wird Tunnel-Magnetowiderstand erklärt sowie die experimentelle Realisierung von MTJs diskutiert. Dazu werden typische Materialien und Probenaufbauten verglichen und auf die wesentlichen zu kontrollierenden Mechanismen bei der Präparation hingewiesen. Im zweiten Kapitel werden die zur Probenpräparation verwendeten Techniken und Geräte erklärt. Der dritten Abschnitt befasst sich mit den Analyse- und Charakterisierungsmethoden. Insbesondere wird auf die Röntgenabsorptionsspektroskopie mit zirkular polarisierter Strahlung eingegangen.

2.1 Magnetische Tunnelemente

Bei einem magnetischen Tunnelement (*engl.* Magnetic Tunnel Junction, MTJ) handelt es sich im Wesentlichen um zwei dünne ferromagnetische Schichten, die von einer isolierenden Schicht separiert werden. Für eine praktische Anwendung muss diese MTJ von verschiedenen funktionalen Schichten umschlossen werden, wie z.B. Zuleitungs- und Schutzschichten. Zunächst werden die Eigenschaften der MTJ selbst diskutiert. Im Kapitel 2.1.3 und 2.2 wird darauf hingewiesen, wie eine solche MTJ technisch realisiert werden kann.

2.1.1 Tunnel Magneto Widerstand

Der Tunnelstrom durch eine isolierende Barriere zwischen zwei ferromagnetischen Elektroden ist spinabhängig. Der Strom und dementsprechend der Tunnelwiderstand ändert sich mit der relativen Orientierung der Magnetisierung der Elektroden zueinander. Im Allgemeinen ist der Widerstand bei antiparalleler Orientierung größer. Weisen die Elektroden unterschiedliche Koerzitivfelder auf, kann durch Variation eines externen magnetischen Feldes die relative Orientierung der Ferromagneten (gekennzeichnet mit \uparrow oder \downarrow) zueinander verändert werden. Der Gesamtwiderstand der MTJ kann somit in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld zwischen einem Maximum ($R_{\uparrow\downarrow}$) bei vollständig antiparalleler Ausrichtung der Elektrodenmagne-

tisierung und einem Minimum ($R_{\uparrow\uparrow}$) bei paralleler Magnetisierung umgeschaltet werden. Die daraus resultierende relative Widerstandsänderung wird Tunnelmagnetowiderstandseffekt genannt und ist definiert über Gleichung (1.1).[7] Der TMR-Effekt wurde im Jahr 1975 an einem Fe/Ge/Co-System von Jullière entdeckt. Er fand einen Magnetowiderstandseffekt von 14% bei 4,2 K.[7] Er stellte in der zugehörigen Veröffentlichung ein einfaches Modell zur Vorhersage der TMR-Effektamplitude vor.[7] Dabei geht er ausschließlich von der Spinpolarisation P an der Fermi-Kante der beteiligten Ferromagnete aus, die sich über die Zustandsdichte der Majoritäts- \mathcal{D}_i^\uparrow und Minoritätsladungsträger \mathcal{D}_i^\downarrow berechnen lässt :

$$P_i \equiv \frac{\mathcal{D}_i^\uparrow(E_F) - \mathcal{D}_i^\downarrow(E_F)}{\mathcal{D}_i^\uparrow(E_F) + \mathcal{D}_i^\downarrow(E_F)} = 2N_i - 1 \quad (2.1)$$

$$\text{mit } N_i \equiv \frac{\mathcal{D}_i^\uparrow(E_F)}{\mathcal{D}_i^\uparrow(E_F) + \mathcal{D}_i^\downarrow(E_F)} \quad (2.2)$$

Dabei entspricht N_i bzw. $1-N_i$ dem Anteil der Majoritäts- bzw. Minoritätsladungsträger der Ferromagnete. Unter der idealisierten Annahme, dass der Spin der Elektronen beim Tunnelprozess erhalten bleibt, die Elektronen also nur in Zustände mit gleicher Spinrichtung übergehen können,[32, 33] gilt für die spinabhängige Leitfähigkeit G zwischen zwei voneinander isolierten Elektroden i :

$$G_{\uparrow\uparrow} \sim N_1 N_2 + (1 - N_1)(1 - N_2) \quad (2.3)$$

$$G_{\uparrow\downarrow} \sim N_1(1 - N_2) + (1 - N_1)N_2 \quad (2.4)$$

Damit folgt nach Jullière[7] für die relative Widerstandsänderung:

$$TMR \stackrel{(1.1)}{=} \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \stackrel{(2.1, 2.3, 2.4)}{=} \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (2.5)$$

Die mit dieser Formel berechnete Spinpolarisation stimmt qualitativ mit direkt gemessenen Werten überein.[34] Die über den TMR bestimmte Spinpolarisation ist meist positiv, obwohl beispielsweise Co eine negative Spinpolarisation aufweist.[35, 25] Das kann auf einen unterschiedlichen Einfluss der s -, p - und d - Elektronen zurückgeführt werden. Der Tunnelprozess wird meist von den s -Elektronen dominiert.[36] Die berechnete Spinpolarisation P der Ferromagneten resultiert im Gegensatz dazu maßgeblich aus der Zustandsdichte der d -Elektronen.

Neben dieser Diskrepanz bleiben im Modell von Jullière beispielsweise der Einfluss der Tunnelbarriere (Material, Dicke und Höhe) und der Grenzflächen-Beschaffenheit sowie Abweichungen von dem idealen System (Defektatome, Rauigkeit etc.) unberücksichtigt. Ebenso wenig werden Spannungs- und Temperaturabhängigkeit des TMR vollständig erklärt. Mit zunehmender Biasspannung und Temperatur sinkt der TMR in der Regel kontinuierlich.[34, 37, 38]

Inzwischen gibt es verschiedene Modelle (z.B. Stearns Modell,[39] Slonczewskis Modell [40] oder das Freie-Elektronen-Modell für ideale MTJs [40, 41, 42, 43]) zur Erklärung des Tunnelmagnetowiderstand-Effektes und der Temperatur- und Spannungsabhängigkeit. Für eine vollständige Beschreibung muss die jeweils vorliegende exakte atomare, elektronische und magnetische Struktur berücksichtigt werden.[23] Die quantitative Beschreibung ist komplex und Bestandteil aktueller Diskussion. Eine abgeschlossene Theorie unter Berücksichtigung aller auftretenden Phänomene existiert bisher nicht. Im folgenden Kapitel sollen die während der Probenpräparation auftretenden Abweichungen von der idealen MTJ diskutiert werden und deren Einfluss auf die Transporteigenschaften skizziert werden.

2.1.2 Elektroden/Barrieren Grenzfläche

Der TMR-Effekt hängt weiterhin entscheidend von der Qualität der MTJ ab. Nur, falls Ferromagneten und Isolator defektfrei und stöchiometrisch¹ präpariert sind, wird der Magnetowiderstandseffekt maximal. Insbesondere ist die Qualität der Grenzflächen-Eigenschaften von Elektrode und Barriere maßgeblich, da der spinabhängige Tunnelprozess nur sensitiv auf die Eigenschaften der ersten an die Tunnelbarriere angrenzenden Monolagen der Elektrode ist.[22, 45, 46, 47] Während der Probenpräparation, d.h. der Schichtabscheidung, des Oxidations- und Auslagerungs-Schrittes, kann es zur Defektbildung und somit zu einer Abweichung vom idealen System kommen. In diesem Abschnitt sollen die Mechanismen zusammengefasst werden, die die Qualität der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche reduzieren. Weiterhin wird deren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der MTJ diskutiert.

Schichtabscheidung

Bereits während der Schichtabscheidung kann es ohne äußere Energiezufuhr zur Bildung nicht idealer Grenzflächen kommen. Die beim Magnetron-Sputtern auf die Probe treffenden neutralen Atome haben eine relativ große kinetische Energie von einigen 10 eV.[48] Im Extremfall können die Atome in die Probe eindringen, Atombindungen verändern, Atome verschieben oder Material durch Impulsübertrag herausschlagen. Die Energien sind aber in der Regel so gering, dass das abgeschiedene Material nur mit direkt benachbarten Atomen an der Grenzfläche durchmischt (Intermixing). Es kommt zu einer chemischen Rauigkeit.[49, 48]

Die einzelnen Schichten der MTJ müssen möglichst glatt abgeschieden werden. Wächst eine Schicht nicht benetzend, sondern unter Bildung von Inseln auf, bildet sich zwischen dieser Schicht und dem darauf abgeschiedenen Material eine raue Grenzfläche aus. Für das Wachstum einer Al-Schicht auf einem klassischen 3d-Ferromagneten kann typischerweise eine gute Benetzung und somit eine glatte Tunnelbarriere erwartet werden.[50] Bei unkorrelierter Rauigkeit an der oberen und unteren Barrierengrenzfläche kommt es zu einer lateral inhomogenen Barrierendicke. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Barrierendicke fließt der Gesamtstrom über die Positionen mit der dünnsten Tunnelbarriere. Es trägt dann nur ein kleiner Teil der Barrierenfläche zum Gesamtstrom bei. [51] Bei auf sehr rauen Schichten aufgetragenen Tunnelbarrieren entsteht im Extremfall ein elektrischer und magnetischer Kurzschluss zwischen den Elektroden. Ist die Rauigkeit der beiden Grenzflächen der Barriere hingegen korreliert, kann das zur so genannten Néel-Kopplung führen.[52] Das magnetische Schaltverhalten der Elektroden ist nicht mehr vollständig unabhängig voneinander.

Aber auch ideal mit einer scharfen Grenzfläche aufgewachsene Materialien können nachträglich durchmischen, z.B. während der Oxidation oder der Auslagerung:

¹Bei einige Materialien spielt die exakte Stöchiometrie nur eine untergeordnete Rolle. Beispielsweise ändert sich die Magnetisierung sowie die Spinpolarisation von Co-Fe nur marginal mit der Eisenkonzentration im $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$. [44]

Oxidation

Anstatt die Al_2O_3 -Barriere direkt von einem Al_2O_3 -Target [53, 54] oder reaktiv [55] zu sputtern, wird standardmäßig zunächst eine Al-Schicht abgeschieden und anschließend oxidiert. Die verbreitetsten Verfahren sind Plasma- [56, 54, 57], UV-Licht unterstützte [51, 58, 59], thermische [60] und natürliche Oxidation [61, 62, 59]. In dieser Arbeit wird eine spezielle Form der Plasma-Oxidation verwendet (siehe Kap. 2.2). Dabei werden niederenergetische Sauerstoff-Ionen auf die Probenoberfläche beschleunigt.

Bei der natürlichen Oxidation ohne zusätzliche Beschleunigung können Sauerstoff-Ionen nur mit den Oberflächen-Metallatomen direkt reagieren und es kommt zur Bildung einer Monolage Oxid.[63] Diese trennt wie eine Schutzschicht Sauerstoff-Ionen und Metallatome und behindert eine weitere quasi-instantane Oxidation des Materials. Über dieser als Dielektrikum wirkenden Oxidschicht entsteht ein elektrisches Feld. Dadurch wird eine Diffusion von Al-Atomen zur Oberfläche und somit zum Sauerstoff angeregt.[64, 59] Für Al ergibt sich eine maximale Oxidationstiefe von etwa 2 nm.[65]

Werden die Sauerstoffionen mit einer kinetischen Energie $\geq kT$ auf die Metalloberfläche beschleunigt, dringt das O^+ direkt in die Al-Schicht ein.[66] Die Eindringtiefe hängt dabei von der Energie der Sauerstoffionen ab.² Die reaktiven O^+ -Ionen können ohne Diffusion direkt mit Metallatomen reagieren. Eine weitere Ausbreitung des Oxids geschieht wie bei der natürlichen Oxidation durch eine Diffusion der Metall und Sauerstoffionen aufgrund der entstehenden Mottspannung.[67] Das kann zu einer Interdiffusion angrenzender Materialien führen.

Nachteil dieser so genannten Post-Oxidation des metallische Al sind eine mögliche Über- und Unteroxidation der Al-Schicht.[9] Wird die Eindringtiefe der O^+ -Ionen oder die Ionendosis zu gering gewählt, ist die Aluminiumschicht nur unvollständig oxidiert (Unteroxidation). Es kann metallisches Al an der Grenzfläche verbleiben und/oder sich ein AlO_x mit einem Sauerstoffdefizit formieren. Das metallische Al verbleibt als ein unpolarisiertes Defektmaterial in und/oder an der Barriere. Wird die Eindringtiefe der O^+ -Ionen oder die Ionendosis für die jeweilige Al-Schichtdicke zu groß gewählt, kann es zu einer partiellen Oxidation der angrenzenden ferromagnetischen Elektrode kommen.[9] Durch die so genannte Überoxidation kann sich an der Grenzfläche ein nicht spinpolarisiertes Metall-Oxid bilden. Besteht die Elektrode aus einer Legierung, kann es zu einer bevorzugten Oxidation einer Komponente der Legierung und zu einer Diffusion dieses Materials zum Sauerstoff, d.h. einer Segregation an der Grenzfläche, kommen. Weiterhin können die O^+ -Ionen durch Impulsübertrag ein Intermixing an der Grenzfläche induzieren oder auf der Oberfläche adsorbierte Fremdatome einmischen.

Die Oxidationsparameter müssen jeweils exakt angepasst und kontrolliert werden, um eine optimal oxidierte Barriere zu präparieren. Weist die Elektrode oder einzelne Komponenten dieser eine kleinere Formationsenthalpie für eine Bildung eines Oxides auf als die angrenzende oxidierte Isolatorschicht, kann die Barriere reduziert werden und die Elektrode oxidieren. Die Präparation einer MTJ mit optimaler Oxidation der Barriere ist in diesem Fall stark erschwert und es sollten die verwendeten Materialien (Elektrode oder Barriere) oder die Präparationsmethode verändert werden.

²Die Eindringtiefe ist definiert als die Probtiefe, bei der der gesamte O^+ -Ionenfluss auf unter 2% abgesunken ist.[66] Die Eindringtiefe von O^+ beträgt bei Ionenenergien kleiner 100eV typischerweise 1–2 nm.[66]

Für eine qualitative Abschätzung beispielsweise der in Legierungen zu erwartenden bevorzugten Oxidation eines Elementes wird auch hier die Wachstums-Kinetik vernachlässigt und lediglich die Änderung der Formationsenthalpie ΔH_{For} bei der jeweiligen Reaktion betrachtet. H_{For} bezeichnet die Energie, die bei der Formation einer Verbindung frei wird. Sofern diese Verbindung stabil ist und nicht entmischt, trägt H_{For} ein negatives Vorzeichen. Bei der Formation einer Verbindung, die eine geringe Formationsenthalpie (betragsmäßig großes H_{For}) aufweist, wird eine dementsprechend große Menge Energie frei. Sehr kleine Formationsenthalpien kennzeichnen damit die energetisch bevorzugten Verbindungen.³ Beispielsweise kann mittels dieser einfachen Betrachtung die experimentell gefundene Reduktion eines Eisenoxids durch angrenzendes Aluminium vorhergesagt werden.[66, 68] Die Formationsenthalpie der für diese Arbeit wichtigsten Materialien und Legierungen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

In Kapitel 3.2 wird eine Bestrahlung der Barriere mit niederenergetischen Edelgas-Ionen untersucht. Diese kann durch Energie-Übertrag ebenfalls ein Intermixing an Grenzflächen oder eine Implantation von Defektatomen hervorrufen.

Auslagerung

Für die Einstellung einer komplexe atomare Ordnung der Elektrode, z.B. der $L2_1$ -Struktur beim Co_2MnSi , ist eine Auslagerung der Probe bei einigen hundert Grad Celsius nötig.[69] Außerdem kann so die Barriere homogenisiert und der TMR-Effekt gesteigert werden.[70, 71, 72, 73] Durch den Auslagerungsschritt induzierte Modifikationen im Schichtsystem hängen stark von der gewählten Temperatur, den verwendeten Materialien und den bereits vorhandenen Abweichungen von einer optimal präparierten MTJ ab.

Durch den Eintrag thermischer Energie kann die Elektrode ordnen und die Al- sowie O-Atome können zu einer homogenen und stöchiometrischen Al_2O_3 -Schicht reorganisieren.[72, 74] Überschüssiger (fehlender) Sauerstoff wird dabei möglicherweise abgegeben (aufgenommen). Eine angrenzende partiell oxidierte Elektrode kann damit reduziert werden, umgekehrt ist auch eine weitere Oxidation möglich. Dieser Effekt führt besonders bei Verwendung einer oxidischen Elektrode (z.B. Fe_3O_4) und einer Al_2O_3 - oder MgO -Tunnelbarriere zu einer Modifikation der MTJ. Durch eine Diffusion weniger Sauerstoff-Atome oder der Änderung einiger Grenzflächenbindungen wird eine zuvor glatte Grenzfläche und stöchiometrische Barriere sowie Elektrode zerstört.

Eine partiell oxidierte Elektrode kann auch von Atomen tiefer liegender Schichten reduziert werden, die eine größere Sauerstoff-Affinität aufweisen als das bestehende Oxid. Die Auslagerung stellt die für einen Diffusionsprozess benötigte Energie bereit. Der Redox-Prozess an der Grenzfläche führt zu einer Energieminimierung und ist damit die treibende Kraft für die Diffusion der Atome. In den hier verwendeten polykristallinen Proben mit einer typischen Korngröße zwischen 10 nm ($3d$ -Ferromagneten) und 1500 nm (Heusler-Legierungen) und Temperaturen bis 400°C findet die Diffusion bevorzugt entlang von Korngrenzen oder Defekten statt. Erst bei höheren Temperaturen spielt die Diffusion durch die Körner mittels Platzwechsel oder über Leerstellen oder Zwischengitterplätze ein Rolle.[75, 76] Die diffundierten Atome segregieren daher an der Grenzfläche vorwiegend in den Korngrenzen direkt an

³Die Formationsenthalpien gelten für Bulk-Material. Obwohl die Kinetik in dünnen Schichten anders als im Bulk sein kann, eignet sich die Formationsenthalpie für eine Abschätzung der zu erwartenden Prozesse.

der Barrierengrenzfläche. Durch diese Diffusion kann außerdem die Grenzflächenstöchiometrie verändert werden.

Aber auch wenn die Barriere optimal oxidiert und die Grenzfläche nach der Oxidation ideal ist, kann es zu einer Diffusion und/ oder Segregation von tiefer liegenden Materialien zur Barriere kommen, die an der Grenzfläche paramagnetische Defekte bilden.[77] Weiterhin kann es beispielsweise durch die atomare Umordnung während des Ordnungsprozess oder eine sehr raue Grenzfläche zu einem Intermixing an der Barriere kommen. Es können sich eingeschlossene Cluster, einzelne Defektatome oder eine neue Legierung bilden. Eine bestehende Legierung kann verarmen oder einen Material-Überschuss aufweisen.

Während der typischerweise zwei Stunden dauernden Auslagerung (eine Stunde Heizen und eine Stunde Abkühlen) können auf der Probenoberfläche Fremdatome (überwiegend Sauerstoff-Atome) adsorbieren. Beim *in-situ*-Tempern ist die MTJ oftmals nur bis zur Barriere präpariert. Alle adsorbierten Atome bleiben dann als Defektmaterial an der Grenzfläche zur folgenden Elektrode zurück. Durch eine kurze Oxidation können adsorbierte Verunreinigungen teilweise entfernt werden.[69]

Einfluss von Defektzuständen auf die elektronischen Eigenschaften der MTJ

Die bei der Probenpräparation entstehenden Abweichungen vom idealen Schichtsystem haben Einfluss auf die TMR-Effektamplitude, sowie die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der MTJ. Oftmals wird mit dem an einer defekthaltigen MTJ gemessenen TMR über Jullières Formel eine *effektive* Spinpolarisation der Elektrode berechnet. Der Einfluss der Defekte wird so in einer Messgröße zusammengefasst. Die tatsächliche Spinpolarisation der Elektrode wird in der Regel größer sein.

Die aufgrund der verschiedenen Defektmechanismen auftretenden Beiträge an der gesamten Tunnelleitfähigkeit unterscheiden sich in ihrer Spinabhängigkeit. Der spinunabhängige Anteil ist unabhängig von der Elektrodenmagnetisierung und wäre in einem Tunnelement mit zwei nicht magnetischen Elektroden ebenso messbar. Dieser Beitrag kommt als konstanter Offset zur spinabhängigen Leitfähigkeit, aus der die Magnetowiderstandsänderung resultiert, hinzu und reduziert den TMR-Effekt.

Im Folgenden werden die bei der Probenpräparation auftretenden Fehler abstrahiert und bezüglich ihres Einflusses auf die Transporteigenschaften diskutiert. Die Defekte werden dabei gemäß ihrer Position in der MTJ (in der Barriere, in der Elektrode oder zwischen Elektrode und Barriere an der Grenzfläche) zu Gruppen zusammengefasst:

Defektzustände in der Barriere

In der Barriere kann es an Korngrenzen, Defektatomen, Fehlstellen und/oder Abweichungen in der Stöchiometrie zur Ausbildung von lokalisierten elektronischen Zuständen nahe der Fermi-Kante kommen. Überlagern die Wellenfunktionen dieser Zustände können sich neue Leitfähigkeitskanäle ausbilden.[78, 79] Elektronen können von der einen Elektrode in diese Zustände hüpfen und anschließend zur Gegenelektrode übergehen. Die Leitfähigkeit senkrecht durch eine dünne Barriere wird abhängig von der Konzentration solcher Hopping-Zentren verändert.[80]

Hopping über Fehlstellen bzw. Abweichungen in der Stöchiometrie der amorphen Barriere führt zu zusätzlichen spinunpolarisierten Leitfähigkeitskanälen. Diese reduzieren die TMR-Effektamplitude. Bei dem Einfluss auf die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit wird zwischen Hopping über einen oder mehrere Defekte unterschieden. Während Hopping über genau einen Barrieren-Defekt spannungs- und temperaturunabhängig ist,[81] ist das Tunneln über zwei und mehr Defekte ein temperaturabhängiger Prozess mit einer nicht linearen Biasspannungsabhängigkeit des Magnetowiderstandes.[81] Die Temperaturabhängigkeit resultiert dabei aus einer Emission und Absorption von Phononen-Anregungen bei dem Übergang zwischen Anfangs- und Endzustand.[37]

Beim Hopping über nicht magnetische Defekte in der Barriere nimmt die spinunabhängige Leitfähigkeit zu und damit der TMR signifikant ab.[82] Der Prozess kann im Rahmen dieser Untersuchungen als quasi-elastisch ohne Einfluss auf die Spannungs- und Temperaturabhängigkeit angenommen werden.⁴[83]

Hüpfen Elektronen in lokalisierte Zustände magnetischer Defektatome kann es zu einer Änderung des Elektronenspins kommen (Spin-Flip).[84, 85] Befindet sich das Ion in einem high-spin-Zustand (Anzahl der d -Elektronen kleiner 5), wird der Spin des hüpfenden Elektrons parallel zu den lokalisierten Spins stehen. Ist die Anzahl der d -Elektronen größer als 5 wird der Spin des in diesen Zustand übergehenden Elektrons antiparallel zu dem des Defektatoms orientiert sein.[84] Die Wahrscheinlichkeit für einen Spin-Flip des jeweiligen Elektrons ist somit vom Defekt-Material und der Spin-Orientierung des Defekt-Ions abhängig. Ist es entsprechend der Magnetisierung einer Elektrode ausgerichtet, kann z.B. bei Fe-Ionen-Defekten der TMR gesteigert werden (Spin-Filter), während z.B. mit Ni-Ionen eine Reduktion des TMR einher geht (Spin-Streuung).[84] Der TMR nimmt in letzterem Fall stärker ab, als bei einer Streuung an nicht magnetischen Defekten.[86, 83] Bei Verwendung kleiner Magnetfelder ($H \leq 8 \text{ kOe}$) handelt es sich um einen elastischen Prozess ohne Einfluss auf die Temperatur und Spannungsabhängigkeit.[86] Moodera zeigt für Systeme mit einer Submonolage Ni-Defekte eine starke Temperatur- und Spannungsabhängigkeit.[83] Möglicherweise handelt es sich in diesem System nicht um vereinzelte Ionen, sondern um magnetische Cluster.

Ferromagnetische Einschlüsse in der Barriere können eine indirekte Wechselwirkung zwischen den Elektroden vermitteln. Bei großer Defektdichte können diese zu einem magnetischen Kurzschluss führen.[87] Die beiden eigentlich durch die Barriere getrennten ferromagnetischen Schichten koppeln und können nicht mehr unabhängig voneinander schalten. Damit einhergehend entsteht ein elektrischer Kurzschluss, ein so genanntes Pinhole. Die Leitfähigkeit wird dann vom unpolarisierten Strom durch das Pinhole dominiert und der TMR verschwindet. Besonders bei dünnen Barrieren ist die Existenz von Pinholes wahrscheinlich.

Defekte in der Elektrode

Defektatome, eine nicht stöchiometrische Abscheidung einer Legierung oder eine fehlerhafte Gitterstruktur der Elektrode können zu einer Zu- oder Abnahme der Spinpolarisation und damit zu einem veränderten Magnetowiderstand führen. Die Temperaturabhängigkeit der Spinpolarisation von Legierungen ist in erster Näherung mit der des magnetischen Momentes korreliert.[37, 88, 89, 34, 90] Die Magnetisierung des Ferromagneten wird dominiert von einer Magnonenanregung[91, 92] und genügt Blochs $T^{3/2}$ -Gesetz.[93] Für die Spinpolarisation gilt

⁴Bei den verwendeten Feldstärken von $H_{\text{ext}} \leq 2 \text{ kOe}$ ist die Zeeman-Energie klein gegenüber den Anregungen mittels einer Biasspannung von 1 mV und der thermischen Energie von minimal $E(10 \text{ K}) \approx 1 \text{ meV}$.

dementsprechend:[94, 95]

$$P(T) = P_0(1 - \alpha T^{3/2})$$

α bezeichnet den Spinwellenparameter. Die Temperaturabhängigkeit der Spinpolarisation wird damit maßgeblich durch den jeweiligen Spinwellenparameter eines Materials definiert.

In einigen Systemen ist die Spinpolarisation der Elektrode stark von der Bindungsenergie der Elektronen, d.h. von der gewählten Biasspannung U_B abhängig. Die TMR-Effektamplitude ändert sich in Abhängigkeit von U_B unter anderem auch entsprechend der Bandstruktur $\mathcal{D}(E)$. Das führt beispielsweise bei Verwendung von Co_2MnSi -Elektroden zu einer Invertierung des TMR-Effektes (siehe Kap. 5.2.6). Bei den klassischen $3d$ -Ferromagneten existiert i.A. kein derartig starker Zusammenhang zwischen TMR-Effekt und Biasspannung.

Eine ideale Elektrode mit perfekter Stöchiometrie und Mikrostruktur kann dennoch eine Spinstreuung hervorrufen. Tunnelnde Elektronen können durch Wechselwirkung mit Elektroden-Spins Magnonen und/oder Phononen des Festkörpers absorbieren oder anregen.[86] Das ist mit einem Spinflip verbunden. Dadurch wird die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen entgegengesetzt (parallel) magnetisierten Elektroden erhöht (reduziert) und der TMR nimmt ab. Die Emission von Magnonen ist stark temperaturabhängig (bei 0 K sind keine thermisch angeregten Magnonen und Phononen vorhanden, sie können lediglich durch Elektronen emittiert werden).[86, 38, 96, 97, 98] Der durch Magnonenanregung beeinflusste TMR zeigt als Funktion von der Temperatur einen charakteristischen konvexen Verlauf des TMR(T).[97] $\text{TMR}(U_B)$ sinkt linear mit der Biasspannung.[38, 96] Phononenunterstütztes Tunneln ist ein temperaturabhängiger Prozess mit einer nicht linearen Biasspannungs-Abhängigkeit des Magnetowiderstandes.[96] Die Absorption und Emission von Phononen führt aber zu einer Vergrößerung des spinabhängigen Beitrags zur Leitfähigkeit (TMR nimmt zu) und die Temperaturabhängigkeit wird verbessert.[96]

Defekte an der Grenzfläche

Die Elektrode kann aufgrund einer nicht idealen Probenpräparation (Intermixing, Unter-/Überoxidation, etc.) eine veränderte Grenzfläche zur Barriere aufweisen. Einzelne Defektatome ändern wie in der Bulk-Elektrode im Wesentlichen die Bandstruktur und die Spinpolarisation der Elektrode sowie den TMR-Effekt der MTJ.[96, 37, 78, 99] Bei weitreichender Interdiffusion könnte sich eine dia-, para-, ferro- oder antiferromagnetische Grenzflächen-Schicht und einem veränderten Spinwellenparameter bilden.[86, 38] Da die Atome/Ionen dieser Schicht nicht notwendigerweise spinpolarisiert sind, kann der TMR drastisch verändert werden.[96] An einer anti- oder ferromagnetischen Grenzflächenschicht können Magnonen emittiert oder absorbiert werden (die für die Anregung von Magnonen benötigte Energie kann durch einen veränderten Spinwellenparameter des Materials vom Bulk abweichen). Der damit einhergehende Spin-Flip verändert den TMR. Die Spin-Streuung an antiferromagnetischen Defekten ist intrinsisch temperaturabhängig, da das Material oberhalb der Néel-Temperatur paramagnetisch ist.

Bei einigen Elektroden (z.B. Fe_3O_4) hängt die Spinpolarisation von der Orientierung und Auswahl der Terminationsschicht der Elektrode an der Grenzfläche ab. Es sind Schwankungen zwischen vollständiger und verschwindender Spinpolarisation möglich.[21]

2.1.3 Entwurf von MTJs

In diesem Kapitel sollen verschiedene Konzepte für die Realisierung von MTJs und die Eigenschaften der verschiedenen Elektroden- und Barrieren-Materialien kurz skizziert werden. Neben der Verwendung von Elektroden mit hoher Spinpolarisation ist auch die Barriere von ausschlaggebender Bedeutung für den TMR-Effekt.

Für die fehlerfreie Bestimmung der maximalen TMR-Effektamplitude ist die Existenz eines breiten Magnetfeldintervalles mit antiparallel orientierten Elektrodenmagnetisierungen notwendig. Dazu müssen die als Elektroden verwendeten Schichten voneinander separierte Schaltfelder aufweisen. Das kann durch ferromagnetische Schichten mit unterschiedlichen Koerzitivfeldern erreicht werden (z.B. eine weichmagnetische $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ -Elektrode und einer hartmagnetischen Gegenelektrode (z.B. Co-Cr [100], vgl. Abb.2.1(a)) oder ein künstlicher Antiferromagnet (z.B. CoFeB/Ru/CoFeB [101]). Werden Elektroden mit vergleichbaren Schaltfeldern verwendet, kann durch einen natürlichen Antiferromagneten (z.B. $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$) die Hystereseschleife einer der beiden Elektroden unidirektional verschoben werden (Abb. 2.1(b)).[56] Dieses so genannte Pinning oder Exchange-Bias basiert auf einer Austausch-Wechselwirkung zwischen antiferromagnetischer Schicht und angrenzendem Ferromagneten.[102] Das Exchange-Bias kann durch Field-Cooling (Abkühlen der Probe in einem homogenen Magnetfeld)[9], Field-Growth (Abscheiden des Antiferromagneten und der Elektrode in einem Magnetfeld)[103] oder Ionenbeschuss (lokale thermische Aktivierung der Ausrichtung durch Impulsübertrag eindringender Ionen)[104] aktiviert werden. Mittels Field-Growth ist es möglich die Elektroden entgegengesetzt unidirektional zu pinnen (Abb. 2.1(c)). Dazu muss die Orientierung des *in-situ*-Magnetfeldes umgeschaltet werden können.⁵ Als Antiferromagnet wird in dieser Arbeit stets $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ verwendet. Unabhängig von der Wahl der Elektroden ist für ein getrenntes Schaltverhalten eine gute „Squareness“ der Hysterese der ferromagnetischen Schichten notwendig. Diese ist definiert als der Anteil der Remanenzmagnetisierung bei abgeschaltetem Feld normiert auf die Sättigungsmagnetisierung. Je schlechter die Squareness, desto größer muss das Pinningfeld bzw. die Differenz der Koerzitivfelder der Elektroden sein, um eine vollständig antiparallele Orientierung der Elektroden-Magnetisierung zu realisieren.

Seit der Entdeckung des TMR mit Werten oberhalb von 10% [107, 108] gehört die MTJ mit Al_2O_3 -Barriere und 3*d*-Ferromagnet-Elektroden zu den am häufigsten verwendeten und am besten charakterisierten Proben.[109, 110, 58, 111, 112, 113, 8, 23, 9] Solchen Systeme (z.B. Co-Fe/ Al_2O_3 /Co-Fe) können reproduzierbar mit Effektamplituden bis maximal 60% bei RT präpariert werden.[8]

Heutzutage werden außerdem zahlreiche weitere ferromagnetische Legierungen und Barrierenmaterialien diskutiert. Der einfachste Ansatz den TMR-Effekt zu erhöhen, ist die Verwendung von Elektrodenmaterialien mit einer hohen Spinpolarisation. Der maximale Magnetowiderstand hängt aber darüber hinaus vom Barrierenmaterial und dessen Eigenschaften ab.[25] Es

⁵In einem magnetischen Doppel-Tunnelement (ein System mit zwei Barrieren und drei Elektroden)[54, 105] können durch Field Growth die beiden äußeren Elektroden im Unterschied zu der Präparation durch Field Cooling in entgegengesetzte Richtungen gepinnt werden. Zusammen mit der mittleren freien Elektrode resultiert u.a. die Möglichkeit der Einstellung folgender Magnetisierungsrichtungen: $\uparrow\downarrow$ und $\uparrow\uparrow$. Damit kann der in dem Doppel-Tunnelement über der oberen bzw. unteren Barriere entstehende TMR unabhängig voneinander bestimmt werden. Durch herkömmliches Field-Cooling können die beiden gepinnten Elektroden nur in eine Richtung mit unterschiedlichem Pinning-Feld verschoben werden. Je nach Pinning kann dann entweder nur der TMR über die obere oder die untere Barriere charakterisiert werden.[106]

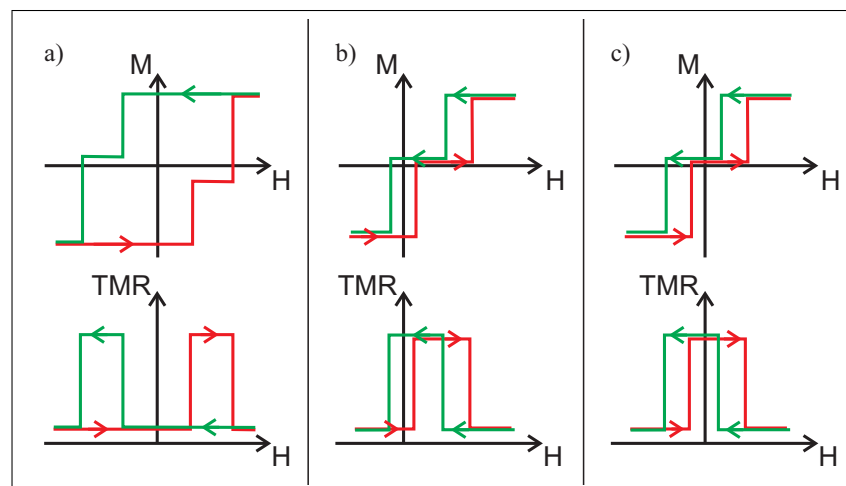


Abbildung 2.1: Hysteresekurve und zugehöriger TMR-Effekt von Elektroden mit unterschiedlichen (a) und identischem Koerzitivfeld (b und c). Während in (b) nur eine Elektrode unidirektional gepinnt ist, sind in (c) beiden Elektroden entgegengesetzt zueinander verschoben.

werden aber auch andere Ansätze, wie die Verwendung von amorphen Elektroden und kristallinen Barrieren, verfolgt. Im Folgenden werden die derzeit diskutierten vielversprechendsten Elektroden- und Barrierenmaterialien kurz aufgezeigt:

Tunnelbarrieren

Neben den klassischen Al_2O_3 -Barrieren, werden inzwischen häufig kristalline MgO-Barrieren verwendet. Für ein einkristallines System mit (100)-Textur der Elektrode und Barriere (Fe/MgO/Fe) wird theoretisch ein TMR-Effekt von mehr als 1000% vorhergesagt.⁶[114, 115] Experimentell konnten in diesem System TMR-Effekte bis 88% erzielt werden.[116, 117] Mit reinen Co-Elektroden wird sogar ein Effekt von 410% bei RT erreicht.[118] Der niedrige Flächenwiderstand der MTJs mit MgO-Barriere von einigen $10\text{ k}\Omega\mu\text{m}^2$ bei einer Barrierendicke von etwa 1,4 nm [119] ist insbesondere für eine Verwendung als Bauelement vorteilhaft.

Ein aktuelles Thema ist die Verwendung von organischen Halbleitern in zukünftigen Spintronik-Bauteilen. Diese Materialien bestehen überwiegend aus leichten Elementen, so dass sie eine geringe Spin-Orbit-Wechselwirkung haben. Spin-Kohärenz-Längen können dann sehr groß werden. Mit dem typischerweise in der OLED-Fertigung verwendeten halbleitenden, organischen Alq_3 ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{Al}$) als etwa 2 nm dicke Barriere kann bereits ein TMR-Effekt von etwa 5% bei RT erzielt werden.[120] Der Spintransport in organischen Systemen ist aber noch weitgehend unerforscht.[120] Andere diskutierte Barrierenmaterialien sind z.B. Ta_2O_5 [121, 122] Al-N [123], Ga_2O_3 [124], ZrO_2 [125] und Zr-Al-O [126].

⁶Aufgrund der vollständig kristallinen Mikrostruktur solcher MTJs ist eine theoretische Vorhersage der Ausbreitung der Elektronen-Wellenfunktionen durch die Barriere berechenbar. In den Systemen mit amorpher Al_2O_3 -Barriere ist eine exakte Beschreibung dagegen nahezu unmöglich.

Elektroden

Eine Weiterentwicklung der Legierungen klassischer $3d$ -Ferromagneten sind amorph aufwachsende Verbindungen mit einem Anteil Bor. Ein typischer Vertreter ist Co-Fe-B.[127, 29] In Kombination mit amorphen Al_2O_3 -Barrieren kann der TMR-Effekt auf etwa 70% bei RT gesteigert werden.[128] Zusammen mit MgO-Barrieren (sowohl MgO als auch Co-Fe-B rekristallisieren beim Tempern) ergeben sich bei RT TMR-Effekte von bis zu 500%.[30, 127, 26, 129, 29, 130, 131]

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit für eine Verbesserung des TMR-Effektes ist die Verwendung von halbmetallischen Elektroden. Halbmetallische Elektroden haben an der Fermi-Kante nur ein besetztes Spinband bzw. eine Bandlücke in der Zustandsdichte der Minoritäts- oder Majoritätselektronen. Damit ergibt sich per Definition eine Spinpolarisation von 1 bzw. -1. Für MTJ mit halbmetallischen Elektroden kann demnach im Idealfall ein unendlich hoher Magnetowiderstand erreicht werden.[132, 133] Für folgende Materialgruppen wird ein halbmetallischer Charakter vorhergesagt: magnetische Oxide[13, 134, 135, 136, 137] (z.B. Fe_3O_4 , CrO_2 oder $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$) und Heusler-Legierungen[14] (z.B. Co_2MnSi oder NiMnSb) und Sulfide [138] (z.B. $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$). Mit einigen dieser Materialien konnten inzwischen große TMR-Effektamplituden und Spinpolarisationen bis 0,89 erzielt werden.[139] Kein Material zeigt aber im Experiment bisher eine nahezu vollständige Spinpolarisation.

Weiterhin muss das Elektrodenmaterial für eine technische Verwendbarkeit eine hohe Curie-Temperatur aufweisen. Beispielsweise werden beim MRAM alle Daten unwiderrufflich gelöscht, wenn die Betriebstemperatur die Curie-Temperatur der Elektrode übersteigt. Außerdem hängt die Temperaturabhängigkeit der Spinpolarisation in erster Näherung mit der des magnetischen Momentes zusammen.[89] Nur Materialien mit einer hohen Curie-Temperatur haben daher eine große verbleibende Spinpolarisation bei RT.

In dieser Arbeit werden verschiedene Elektrodenmaterialien mit einer Curie-Temperatur größer als 600°C untersucht. Neben den als Referenz diskutierten $3d$ -Ferromagneten sind dies die Halbmetalle Magnetit (Fe_3O_4) und die Heusler-Legierungen Co_2MnSi sowie Co_2FeSi . Bis auf eine Ausnahme werden stets Al_2O_3 -Barrieren verwendet.

2.2 Probenpräparation

In diesem in fünf Abschnitte eingeteilten Unterkapitel werden die Probenpräparation und die dafür verwendeten Geräte und Techniken erläutert. Zunächst wird die Abscheidung der Schichten erläutert. Anschließend werden die Oxidation und die Auslagerung, sowie die Prozessierung der Schichten für die Transportmessungen zusammengefasst. Zuletzt wird die in dieser Arbeit verwendete Probennomenklatur erläutert.

2.2.1 Schichtabscheidung

Das Schichtsystem der MTJs wird vollständig und ohne Vakuumbruch in einer modifizierten Vakuum-Apparatur der Firma *Leybold Dresden* Typ *CLAB600*⁷ durch DC- und RF-Magnetronspütern abgeschieden. Es stehen insgesamt sechs 4" und eine 2" Sputterquellen zur Verfügung. Die Kammer hat einen Basisdruck von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar.⁸ Für den Sputterprozess wird ein Argondruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und eine Leistung von etwa 100 W eingestellt. Die Wachstumsraten W der verwendeten Materialien sind mittels Röntgen-Reflektivitätsmessungen an etwa 30 nm dicken Einzelschichten bestimmt worden.⁹ Typische Werte sind in Tabelle 2.1 für die verwendeten Materialien angegeben. Die Schichtdicken werden über die Sputterzeit kontrolliert.¹⁰ Für eine detaillierte Beschreibung der Sputteranlage siehe z.B. Ref. [106].

Die Schichten können wahlweise statisch (das Substrat ist ortsfest oberhalb des Magnetrons) oder dynamisch (das Substrat wird hin- und hergeführt.) abgeschieden werden. Zur Bestimmung der lokalen Schichtdicken ist nacheinander auf zwei $8 \times 1,5 \text{ cm}^2$ große, orthogonal zueinander orientierte Substrat-Streifen eine 40 nm dicke Cu-Schicht abgeschieden worden. Die Schichtdicke ist in Abhängigkeit von der Substrat-Position mit XRD vermessen worden. Bei diesem Verfahren wird jeweils über eine Breite von etwa 1 cm gemittelt. Die statisch gesputterten Schichten weisen in der Mitte einen Bereich mit einem Durchmesser von etwa 3 cm auf, in dem die Abweichungen von der Schichtdicke kleiner als 3% sind (siehe Abbildung 2.2). Das entspricht bei einer Al-Schichtdicke von typischerweise 1,4 nm einem Fehler von 0,04 nm. Sämtliche Proben werden daher nur innerhalb eines Mittelbereiches von $\pm 1,5 \text{ cm}$ verwendet. Bei den typischerweise $2,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ großen Substraten wird mittig ein $0,5 \times 1 \text{ mm}^2$ großes MTJ-Design lithographiert. Die Schichtdicken in diesem Bereich sind nahezu perfekt homogen ($\Delta d \leq 0,01 \text{ nm}$).

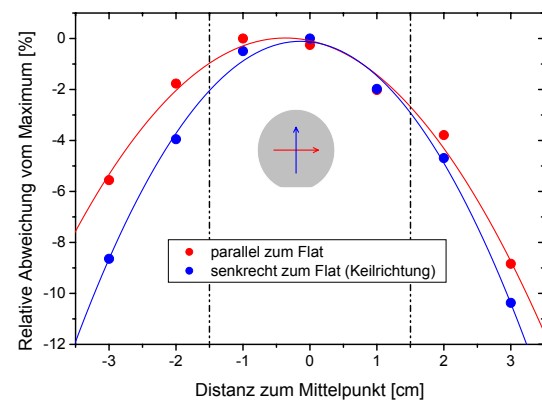


Abbildung 2.2: Profil der relativen Schichtdicken parallel zum Flat (rot) und senkrecht dazu (blau). Diese Messung zeigt exemplarisch das Schichtdickenprofil des für die Al-Abscheidung verwendeten Magnetrons. Insbesondere die Homogenität der Al-Schichtdicke ist wegen der nachfolgenden, exakt anzupassenden Oxidation für die Herstellung einer MTJ essentiell. Alle Magnetronquellen weisen ein nahezu identisches Schichtdickenprofil auf.[106]

⁷Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine weitere Sputterquelle, die Möglichkeit zur Ionenbestrahlung, magnetische Masken für Field-Growth, Schattenmasken für die Präparation von Keilschichten und Möglichkeiten zur Schichtabscheidung mittels reaktiven Sputterverfahrens (Oxidation der Atome bereits während der Abscheidung durch ein Ar/Sauerstoff-Gasgemisch) installiert. Es wurden die Software-Steuerungen *Target-Change* (automatischer Target-Wechsel) und *TLT* (Überwachung der Target-Life-Time) entwickelt und die neuen Hardware-Komponenten in die während meiner Diplomarbeit entworfenen Programme *Singledit* (Programmierung des Schichtsystems) und *Supertool XP* (Stapelverarbeitung zur automatischen Herstellung von bis zu acht verschiedenen Proben) implementiert. Letztere wurde außerdem um eine automatische Steuerung des *in-situ*-Heizers und der Beschleunigungsspannung während der Oxidation erweitert.

⁸Mittels eines Massenspektrometers kann nachgewiesen werden, dass selbst nach einer Abpumpzeit von mehreren Tagen ein H_2O -Partialdruck des Enddruck der Kammer bestimmt.

⁹Die Raten weichen zwischen verschiedenen Herstellungszeiträumen um bis zu 10% ab. Der Diskrepanz tritt insbesondere bei dem Wechseln von einem fast aufgebrauchten zu einem neuen Target auf. Das durch das Target tretende Magnetfeld beeinflusst die Position des Plasmas und somit W . Vor jeder Probenherstellung werden aktuelle Wachstumsraten bestimmt.

¹⁰Bei der Berechnung der Schichtdicke muss ein Offset von $W \cdot 0,7 \text{ s}$ (ab Dezember 2005: $W \cdot 0,55 \text{ s}$) addiert werden. Dieser resultiert aus der endlichen Geschwindigkeit des Shutters, der das Substrat vor und nach der Sputterzeit abdeckt. Erst nachdem er vollständig geöffnet ist, gelten die angegebenen Wachstumsraten.

Im dynamischen Modus wird das Substrat parallel zum Flat (entlang des roten Pfeils in Abb. 2.2) bewegt. Somit ist die Schichtdicke entlang dieser Richtung intrinsisch homogen. Die Wachstumsrate reduziert sich wegen der häufigen Verschlusszeit des Substrates typischerweise um einen Faktor 6 ($\mathcal{W}(\text{Al}) = 0,05 \text{ nm/s}$). Der dynamische Modus kann für die Präparation einer Keilschicht senkrecht zur Bewegungsrichtung genutzt werden. Hierzu wird eine speziell geformte Lochmaske zwischen Magnetron und Substrat installiert, die einen Schichtdickengradienten senkrecht zum Flat erzeugt. Die Maske ist derartig optimiert, dass sich fast der gesamte Keil über den 30 mm langen Bereich erstreckt, in dem die Oxidation und die Abscheidung der übrigen (flächigen) Schichten relativ homogen ist. Um eine Homogenität der Schichtdicke senkrecht zum Keil zu gewährleisten, muss die Substratposition zu Beginn und zum Ende der Sputterzeit eine maximale Entfernung vom Magnetron und der Keilmaske aufweisen. Daher kann die Gesamtschichtdicke nur ein ganzzahliges Vielfaches der Schichtdicke einer einzigen Masken- und Magnetronüberquerung sein ($\Delta t = 4,5 \text{ s} \Rightarrow \Delta d = 0,225$). Eine etwa 3 nm dicke Al-Keilschicht entspricht gerade 13 Überquerungen des Magnetrons.

Material	Al	Cu	Ta	Co ₂ MnSi	Ni ₈₀ Fe ₂₀	Fe
\mathcal{W} [nm/s]	0,3	0,66	0,31	0,26	0,35	0,27
Material	Mg	V	Si	Co ₂ FeSi	Co ₇₀ Fe ₃₀	Co
\mathcal{W} [nm/s]	0,33	0,12	0,18	0,17	0,3	0,28
Material	MgO*	Au [†]	Mn	Mn ₈₃ Ir ₁₇ *	Co ₆₂ Fe ₂₆ B ₁₂	
\mathcal{W} [nm/s]	0,024	0,58	0,34	0,36	0,17	

Tabelle 2.1: mittlere Wachstumsraten \mathcal{W} der verwendeten Materialien auf 2"-([†]) bzw. 4"-Magnetron-Quellen bzw. 4"-RF-Quelle(*). Typischerweise fällt an den Magnetrons eine Leistung von $1,5 \text{ W/cm}^2$ ab.

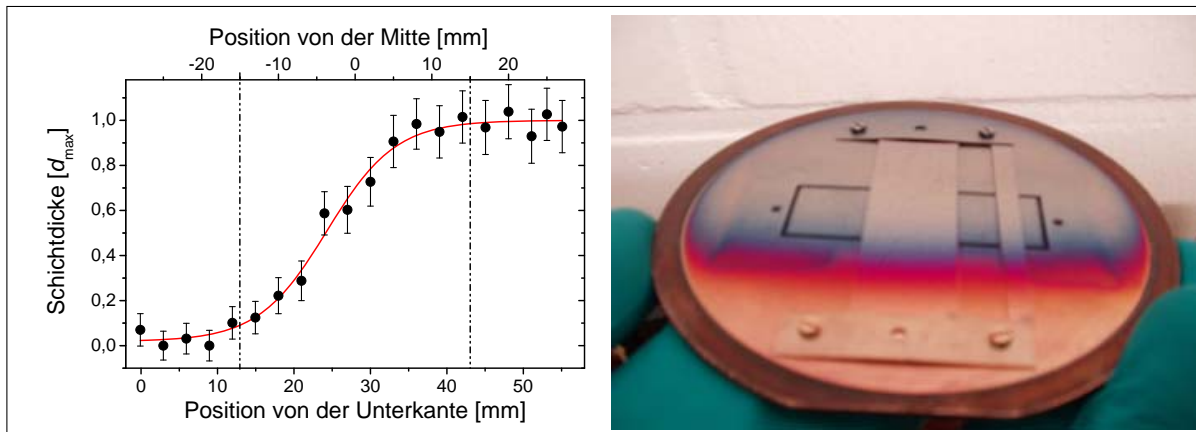


Abbildung 2.3: (LINKS): Schichtdickenprofil der im dynamischen Modus abgeschiedenen Keilschicht. Der Keil hat eine Länge von 3 cm. In diesem Bereich weisen flächige Schichten eine homogene Schichtdicke auf. (RECHTS): Foto einer flächigen Cu Schicht, die von einer keilförmigen Magnetitschicht mit einer Dicke zwischen 0 nm und 36 nm abgedeckt ist.

In Abbildung 2.3 ist das Schichtdickenprofil einer im dynamischen Modus abgeschiedenen Cu-Keilschicht und ein Foto eines auf flächigem Kupfer aufgebrachtten FeO_x -Keils gezeigt.¹¹ An den Zusammenhang zwischen Keilposition x und der zugehörigen Schichtdicke d ist eine Boltzmann-Verteilung gefittet. Mit der anhand einer Röntgen-Reflektometrie-Messung (an der Position $x = 45 - 55$ mm) bestimmten maximalen Keilschichtdicke d_{\max} gilt für die Schichtdicke an jeder Stelle:

$$d(x)[\text{nm}] = d_{\max} \cdot \left(1 + \frac{0,98}{1 + \exp\left(\frac{x-24,3}{4,46}\right)} \right) \quad (2.6)$$

Der maximale Fehler am Punkt der größten Steigung berechnet sich zu etwa $0,15 \cdot d_{\max}$. Der Fehler ergibt sich durch Ungenauigkeiten in der maximalen Schichtdicke, im gemessenen und gefitteten Keil-Schichtdickenprofil und in der Positionierung entlang des Keils.¹² Zwischen zwei benachbarten Punkten ändert sich die Schichtdicke monoton. In der Diskussion der experimentellen Ergebnisse werden daher trotz des großen Fehlers stets die rechnerisch gewonnenen Schichtdicken mit einer Genauigkeit von zwei Nachkommastellen angegeben. Eine gute Qualität der Keilproben und eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit entsprechenden flächigen Proben ist anhand von Referenzproben sichergestellt worden (siehe Abb. 3.2). Die Keil-Präparation eignet sich daher sehr gut für die Untersuchung eines großen Parameterintervalls in einer einzigen Probe.

Weiterhin kann ein nur etwa 1 cm breiter Keil mittels einer einfachen Schattenmaske im statischen Modus präpariert werden. Das Schichtdickenprofil ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Für den Zusammenhang zwischen Schichtdicke d und Probenposition x gilt:

$$d(x)[\text{nm}] = d_{\max} \cdot \left(1 + \frac{0,93}{1 + \exp\left(\frac{x-6,24}{1,41}\right)} \right) \quad (2.7)$$

Diese Keilmaske kann beispielsweise zur Präparation einer Barrieren-Keilschicht verwendet werden.¹³ Zusammen mit dem im dynamischen Modus präparierten 3 cm breiten Keil kann eine Kreuz-Keil-Probe präpariert werden, bei der die beiden Schichtdickengradienten senkrecht aufeinander stehen. Nach der Strukturierung mit einer speziellen $3 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Maske ergibt sich eine Matrix mit jeweils unterschiedlichen Elementen.

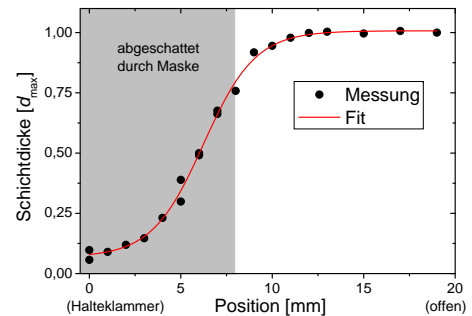


Abbildung 2.4: Schichtdicken-Profil der durch die Schattenmaske im statischen Modus abgeschiedenen Schicht. Der Keil weist eine Breite von etwa 1 cm auf.

¹¹Zu Bestimmung des Schichtdickenprofils ist für jede Keilposition mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, siehe z.B. [140]) die Cu- und Si-Konzentration einer maximal 100 nm dicken Cu-Keil-Schicht bestimmt worden. Zur Kontrolle ist ein Keil mit einer maximalen Schichtdicke von 30 nm mittels eines Atomkraft-Mikroskops (siehe z.B. [141]) vermessen worden.

¹²Bei Messungen im Vakuum (siehe Kapitel 2.3.1) wird vor dem Einbau der Probe eine Referenzposition notiert und markiert. Die Messposition kann nur relativ zu dieser Markierung bestimmt werden. Bei den Transport-Messungen ist der Fehler aufgrund einer einfacheren Positionierung anhand der lithographierten Strukturen (Kap. 2.2.4) deutlich geringer.

¹³Es wird zunächst eine etwa 1 nm dünne, flächige Schicht Al aufgebracht, gefolgt von einer keilförmigen Schicht mit einer maximalen Dicke von 1 nm. Somit kann ein Keil mit Schichtdicken zwischen 1 nm und 2 nm präpariert werden.

In der Sputteranlage stehen insgesamt vier verschiedene Masken zur Verfügung. Zu jeder einzelnen Schicht kann in dem Programm *Singledit* individuell eine Maske ausgewählt werden, die während der Schichtabscheidung entsprechend eingesetzt werden. Neben der Schattenmaske stehen zwei „magnetischen Masken“ für Field-Growth zur Verfügung, die im Bereich des Substrates über zwei Permanentmagnete ein homogenes Magnetfeld von etwa 1000 Oe erzeugen. Die Feldrichtungen der beiden Masken sind einander entgegengesetzt und senkrecht zum Flat orientiert, so dass ein Pinning verschiedener Elektroden in entgegengesetzte Richtungen möglich ist. Die vierte Position enthält eine vollständig offene Maske zur Abscheidung flächiger Schichten (für diese Maske gilt das in Abb. 2.3 gezeigte Profil).

2.2.2 Oxidation und Bestrahlung

Die Leybold-Anlage enthält neben der Sputterkammer noch eine Kammer zur Oxidation und Bestrahlung der Probe (Basisdruck $5 \cdot 10^{-7}$ mbar), in die das Substrat ohne Vakuumbruch automatisch transferiert werden kann. Es kann wahlweise Sauerstoff zur Oxidation der Probe oder ein Edelgas zur niederenergetischen Bestrahlung als Prozessgas eingelassen werden. Zur Ionisierung des Gases wird ein ECR-Plasma¹⁴ gezündet. Die Parameter Prozessgas-Druck ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar), Gasfluss (13 sccm) und Plasma-Eingangsleistung (275 W) werden unverändert für alle Schichten verwendet. Neben der Ionendosis (bestimmt durch die Oxidations- bzw. Bestrahlungsdauer t_{Ox} bzw. t_{Ir}) wird die Ionenenergie (eingestellt durch eine an die Probe angelegte Beschleunigungsspannung; je nach Gas U_{Ox} bzw. U_{Ir} genannt) variiert. Über die Ionenenergie kann die Eindringtiefe der Ionen in die Schichten kontrolliert werden (vergleiche Kapitel 2.1.2). Die Ionenenergie und Ionendosis der verschiedenen Gase bei gegebener Beschleunigungsspannung und Prozessdauer sind mit einem Gegenfeld-Analysator bestimmt worden.[142] Dazu ist der Ionenstrom als Funktion der Gegenspannung aufgenommen. Die Messwerte (mittlerer, maximaler Ionenstrom I_{D} und Ionenenergie (Spannung mit Minimum in $\partial I/\partial U$) sind in Abbildung 2.6 aufgetragen.

Die Gegenspannung bzw. die Ionenenergie als Funktion der Beschleunigungsspannung ist für He-, Ar- und O-Ionen nahezu identisch. Sie steigt proportional zur Beschleunigungsspannung an und hat einen konstanten Offset von etwa 5 eV. Dieser resultiert aus dem inneren Potential des Plasmas. Mit -100 V beschleunigte Ionen haben daher eine Ionenenergie von ungefähr 105 eV. Die Energieschärfe (FWHM des Peaks in $\partial I/\partial U$) liegt zwischen minimal 5 eV und maximal 12 eV. Die Ionenenergie ist durch U_{Ox} somit gut zu selektieren. Die Ionendosis bei $U_{\text{Ox}} = -10$ V und einer Bestrahlung für $t_{\text{Ox}} = 100$ s beträgt $1,2 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm²

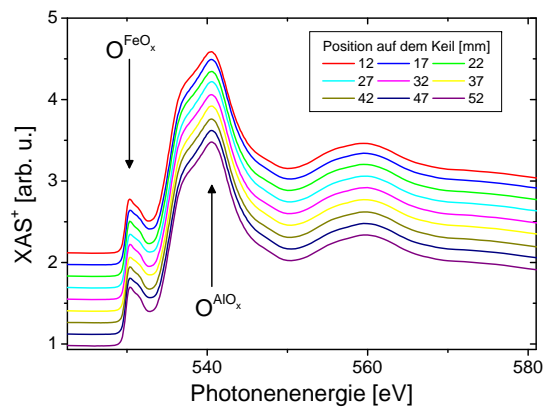


Abbildung 2.5: Absorptionsspektren an der O-K-Kante entlang eines 50 mm langen Wafers, der eine mit Al_2O_3 abgedeckte Magnetitschicht enthält. Die Sauerstoffkonzentration im Al_2O_3 ist entlang der gesamten Probe konstant und die ECR-Plasma-Oxidation somit mindestens über den relevanten 30 mm breiten Bereich homogen. Der Preedge-Peak bei 531 eV resultiert vom bedeckten FeO_x .

¹⁴Electron-Cyclotron-Resonance Remote Plasma. Elektronen bzw. Plasma werden durch ein starkes Magnetfeld auf einer Kreisbahn gehalten. Durch eine Kollision von Elektronen mit Prozessgas-Atomen werden letztere ionisiert. Plasma und Probe sind räumlich voneinander getrennt.

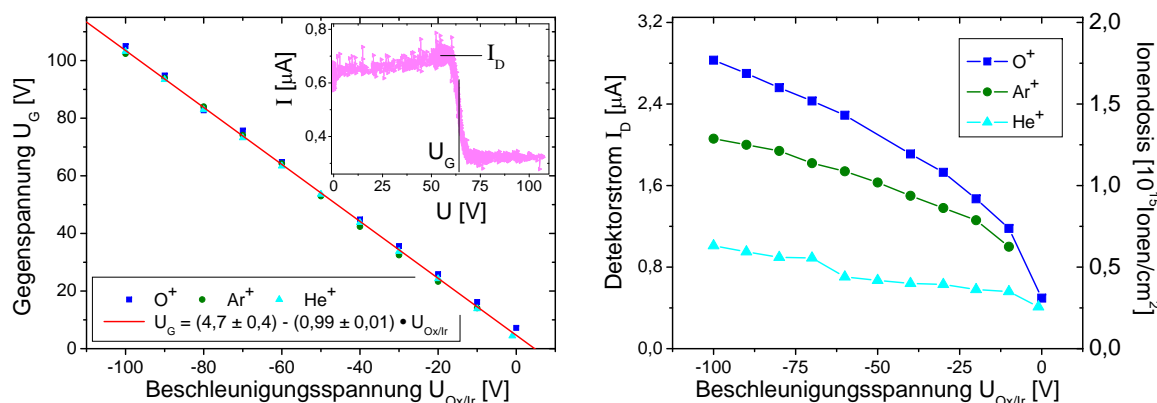


Abbildung 2.6: Gegenspannung U_G (proportional zur Ionenenergie, (LINKS)) und Detektorstrom I_D (proportional zur Ionendosis, (RECHTS)) als Funktion der Beschleunigungsspannung U_{Ox} bzw. U_{Ir} . Im Inset ist eine Messung des Ionenstroms in Abhängigkeit von der am Gegenfeldanalysator angelegten Spannung U am Beispiel von He-Ionen und einer Beschleunigungsspannung von 60 eV gezeigt.

und nimmt bis $U_{Ox} = -100$ V um einen Faktor 10 zu. Für die Oxidation einer 1,4 nm dicken Aluminiumschicht zu Al_2O_3 wird standardmäßig eine Oxidationsdauer von $t_{Ox} = 100$ s und eine Beschleunigungsspannung von $U_{Ox} = -10$ V verwendet. Die für diese Parameter gemessene Ionendosis stimmt sehr gut mit der für die Oxidation von 1,4 nm Aluminium zu Al_2O_3 berechneten benötigten Sauerstoffdosis ($1,8 \cdot 10^{15}$ Ionen/ cm^2) überein.

Die Sauerstoffdosis ist wie die Schichtdicke in einem 3 cm breiten Mittelbereich homogen. Die Homogenität kann mittels XAS¹⁵ anhand einer etwa 50 mm breiten Probe mit einer maximal 60 nm dicken Fe_3O_4 -Keil-Schicht, abgedeckt von einer flächigen 1,4 nm dicken Al_2O_3 -Schicht belegt werden (siehe Abb. 2.5). Die Peakintensität ist im Rahmen der Genauigkeit konstant und die Oxidation demnach lateral homogen.

2.2.3 Tempern

In dieser Arbeit werden vier verschiedene Methoden zur Auslagerung einer Probe verwendet. Diese werden kurz vorgestellt:

In-situ-Tempern

In der Oxidationskammer der Leybold-Anlage befindet sich oberhalb der Probe ein spiralförmig angebrachter Heizdraht. Die Probe wird kontaktlos über Strahlungswärme getempert. Bis zum Jahr 2004 betrug die Temperatur maximal $T_{in} = 450^\circ C$. Durch eine apparative Änderung des Aufbaus wird seit 2005 am Ort der Probe nur noch eine Maximaltemperatur von $T_{in} = 380^\circ C$ erreicht.[143] Die Proben werden typischerweise eine Stunde getempert. Anschließend wird die Probe zwei Stunden im Vakuum gelagert (Basis-Druck $5 \cdot 10^{-7}$ mbar), um abzukühlen. Nach vollständiger Abkühlung wird die Prozessierung fortgesetzt.

Ex-situ-Tempern

Für eine *ex-situ*-Auslagerung der Proben steht ein Vakuumofen zur Verfügung. Die Tempera-

¹⁵Die Erklärung des XAS-Messprinzips folgt in Kapitel 2.3.1. Die Sauerstoffkonzentration in dem Al_2O_3 ist proportional zur Intensität eines Peaks bei etwa 540 eV.

turregelung des Vakuumofens (Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar) erfolgt computergesteuert über einen PID-Regler. Es können Temperaturen bis maximal $T_{\text{ex}} = 550^\circ\text{C}$ erreicht werden. Bei diesem Ofen befindet sich ein Heizdraht in einer Kupferplatte, auf die die Probe für einen guten thermischen Kontakt direkt aufgeschraubt wird (weitere Einzelheiten siehe [106]). Für Temperaturen oberhalb von 550°C wird ein äquivalenter Ofen mit einem stärkeren Heizdraht verwendet. Bei diesem Aufbau wurde nach die anfänglich verwendete Kupferplatte durch eine Molybdän-Probenhalterung ersetzt (für Details siehe [144]).

Field-Cooling

Beim Field Cooling (T_{fc}) wird die unidirektionale Austausch-Wechselwirkung zwischen AFM und FM durch Tempern der Probe in einem homogenen Magnetfeld induziert. Zur vollständigen Aktivierung des Pinning zwischen Ferromagnet und $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ wird die Probe in dem beschriebenen *ex-situ*-Ofen über die Blockingtemperatur ($T_{\text{B}}(\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}) \approx 225^\circ\text{C}$ [145]) erhitzt. Währenddessen wird ein externes Magnetfeld von ca. 1000 Oe mittels eines Permanentmagneten angelegt. Nach Abkühlen unter die kritische Temperatur ist die Austauschwechselwirkung eingefroren (siehe auch [106]).

First Arrival

Im Auger-Elektronen-Mikroskop kann die Probe *in-situ* auf der Messposition getempert werden, so dass stets dieselbe Position vermessen wird. Bei der First-Arrival-Methode wird abwechselnd die Auslagerungstemperatur um nominell 10°C erhöht und nach einer Relaxationszeit von 10 min ein Spektrum im thermischen Gleichgewicht gemessen. Es werden maximale Temperaturen von knapp oberhalb $T_{\text{F-A}} = 500^\circ\text{C}$ an der Probe erzielt werden. Eine ausführliche Beschreibung der First-Arrival-Messmethode ist in [146] zu finden.

Die bei Tieftemperatur-Untersuchungen eingestellte Temperatur wird zur Unterscheidung mit T_{Kryo} bezeichnet.

2.2.4 Prozessierung für Transportmessungen

Um die Transporteigenschaften einer MTJ in CPP-Geometrie (senkrecht zur Probenoberfläche, *engl.* current perpendicular to plane) vermessen zu können, ist eine Kontaktierung der oberen und unteren Zuleitungsschicht, sowie eine definierte Elementgröße nötig. Aus den flächig abgeschiedenen Schichten werden mittels optischer Lithographie und anschließend dem Ar-Ionenätzen Elemente mit Kantenlängen von $300 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ strukturiert. Für die optische Lithographie werden mittels eines Laser-Lithographiesystems hergestellte Schattenmasken verwendet. Mittels einer UV-Lichtquelle mit einer homogenen Lichtintensität über einem $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Bereich werden die Strukturen der Schattenmaske in einen strahlungsempfindlichen Lack übertragen. Mittels Ar-Ionen-Ätzen wird bis in die untere Zuleitungsschicht bzw. bei den MTJs mit Heusler-Elektrode in den unteren Ferromagneten geätzt. Eine detaillierte Erklärung der Lithographie- und Ätz-Prozesses ist in Ref. [106] zu finden. Je 37 Strukturen sind in einem $0,5 \times 20 \text{ mm}^2$ großen Bereich als Doppelspalte angeordnet. Durch die Vielzahl der Elemente auf jeder Probe kann eine gute Statistik bezüglich der Messgrößen gewonnen werden. Auf Keilproben werden entlang des Schichtdickengradienten 110 dieser Doppelspalten nebeneinander strukturiert, die anhand eingepprägter Spaltennummerierung adressiert werden können (siehe Abbildung 2.7). Bei dieser Geometrie ergibt sich eine minimale laterale Auflösung entlang des Keils von $250 \mu\text{m}$. Um Transportmessungen bei

tiefen Temperaturen durchführen zu können, werden die Proben in ein IC-Gehäuse geklebt und die strukturierten Elemente durch Wedge-Bonden kontaktiert.

2.2.5 Proben-Terminologie

Die in dieser Arbeit präparierten Proben haben zur Adressierung eindeutige Namen bekommen. In diesem Kapitel wird die Nomenklatur zur Probenterminologie erklärt. Die Probenbezeichnung ist in **Schreibmaschinen-Schrift** gesetzt und besteht aus folgenden Elementen:

Ferromagnet:Probenserie-Detail(Variable1/Variable2)

Dabei kennzeichnet **Ferromagnet** das verwendete Elektrodenmaterial und entspricht außerdem der Kapitelaufteilung dieser Arbeit (z.B. CMS für MTJs mit Co_2MnSi -Elektrode). **Probenserie** charakterisiert eine markante Besonderheit der jeweiligen Probe. Beispielsweise tragen Proben mit Barrierenkeilschicht die Bezeichnung **Al-Keil**. **Detail** wird benötigt, falls die Probenserie aus verschiedenen Unterproben besteht. Die in Klammern angehängten Parameter **Variable1** und **Variable2** bezeichnen veränderliche Parameter (z.B. die Auslagerungstemperatur T_{ex} oder die Oxidationsparameter t_{Ox} und/oder U_{Ox}) oder weisen auf eine bestimmte Position in einer Keilprobe hin (z.B. auf die Al-Schichtdicke d_{Al}). Der Name **CMS:Al-Keil(1,2nm/ $T_{\text{ex}} = 450^\circ\text{C}$)** bezeichnet eine bei 450°C getemperte Probe mit Co_2MnSi -Elektrode und einer Al_2O_3 -Barriere in Keilform. Im speziellen wird die Position mit einer Aluminiumschichtdicke von $d_{\text{Al}} = 1,2\text{nm}$ adressiert. Die Angabe der Barrierenschichtdicke bezieht sich stets auf die nominelle Schichtdicke des abgeschiedenen Aluminiums. Nach der Oxidation nimmt die Schichtdicke bei optimal angepassten Oxidationsparametern (keine Über- bzw. Unteroxidation) um einen Faktor 1,3 zu.[66]

Die Probenauslagerung findet zu verschiedenen Zeitpunkten der Probenpräparation statt. So wird unterschieden zwischen *ex-situ*-Tempern (T_{ex}), *in-situ*-Auslagerung (T_{in}), Field-Cooling (T_{fc}) und First-Arrival ($T_{\text{F-A}}$). Proben im *as-prepared*-Zustand werden mit dem Symbol $T=\emptyset$ bzw. \emptyset gekennzeichnet.

Zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften mittels XAS und XMCD werden so genannte *halbe* Proben hergestellt. Diese sind nur bis einschließlich der Aluminiumschicht inklusive des Oxidationsschrittes abgeschieden. Sie werden gekennzeichnet mit einer Schlange unter dem Probenamen, z.B. **CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}} = 1,2\text{nm}/T=\emptyset$)**.

Die Probenterminologie folgt einem Klassen-Prinzip. Mit der vollständigen Probenbezeichnung wird bei einer Keilprobe genau eine Schichtdicke adressiert. Wird auf die Angabe einiger Parameter ganz oder teilweise verzichtet, ist der gesamte Keil bzw. die gesamte Serie gemeint. **CMS:Al-Keil** umfasst also beispielsweise sämtliche Schichtdicken und Auslagerungszustände der MTJ mit Heusler-Elektrode und Keil-Barriere.

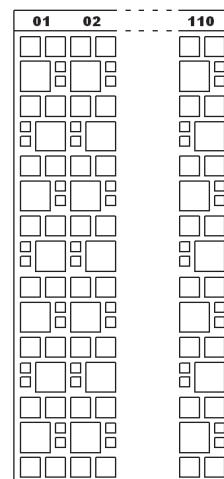


Abbildung 2.7: Schattenmaske zur Strukturierung der etwa 3 cm langen Keilprobe. Es befinden sich 110 Stück der je 0,5 mm breiten Doppelspalten mit drei verschiedenen Elementgrößen nebeneinander.

Eine Übersicht aller in dieser Arbeit diskutierten Proben mit einer Zuordnung der genauen Präparationsparameter ist in der Probenübersicht (Kapitel 7.2 und ggf. auf dem beigelegten Blatt) zu finden.

2.3 Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierungsmethoden unterscheiden sich anhand ihrer Informationstiefe (Messung des Bulk-Materials oder der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche). Es werden jeweils die magnetischen, chemischen und elektronischen Eigenschaften untersucht. In Tabelle 2.2 findet sich eine Übersicht der wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden. Diese werden anhand ihres (Haupt-)Informationsgehaltes in sechs Gruppen eingeteilt. Oftmals können in einer Messung direkt oder indirekt Informationen einer anderen Eigenschaftengruppe enthalten sein. Beispielsweise wird mittels einer TMR-Messung neben den elektronischen Eigenschaften der Elektroden und der Barriere auch eine Aussage über die magnetischen Schaltfelder gewonnen. Die Charakterisierungsmethoden werden inklusive der entsprechenden Apparaturen im Folgenden kurz erläutert und wesentliche Referenzen angegeben:

	magnetisch	chemisch	elektronisch
Bulk	AGM MOKE XMCD(FY) [†]	Auger-Tiefenprofil [†] XRD, XRR XAS(FY) [†]	Widerstandsmessung ^τ UI-Kennlinie ^τ (an Einzelschicht)
Oberfläche	XMCD(TEY) ^{†,τ}	XAS(TEY) ^{†,τ} AES [†] AFM* First Arrival ^{†,τ} SEM*	Majorloop ^τ TMR(T) ^τ TMR(U) UI an MTJ ^τ

Tabelle 2.2: Die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden sind bezüglich ihrer Informationstiefe (Bulk vs. Oberfläche) und deren Informationsgehalt (chemische, magnetische oder elektronische Eigenschaften) aufgeschlüsselt. Zusätzlich markiert sind die Möglichkeiten der elementspezifischen ([†]), orts aufgelösten (*) und temperaturabhängigen (^τ) Charakterisierung.

2.3.1 Röntgen-Absorptionsspektroskopie

XAS

Die Röntgen-Absorptionsspektroskopie (*engl.* X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) bzw. Röntgen-Absorption Feinstruktur-Spektroskopie (XAFS) kann zur lokalen, elementspezifischen Untersuchung z.B. von chemischen Bindungszuständen, Stöchiometrie und atomarer Ordnung von Festkörpern und Flüssigkeiten verwendet werden. Dazu wird die Probe mit weichem Röntgenlicht bestrahlt und die Zahl der emittierten Elektronen oder Fluoreszenzphotonen in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Photonen gezählt (siehe Abbildung 2.8).

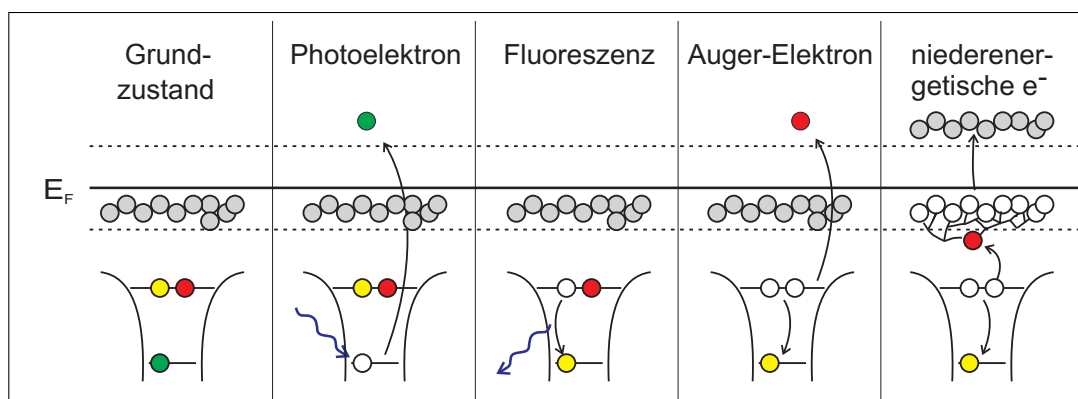


Abbildung 2.8: Durch Absorption eines Röntgenphotons wird ein Elektron emittiert (Photoelektron) oder in einen unbesetzten Zustand angehoben. Es entsteht ein unbesetzter Zustand, der unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons oder über den Auger-Prozess rekombiniert. Letzterer kann zur Emission eines Auger-Elektrons oder zahlreicher niederenergetischer Elektronen führen.

Die Absorption basiert auf einer Anregung von gebundenen Elektronen mittels weicher Röntgenstrahlung. Übersteigt die Energie eines Röntgen-Quants die Bindungsenergie eines Elektrons, kann es in einen unbesetzten Zustand angeregt oder als Photoelektron herausgeschlagen werden. Das anregende Photon wird dabei absorbiert. Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ gibt in Abhängigkeit von der Photonenenergie die Wahrscheinlichkeit an, dass ein einfallendes Photon absorbiert wird. Übersteigt E gerade der Bindungsenergie eines Elektrons steigt $\mu(E)$ sprunghaft an. Die energetische Position dieser so genannten Absorptionskante ist charakteristisch für das angeregte Element.¹⁶ Die aus der Absorptionsspektroskopie gewonnenen Informationen sind daher elementspezifisch.

Die Anregung von Elektronen in unbesetzte Energieniveaus oberhalb der Fermi-Kante gehorcht den quantenmechanischen Auswahlregeln für eine Dipolanregung:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad \Delta s = 0 \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad (2.8)$$

Aus p -Niveaus kann es beispielsweise nur Anregungen in s - oder d -Niveaus geben.

Bei einer Anregung eines einzelnen, separierten Atoms oder schwach gekoppelten Systems (die Zustände sind lokalisiert) weist $\mu(E)$ lediglich exakte Stufen auf. Bei einer Bindung zweier oder mehr Atome zu einem Molekül oder im Festkörper sind wie im Atom die initialen Zustände gut definiert. Die Endzustände sind aber delokalisiert, beispielsweise bei den $3d$ -Metallen. Die delokalisierten Elektronen wechselwirken miteinander. Das kann zu einer Vielzahl von zusätzlichen Peaks einige eV vor und bis einige 10 eV hinter der Absorptionskante führen. Die Untersuchung dieser so genannten Feinstruktur wird unter dem Begriff Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (*engl.* x-ray absorption near edge spectroscopy, XANES oder near edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS) zusammengefasst.

Zur Beschreibung der Peakform müssen die Koordination der Atome (Gitterstruktur), die molekulare Anordnung (Hybridisierung von Orbitalen), Mehrfachstreuung von emittierten Photonen berücksichtigt werden.

¹⁶In Ref. [147] sind die Elektronen-Bindungsenergien der wichtigsten Elemente für die einzelnen Energieniveaus aufgelistet. Die Zuordnung der energetischen Position der Absorptionskanten zu den charakteristischen Elektronen-Übergängen wird daran vorgenommen.

tierten Elektronen und die exakte Bandstruktur berücksichtigt werden.[148] Bei der Ein-Elektronen-Theorie wird für jedes Elektron separat gemäß der Auswahlregeln die Übergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Zustandsdichte des unbesetzten Platzes bestimmt und somit $\mu(E)$ berechnet. Die Kristall- bzw. Ligandenfeld-Theorie berücksichtigt ein Vielelektronensystem.[149, 150, 151, 152] Es wird neben den Übergängen eines einzelnen Elektrons zusätzlich noch die Änderung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit von der Bindungsstärke der Atome berücksichtigt. Ist die kinetische Energie der emittierten Elektronen gering ($E_{kin} = h\nu - E_{Bindung} = \hbar^2 k^2 / (2m) = (2\pi)^2 \hbar^2 / (2m\lambda^2)$) und die Wellenlänge des Elektrons größer als der atomare Gitterabstand, werden die emittierten Elektronen an Nachbaratomen gestreut, bevor sie die Probe verlassen. Diese Elektronen-Streu-Prozesse können ebenfalls die Peakform des Spektrums modifizieren.

Eine korrekte, theoretische Beschreibung der Absorptionsspektren ist schwierig, so dass die Peakform meist nur qualitativ als Fingerprint einer chemischen Bindung verwendet wird. Bei den $3d$ -Übergangsmetallen wird die $L_{2,3}$ -Absorptionskante¹⁷ von einem großen Absorptionspeak aufgrund einer resonanten Anregung der $2p_{3/2}$ - bzw. $2p_{1/2}$ -Elektronen in unbesetzte $3d$ -Zustände überlagert.¹⁸ Ansonsten sind die Spektren der reinen Metalle strukturlos und entsprechen gut denen einzelner Atome (siehe Abb. 2.9). Oxide der $3d$ -Übergangsmetalle weisen hingegen eine komplexe Multiplettstruktur-Aufspaltung auf. Liegen in einer untersuchten Probe verschiedene Bindungszustände vor (z.B. MnO und Mn), überlagern die verschiedenen Peakformen. Durch eine Linearkombination reiner Referenz-Spektren kann die Konzentration der verschiedenen Zustände quantifiziert werden. So kann z.B. die Oxidationstufe oder der Oxidationsgrad eines Materials bestimmt werden.

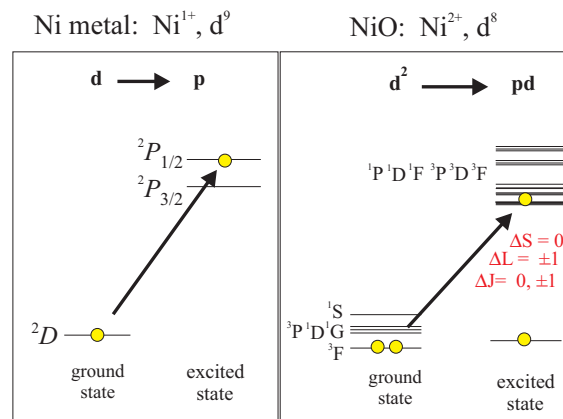


Abbildung 2.9: Termschema von metallischem und oxidiertem Ni. Bei dem Metall (LINKS) sind nur zwei Übergänge möglich, dementsprechend weist das Spektrum nur zwei Peaks auf. $\mu(E)$ wird gut mit dem Ein-Elektronen-Modell wiedergegeben. In dem Oxid führt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu einer Vielzahl zusätzlicher Anfangs- und End-Zustände (RECHTS). Dementsprechend komplex ist das XAS-Spektrum. (aus [153])

Als erweiterte Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (*engl.* extended x-ray absorption fine structure, EXAFS)¹⁹ werden zusätzliche Feinstrukturen in dem Spektrum bezeichnet, die aus einer Streuung der emittierten Elektronen mit regelmäßig angeordneten Nachbaratomen resultieren.[154] Ist die Energie der emittierten Elektronen groß und die Wellenlänge klein gegenüber dem Gitterabstand finden Streu-Prozesse mit direkt benachbarten

¹⁷Zur Kennzeichnung der Übergänge wird häufig die spektroskopische Nomenklatur verwendet (Hauptquantenzahlen: K, L, M, N, ...). Energetische Aufspaltungen werden beginnend mit der größten Bindungsenergie aufsteigend nummeriert. L_3 entspricht beispielsweise dem Energieniveau $2p_{3/2}$.

¹⁸Bei früheren XAS-Messungen mittels herkömmlicher Belichtung von Photoplaten führten diese Peaks wegen der großen Intensität von $\mu(E)$ zu einem überbelichteten Punkt und wurden daher *white lines* genannt.

¹⁹In der Literatur ist die Definition der Begriff XANES, NEXAFS und EXAFS nicht eindeutig. Oftmals werden verschiedene Begriffe für den gleichen Sachverhalt verwendet.

Atomen statt. Es kommt zur Interferenz zwischen vorwärtslaufender und rückgestreuter Elektronenwelle. Das resultierende Interferenzmuster verändert den Absorptionskoeffizienten und es kommt zu Oszillationen in den Spektren. EXAFS treten nur in gut geordneten Materialien auf, wenn die Mehrfachstreuung deterministisch ist.[155] Anhand von EXAFS können Informationen, wie z.B. die atomare Ordnung im Festkörper, gewonnen werden.[156] In dieser Arbeit werden die EXAFS-Oszillationen ausschließlich zur qualitativen Charakterisierung der atomaren und magnetischen Ordnung der Heusler-Legierung verwendet.

XMCD

Der magnetische Röntgen-Zirkulardichroismus (*engl.* x-ray magnetic circular dichroism, XMCD) beruht auf einer magnetischen Aufspaltung der Energieniveaus ferro- oder paramagnetischer Materialien in Verbindung mit der Verwendung von zirkular polarisiertem Licht. Entsprechend des Drehimpulses der einfallenden Photonen ($+\hbar$ bzw. $-\hbar$) werden bei dem Absorptionsprozess gemäß der Drehimpulserhaltung entweder spin-up oder spin-down-Elektronen angeregt. Die angeregten Elektronen behalten ihre Spinorientierung (Fano-Effekt [157]) und können daher gemäß der Auswahlregeln nur in die unbesetzten Zustände mit entsprechender Spinorientierung übergehen. Bei einer Anregung mit zirkular polarisierten Photonen können daher von den in Gleichung 2.8 aufgeführten Auswahlregeln in Abhängigkeit von der jeweiligen Helizität nur die folgenden Elektronenübergänge angeregt werden:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta s = 0 \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta m = \begin{cases} +1 & \text{links zirkular} \\ -1 & \text{rechts zirkular} \end{cases}$$

In dieser Arbeit wird typischerweise der Übergang von $2p_{3/2^-}$ (L_3) und $2p_{1/2^-}$ (L_2) in $3d$ -Niveaus untersucht. Durch ein angelegtes äußeres Magnetfeld bzw. einer remanenten Magnetisierung eines Ferromagneten sind die $3d$ -Bänder durch die Austauschwechselwirkung der Elektronen aufgespalten. Entsprechend der Spinpolarisation des Materials ist die Anzahl der unbesetzten Zustände der spin-up-Elektronen z.B. vergrößert, umgekehrt die der spin-down-Elektronen reduziert. Die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen ist damit für einen Spinkanal größer. Die unbesetzten Zustände in Kombination mit der Anzahl der angeregten Elektronen bestimmen somit spinabhängig den Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ für die beiden Helizitäten.

In Abbildung 2.10 ist der XMCD-Effekt an einem Beispiel erklärt. Die Anzahl der unbesetzten Zustände der spin-up-Elektronen ist vergrößert, umgekehrt die der spin-down-Elektronen reduziert. Mittels links zirkular polarisiertem Licht werden Spin-up-Elektronen des $2p_{3/2^-}$ -Niveaus angeregt. Diese können in die (zahlreichen) Spin-up-Zustände oberhalb von E_F übergehen. Die Anregung mittels rechts zirkular polarisiertem Licht erzeugt Spin-down-Elektronen, deren Endzustand eine geringere Zustandsdichte aufweist. Der Absorptionskoeffizient $\mu^-(E)$ an der L_3 -Kante ist damit bei Verwendung von links zirkular polarisiertem Photonen größer als bei der entgegengesetzten Helizität ($\mu^+(E)$) und größer als bei einer Messung mit unpolarisiertem Licht (umgekehrt ist $\mu^+(E)$ kleiner als bei Verwendung von isotropem Licht).

Wegen der entgegengesetzten Spin-Bahn-Kopplung ist der Effekt bei Anregung der $2p_{1/2^-}$ -Elektronen invertiert. Hier ist der mit links zirkular polarisierten Photonen gemessene Absorptionskoeffizient kleiner als $\mu^+(E)$.

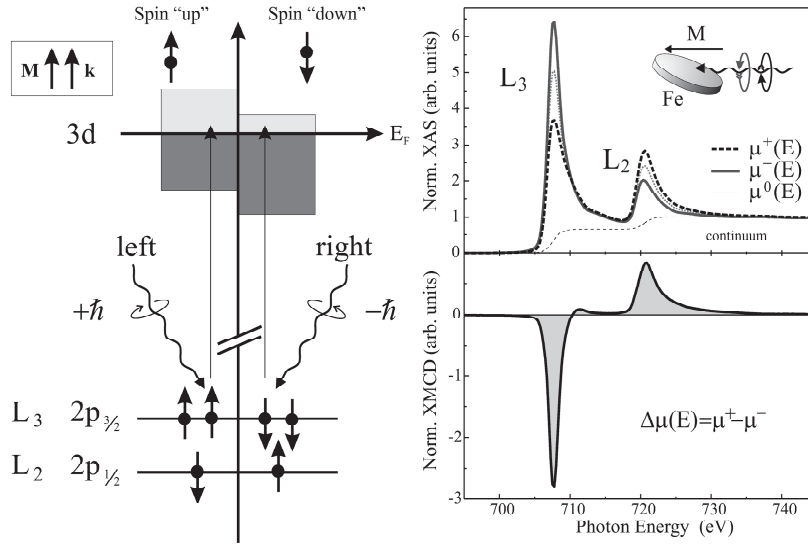


Abbildung 2.10: (LINKS) Schematische Darstellung des Zustandekommens des XMCD-Effektes. Links bzw. rechts zirkular polarisiertes Licht regt gemäß Drehimpulserhaltung einen Übergang von $2p$ -Elektronen in unbesetzte $3d$ -Zustände an. Die Spinquantenzahl bleibt bei diesem Übergang erhalten. Die Anzahl der unbesetzten $3d$ -Zustände bestimmt damit die Übergangswahrscheinlichkeit und den Absorptionskoeffizienten. (RECHTS)(OBEN) Mit links bzw. rechts zirkular polarisiertem Licht vermessenes Absorptionsspektren $\mu^+(E)$ bzw. $\mu^-(E)$. $\mu_0(E)$ bezeichnet das aus $\mu^+(E)$ und $\mu^-(E)$ gemittelte Spektrum, welches einer Messung mit unpolarisiertem Licht entspricht. (RECHTS)(UNTEN) XMCD-Spektrum als Differenz der beiden mit unterschiedlicher Helizität gemessenen Spektren. (aus [158])

Um mit fester Helizität die beiden unterschiedlichen $\mu(E)$ zu erlangen, muss die Magnetisierungsrichtung der Probe umgekehrt werden. Durch die Ummagnetisierung wird nicht die Anregung der Elektronen (wie beim Wechsel der Helizität), sondern die Bandstruktur der Endzustände invertiert. Die durch Schalten der Helizität sowie der Magnetisierung erhaltenen Absorptionsspektren stimmen theoretisch überein.²⁰

Das beschriebene Phänomen wird Röntgen-Zirkular-Dichroismus genannt. Das Differenzsignal zweier mit entgegengesetzter Helizität oder Magnetisierung aufgenommener Spektren wird XMCD-Asymmetrie genannt:

$$\text{XMCD}(E) = \Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E)$$

Anhand eines XMCD-Spektrums kann elementspezifisch das magnetische Moment bestimmt werden, da die ursprünglichen Spektren $\mu^+(E)$ und $\mu^-(E)$ und damit die XMCD-Asymmetrie aus der Austauschwechselwirkung resultiert. Mittels der so genannten Summenregeln [149, 159, 160, 161, 162] kann auf das elementspezifische magnetische Spin- (m_{spin}) und Bahn-Moment (m_{orb}) der Probe zurückgerechnet werden. Für die exakte Berechnung der Momente mittels der Summenregeln sind verschiedene Korrekturterme, wie z.B. der magnetische Dipoloperator $\langle T_z \rangle$, notwendig. Hier werden sämtliche Korrekturen sowie Anregungen in $4s$ -Zustände vollständig vernachlässigt. Zur Berechnung muss die Anzahl der unbesetzten Zustände (Löcher) n_h in den $3d$ -Niveaus, sowie das Integral des isotropen Spektrums

²⁰Im Experiment wurde standardmäßig die Magnetisierung geschaltet und mit fester Helizität gearbeitet. Messungen mit veränderter Helizität wurden nur an besonderen Proben(positionen) zur Verifizierung des mittels Ummagnetisierung aufgenommene Signals durchgeführt.

(N) bekannt sein. Ersteres wird meist simuliert. Für eine Anregung aus $2p$ - in $3d$ -Zustände gilt:[158]

$$m_{\text{orb}} = -\frac{2n_h}{N} \int_{L_3;L_2} (\mu^+(E) - \mu^-(E)) dE \quad (2.9)$$

$$m_{\text{spin}} = \frac{3n_h}{4N} \left(\int_{L_3} (\mu^+(E) - \mu^-(E)) dE + 2 \int_{L_2} (\mu^+(E) - \mu^-(E)) dE \right) \quad (2.10)$$

$\mu(E)$ muss vor der Berechnung geeignet normiert werden (siehe Ref. [158]). Das unter den genannten Vereinfachungen aus den Summenregeln bestimmte Bahnmoment hat eine Ungenauigkeit von etwa 10% [163], das Spinnmoment sogar bis etwa 40%. [164] Eine weitaus bessere Übereinstimmung (Ungenauigkeit kleiner 10%) zwischen berechneten und erwarteten Momenten wird anhand des Verhältnisses zwischen Spin- und Bahnmoment gefunden. [164]

Messmethoden

Verschiedene Methoden zur Messung der Absorption haben sich etabliert und sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Transmission

Die direkte Methode basiert auf der Messung der Intensität des transmittierten Lichtes. Die Absorption entspricht dem Verhältnis aus anfänglicher und finaler Intensität. Mit dieser Methode ist nur bei dünnen Proben bis etwa $1 \mu\text{m}$ (für ein gutes Signal an der Sauerstoffkante) ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis realisierbar. Bei der Transmissionsmessung wird sowohl das Bulk-Material als auch die Oberfläche detektiert. Bei dicken Schichten ist der Beitrag der Oberfläche zum Gesamtsignal vernachlässigbar. Da die MTJs auf etwa $0,5 \text{ mm}$ dicke Si-Wafer aufgebracht sind, kommt diese Messmethode nicht in Frage.

Elektronenausbeute

Die Messung der Elektronenausbeute ist eine weit verbreitete Methode zur Aufnahme der Absorptionsspektren. Hierbei wird die Absorption indirekt anhand der Rekombination der entstandenen Löcher detektiert. Die bei der Rekombination frei werdende Energie wird entweder durch Emission eines Röntgenquants oder durch einen strahlungslosen Übergang an ein anderes Elektron abgegeben (siehe Abb. 2.8). Letzteres Phänomen wurde 1923 von der Physikerin Lise Meitner entdeckt und ist nach Pierre V. Auger benannt (Auger-Effekt). [165, 166] Die Anzahl der Auger-Elektronen ist proportional zu der Anzahl der ursprünglich von der einfallenden Röntgenstrahlung angeregten Elektronen, und somit ein Maß für $\mu(E)$. Die relativ hochenergetischen Auger-Elektronen werden nach einer kurzen Strecke (einige zehntel Nanometer bis wenige Nanometer) inelastisch gestreut und geben dabei ihre Energie in kleinen Beiträgen an zahlreiche andere Elektronen ab. Letztere haben typischerweise eine Energie kleiner als 10 eV und damit eine größere mittlere freie Weglänge als die ursprünglichen Auger-Elektronen. Die niederenergetischen Elektronen können die Probe verlassen. Die Anzahl der aus der Probe austretenden und detektierten Elektronen hat sich somit proportional zur Anzahl der Auger-Elektronen vervielfacht.

Aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Energie der emittierten Elektronen bzw. der mittleren freien Weglänge (siehe Abb. 2.11 (LINKS)) können folgende Messverfahren mit unterschiedlicher Oberflächensensitivität durchgeführt werden: Auger-Elektronen-Ausbeute (*engl.* Auger

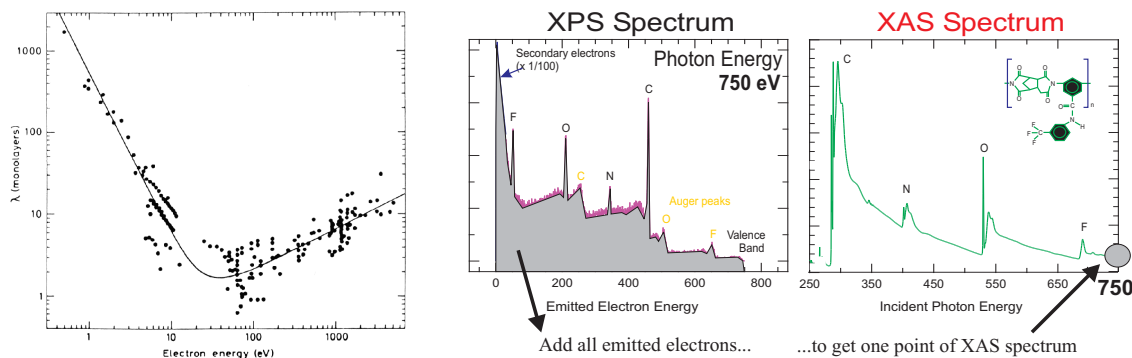


Abbildung 2.11: (LINKS) Inelastische mittlere freie Weglänge λ der Auger-Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (aus [167]). (MITTE) und (RECHTS) Vergleich eines XPS- (Detektion der Elektronenenergie bei einer festen Photonenenergie) und XAS-Spektrums. Das XPS-Spektrum zeigt energie-selektiv die Verteilung der mittels TEY aufgenommenen Elektronen. Die XAS-Intensität erhält man durch Integration über das gesamte Energieintervall der Elektronen (aus [153]).

Electron Yield, AEY), die Partial-Elektronen-Ausbeute (*engl.* Partial Electron Yield, PEY) und die Gesamtheit aller (inklusive der niederenergetischen) emittierten Elektronen (Total Electron Yield, TEY).

Bei PEY wird die Detektion der niederenergetischen Elektronen mittels eines Gegenfeldes vor dem Elektronendetektor unterdrückt. Die Austrittstiefe der verbleibenden Elektronen beträgt etwa 1 nm. Allerdings werden bei dieser Methode die Photoelektronen mitgemessen, die keine Information über die unbesetzten Zustände enthalten.

Für die Messung des AEY werden nur Elektronen mit der bestimmten Energie eines ausgesuchten Auger-Übergangs detektiert. Dazu ist ein Elektronen-Energie-Analysator notwendig. Die mittlere freie Weglänge beträgt typischerweise weniger als 1 nm. AEY ist daher die oberflächensensitivste, aber auch aufwändigste Methode.

Bei der Messung von TEY tragen alle Elektronen zum Spektrum bei (siehe Zusammensetzung des XAS-Spektrums in Abb. 2.11(RECHTS)). TEY ist dominiert von den zahlreich entstehenden niederenergetischen Elektronen bis 20 eV.[168] Die Austrittstiefe beträgt 3–6 nm (siehe Abb. 2.11). Damit kann auch eine verborgene (z.B. durch eine Schutz- bzw. Al_2O_3 -Schicht abgedeckte) Schicht und die Grenzfläche dieser beiden detektiert werden. Vorteil dieser Messung ist der sehr einfache experimentelle Aufbau. Es ist keine energieselektive Messung der Elektronen notwendig. Es kann im einfachsten Fall mittels eines Pikoampervverstärkers der Probenstrom (Elektronennachschub zur Probe) gemessen werden, der gerade der Gesamtheit der emittierten Elektronen entspricht. Der Probenstrom liegt typischerweise im Bereich von einigen Nanoampere. In dieser Arbeit wird TEY stets durch Messung des Probenstroms bestimmt.

Fluoreszenzausbeute

Eine weitere Methode zur Bestimmung des XAS ist die Messung der Fluoreszenz-Röntgenstrahlung, die anstelle der Auger-Elektronen bei der Rekombination eines Loches entstehen kann. Diese so genannte Fluoreszenzausbeute (*engl.* fluorescence yield, FY) ist ebenfalls proportional zu der Anzahl der angeregten Elektronen und hat eine deutlich größere Austrittstiefe (einige 100 nm) als die Elektronen. Der Anteil der unmittelbaren Oberfläche zum Messsignal ist demnach gering und FY ist somit Bulk-sensitiv.

Die Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung entspricht wegen der vergleichbaren Energien der Eindringtiefe des Primärstrahls. Insbesondere bei Messung an den L-Kanten kann es wegen der großen Absorption an den white lines zu so genannten Sättigungseffekten kommen.[169] Die Eindringtiefe des Primärstrahls ist gering und damit das detektierte Probenvolumen reduziert. Außerhalb der Resonanz dringt der Primärstrahl tiefer ein und wechselwirkt mit einer deutlich größeren Anzahl an Atomen. Die Fluoreszenz-Ausbeute ist damit an der Resonanz im Verhältnis zu dem Untergrund reduziert. In den normierten FY-Spektren ist die Intensität der L-Resonanzen im Vergleich den TEY-Messung gedämpft (siehe Abb. 2.12(LINKS)). Auch die XMCD-Asymmetrie kann durch Sättigungseffekte reduziert sein.[169] Die Eindringtiefe der links und rechts zirkular polarisierten Photonen variiert je nach Absorption. Bei der Helizität mit der größeren Absorption an den $L_{2,3}$ -Kanten ist die FY-Ausbeute stärker reduziert. Das maximale XMCD-Signal wird somit geringer.

In TEY-Detektion können Sättigungseffekte vernachlässigt (aber nicht vollständig ausgeschlossen [170]) werden, da die Austrittstiefe der Elektronen signifikant geringer als die Eintrittstiefe des Primärstrahls ist.

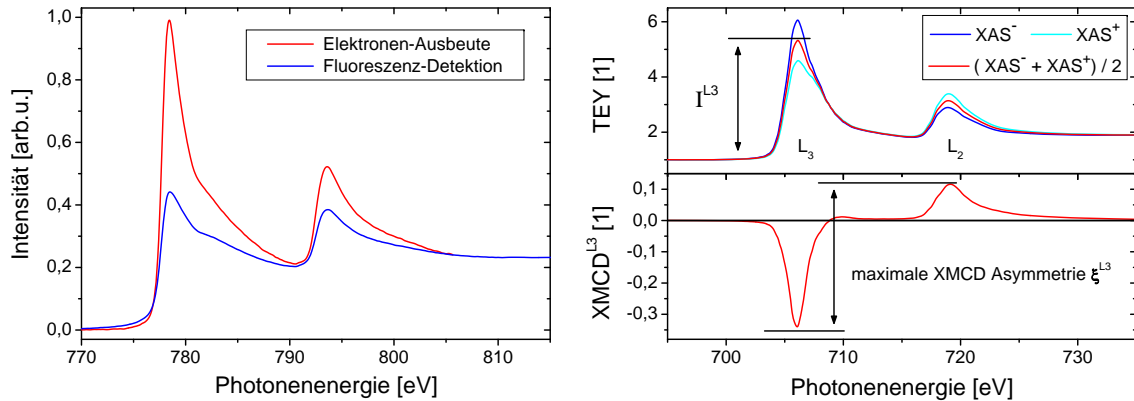


Abbildung 2.12: (LINKS) Vergleich zweier Spektren der Co- $L_{2,3}$ -Kante in TEY- bzw. in FY-Detektion. Die Resonanzen sind bei Messung der Fluoreszenz-Ausbeute aufgrund von Sättigungseffekten stark gestaucht. **(RECHTS)(OBEN)** Bei zwei verschiedenen Magnetisierungsrichtungen aufgenommene (XAS^+ und XAS^-) und das gemittelte Spektrum an der Fe- $L_{2,3}$ -Kante der Probe Fe-Ref. I^{L_3} kennzeichnet den Hub an der L_3 -Kante und ist proportional zur atomaren Konzentration des Elementes. **(RECHTS)(UNTEN)** Auf den Hub an der L_3 -Kante normiertes XMCD-Spektrum (Differenz der beiden Spektren XAS^+ und XAS^-). Die maximale XMCD-Asymmetrie ξ^{L_3} gibt den maximalen Signalhub in den XMCD^{L₃}-Spektren an. Dieser Wert ist ein Maß für das magnetische Moment pro Atom.

Experiment

Bei der Messung der Spektren wird jeweils abwechselnd eine Photonenenergie angefahren und nacheinander die Messpunkte (in TEY- oder FY-Detektion) in beiden Magnetisierungsrichtungen aufgenommen. Dazu wird die Probenmagnetisierung durch ein externes Magnetfeld an jedem Messpunkt umgeschaltet.²¹ Das Spektrum mit paralleler (antiparalleler) Ausrichtung der Magnetisierung der Ferromagneten zur Polarisation der einfallenden Photonen wird XAS^+ bzw. XAS^- genannt (siehe Abbildung 2.12(RECHTS)). Die in dieser Arbeit *Absorptionsspektrum* oder XAS genannte Messung, ist der Mittelwert aus XAS^+ und XAS^- . Dieses isotrope Spektrum entspricht einer Messung mit unpolarisiertem Licht.

Aus den isotropen Spektren wird neben der qualitativen Auswertung der Peakform die Intensität an der L_3 -Kante extrahiert (Abb. 2.12(RECHTS)). I^{L_3} ist näherungsweise proportional zu der elementspezifischen Konzentration eines Materials, falls die spektrale Peakform in den zu vergleichenden Proben identisch ist. Werden strukturlose Spektren von metallischem Material mit z.B. denen eines Oxids verglichen (Multiplett-Struktur), kann es zu Abweichungen von der Proportionalität kommen. Oxide weisen bei gleicher Konzentration typischerweise eine geringere L_3 -Intensität auf (der L_3 -Peak wird breiter, das Integral unter der Kurve bleibt aber konstant). Die Konzentration eines Oxides wird im Vergleich zu den reinen Metallen anhand der Auswertung von I^{L_3} unterschätzt. I^{L_3} entspricht somit einer unteren Schranke für die tatsächliche Konzentration.²² Eine andere Möglichkeit zur Angabe der Atomkonzentration

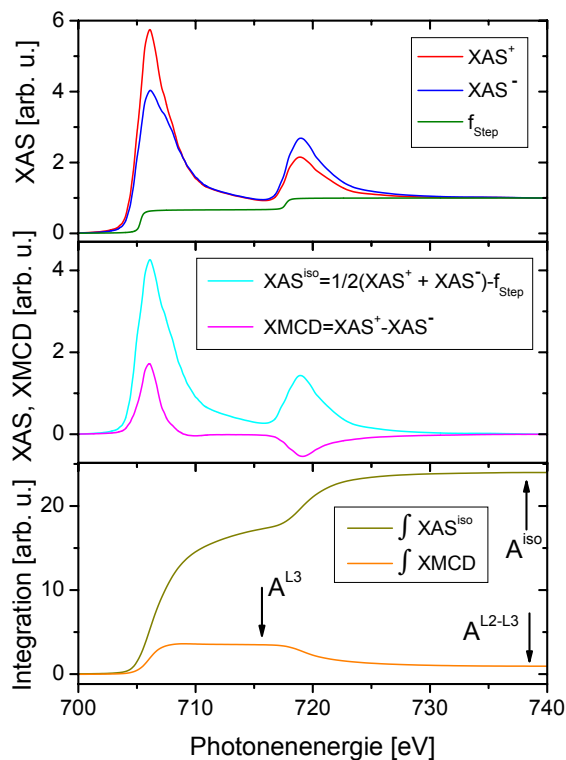


Abbildung 2.13: Summenregel am Beispiel der Fe-Referenzprobe Fe-Ref. (OBEN) sind zwei gemessene XAS-Spektren mit unterschiedlicher Probenmagnetisierung (XAS^- und XAS^+), sowie die Stufenfunktion f_{Step} für den Abzug der direkt in Kontinuumszustände angeregten Elektronen gezeigt. Nach Mittelung über die beiden Orientierungen und Abzug der Funktion f_{Step} ergibt sich die Kurve XAS^{iso} (MITTE). Die XMCD-Asymmetrie wird durch Subtraktion der beiden Ausgangsspektren erzeugt. (UNTEN) sind die numerisch berechneten Integrale über die Funktionen XMCD und XAS^{iso} gezeigt und die jeweiligen Flächeninhalte unter den Kurven gekennzeichnet. Mit Hilfe dieser lassen sich die magnetischen Momente bestimmen.

²¹Häufig wird statt der Magnetisierung der Probe die Helizität der einfallenden Photonen gedreht, allerdings ist das Schalten zwischen den unterschiedlichen Polarisationsrichtungen zeitaufwendig. Die Spektren müssten nacheinander aufgenommen werden. Da die Energie insbesondere bei den Beamlines mit Dipolmagnet nicht zeitstabil ist, kann es durch eine solche Messung zu Artefakten im XMCD-Signal kommen.

²²Der Fehler bei der so durchgeführten Bestimmung der Materialkonzentration beträgt beispielsweise bei vorhandenem Mn und MnO weniger als 10%. Im Detail wird auf die Größe der Fehler bei der Diskussion der experimentellen Daten eingegangen.

tration ist die Auswertung des Kantenhubs weit hinter der L_2 -Kante.²³

I^{L3} kann durch Abdeckschichten und/oder möglicherweise enthaltene Verunreinigungen reduziert werden. Daher werden häufig nur Intensitätsverhältnisse zweier (an exakt der gleichen Position gemessenen) Materialien diskutiert. Die Signal-Abschwächung kürzt sich heraus. Auf I^{L3} normierte Spektren werden XAS^{L3} genannt.

XMCD-Spektren berechnen sich als Differenz zweier Spektren mit entgegengesetzter Probenmagnetisierung XAS^+ und XAS^- . Anhand der Summenregeln kann daraus auf das magnetische Moment zurückgerechnet werden. Am Beispiel der Referenzprobe **Fe-Ref** bestehend aus einer 30 nm dicken Eisenschicht und einer 1,4 nm dicken Al_2O_3 -Schutzschicht soll die Berechnung des magnetischen Momentes mittels der Summenregeln erläutert werden. Die verwendete Routine basiert auf einem Artikel von Chen[162] und geht auf eine Anleitung von Andreas Scholl zurück.[171] In Abbildung 2.13 sind die einzelnen Schritte graphisch veranschaulicht.

- Messung zweier Absorptionsspektren (XAS^- und XAS^+) mit entgegengesetzter Probenmagnetisierung bei konstanter zirkularer Polarisation oder umgekehrt.
- Abziehen des näherungsweise linearen Untergrunds in den Spektren, der aus der Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Photonenenergie resultiert.
- Normieren der Intensität vor der L_3 -Kante auf null.
- Normieren der Intensität weit hinter der L_2 -Kante auf 1.

- Abziehen einer Stufenfunktion:

$$f_{\text{Step}}(E) = 2/3 \left(0,5 + \pi^{-1} \arctan \frac{E - E_{L3}}{W} \right) + 1/3 \left(0,5 + \pi^{-1} \arctan \frac{E - E_{L2}}{W} \right) - c$$

$W = 0,25 \text{ eV}$ bezeichnet die Energieauflösung. E_{L3} bzw. E_{L2} sind Wendepunkte in der Funktion $\mu(E)$ an den L_3 - und L_2 -Absorptionskanten. c ist eine Korrektur zu Anpassung der Stufenfunktion an die Messung (typischerweise gilt $c \leq 0,01$). Die stufenförmige Zunahme resultiert aus einer direkten Anregung der Elektronen in Kontinuumszustände, mit einer der Entartung der L_3 - und L_2 -Niveaus entsprechenden Gewichtung von 2:1.

- Bestimmung des isotropen Spektrum XAS^{iso} als Mittelwert der beiden Spektren XAS^- und XAS^+ (entspricht einer Messung mit nicht polarisiertem Licht oder einer vollständig entmagnetisierten Probe), die um den Kontinuumsanteil bereinigt sind:

$$XAS^{\text{iso}} = 0,5 \cdot (XAS^+ + XAS^-) - f_{\text{Step}}$$

- Berechnung des XMCD-Spektrums:

$$XMCD = XAS^+ - XAS^-$$

- Numerische Integration der Spektren XAS^{iso} und XMCD und Bestimmung der Flächeninhalte A^{iso} , sowie A^{L3} und A^{L2} (die Abgrenzung des L_3 und L_2 -Integrals erfolgt an

²³Der Kantenhub repräsentiert die Anregung in Kontinuumszustände. Abgesehen von EXAFS-Oszillationen ist dieser unabhängig von dem Bindungszustand des Materials. Bei durch einen nicht linearen Untergrund stark verkippten Spektren geringer Materialkonzentration ist der Kantenhub aber nicht fehlerfrei abzulesen. Der Fehler in der Angabe von I^{L3} ist auch einem verkippten Spektrum gering, da pre-edge und I^{L3} energetisch dicht beieinander liegen und die Krümmung so verschwindenden Einfluss hat.

der Stelle des Nulldurchgangs im XMCD-Spektrum).²⁴

- Verwendung der Summenregeln zur Bestimmung von Spin- und Bahnmoment in Einheiten von Bohrschen Magnetonen (μ_B):

$$m_{\text{spin}} = \frac{n_h}{P_{h\nu} \cos \varphi} \frac{A^{L3} + 2A^{L2}}{A^{iso}}$$

$$m_{\text{orb}} = \frac{2n_h}{3P_{h\nu} \cos \varphi} n_h \frac{A^{L3} - A^{L2}}{A^{iso}}$$

Dabei ist n_h die Anzahl der Löcher in den d -Zuständen ($n_h(\text{Fe}) = 3,39[162]$), $P_{h\nu}$ die Polarisation des zirkular polarisierten Lichtes (für die überwiegend verwendete Dipolbeamlinie beträgt $P_{h\nu} = 0,75$) und φ der Winkel zwischen Probenoberfläche und Richtung des einfallenden Lichtes.

- Berechnung des Gesamtmomentes und des relativen Momentes:

$$m = m_{\text{orb}} + m_{\text{spin}}$$

$$\mathcal{M} = m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}}$$

Für die in der Abbildung 2.13 dargestellte Messung der Fe-Referenzprobe aus dem Jahr 2006 an der Beamline 7.3.1.1 der Advanced Light Source ergibt sich ein magnetisches Gesamtmoment von $2,02 \mu_B$. Diese Werte stimmen gut mit Messungen von Chen und mit dem für Fe theoretisch erwarteten Moment von $2 \mu_B$ überein.[162]

In Anlehnung an die Bestimmung des Spinmomentes wird aus den XMCD-Spektren als vereinfachtes Maß für das elementspezifische magnetische Moment pro Atom die maximale absolute XMCD-Asymmetrie (ξ^{abs}) normiert auf die Konzentration I^{L3} bestimmt (ξ^{L3}):²⁵

$$\xi^{\text{abs}} = \left| \text{XMCD}(E)^{\text{max}} \right| + \left| \text{XMCD}(E)^{\text{min}} \right| \sim \text{Absolutmoment} \quad (2.11)$$

$$\xi^{L3} = \frac{\xi^{\text{abs}}}{I^{L3}} \sim \text{Moment pro Atom} \quad (2.12)$$

Die Peakform nahezu aller gemessenen XMCD-Spektren (einzige Ausnahme sind die Spektren von Magnetit) zeigen eine nahezu vergleichbare und strukturlose spektrale Form. Das Integral über die Asymmetrie an den $L_{2,3}$ -Kanten (Summenregel) unterscheidet sich in diesem Fall von dem Messwert ξ^{L3} nur durch einen konstanten Skalierungsfaktor. Das rechtfertigt die gegenüber der Auswertung mit Hilfe der Summenregel vereinfachte Berechnung der zum magnetischen Spin-Moment proportionalen Asymmetrie ξ^{L3} . Im Gegensatz zur Angabe des Spin- und Bahnmomentes werden zusätzliche Fehlerquellen, die bei der Anwendung der Summenregeln auftreten (beispielsweise Festsetzung der Integrationsgrenzen, Kenntnis der exakten Löcheranzahl n_h oder Abzug des Untergrundes), vermieden. ξ^{L3} wird gleich null gesetzt, falls das gemessene Spektrum keine charakteristische XMCD-Peakform, sondern lediglich Rauschen aufweist. Die experimentellen Ergebnisse werden vorwiegend anhand der relativen Asymmetrie ξ^{L3} diskutiert. Die oben beschriebene Routine mittels der Summenregeln wird nur an ausgewählten Proben durchgeführt.

²⁴Der Flächeninhalt unter der L_2 -Kante ist hier abweichend zu einigen Veröffentlichungen positiv definiert.

²⁵Wegen der Normierung fallen Einflüsse der Deckschicht oder von Verunreinigungen auf ξ^{L3} heraus. Bei ξ^{L3} handelt es sich um eine obere Schranke für das magnetische Moment, da umgekehrt I^{L3} einer unteren Schranke für die Atomkonzentration entspricht.

Beamlines und Endstations

Zur Messung der Absorptionsspektren werden Röntgenquellen mit einer durchstimmbaren Photonenenergien zwischen 100 eV und 2000 eV benötigt.²⁶ Damit lassen sich bei den 3*d*-Ferromagneten Übergänge von 2*p*- in die unbesetzten 3*d*- bzw. 4*s*-Niveaus und bei Sauerstoff, Al und Si von 1*s*-Zustand in die 2*p*- (Sauerstoff) bzw. 3*p*-Niveaus (Al, Si) anregen. Solch ein Energie-Intervall wird von einigen Beamlines u.a. an den Elektronen-Speicherringen BESSY II in Berlin [172] und der Advanced Light Source, Berkeley, USA [173] bereitgestellt. Für die Aufnahme der XAS und XMCD-Spektren sind unterschiedliche Endstations an verschiedenen Beamlines (BL) an den genannten Speicherringen verwendet worden. An der Advanced Light Source in Berkeley sind Messungen an der BL 7.3.1.1 in der XMCD-Kammer, an BL 6.3.1 im Mini-Magneten und an BL 4.0.2 in der XMCD-Kammer, sowie am BESSY II in Berlin an der Beamline UE56/1-PGM-b und UE56/2-PGM-1 im Polarimeter und Alice durchgeführt worden. Der Großteil der Spektren im TEY-Modus wurden in der XMCD-Kammer an BL 7.3.1.1 aufgenommen. Spektren an der Si-K-Kante und Bulk-sensitive Messungen in Fluoreszenzdetektion sowie Tieftemperaturuntersuchungen²⁷ wurden abweichend in der XMCD-Kammer an Beamline 4.0.2 vorgenommen. Sofern keine Angaben zur verwendeten Apparatur gemacht werden, liegt diese Systematik zugrunde. Eine Aufstellung der verwendeten Beamlines und Apparaturen inklusive der relevanten Eigenschaften und Parameter ist in Tabelle 2.3 zu finden.

	BESSY		ALS		
Beamline	UE56/1	UE56/2	7.3.1.1	6.3.1	4.0.2
Magnet	Undulator	Undulator	Dipolmagnet	Dipolmagnet	Undulator
Polarisation P_{hv}	95%	90%	75%	66%	90%
Energiebereich	90 – 1300	90 – 1300	500 – 1000	300 – 2000	80 – 1900
Literatur	[178, 179]	[178]	[180]	[181]	[182]
Endstation	Alice	Polarimeter [†]	XMCD-Kammer	Minimagnet	XMCD-Kammer
Methoden	TEY, FY	TEY, FY	TEY	TEY	TEY, FY
XMCD-Messung	Remanenz	Remanenz	Sättigung	Sättigung	Sättigung
max. Magnetfeld	2700 Oe	400 Oe	700 Oe	2000 Oe	5500 Oe
Literatur	[183]	[184]	[185]	[186]	[182]

Tabelle 2.3: Parameter der verwendeten Endstation und Beamlines an den Elektronenspeicherringen BESSY II und Advanced Light Source. †: Das Polarimeter wurde sowohl an UE56/1 als auch UE56/2 verwendet.

²⁶Bei Messungen an Beamlines mit einem Dipolmagneten ist die Photonenenergie nicht absolut. Die Energie wird über die Strahlposition auf einem Monochromatorgitter ausgewählt, dessen Position anhand einer festen Energie/Positions-Tabelle oder mittels einer Funktion ohne Rückkopplung gesteuert wird. Da die Strahlposition langsam mit der Zeit und insbesondere nach jeder Injektion driftet, kann die Photonenenergie mit der Zeit um einige eV schwanken. Die Energien werden nicht nachträglich korrigiert.

²⁷Die in dieser Arbeit untersuchten ferromagnetischen Materialien haben eine Curie-Temperatur T_C von größer als 600°C ($T_C(\text{Co}) = 1115^\circ\text{C}$ [75], $T_C(\text{Fe}) = 770^\circ\text{C}$ [75], $T_C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 585^\circ\text{C}$ [174], $T_C(\text{Co}_2\text{MnSi}) = 712^\circ\text{C}$ [175, 176], $T_C(\text{Co}_2\text{FeSi}) = 1100^\circ\text{C}$ [177]). Bei RT sind damit alle Materialien ferromagnetisch geordnet. Nur für ausgewählte Proben wird die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung untersucht.

Der Einfallswinkel der Photonen zur Probenoberfläche beträgt bei allen Messmethoden 30° .²⁸ Die Probenmagnetisierung kann über schaltbare Magnetfelder eingestellt werden. Während der Aufnahme des Messpunktes ist das Magnetfeld typischerweise eingeschaltet.²⁹

Bei den hauptsächlich durchgeführten oberflächensensitiven Messungen im TEY-Modus wird zusätzlich der Strom der einfallenden Photonen (die so genannte I_0 -Intensität) mit einem im Strahlengang positionierten Goldnetzchen gemessen.³⁰ So können Abweichungen in der Intensität des Primärstrahls durch eine eventuelle energiselektive Absorption im Strahlengang (an Gitter oder Umlenkspiegel) bestimmt werden. Die gemessenen Spektren werden auf I_0 normiert. Anschließend wird die pre-edge-Intensität (Minimum vor der L_3 -Kante) auf 1 normiert und von dem gesamten Spektrum 1 subtrahiert.

Um den systematischen Fehler in den Messungen und den Einfluss unterschiedlicher Endstationen und/oder Elektronenspeicherringen abzuschätzen, wird jeweils zu Beginn einer Strahlzeit ein Spektrum der Fe- $L_{2,3}$ -Kante der **Fe-Ref** genannte Referenzprobe gemessen. Die daraus bestimmte Peakintensität an der L_3 -Kante sowie die relative XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} sind in Tabelle 2.4 angegeben. Für einen quantitativen Vergleich von Daten, die nicht innerhalb einer Strahlzeit und eventuell an verschiedenen Apparaturen durchgeführt werden, werden I^{L3} und ξ^{L3} mittels der Korrekturfaktoren $\overline{I^{L3}}$ und $\overline{\xi^{L3}}$ auf die Messungen vom August 2005 skaliert.³¹

Datum	Beamline	I^{L3}	$\overline{I^{L3}}$	ξ^{L3}	$\overline{\xi^{L3}}$
07.2005	UE-56/2	4,48	1,10	0,55	1,12
08.2005	7.3.1.1	4,09	1,00	0,49	1,00
01.2006	6.3.1	3,26	0,80	0,31	0,63
02.2006	UE56/1	5,28	1,29	0,37	0,76
05.2006	7.3.1.1	4,22	1,05	0,46	0,94

Tabelle 2.4: Aus XAS und XMCD-Spektren der Referenzprobe **Fe-Ref** ausgewertete Intensität an der L_3 -Kante I^{L3} und maximale XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} in Abhängigkeit von der verwendeten Beamline (bzw. Endstation) für die verschiedenen Strahlzeiten. Für einen quantitativen Vergleich der Messungen, die nicht innerhalb einer Strahlzeit und an verschiedenen Beamlines durchgeführt wurden, werden I^{L3} und ξ^{L3} mit den Korrekturfaktoren $\overline{I^{L3}}$ und $\overline{\xi^{L3}}$ auf die Messungen vom August 2005 skaliert. Bei Strahlzeiten an Alice und BL 4.0.2 stand die Referenzproben **Fe-Ref** nicht zur Verfügung. Die Messungen werden daher nur qualitativ mit den Ergebnissen anderer Strahlzeiten verglichen.

²⁸Bei der Berechnung der magnetischen Momente muss die Projektion der Magnetisierung der um 30° gedrehten Probe relativ auf die Richtung des Photonenstrahls berücksichtigt werden.

²⁹Eine Besonderheit ergibt sich bei der Aufnahme von XMCD-Spektren im Polarimeter und Alice. Während der Messung darf kein Magnetfeld eingeschaltet sein, um eine Rückstreuung der emittierten Elektronen durch Lorentzkraft auf die Probe zu verhindern (dieser Effekt wird bei den anderen Apparaturen durch eine Gegenspannung am Probenhalter verhindert). Die Spektren müssen daher in Remanenz gemessen werden (die bei einer geringen Squareness reduzierte Remanenz wird anhand einer Messung der Hysterese korrigiert). Zwischen jedem Messpunkt wird durch einen kurzen Magnetfeld-Puls die Magnetisierungsrichtung gedreht.

³⁰Gold ist inert und weist im weichen Röntgenbereich eine vernachlässigbare Absorptionsstruktur auf.

³¹Bei der Umrechnung mittels der Korrekturfaktoren wird angenommen, dass die Abweichungen näherungsweise für alle Materialien bzw. Energien gleich sind. Wird das Verhältnis von Intensitäten wie z.B. $I^{L3}(\text{Mn})/I^{L3}(\text{Co})$ diskutiert, kürzt sich der Korrekturfaktor heraus. An BL 6.3.1 ist die Intensität der L_3 -Kante reduziert, nicht jedoch der Kantenhub (Anregung in Kontinuumszustände). Ursache könnten Sättigungseffekte sein.[170]

I^{L3} weicht um maximal 30%, ξ^{L3} um bis zu 40% von den im September 2005 aufgenommenen Daten ab. Die Abweichungen in ξ^{L3} resultieren hauptsächlich aus einem unterschiedlichen Polarisationsgrad der einfallenden Photonen. Die mittels Undulatoren erzeugte Polarisation ($P_{h\nu} \approx 90\%$) ist deutlich größer als die eines Dipolmagneten ($P_{h\nu} \approx 75\%$). Außerdem schwankt die Polarisation an der Dipolmagnet-Beamline 7.3.1.1 zwischen zwei Strahlzeiten.³² Weiterhin sind durch verschiedene Magnetfelder (Winkel und Stärke) und Messmethoden (Remanenz vs. Sättigung) Abweichungen möglich. Durch eine unterschiedliche Energieauflösung der Beamline kann sich die Intensität an den Resonanzen und damit die maximale Asymmetrie ändern. Nach der genannten Normierung sind die gewonnenen Messdaten sehr gut miteinander vergleichbar. Diese Methode ist gerechtfertigt, da die normierten Spektren nahezu exakt aufeinander liegen.

2.3.2 Magnetometrie

Die magnetischen Bulk-Eigenschaften einer Probe werden mittels eines Alternating-Gradient-Magnetometers (AGM) und unter Verwendung des magneto-optischen Kerr Effekts (MOKE) vermessen werden.

Bei dem magneto-optischen Kerr Effekt handelt es sich ebenso wie bei dem magnetischen zirkularen Dichroismus um eine Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit magnetischer Materie. Die Polarisation des einfallenden Lichts wird proportional zum magnetischen Moment der Probe gedreht.[188] Da die Kerr-Rotation materialspezifisch und die Eindringtiefe des Lichtes in Metalle begrenzt ist,³³ kann die Änderung der Polarisation nicht direkt in ein absolutes magnetisches Moment umgerechnet werden. Ein qualitativer Vergleich der magnetischen Momente von ähnlich präparierten Proben ist aber möglich. Koerzitivfeldstärke, Kopplungsfelder, Sättigungsfeldstärke und Squariness können aus gemessenen Hysteresekurven verlässlich gewonnen werden. Eine theoretische Beschreibung des magneto-optischen Kerr-Effekts und des verwendeten Gerätes findet sich z.B. in [189, 190, 191, 192]).

Zur Messung des absoluten magnetischen Moments einer Probe wird ein Alternating Gradient Magnetometer (AGM) verwendet. Die Probe wird in einem homogenen Magnetfeld, das von einem zeitlich variierenden Gradientenfeld überlagert wird, aufgehängt. Über eine Piezo-Keramik wird die in Abhängigkeit des Gradientenfeldes angeregte Schwingung der Probe detektiert. Aus den aufgenommenen Informationen (Amplitude, Frequenz und Phasenverschiebung) kann das absolute magnetische Moment bzw. die Magnetisierung berechnet werden. Die Unsicherheit bei diesen Messungen liegt wegen der geringen Probengröße von $2 \times 2 \text{ mm}^2$, der Bestimmung der tatsächlich untersuchten Fläche durch Wägung und einer möglichen Ungenauigkeit bei der Kalibrierung des Gerätes bei ca. 10%. Für eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise des verwendeten AGM der Firma *Princeton Measurements*

³²Der Polarisationsgrad und die Helizität wird üblicherweise durch Ausschneiden eines bestimmten Abschnitts des Photonenstrahls gewählt (Oben: rechts-zirkular, Mitte: linear, Unten: links-zirkular). Die Endstation und der Speicherring verändern relativ zueinander aufgrund der seismischen Bewegung des Bodens (die ALS befindet sich genau über dem Hayward Graben) jährlich um etwa einen Millimeter ihre Position, werden aber nicht ständig nachjustiert.[187] Daher kann sich der Polarisationsgrad ändern.

³³ Die Eindringtiefe des Laserstrahls beträgt typischerweise 10–20 nm.[146] Das entspricht der typischen Schichtdicke der verwendeten Elektroden. Die MOKE-Messungen werden daher den Bulk-Methoden zugeordnet.

Corporation vom Typ *Micro Mag*TM 2900 und der Bestimmung der Magnetisierung siehe Ref. [106, 191].

Um von Keilproben AGM-Messungen aufzunehmen, wird die typischerweise etwa 1 cm hohe und 3 cm lange Probe in 2–3 mm breite Streifen zerbrochen. Aus diesen Streifen wird jeweils das Mittelstück (ebenfalls 2–3 mm hoch) im AGM vermessen. Aufgrund der Streifenbreite handelt es sich bei dem berechneten magnetischen Moment um eine Mittelung über die jeweilige Keilschichtdicke. An der Keilposition mit dem größten Schichtdickengradienten wird über maximal $0,2 \cdot d_{\max}$ gemittelt.

2.3.3 Transport-Messungen

Für die Aufnahme einer Magnetowiderstandskurve steht ein speziell für solche Messungen konstruierter TMR-Messplatz zur Verfügung (für Details siehe [193, 51]). Die strukturierte Probe wird zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten ($H_{\max} = \pm 3,5 \text{ kOe}$) gelegt und die einzelnen Elemente (siehe Kapitel 2.2) mittels Goldspitzen kontaktiert. Eine Spitze wird als untere Zuleitung durch alle Schichten in das untere Kupfer gestochen, eine Zweite wird vorsichtig oben auf einem Element auf der Gold-Abdeckschicht aufgesetzt. Die verwendeten Barrieren sind bei den verwendeten Elementgrößen mit $R = 100 \text{ k}\Omega \dots 1 \text{ G}\Omega$ hochohmig. Auf eine Vier-Punkt-Messgeometrie zur Vermeidung von Messartefakten durch Zuleitungswiderstände kann verzichtet werden.[194]

Für die Aufnahme eines so genannten Majorloops wird das Magnetfeld kontinuierlich von H_{ext} bis $-H_{\text{ext}}$ und zurück durchgefahen und der absolute Widerstand in Abhängigkeit von H_{ext} gemessen. H_{ext} sollte nach Möglichkeit größer als die Schaltfelder der Elektroden sein, um die Magnetisierung der beiden Elektroden vollständig parallel zu orientieren. Die Messung erfolgt durch Anlegen einer konstanten Biasspannung U_B (sofern nicht abweichend erwähnt beträgt $U_B = 10 \text{ mV}$). Die Stromstärke (100 pA bis 100 mA sind messbar) der tunnelnden Elektronen wird computergesteuert zu dem jeweils angelegten Magnetfeld aufgenommen. Daraus kann nach Gleichung (1.1) der TMR-Effekt berechnet werden. Außerdem kann der mittlere Widerstand R , der als Mittelwert zwischen Widerstand in paralleler und antiparalleler Orientierung der Elektroden-Magnetisierungen definiert ist, bestimmt werden. Der Flächenwiderstand R_A , der von der Größe A des strukturierten Elementes unabhängig ist, ist definiert durch:

$$R = 1/2 \cdot (R_{\uparrow\downarrow} + R_{\uparrow\uparrow}) \quad (2.13)$$

$$R_A = R \cdot A \quad (2.14)$$

UI-Kennlinie

Für die Aufnahme einer *UI*-Kennlinie wird bei konstanter Feldstärke in Abhängigkeit von der Biasspannung U_B der Strom I bzw. die Stromdichte j gemessen. Bei einer intakten Tunnelbarriere entspricht die differentielle Leitfähigkeit $G = dj/dU$ als Funktion von U einer nach oben geöffneten Parabel. Brinkman nähert in einem Modell die Tunnelbarriere durch ein trapezförmiges Potenzial an und erklärt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Biasspannung lediglich mit einem Elektronentunneln durch einen von zwei Metallelektroden eingeschlossenen dünnen Isolator.[195] In seinem Modell bleiben bei der Berechnung des Tunnelstroms

die Zustandsdichte und damit die Magnetisierung der Elektroden unberücksichtigt.[196] Der TMR-Effekt kann mit diesem Modell nicht erklärt werden. Brinkmans Formel eignet sich aber zur Charakterisierung der Barriere. Aus den Koeffizienten einer an die UI -Kennlinie gefitteten Parabel ($G(U) = A \cdot U^2 + B \cdot U + C$) können die Parameter Höhe $\bar{\varphi}$, Dicke d und Asymmetrie $\Delta\varphi$ des als trapezförmig angenommenen Potentials berechnet werden:[195, 146]

$$\bar{\varphi} = \sqrt{\frac{C}{32A}} e \cdot \left| \ln \left(\frac{\hbar^3 \cdot \sqrt{AC}}{\sqrt{2\pi} e^3 m_{\text{eff}}} \right) \right| \quad (2.15)$$

$$d = -\frac{\hbar}{2\sqrt{2\bar{\varphi}} m_{\text{eff}}} \cdot \ln \left(\frac{\hbar^3 \cdot \sqrt{AC}}{\sqrt{2\pi} e^3 m_{\text{eff}}} \right) \quad (2.16)$$

$$\Delta\varphi = -\frac{12 \hbar \bar{\varphi}^{3/2} B}{\sqrt{2} m_{\text{eff}} e d C} \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnet m_{eff} die effektive Elektronenmasse mit $m_{\text{eff}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,4 \cdot m_e$ [78].

Bias-Spannungsabhängigkeit des TMR

Zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit des TMR können entweder zahlreiche Majorloops mit verschiedenen Biasspannungen oder (wie hier üblicherweise durchgeführt) jeweils eine UI -Kennlinie in paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung der Ferromagneten aufgenommen werden. Aus diesen kann die Spannungsabhängigkeit des TMR berechnet werden:

$$\text{TMR}(U) \stackrel{(1.1)}{=} \frac{I_{\uparrow\uparrow}(U)}{I_{\uparrow\downarrow}(U)} - 1 \quad (2.18)$$

Die Spannungsabhängigkeit kann als Maß für die Güte einer Tunnelbarriere verwendet werden.[34] Eine gute Barriere zeichnet sich durch eine Halbierung des TMR bei $|U_B| \geq 500\text{mV}$ aus. [34] Weiterhin kann die Bandstruktur des Materials charakterisiert werden. Bei einer TMR-Messung liegt die untere Elektrode stets auf Masse. Relativ dazu wird an der oberen Elektrode die Spannung U_B angelegt. Bei positiver (negativer) Biasspannung tunneln die Elektronen somit von der unteren (oberen) in die obere (untere) Elektrode.

Temperaturabhängigkeit

Für Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit können die Proben in einem Kryostaten bis minimal 10 K abgekühlt werden. Zur Vermessung können die Proben nicht mehr mittels Goldnadeln per Hand kontaktiert werden, sondern müssen in ein IC-Gehäuse eingesetzt und per Wedge-Bonden angeschlossen werden. Es können Majorloops, $\text{TMR}(U)$ und UI -Kennlinien aufgenommen werden. Das maximale Feld beträgt 2 kOe.

Bei $U_B \rightsquigarrow 0\text{mV}$ und tiefen Temperaturen nimmt der TMR stark zu, die differentielle Leitfähigkeit weist einen Dip auf. Bei dieser so genannten Zero-Bias-Anomalie [81, 38] können aufgrund der geringen elektrischen und thermischen Energie keine inelastischen Prozesse (z.B. Spinstreuung an Magnonen) angeregt werden.

2.3.4 Röntgen-Diffraktometrie und Reflektivität

Bei der Röntgendiffraktometrie wird monochromatisches Röntgenlicht (hier Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie, $\lambda = 0,154$ nm) unter einem variablen Winkel θ auf die Probe gestrahlt und der reflektierte Strahl unter demselben Winkel detektiert. Bei den so genannten Großwinkel-Scans wird typischerweise ein Winkelbereich von $2\theta = 20 \dots 150^\circ$ gescannt. Bei definierten Winkeln kommt es zu konstruktiver Interferenz, d.h. einer großen reflektierten Intensität. Der Winkel hängt dabei vom Material (also dem Gitterabstand) und der Gitterebene im Kristall (gekennzeichnet durch die Miller-Indizes hkl) ab. Anhand des Winkels, der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und der Kenntnis der jeweiligen Gitterebene kann über die Bragg-Bedingung der Atomabstand d_{hkl} senkrecht zu der Ebene hkl und der Gitterabstand a des untersuchten Materials bestimmt werden. Für kubische Systeme gilt:[197, 198, 199]

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.19)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.20)$$

Die Intensität eines Interferenzmaximums korreliert mit der Mikrostruktur der Probe. Der Peak eines idealen Einkristalls ist eine Deltafunktion, amorphes Material zeigt keine Peaks. Der Zusammenhang zwischen Korngröße³⁴ δ und Halbwertsbreite \mathcal{H} der Peaks ist durch die Scherrer-Formel beschrieben:[200]

$$\delta = \frac{K\lambda}{\mathcal{H} \cos \theta} \quad (2.21)$$

K ist ein Formfaktor, der für kubische Materialien 0,9 beträgt.[198]

Zur Messung von Schichtdicken (insbesondere zur Eichung der Wachstumsraten) wird die Reflektivität des streifend einfallenden Röntgen-Lichtes (Kleinwinkelscan $2\theta = 0 \dots 10^\circ$) bestimmt. Dabei kommt es zu einer Interferenz an der oberen und unteren Grenzfläche der zu untersuchenden Schicht. Mittels der Bragg-Bedingung kann die Schichtdicke bestimmt werden. Bei der Messung der Referenzproben wird der Strahl auf einen 15×15 mm² großen Bereich eingeschränkt, d.h. die Schichtdicke wird über diese Fläche gemittelt.

Die Messungen werden an einem Philips *X'pert Pro* Diffraktometer durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Gerätes und der verwendeten Parameter findet sich in Ref. [201].

2.3.5 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Für die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Aufnahme von Tiefenprofilen sowie First-Arrival-Diffusionsanalysen wird ein Raster-Auger-Mikroskop mit integrierter Ar-Ionen-Ätz-Einheit und Probenheizung verwendet. Bei der AES wird die Anzahl der aufgrund eines Elektronenbeschusses emittieren Auger-Elektronen energiewahlweise detektiert. Wie beim XAS

³⁴Mit der verwendeten Messmethode (ohne Verkippen der Probe) kann nur die Kohärenzlänge senkrecht zur Schichtebene, d.h. die Korngröße senkrecht zur Oberfläche vermessen werden. Es ist nicht auszuschließen, dass die Probe in Schichtebene größere Körner aufweist. Insbesondere bei gemessenen Korngrößen, die in der Größenordnung der Schichtdicke liegen, ist dieser Mechanismus wahrscheinlich (Wachstum von breiten, aber flachen Säulen).

ist die Energie charakteristisch für das jeweilige chemische Element. Für eine Quantifizierung der Atomkonzentration wird die Peak-Intensität an der jeweiligen Energie mit einem elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktor³⁵ multipliziert.

Die Energie der vermessenen Augerelektronen liegt typischerweise zwischen 30 eV und 2 keV. Damit haben die Elektronen im Festkörper eine mittlere freie Weglänge von 1 nm bis 5 nm (siehe Abbildung 2.11),[167] d.h. die Auger-Spektroskopie ist oberflächensensitiv. Mit dieser Methode kann beispielsweise die in der Oberfläche einer Probe vorhandene Atomkonzentration bestimmt werden.

In Verbindung mit einer Ionen-Ätz-Einheit kann aufgrund der Oberflächensensitivität des AES eine tiefenaufgelöste Bestimmung der Atomkonzentration erstellt werden. Hierzu wird abwechselnd eine dünne Schicht Material mittels eines Ionenstrahls abgetragen und anschließend mittels AES die jeweilige Konzentration bestimmt.³⁶ Die Atomkonzentration als Funktion der Sputterzeit wird (Auger)-Tiefenprofil genannt. Mit dem verwendeten Gerät kann eine Tiefenauflösung besser 2 nm erreicht werden.[146]

Durch das Ar-Ionen-Ätzen wird nicht nur Material abgetragen, sondern benachbarte Schichten werden durchmischt (insbesondere wenn die Sputterrate des bedeckten Materials größer ist). Die Stärke des Intermixings kann über die Steigung der Flanken zwischen zwei Materialien abgeschätzt werden. Kleine Steigungen deuten auf eine starke Durchmischung oder auf während der Probenpräparation stark interdiffundierte Schichten. Bei Legierungen kann es, sofern sich die Sputterraten der Legierungskomponenten stark unterscheiden, zum so genannten Vorzugssputtern kommen. Ein Element wird vermehrt abgetragen und die mittels AES gemessene Konzentration weicht von der tatsächlichen Stöchiometrie ab. Typisches Kennzeichen des Vorzugssputtern ist ein Konzentrationspeak von einem der Materialien, gefolgt von einem konstanten Wert. Nach einigen Zyklen stellt sich eine Gleichgewichts-Konzentration ein, die nicht notwendigerweise der tatsächlichen Stöchiometrie entspricht.

Das Auger-Mikroskop enthält außerdem eine Probenheizung mit der die Probe ohne Veränderung der Messposition *in-situ* getempert werden kann. Für eine Analyse von thermisch angeregten Diffusionsprozessen an und/oder zur Oberfläche werden so genannte First-Arrival-Messungen durchgeführt. Hierbei wird abwechselnd ein Auger-Spektrum aufgenommen und anschließend die Auslagerungstemperatur der Probe erhöht.

Eine detailliert Erklärung der Auger-Elektronen-Spektroskopie, der Tiefenprofil-Analyse und der First-Arrival-Methode, sowie einer Beschreibung des verwendeten Gerätes *Modell 660* der Firma *Physical Electronics* findet sich in Ref. [146].

³⁵Der Empfindlichkeitsfaktor berücksichtigt die atomare Dichte des Elementes, die Transmissionsfunktion des Analysators, die Oberflächenrauigkeit, den Ionisationswirkungsquerschnitt, den Emissionswinkel der Augerelektronen, die Wahrscheinlichkeit für den Auger-Prozess, den Rückstreufaktor, den Einfallswinkel und die Stromstärke der Primärelektronen und wird experimentell bestimmt.[202]

³⁶Aus der Ätzdauer kann über die Sputterrate der Elemente in Abhängigkeit von ihrer Konzentration näherungsweise die Probentiefe bestimmt werden.[167] Darauf wird in dieser Arbeit verzichtet, da die nominellen Schichtdicken bekannt sind und durch Diffusion nur geringe Änderungen im Schichtsystem auftreten.

2.3.6 AFM

Mit einem Atom-Kraft-Mikroskop (AFM) werden Rauigkeitsuntersuchungen vorgenommen. Das Gerät wird im *Tapping Mode* betrieben. Dabei werden Änderungen in Phase und Amplitude einer angeregten Schwingung der Spitze durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche detektiert.[203] Aus diesen Informationen kann die Oberflächenstruktur bestimmt werden. Eine ausführliche Erklärung der Funktionsweise des verwendeten Gerätes der Firma *Digital Instruments* vom Typ *Nanoscope IIIa* ist in Ref. [204] zu finden.

2.4 Simulationsrechnungen

Zur Abschätzung der elektronischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften der Proben werden Programme zur Simulation der Bandstruktur und des Einflusses einer Ionenbestrahlung verwendet. Diese sollen im Folgenden erläutert werden:

2.4.1 Ionenbestrahlung

Die bei der Sauerstoff- und Edelgas-Ionenbestrahlung zu erwartenden Eindringtiefen der Ionen in die Probe und die durch Stoß der Ionen mit den Atomen veränderte atomare Anordnung, kann mit dem Programm *SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)* von Ziegler abgeschätzt werden.[205] Mittels Monte-Carlo-Rechnungen werden die Trajektorien der eindringenden Ionen berechnet. Dabei werden elastische sowie inelastische Stöße an Elektronen und Atomkernen berücksichtigt. Der Einfluss eines Ions wird vernachlässigt, sobald dessen kinetische Energie unter 3 eV abgefallen ist oder das Ion aus dem Festkörper austritt. Weiterhin werden die Trajektorien versetzter Atome berechnet. Für eine gute Statistik werden typischerweise 10^5 Ionen simuliert. Jedes Ion trifft unter identischen Bedingungen auf den vollständig unmodifizierten Festkörper auf. Veränderungen vorhergehender Ionen werden nicht berücksichtigt.

Für die Simulation kann der bestrahlte Festkörper entweder als Einzelschicht oder als Schichtsystem (wesentliche Parameter sind Schichtdicke, Material und Dichte) vorgegeben werden. Alle Materialien werden als amorphe Festkörper angenommen. In den realen MTJs ist nur die Barriere amorph, die darunter liegende Elektrode ist polykristallin. Die Simulationsergebnisse dienen daher nur als qualitative Abschätzung des Einflusses der verschiedenen Gasarten und Ionenenergie auf das Schichtsystem. Mit einer Ausnahme werden bei der Simulation die in dem Programm vorgegebenen Standardwerte für die Dichten und Gitterkonstanten beibehalten. Die Dichte der Al_2O_3 -Barriere wird entsprechend früherer Röntgen-Reflektivitätsmessungen auf $3,2 \text{ g/cm}^3$ gesetzt.[74] Als Ausgabe liefert das Programm den Ionenfluss in Abhängigkeit von der Probtiefe. Daraus kann die Eindringtiefe der Ionen d_{Ion} (Probtiefe, bei der der Ionenfluss auf 2% abgefallen ist) und der Anteil der Ionen I_{Int} , die die untere Barrieren/Elektroden-Grenzfläche erreichen bzw. durchqueren, berechnet werden.

2.4.2 Bandstruktur

Die elektronischen (Spinpolarisation als Funktion der Bindungsenergie) und magnetischen Eigenschaften (elementspezifisches magnetisches Moment) können mittels einer Simulation der Bandstruktur abgeschätzt werden. Dazu wird das von Ebert entwickelte Programm SPR-KKR (Spin-Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker) verwendet.[206] Dieses Programm berechnet aus der relativistischen Schrödinger-Gleichung selbstkonsistent das Potential. Die lokalen Zustandsdichten und die Bandstruktur werden mittels einer Green-Funktion bestimmt.[206] Konkurrenzprogramme bestimmen den quantenmechanischen Grundzustand des Vielelektronensystems durch geschickte Näherungen der Dichtefunktionaltheorie, die die ortsabhängige Dichte der Elektronen berücksichtigt. Bei der lokalen (Spin) Dichtenäherung (*engl.* local (spin) density approximation, L(S)DA) wird die variierende Ladungsdichte vereinfacht durch ein gleichförmiges Elektronengas mit derselben Ladungsdichte dargestellt.[207, 208, 209] Die Bindungsenergien werden bei dieser Methode typischerweise etwas überschätzt, während die Grundzustandsenergien von Atomen zu gering sind.[210, 211] In der Gradienten-Näherung (*engl.* generalized gradient approximation, GGA) werden örtliche Dichteschwankungen durch einen Dichte-Gradienten ausgeglichen.[211] Die LDA+U-Methode berücksichtigt zusätzlich zu L(S)DA die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.[212, 213] Das häufig verwendete Programmpaket *Wien2k* basiert auf dieser Methode.[214] In der Diskussion der Messergebnisse werden Rechnungen mittels SPR-KKR und *Wien2k* miteinander verglichen. Die simulierten Bandstrukturen sind qualitativ vergleichbar. Im Detail unterscheiden sie sich beispielsweise in der Position der Fermi-Energie. Bei der LDA+U-Methode ist E_F verglichen mit den Ergebnissen von SPR-KKR zu kleineren Energien verschoben, woraus ein drastischer Unterschied in der Spinpolarisation an der Fermi-Kante resultieren kann.

Als Startparameter für die SPR-KKR-Simulation werden der mittels XRD experimentell bestimmte Gitterabstand und die Gitterstruktur bzw. die atomare Anordnung des Elementes oder der Legierung eingegeben. Bei dem Co_2MnSi wird beispielsweise die Basis des dem $L2_1$ -Gitter zugrundeliegenden fcc-Gitters relativ zu Gitterabstand angegeben (vier ineinanderliegende fcc-Untergitter): Co auf $(0,0,0)$ und $(1/2,1/2,1/2)$, Mn auf $(1/4,1/4,1/4)$ und Si auf $(3/4,3/4,3/4)$.

Das Programm simuliert für jedes Untergitter, jede Bahndrehimpuls-Quantenzahl und Spinrichtung getrennt die Zustandsdichte \mathcal{D} (im Beispiel Co_2MnSi ergeben sich 18 Datensätze: Co, Mn, Si; jeweils s -, p -, d -Zustände; Spin up und down). Üblicherweise werden alle Zustände getrennt für Majoritäts- und Minoritätselektronen aufsummiert und in Abhängigkeit von der Bindungsenergie E relativ zu E_F dargestellt (Abb. 2.14(LINKS)):

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_i^{\uparrow,\downarrow}(\text{Co}_2\text{MnSi}) &= 2 \cdot \mathcal{D}_i^{\uparrow,\downarrow}(\text{Co}) + \mathcal{D}_i^{\uparrow,\downarrow}(\text{Mn}) + \mathcal{D}_i^{\uparrow,\downarrow}(\text{Si}) \quad \text{mit } i \in \{s, p, d\} \\ \mathcal{D}_{\text{total}}^{\uparrow,\downarrow}(\text{Co}_2\text{MnSi}) &= \sum_{i \in \{s, p, d\}} \mathcal{D}_i^{\uparrow,\downarrow}(\text{Co}_2\text{MnSi}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Bis zur Fermi-Energie E_F sind die Zustände mit Elektronen gefüllt, oberhalb dieser befinden sich unbesetzte Zustände. In der Abbildung 2.14(LINKS) sind die Zustandsdichten getrennt für die Elektronenniveaus gezeigt. Die Besetzungsdichte der s - und p -Elektronen ist verglichen mit denen der d -Niveaus klein. Die d -Elektronen dominieren maßgeblich die gesamte Zustandsdichte. Die Spinpolarisation und das magnetische Moment des Materials sind von den d -Elektronen bestimmt.

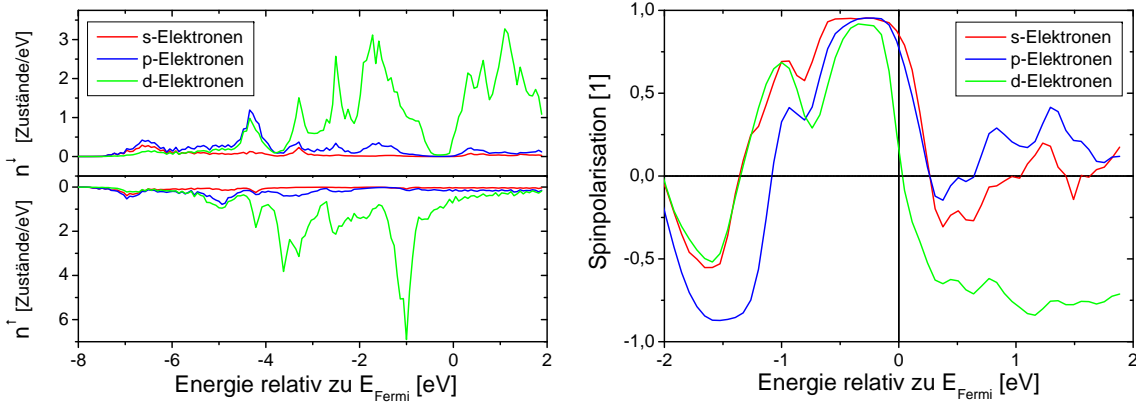


Abbildung 2.14: (LINKS) Simulierte Bandstruktur für Co₂MnSi separiert für s -, p - und d -Elektronen unter der Voraussetzung einer perfekten L₂₁-Ordnung. Die d -Elektronen dominieren die Bandstruktur. (RECHTS) Nach Gleichung 2.1 berechnete Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Bindungsenergie getrennt für die s -, p - und d -Elektronen. Gezeigt ist der für die Diskussion der Transportmessungen relevante Energiebereich von ± 2 eV. Die drei Kurven stimmen qualitativ gut überein.

Aus der simulierten Zustandsdichte kann die Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Bindungsenergie E mittels Gleichung (2.1) getrennt für s -, p - und d -Elektronen berechnet werden. In Abbildung 2.14(RECHTS) ist die Spinpolarisation in dem für die Diskussion der Spannungsabhängigkeit des TMR relevanten Energiebereich $U_B \approx \pm 2$ V gezeigt. Der qualitative Verlauf stimmt für die verschiedenen Elektronenniveaus gut überein, obwohl die Zustandsdichte von den d -Elektronen bestimmt ist. Da der Tunnelprozess maßgeblich von s -Elektronen dominiert ist,[36] wird für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse die Spinpolarisation der s -Elektronen verwendet.

Weiterhin kann aus der simulierten Zustandsdichte das magnetische Moment in μ_B pro Formeleinheit (f.u.) $m_{\mathcal{D}}$ (gesamt) sowie das elementspezifische magnetische Moment pro Atom $m_{\mathcal{D}}(X)$ der einzelnen Elemente (X) errechnet werden. Dazu werden die (gesamte oder die elementspezifische) Zustandsdichten separat für Majoritäten und Minoritäten bis zur Fermi-Kante³⁷ aufintegriert und anschließend voneinander subtrahiert. Für Co₂MnSi berechnet sich das elementspezifische und gesamte Moment wie folgt:

$$\begin{aligned}
 m_{\mathcal{D}}(X) &= \int_{-\infty}^0 \mathcal{D}_{\text{total}}^{\uparrow}(X) dE - \int_{-\infty}^0 \mathcal{D}_{\text{total}}^{\downarrow}(X) dE \\
 m_{\text{Co}_2\text{MnSi}} &= 2 \cdot m_{\mathcal{D}}(\text{Co}) + m_{\mathcal{D}}(\text{Mn}) + m_{\mathcal{D}}(\text{Si})
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

Weiterhin können mittels des Programms SPR-KKR aus der Zustandsdichte XAS-Spektren berechnet werden.[206] Dabei werden neben den Besetzungsdichten die Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten für eine Anregung der Elektronen in unbesetzte Zustände berücksichtigt.

³⁷Es gibt daher nicht notwendigerweise einen Wert für $E = E_F$. Bei der Berechnung des magnetischen Momentes wurde bis zur nächstgrößeren simulierten Energie $E > E_F$ aufintegriert ($E = 0,0147$ eV). Integriert man bis zur Energie gerade unterhalb von E_F ist das Moment der idealen Co₂MnSi-Legierung um $0,003\mu_B/\text{f.u.}$ geringer. Dieser Fehler von 0,01% kann vernachlässigt werden.

Kapitel 3

MTJs mit 3*d*-Ferromagnet-Elektroden

In diesem Kapitel werden die Barrieren-Grenzflächen magnetischer Tunnелеlemente mit klassischen 3*d*-Ferromagnet-Elektroden untersucht. Zur Gruppe der bei RT ferromagnetischen 3*d*-Übergangsmetalle gehören Co, Fe und Ni und Legierungen dieser Elemente. Solche MTJs mit polykristallinen Elektroden in Verbindung mit amorphen Al₂O₃-Tunnelbarrieren haben sich während der letzten 15 Jahre in der Spintronik etabliert.[215, 107, 60, 9] In Tabelle 3.1 sind exemplarisch die für einige typische Schichtsysteme gemessenen Magnetowiderstandseffekte bei RT sowie für einige 3*d*-Ferromagnete die Spinpolarisation angegeben. Die Spinpolarisation der polykristallinen 3*d*-Ferromagnete und deren Legierungen liegt unterhalb von 0,6. Es ließen sich bereits im Jahr 2002 in solchen MTJs mit Al₂O₃-Barriere TMR-Effektamplituden bis 60% bei RT erzielen,[8] die ohne Änderung der verwendeten Materialien bis heute nicht nennenswert verbessert werden konnten.¹ Obwohl diese Systeme bereits intensiv untersucht sind, ist beispielsweise der Einfluss der Grenzflächeneigenschaften auf die TMR-Effektamplitude, d.h. auf die effektive Spinpolarisation nicht vollständig verstanden. Die Spinpolarisation der MTJ kann empfindlich von der Sauerstoffbindung bzw. -verteilung abhängen.[216]

Ferromagnet	Ni	Co	Fe	Ni₈₀Fe₂₀	CoFe	Co₇₀Fe₃₀
<i>P</i>	0,33 [19]	0,42 [19]	0,45 [19]	0,48 [19]	0,55 [19]	0,55 [35]
TMR	23% [23]	37% [23]		50% [9]		60% [8]

Tabelle 3.1: Spinpolarisation verschiedener 3*d*-Ferromagnete und deren Legierungen, sowie der Magnetowiderstand in *X*/Al₂O₃/*X*-MTJs dieser Elektroden.

In diesem Kapitel sollen die Barrieren/Elektroden-Grenzflächen systematisch unter dem Einfluss einer niederenergetischen O-, Ar- und He-Ionenbestrahlung untersucht werden. Mit den Sauerstoffionen kann eine Modifikation der Elektrodengrenzfläche durch eine Über- und Unteroxidation induziert werden. Eine gut angepasste Oxidation der Barriere ist notwendig für einen hohen TMR-Effekt.[8, 9, 217, 109] Bei der Bestrahlung der Barriere mit

¹Bei Verwendung anderer Materialien können inzwischen weitaus größere Magnetowiderstände erzielt werden (vgl. Kap. 2.1.3).

den Edelgasen Ar und He werden die Atome an der Grenzfläche durchmischt. Ein Ar-, He- oder Kr-Sauerstoffgemisch erhöht beispielsweise den TMR-Effekt und verbessert die Temperaturstabilität.[8]

Es werden neben einigen Bulk-Charakterisierungen insbesondere die Eigenschaften der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche in Abhängigkeit von den Präparationsparametern der Barriere (Ionenenergie, Ionendosis, Al-Schichtdicke, Auslagerungstemperatur) systematisch untersucht. Das umfasst die chemischen (Stöchiometrie, Bindungszustände und Textur), sowie die magnetischen Eigenschaften (Grenzflächenmagnetisierung). Mechanismen wie z.B. Diffusion, Interdiffusion, Oxidation und Reduktion an der Grenzfläche sollen studiert werden. Die Korrelation der Grenzflächenbeschaffenheit mit den elektronischen Eigenschaften der MTJ und dessen Temperatur- und Spannungsabhängigkeit soll diskutiert werden.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung ist die in meiner Diplomarbeit [106] untersuchte MTJ bestehend aus einer $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ gepinnten $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode, Al_2O_3 -Barriere und einer freien $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ -Elektrode.[9] Zwei typische Majorloops dieses $\text{CoFe:Al-flat}(1,4\text{nm}/100\text{s})$ genannten Systems sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die *as-prepared*-Probe weist keine getrennten Schaltfelder auf. Die freie Elektrode schaltet, bevor das CoFe vollständig ummagnetisiert ist. Das $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ hat eine Squaresness von nur 0,2 und ein Koerzitivfeld von etwa 350 Oe. Das ist auf ein Pinning der $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode an die nach der Abscheidung isotrop orientierten, unkompensierten Spins des $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ zurückzuführen.[102] Die resultierende Magnetowiderstandskurve zeigt kein Plateau mit vollständig antiparalleler Orientierung der beiden Ferromagneten und der maximal erreichbare TMR-Effekt beträgt lediglich 16%. Erst nach dem Field-Cooling bei 275°C verschiebt sich durch die aktivierte Exchange-Bias-Kopplung zwischen $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode und dem benachbarten $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ die Hysterese des Co-Fe um etwa -600 Oe zu kleineren Feldern. Das Koerzitivfeld des freien Permalloys beträgt wenige Oersted und kann in der Darstellung nicht aufgelöst werden. Entsprechend der Schaltfelder sind bei einem externen Feld zwischen etwa -750 Oe und null die beiden Elektroden antiparallel magnetisiert. Es ergibt sich ein maximaler TMR-Effekt von 51% (entsprechend $\text{TMR}^{20\text{K}} \approx 75\%$). Der Flächenwiderstand dieser Proben liegt bei typischerweise $10\text{ M}\Omega\mu\text{m}^2 \pm 2\text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$. Der Brinkman-Fit an eine UI-Kennlinie liefert eine Barrierendicke von $1,75\text{ nm}$, was mit der nominellen Dicke der Aluminiumoxidschicht von $1,8\text{ nm}$ gut übereinstimmt.

An diesem System CoFe:Al-flat wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit bereits der Einfluss von Sauerstoffionen (Eindringtiefe und Ionendosis) auf die elektronischen Eigenschaften der MTJ untersucht. Diese Messungen sollen hier fortgesetzt werden und um Untersuchungen der chemischen und magnetischen Grenzflächeneigenschaften ergänzt werden.

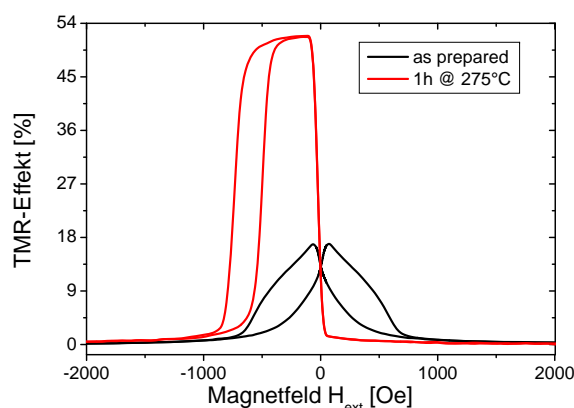


Abbildung 3.1: Majorloops der Probe $\text{CoFe:Al-flat}(1,4\text{nm}/100\text{s})$ im *as-prepared*-Zustand (schwarz) und nach dem Field-Cooling bei 275°C (rot). Erst bei aktiviertem Exchange-Bias zwischen $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ und $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ ergibt sich ein Plateau mit antiparalleler Orientierung der Magnetisierung der Elektroden und damit ein TMR-Effekt von 50%.

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Abschnitte. Im ersten Unterkapitel wird der Einfluss der Auslagerungstemperatur auf die CoFe-MTJ in Abhängigkeit von der Oxidationstiefe der Barriere analysiert und diskutiert. Dazu werden die chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Elektroden miteinander verglichen. Der zweite Abschnitt befasst sich mit einer gezielten Modifikation der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche durch eine Bestrahlung der Barriere mit niederenergetischen Ar- und He-Ionen und deren Temperaturabhängigkeit. Zuletzt werden die Ergebnisse zusammengefasst.

3.1 Grenzflächen-Modifikation durch O⁺-Ionen

In Abbildung 3.2 ist der Magnetowiderstand der Probenreihen CoFe:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/100\text{s}$) nach Field-Cooling ($T_{\text{fc}} = 1\text{h} @ 275^\circ\text{C}$) und CoFe:Al-flat ($1,4\text{nm}/t_{\text{Ox}}$) im *as-prepared*-Zustand in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad der Barriere gezeigt. Zur Variation der Oxidationstiefe wurde zum einen die Dicke der Al-Schicht ($d_{\text{Al}} = 0 \dots 2,8\text{ nm}$) bei konstantem t_{Ox} und zum anderen die Oxidationszeit ($t_{\text{Ox}} = 10\text{ s}, 100\text{ s}, 999\text{ s}, 1998\text{ s}$), d.h. die Sauerstoffionendosis, bei konstanter Al-Schichtdicke verändert.

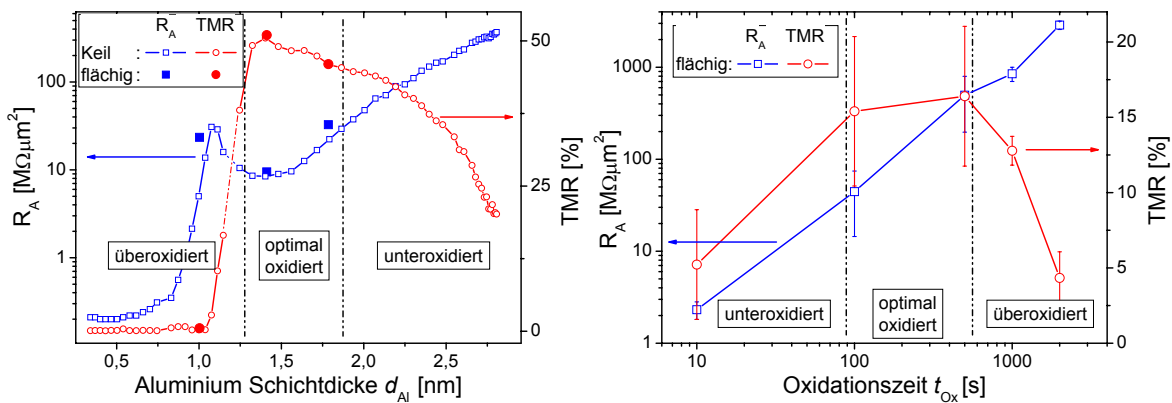


Abbildung 3.2: TMR-Effekt in Abhängigkeit von der Barrierenoxidation vor (**RECHTS**) und nach (**LINKS**) der Auslagerung für Field-Cooling. (**LINKS**) ist die Schichtdicke des metallischen Al (CoFe:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/100\text{s}$)) und (**RECHTS**) die Oxidationszeit variiert (CoFe:Al-flat ($1,4\text{nm}/t_{\text{Ox}}$)). Anhand der Effektamplitude kann die Keilprobe in die Bereiche unteroxidiert, optimal oxidiert und überoxidiert eingeteilt werden.

In beiden Fällen nimmt der TMR zu, erreicht ein Plateau mit maximalem TMR und fällt anschließend wieder ab. Das Parameterintervall für eine optimal oxidierte Barriere ist in beiden Proben recht breit ($t_{\text{Ox}} = 100 \dots 500\text{ s}$ und $d_{\text{Al}} = 1,3 \dots 1,8\text{ nm}$). Innerhalb dieses (willkürlich gewählten²) Intervalls ändern sich die Effektamplituden um weniger als 10%. Die *as-prepared*-Probe CoFe:Al-flat ($1,4\text{nm}/t_{\text{Ox}} = 500\text{ s}$) zeigt einen maximalen Magnetowiderstand von $16,5 \pm 5\%$. Die Streuung des TMR-Effektes um die eingezeichneten Mittelwerte ist sehr groß. Die Anordnung der Aluminium- und Sauerstoff-Atome ist in der AlO_x -Schicht vor der Auslagerung unkoordiniert und die Al- und O-Atomkonzentration inhomogen.[218] Nach dem Tempern CoFe:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/100\text{s}$) ist das Rauschen in der Effektamplitude mit etwa 1% vernachlässigbar klein. Während des Temperns reorganisieren die Al-O-Bindungen

²Insbesondere bei der Serie CoFe:Al-flat ($1,4\text{nm}/t_{\text{Ox}}$) ist die Einteilung in die drei Bereiche wegen der geringen Datendichte willkürlich.

zu einem homogenen (amorphen) Al_2O_3 . Bei $d_{\text{Al}} = 1,4 \text{ nm}$ wird ein maximaler TMR von 50% erreicht. Als Referenz zur Al-Keil-Probe sind in die Abbildung 3.2 Messwerte an MTJs mit flächigen Barrieren eingetragen (ausgefüllte Symbole). Diese stimmen hervorragend mit der Keilprobe überein. Der Al-Keil eignet sich daher gut für die Untersuchung eines großen Parameterintervalls in einer einzigen Probe.

Im Fall der unteroxidierten Barriere ($t_{\text{Ox}} = 10 \text{ s}$ bzw. $d_{\text{Al}} \geq 1,8 \text{ nm}$) nimmt der TMR aufgrund von metallisch verbliebenem Al an der Grenzfläche stark ab. Eine seichtere Abnahme (durch die logarithmische Darstellung suggeriert Abb. 3.2(RECHTS) fälschlicherweise das Gegenteil) kann bei der Oxidationszeit-Abhängigkeit im Fall der Überoxidation ($t_{\text{Ox}} = 999 \text{ s}, 1998 \text{ s}$) mit einer partiell oxidierten $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode beobachtet werden. Ein vergleichbarer Verlauf wird von May beschrieben.[58] Bei der Schichtdickenabhängigkeit (Abb. 3.2(LINKS)) ist die Abnahme im Fall der Überoxidation sehr steil. Bereits bei einer Aluminiumschichtdicke von $1,0 \text{ nm}$ ist kein TMR mehr messbar. Die Ursache ist nicht notwendigerweise alleine eine veränderte Spinpolarisation der unteren Elektrode durch die partielle Überoxidation, sondern kann auch durch Pinholes oder Defekte in der sehr dünnen Barriere begünstigt werden. Tunnelbarrieren unterhalb von 1 nm Dicke können mit der verwendeten ECR-Plasma-Oxidation nicht mehr erfolgreich hergestellt werden.[100]

Die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes der Probe $\text{CoFe:Al-flat}(1,4 \text{ nm}/t_{\text{Ox}})$ von der Oxidationszeit entspricht in der doppelt-logarithmischen Darstellung einer Geraden mit einer Steigung von nahezu 1. Der Widerstand nimmt somit linear mit der Oxidationszeit und der Überoxidation der Elektrode zu. Ein ähnlicher Verlauf wird in Ref.[9, 70, 219, 72] gezeigt. Ein inverser Zusammenhang findet sich für die getemperte Probe $\text{CoFe:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/100 \text{ s})$. Der Widerstand nimmt mit zunehmender Barrierendicke zu, obwohl die Sauerstoffdosis an allen Positionen identisch ist. Bei dem Tempern für das Field-Cooling scheint es zu einer Reorganisation des Al_2O_3 zu kommen, d.h. der enthaltene Sauerstoff verteilt sich homogen auf das gesamte Aluminium. Das spiegelt sich auch in der relativ schwachen Abnahme des TMR bei nominell unteroxidiertem Aluminium wieder. Abweichend dazu nimmt der Flächenwiderstand zwischen $1,1 \text{ nm}$ und $1,4 \text{ nm}$ aufgrund der partiellen Oxidation der Elektrode zu, wie es für eine Überoxidation zu erwarten ist und für $\text{CoFe:Al-flat}(1,4 \text{ nm}/t_{\text{Ox}})$ gefunden wurde. Der erneute Einbruch von R_{A} bei $d_{\text{Al}} \leq 1,0 \text{ nm}$ lässt sich aufgrund des ebenfalls verschwindenden TMR-Effektes auf eine zu dünne Barriere mit zahlreichen Pinholes zurückführen.

In Abbildung 3.3 ist die Abhängigkeit des TMR-Effektes von der Auslagerungs-Temperatur ($T_{\text{fc}} \leq 400^\circ\text{C}$) für ausgewählte Proben $\text{CoFe:Al-flat}(1,4 \text{ nm}/t_{\text{Ox}} = 10 \text{ s}, 100 \text{ s}, 500 \text{ s})$ ge-

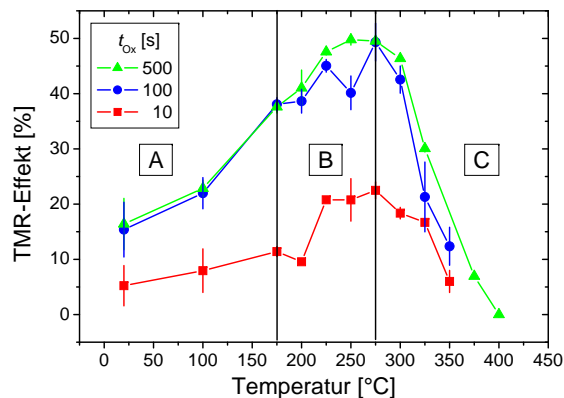


Abbildung 3.3: TMR-Effekt der Probe $\text{CoFe:Al-flat}(1,4 \text{ nm}/t_{\text{Ox}} = 10 \text{ s}, 100 \text{ s}, 500 \text{ s})$ in Abhängigkeit von der Auslagerungs-Temperatur für ausgewählte Oxidationszeiten. Die TMR(T)-Abhängigkeit kann in drei Temperaturintervalle mit verschiedener physikalischer Ursache eingeteilt werden: (A) Anstieg des TMR durch zunehmende Exchange-Bias-Kopplung, (B) Zunahme des TMR mit bislang ungeklärter Ursache und (C) Reduktion des TMR durch eine Diffusion von Defektatomen zur Barriere.

zeigt. Bei allen Proben erreicht der TMR-Effekt bei einer Temperatur von 250–275°C sein Maximum. Diese Steigerung lässt sich in zwei Temperaturintervalle unterteilen. Die Zunahme des TMR bis zu einer Temperatur von 175°C (Region A) ist auf die Aktivierung des Exchange-Bias zwischen Co₇₀Fe₃₀ und Mn₈₃Ir₁₇ durch das Field-Cooling zurückzuführen.[145] Bei etwa 175°C ist in den Majorloops ein Plateau mit antiparalleler Magnetisierung der beiden Elektroden gewährleistet (siehe Abb. 3.1). Für die weitere Zunahme des TMR in Region B wird als Ursache hauptsächlich eine Modifikation der Barriere angegeben.[220, 218, 60, 56] Ein Einfluss der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche ist aber im Detail bisher unbekannt und soll im Folgenden erforscht werden. Bei höheren Temperaturen (Region C, $T_{fc} = 275 \dots 400^\circ\text{C}$) nimmt der TMR ab.[221, 222, 223, 72] Aufgrund der Anlagerung von nicht magnetischem Material an der Grenzfläche bricht der TMR ein und verschwindet vollständig.[224] Die Probe mit der größten Sauerstoff-Ionendosis weist die Abnahme mit der betragsmäßig geringsten Steigung auf. Gründe hierfür sollen erforscht werden.

3.1.1 Chemische Eigenschaften

Zur Untersuchung der chemischen Zustände und der Diffusionsprozesse an der Barrieren-Grenzfläche werden von der bei 280°C getemperten (hier ist der TMR maximal) und einer *as-prepared*-Keilprobe CoFe:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/999\text{s}$) Röntgen-Absorptionsspektren an der Fe-, Co- und Mn-L_{2,3}- sowie O-K-Kante aufgenommen. Die Barriere ist bei $d_{\text{Al}} \approx 2\text{ nm}$ optimal oxidiert. Im Folgenden werden Messungen an den Positionen mit $d_{\text{Al}} = 0,2\text{ nm}$ (stark überoxidiert) und $d_{\text{Al}} = 4,5\text{ nm}$ (stark unteroxidiert) als typische Vertreter diskutiert.

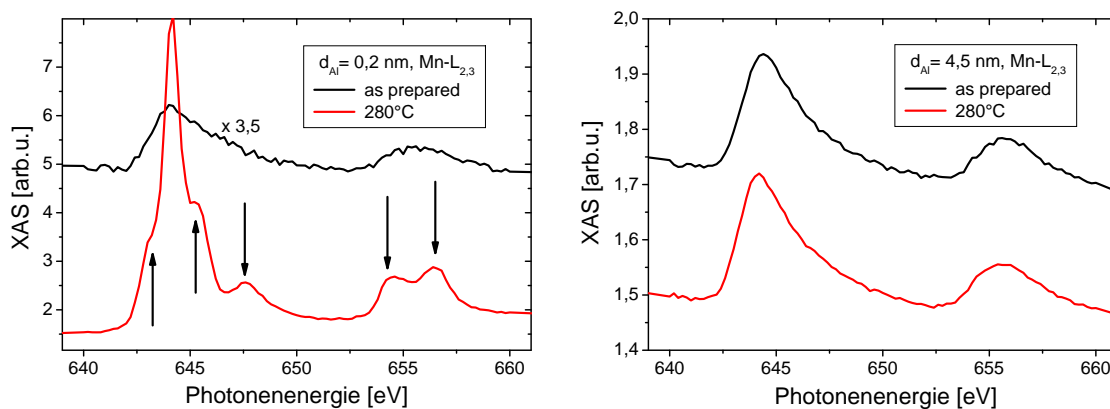


Abbildung 3.4: XAS an der Mn-L_{2,3}-Kante der Probe CoFe:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/999\text{s}$) für ausgewählte Barrierschichtdicken ((LINKS): Überoxidation, $d_{\text{Al}} = 0,2\text{ nm}$ und (RECHTS): Unteroxidation, $d_{\text{Al}} = 4,5\text{ nm}$) jeweils für *as-prepared*-Zustand und nach Auslagerung bei 280°C. Das Signal der unteroxidierten Probe im *as-prepared*-Zustand ist um einen Faktor 3,5 vergrößert dargestellt.

In Abbildung 3.4 sind Absorptionsmessungen an der Mn-L_{2,3}-Kante gezeigt. Die Spektren der über- und unteroxidierten Probe im *as-prepared*-Zustand zeigen strukturlose L-Kanten.³ Das unter dem Co-Fe verborgene Mn ist demnach in einem reinen metallischen Zustand.[225, 226] Nach dem Tempern bei 280°C ist das Signal der unteroxidierten Probe unverändert. Das

³Wegen des geringen Signals des mit Co₇₀Fe₃₀ und AlO_x abgedeckten Mn₈₃Ir₁₇ ist insbesondere die Messung bei $d_{\text{Al}} = 4,5\text{ nm}$ verrauscht.

Spektrum der überoxidierte Probe weist eine Multipllettstruktur auf. Diese ist charakteristisch für die Formation von MnO^4 . [226, 227, 228, 229] Gleichzeitig nimmt die Intensität an der L_3 -Kante um etwa einen Faktor 20 zu. Während der Auslagerung ist demnach aufgrund der Überoxidation Mn zur Oberfläche diffundiert und dort oxidiert. Die Diffusionsprozesse werden später ausführlich diskutiert.

Das Fe-Spektrum (Abb. 3.5) der unteroxidierten Probe ($d_{\text{Al}} = 4,5 \text{ nm}$) weist vor und nach der Auslagerung keine Multipllettstruktur auf. Das Fe ist vollständig metallisch. [230] Im Spektrum der getemperten Probe ist einige eV oberhalb der L-Kanten ansatzweise eine Schulter erkennbar (Pfeile). Darauf wird später eingegangen. Die überoxidierte Barriere zeigt im *as-prepared*-Zustand eine Multipllettstruktur mit einer Verschiebung der L_3 -Kante zu höheren Energien. Diese ist charakteristisch für Fe_2O_3 und Fe_3O_4 , [230] die wegen der schlechten Auflösung nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Nach dem Tempern bei 280°C verschwindet die Multipllettstruktur. Das FeO_x wird demnach vollständig reduziert. Diese Reduktion geht einher mit der Bildung von MnO_x . Dieser Redox-Prozess ($\text{Mn} + \text{FeO}_x \rightarrow \text{MnO}_x + \text{Fe}$) könnte die treibende Kraft für die Mn-Diffusion zur Grenzfläche sein.

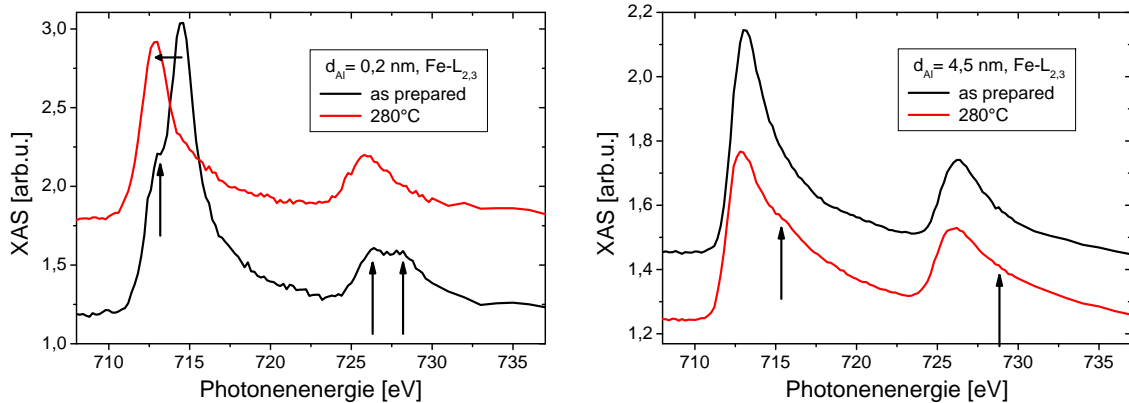


Abbildung 3.5: Absorptionsspektren an der Fe- $L_{2,3}$ -Kante der Probe CoFe:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/999\text{s}$) für ausgewählte Barrierschichtdicken ((LINKS): $d_{\text{Al}} = 0,2 \text{ nm}$, (RECHTS): $d_{\text{Al}} = 4,5 \text{ nm}$) jeweils für *as-prepared*-Zustand und nach Auslagerung bei 280°C . Vor dem Tempern weist das Spektrum der überoxidierten Probe eine für FeO_x charakteristische Multipllettstruktur auf. Das Fe der unteroxidierten Probe verbleibt metallisch, hat aber wenige eV oberhalb der L-Kanten eine zusätzliche Schulter (Pfeil).

Die Co-Spektren der *as-prepared*-Proben weisen auf einen vergleichbaren Mechanismus wie beim Fe hin (siehe Abb. 3.6). Das Spektrum der überoxidierten Probe zeigt eine für CoO_x charakteristische Multipllettstruktur, [230] während die unteroxidierte Probe metallisch ist. Im Unterschied zu den Fe-Spektren weist das Co- $L_{2,3}$ -Spektrum der Probe CoFe:Al-flat ($1,4 \text{ nm}/999 \text{ s}$) mit optimaler Al-Schichtdicke keine Multipllettstruktur auf, d.h. das Co ist nicht oxidiert (nicht gezeigt). Die spektrale Form der Eisen-Kante entspricht jedoch der von FeO_x . Das spiegelt eine bevorzugte Oxidation des Eisens in der polykristallinen $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Legierung wieder.

Nach dem Tempern der unteroxidierten Probe CoFe:Al-Keil ($4,5 \text{ nm}/999 \text{ s}$) finden sich deutliche Schultern ungefähr 3 eV oberhalb der L-Resonanzen. Diese sind in abgeschwächter Form

⁴Eine detaillierte Zuordnung der Peaks im Mn-Spektrum zu den einzelnen Manganoxiden wird in Kapitel 5.2.2 bei der Untersuchung der Heusler-Elektroden nachgeholt.

auch in den Fe-Spektren zu erkennen. Nach Botton weisen diese Schultern auf die Formation einer Co-Fe-Al-Legierung hin.[231] Das im Fall der Unteroxidation partiell metallisch verbliebene Al interdiffundiert demnach mit der angrenzenden Co₇₀Fe₃₀-Elektrode. Möglicherweise formiert sich sogar die Heusler-Legierung Co₂FeAl. Die Ausbildung dieser zusätzlichen Schultern sind in gut geordneten Heusler-Proben zu beobachten (vgl. Kap.5). Bei der überoxidierten Probe weist das Co-Spektrum auch nach dem Tempern noch eine geringe, aber eindeutige Multiplettstruktur auf. Das CoO_x wird während des Temperns im Unterschied zum FeO_x nicht vollständig von dem Mn reduziert, obwohl die Formationsenthalpien der Kobalt- und Eisenoxide vergleichbar sind (Tab. 7.2).

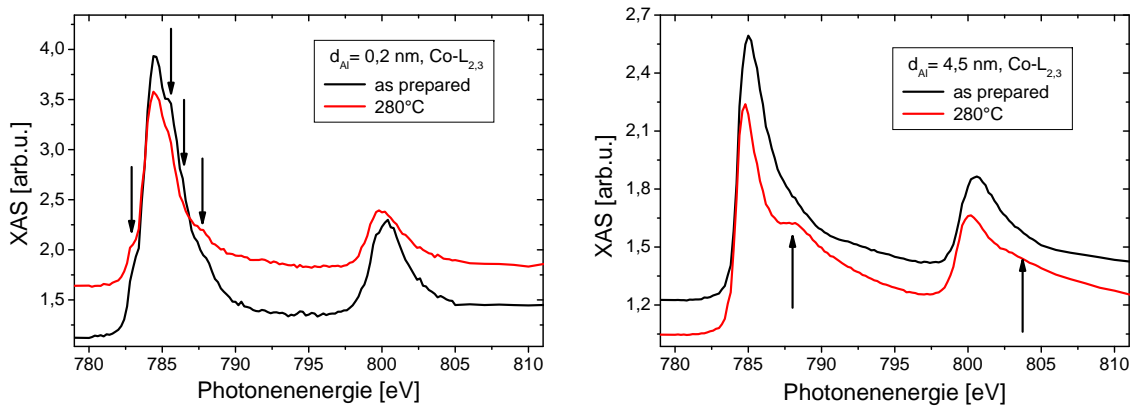


Abbildung 3.6: XAS an der Co-L_{2,3}-Kante der Probe CoFe:Al-Keil ($d_{Al}/999s$) für ausgewählte Al-Schichtdicken ((LINKS): $d_{Al} = 0,2$ nm, (RECHTS): $d_{Al} = 4,5$ nm) jeweils für *as-prepared*-Zustand und nach Auslagerung bei 280°C. Das bei der überoxidierten Probe während der Oxidation formierte CoO_x wird bei der Auslagerung nicht vollständig reduziert.

Diffusionsanalyse

Zur weiteren Untersuchung der Diffusionsprozesse soll die Grenzflächenstöchiometrie in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur diskutiert werden. Als Maß für die Grenzflächenkonzentration der Elemente wird aus Absorptionsspektren der Proben CoFe:Al-Flat ($1,4nm/t_{Ox} = 10s, 100s, 999s$) für verschiedene Temperaturen ($T_{ex} = \emptyset, 175^{\circ}C, 275^{\circ}C, 350^{\circ}C$) jeweils die Intensität der Mn-, Co-, und Fe-L₃- sowie die O-K-Resonanz abgelesen. In Abbildung 3.7 sind die Intensitäten gegen die Temperatur für drei verschiedene Ionendosen (t_{Ox}) aufgetragen. Mit zunehmender Oxidationszeit nimmt die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche der halben Probe zu. Diese ist im Rahmen der Messgenauigkeit für die jeweiligen Proben unabhängig von der Auslagerungstemperatur. Sämtlicher Sauerstoff verbleibt demnach in der Barriere gebunden und gast während des Temperns nicht aus.

Die Mn-Konzentration ist mindestens bis zu einer Temperatur von 175°C unverändert gering und unabhängig von t_{Ox} auf dem gleichen Wert. Das unter dem Co₇₀Fe₃₀ verborgene Mn₈₃Ir₁₇ wird demnach durch die unterschiedliche Sauerstoffdosis nicht beeinflusst. Das ist in guter Übereinstimmung mit den strukturlosen Mn-L_{2,3}-Spektren. Mit steigender Temperatur ($T_{ex} \geq 175^{\circ}C$) nimmt die Mangan-Intensität stark zu. Diese Zunahme ist besonders groß bei der stark überoxidierten Probe, hier ändert sich die Mn-Intensität um einen Faktor

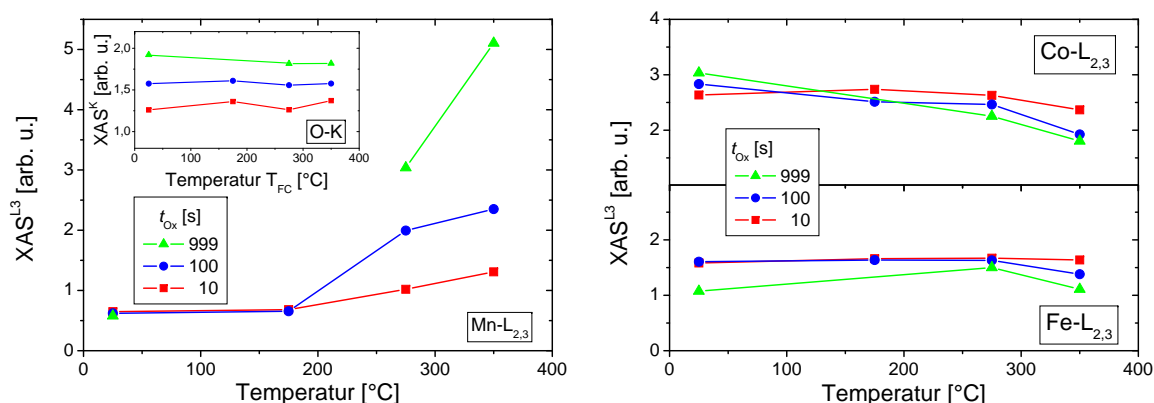


Abbildung 3.7: Normierte XAS Intensität an Sauerstoff-K- sowie Mn-, Co- und Fe-L₃-Kante als Maß für die Grenzflächenkonzentration in Abhängigkeit von der Oxidationszeit t_{Ox} und der Temperatur T_{ex} . Mit zunehmender Überoxidation und zugeführter thermischer Energie nimmt die Mn-Konzentration an der Barrierengrenzfläche stark zu. Fe, Co und Sauerstoff sind vergleichsweise konstant.

10. Die Existenz von FeO_x an der Grenzfläche stimuliert demnach eine Mn-Diffusion. Eine Multiplettstruktur, wie sie für MnO_x charakteristisch ist, kann aber nur bei $t_{\text{Ox}} = 100$ s und 999 s sowie $T_{\text{ex}} \geq 275^\circ\text{C}$ gefunden werden. Die Mn-Grenzflächenkonzentration der Probe mit $t_{\text{Ox}} = 10$ s nimmt dennoch signifikant mit der Temperatur zu.⁵ Die Mn-Segregation an der Grenzfläche wird damit nicht durch das FeO_x und CoO_x bedingt, sondern nur verstärkt. Bei der unteroxidierten Probe oxidiert das segregierte Mn nicht.

Die Kobalt- und Eisen-Konzentration (Abb. 3.7(RECHTS)) ändert sich mit zunehmender Temperatur und Oxidationsdauer im Vergleich zum Mangan nur marginal. Die leichte Abnahme der Intensität der Co-L_{2,3}-Resonanz mit steigender Temperatur kann nicht mit der zunehmenden Mn-Segregation und damit einer flächigen Bedeckung des $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ begründet werden. In dem Fall müssten Co und Fe gleichermaßen abnehmen. Das Co-Signal wird aber stärker reduziert als das Fe. Bei den verwendeten Temperaturen kann eine Diffusion durch das Bulk-Material vernachlässigt werden. Eine Diffusion entlang der Korngrenzen der polykristallinen $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Schicht ist energetisch bevorzugt.[76] Das MnO_x wird daher als Agglomerat in den Korngrenzen an der Barrieren-Grenzfläche segregieren.

Möglicherweise forciert die Oxidation und Auslagerung eine Diffusion von Sauerstoff entlang der Korngrenzen in die polykristallinen $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Schicht und damit die Formation einer Eishülle um die einzelnen Körner (erhöhte Fe-Konzentration entlang der Korngrenzen und an der oberen sowie unteren $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Grenzfläche zur Nachbarschicht). Insbesondere durch das Fe an der $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche würde die Fe-Konzentration zunehmen und das Signal des Kobalts reduziert. Bei der Überoxidation kommt es bevorzugt zur Bildung von FeO_x , was mit einer Fe-Segregation an die Oberfläche eines jeden Kornes einhergeht. Diese Annahme kann mittels Auger-Spektroskopie an einer unoxidierten und einer 999s oxidierten $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Einzelschicht nachgewiesen werden. Das Verhältnis von Fe1- zu Co1-Auger-Peakintensität steigt nach der Oxidation von $I(\text{Fe})/I(\text{Co}) = 0,16$ auf 0,25 an. Das entspricht einer Fe-Anreicherung an der Oberfläche des Co-Fe. Ein vergleichbares Verhalten wird für Ni-Fe-Legierungen gezeigt.[232] Die einzelnen Körner der polykristallinen $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Schicht sind demnach nach der Oxidation möglicherweise von einer FeO_x -Hülle umschlossen. Die Dif-

⁵Da die Al-Schicht bei dieser Probe flächig abgeschieden ist, handelt es sich bei der Zunahme nicht um ein Artefakt durch eine variable Al-Schichtdicke.

fusion des Mn zur Barrierengrenzfläche geschieht entlang der Korngrenzen. Das Mn kann während der Diffusion direkt mit dem die Körner umschließenden FeO_x reagieren und dieses reduzieren. Das Co bzw. CoO_x ist verborgen und kann daher nicht direkt mit dem Mn wechselwirken. Dementsprechend wird das FeO_x wieder reduziert, während CoO_x auch nach dem Tempern noch vorhanden ist. Weiterhin wird auch während der Reduktion stets FeO_x zur Korngrenze diffundieren. Die Fe-Hülle nimmt damit zu, das Co-Signal wird abgeschwächt.

Exemplarisch sind Auger-Tiefenprofile von bei 350°C getemperten Proben CoFe:Al-flat(1,4nm/*t*_{Ox}=100s, 999s) miteinander verglichen (siehe Abb. 3.8). Die Position der Barriere und der Co-Fe-Elektrode, sowie die jeweiligen Atomkonzentrationen sind im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Abweichend zu der ursprünglich abgeschiedenen Schichtreihenfolge befinden sich bei beiden Proben zwischen der Barriere und der Co₇₀Fe₃₀-Elektrode Mn- und Cu-Peaks. Neben der bereits in den vorigen Messungen detektierten Mn-Diffusion während des Temperns, diffundiert bei der moderat oxidierten Probe zusätzlich Cu an die Grenzfläche. Eine Cu- sowie Mn-Diffusion zur Barriere wird bei MTJs mit Cu-Buffer und Mn₈₃Ir₁₇-Antiferromagnet in der Literatur gezeigt.[72, 223, 233, 234] Der Einfluss der Diffusionspfade ist aber bislang unberücksichtigt. Bei der stark überoxidierten Probe ist der Mn-Peak deutlich größer als bei *t*_{Ox} = 100s, umgekehrt ist der Kupfer-Peak bei *t*_{Ox} = 999s kleiner. Die Kupfer-Segregation an der Barriere ist demnach gering, wenn bereits viel Mn diffundiert ist. In dem untersuchten Temperaturbereich (*T*_{ex} ≤ 400°C) diffundiert Material bevorzugt entlang von Korngrenzen, da die Aktivierungsenergie für eine Diffusion *durch* die Körner zu gering ist.[76] Möglicherweise versperrt die MnO_x-Segregation die Diffusionspfade für das Kupfer durch das Co₇₀Fe₃₀. Das MnO_x scheint die Korngrenzen zu verstopfen. Die Cu-Diffusion kann somit indirekt durch eine Überoxidation der Al-Schicht aufgrund der Formation von MnO_x in den Korngrenzen reduziert werden.

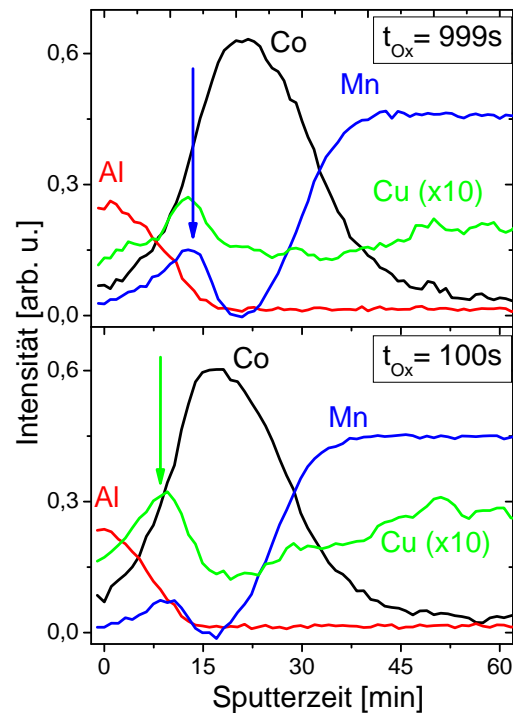


Abbildung 3.8: Tiefenprofil einer stark überoxidierten (OBEN) und einer moderat oxidierten (UNTEN) Probe CoFe:Al-flat(1,4nm/*t*_{Ox}=100s, 999s) nach dem Tempern bei 350°C. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten wird das Co₇₀Fe₃₀ nur durch die Co-Kurve repräsentiert. Das Kupfersignal ist um eine Größenordnung hochskaliert. An der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche finden sich Mn- und Cu-Atome, die dort nicht absichtlich abgeschieden wurden.

3.1.2 Magnetische Eigenschaften

In Abbildung 3.9 sind die integralen XMCD-Asymmetrien *A*_{total} an den Co- und Fe-L_{2,3}-Kanten der Probe CoFe:Al-flat(1,4nm/*t*_{Ox}=10s, 100s, 999s) in Abhängigkeit von der

Temperatur T_{fc} gezeigt.⁶ Die Werte sind ebenso wie ξ^{L3} ein Maß für das elementspezifische magnetische Moment der Proben. $A_{total}(Fe)$ beträgt bei der unteroxidierten Probe unabhängig von der Temperatur etwa 0,9. Die überoxidierte Probe hat im *as-prepared*-Zustand ein um einen Faktor 1,8 geringeres Signal. Das kann mit der partiellen Formation eines para- und/oder antiferromagnetischen FeO_x ($T_{Neel}(Fe_2O_3) = 674^\circ C$, $T_{Neel}(FeO) = -75^\circ C$ [197]) oder eines schlecht geordneten Fe_3O_4 erklärt werden.⁷ Mit steigender Temperatur nimmt das Moment wieder zu. Diese Zunahme ist in Übereinstimmung mit der Reduktion des FeO_x durch das Mn. Es wird aber nicht der Wert der unteroxidierten Probe erreicht. Bei der optimal oxidierten Probe ist das magnetische Moment im *as-prepared*-Zustand gegenüber der unteroxidierten Probe leicht reduziert. Das weist auf eine geringe Überoxidation der Barriere hin. Zwischen $T_{fc} = 175^\circ C$ und $275^\circ C$ erreicht das Moment wieder den ursprünglichen Wert, d.h. sämtliches Eisen ist wieder in metallischem Zustand.

Beim Kobalt sind die thermisch aktivierten Änderungen des magnetischen Moments geringer. Bis $T_{ex} = 275^\circ C$ sind die Momente nahezu konstant und nehmen zwischen $275^\circ C$ und $350^\circ C$ etwa um 10% ab. Die optimal oxidierte Probe weist insgesamt die größte Asymmetrie auf, während sowohl Unter- als auch Überoxidation der Barriere zu einem reduzierten Moment des Co führt. Bei der überoxidierten Probe kann diese Abnahme wie beim Fe auf die Formation von paramagnetischen CoO_x ($T_{Neel}(CoO) = 291 K$ [75]) zurückgeführt werden. Bei der unteroxidierten Probe könnte die Bildung einer Co-Fe-Al-Legierung durch eine Al-Diffusion in das angrenzende $Co_{70}Fe_{30}$ zu einer Änderung des magnetischen Momentes führen. Das Co-Moment ist maximal, wenn das $Co_{70}Fe_{30}$ minimal mit angrenzenden Materialien interdiffundiert und nicht partiell oxidiert ist.

Das Mangan weist für alle Präparationsparameter nur ein verschwindendes, konstantes XMCD-Signal auf. Es findet sich keine Korrelation mit der Konzentration von MnO_x , da die entstehenden Oxide bei RT paramagnetisch ($T_{Neel}(MnO) = 116 K$ [75], $T_{Neel}(Mn_2O_3) = 90 K$ [235], $T_C(Mn_3O_4) = 43 K$ [235], $T_{Neel}(MnO_2) = 24,5 K$ [236]) und außerdem möglicherweise ungeordnet sind. Das Moment resultiert also nur von unkompenzierten Mangan-Spins des $Mn_{83}Ir_{17}$ an der $Co_{70}Fe_{30}$ -Grenzfläche.[237]

3.1.3 Korrelation mit den Transport-Eigenschaften

Die Ergebnisse der magnetischen und chemischen Grenzflächenuntersuchung sollen nun mit der in Abbildung 3.3 dargestellten Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften korreliert werden. Insbesondere sollen die physikalischen Ursachen für die Zunahme des TMR (Region A und B) und die anschließende Reduktion (Region C) diskutiert werden. Unberücksichtigt in dieser Untersuchung sind bisher thermisch induzierte, intrinsische Änderungen der Tunnelbarriere. In der Literatur wird die Steigerung des TMR hauptsächlich mit einer Reorganisation der Barrierenatome[218] oder einer Ausheilung von Defekten[72] erklärt. Diese Prozesse sind von den hier diskutierten Grenzflächen-Mechanismen unabhängig. Insbesondere

⁶Abweichend zu der sonst in dieser Arbeit verwendeten Größe ξ^{L3} ist hier A_{total} angegeben. Dabei handelt es sich um die betragsmäßige Addition des Integrals der XMCD-Asymmetrie an der L_2 - und L_3 -Kante, normiert auf I^{L3} .

⁷Neben dem metallischen Fe trägt auch das paramagnetische FeO_x zur Peakintensität $I^{L3}(Fe)$ bei, nicht aber zur XMCD-Asymmetrie. Die auf die Atomkonzentration normierte Asymmetrie A_{total} wird durch die überschätzte Materialkonzentration reduziert.

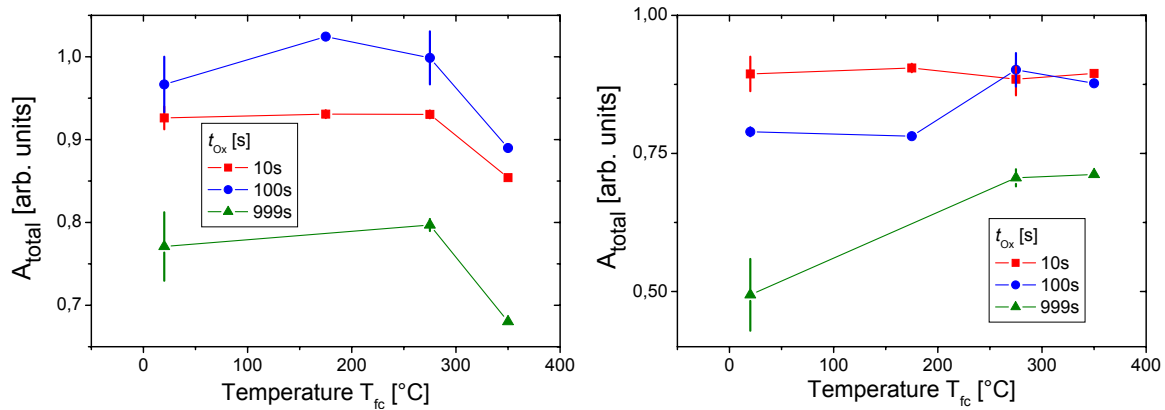


Abbildung 3.9: Integrale XMCD-Asymmetrie (A_{total}) an der Co- (**LINKS**) und Fe-L₃-Kante (**RECHTS**) der Proben CoFe:Al-flat (1,4nm/ t_{Ox} =10s, 100s, 999s) als Funktion der *ex-situ*-Temperatur. Die optimal oxidierte Probe ($t_{\text{Ox}} = 100\text{s}$) zeigt nach dem Tempern auf 275°C das größte magnetische Moment von Co und Fe.

in Region A und B werden die hier diskutierten Prozesse von einer zusätzlichen Steigerung des TMR aufgrund einer Ausheilung von Defekten überlagert.

Region A

Die Zunahme des TMR in Region A ($T_{\text{fc}} \leq 175^\circ\text{C}$) ist zum größten Teil auf die Aktivierung des Exchange Bias zurückzuführen. Die Untersuchung zeigt (von einer Reduktion des FeO_x bei sehr starker Überoxidation abgesehen) in diesem Temperaturintervall keine nennenswerte Modifikation der chemischen und magnetischen Eigenschaften.

Region B

Die unteroxidierte Probe weist vor dem Tempern einen großen Anteil metallischen, nicht oxidierten Al an der Barrieren-Grenzfläche auf. Metallisches Al ist aber nicht spinpolarisiert und begünstigt somit eine Spinstreuung, die den TMR-Effekt reduziert. Während des Temprens kommt es zu einer Diffusion des metallischen Al in das angrenzende Co-Fe und zur Formation einer Al-Fe-O Legierung. Die Konzentration des nicht spinpolarisierten Al an der Barriere verringert sich und der TMR nimmt somit zu. Die Spinpolarisation der Co-Fe-Elektrode wird durch die Beimischung des Al nicht zwingend reduziert. Die Heusler-Legierung Co₂FeAl weist beispielsweise eine Spinpolarisation von 0,38 auf und ist damit vergleichbar mit der von reinem Co₇₀Fe₃₀. Allerdings wird das Co₂FeAl nicht perfekt geordnet und nur partiell an der Grenzfläche vorhanden sein. Der TMR ist daher im Fall der Unteroxidation stets zu gering.

Bei der stark überoxidierten Probe, sowie abgeschwächt bei optimaler Oxidation, wird im *as-prepared*-Zustand eine Oxidation des Fe gefunden. Durch die Auslagerung wird das FeO_x durch an die Barriere diffundierendes Mn reduziert. Es bildet sich MnO_x. Durch diese Reduktion wird das tendenziell flächige FeO_x an der Grenzfläche (*as-prepared*-Zustand) durch ein Manganoxid ersetzt. Beide Oxide (MnO_x und FeO_x) sind bei RT paramagnetisch und begünstigen eine Spinstreuung der tunnelnden Elektronen. Dennoch nimmt der TMR zu. Ist die Anordnung des FeO_x vor dem Tempern mit der Verteilung des MnO_x an der Barrierengrenzfläche vergleichbar, könnte die Zunahme des TMR mit einer geringeren Spinflip-Streuwahrscheinlichkeit des MnO_x erklärt werden. In diesem Fall müsste sich das durch die Korngrenzen zur Barriere diffundierende Mn zwischen Barriere und Elektrode schieben und

sich dort flächig anordnen. Aufgrund der Korngrenzendiffusion ist aber eine lateral inhomogene Verteilung des MnO_x (mit einer größeren Konzentration in den Korngrenzen direkt an der Barrierengrenzfläche) wahrscheinlicher. Das während der Oxidation veränderte Elektrodenmaterial wird beim Tempern durch eine Reduktion rekonstruiert und es entsteht bestenfalls eine ideale $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche. Eine Spinstreuung tritt nur noch für den Anteil der Grenzfläche auf, an dem sich MnO_x zwischen Barriere und Elektrode befindet. Da sich in den Bereichen mit MnO_x -Segregation der absolute Tunnelwiderstand vergrößert ($R_{\text{ges}} = R_{\text{Al}_2\text{O}_3} + R_{\text{MnO}_x}$), trägt dieser Flächenanteil nur marginal zum gesamten Tunnelstrom bei. Der Flächenwiderstand wird somit bei steigender Flächenbedeckung durch das MnO_x zunehmen. Ein solcher Anstieg von R_A kann z.B. für die Probe $\text{CoFe:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/100\text{s})$ im Fall der überoxidierten Barriere ($d_{\text{Al}} = 1,4 \dots 1,0 \text{ nm}$) mit zunehmender MnO_x -Konzentration beobachtet werden (siehe Abbildung 3.2). Die oxidierte Elektrode wird auf Kosten einer partiellen MnO_x -Verunreinigung und damit einer Abnahme der für den Tunnelprozess relevanten Fläche reduziert.

Region C

Die Abnahme des TMR nach Auslagerung über die optimale Temperatur wird in der Literatur mit einer Diffusion von Mn [221, 222, 223] zur Grenzfläche erklärt. Dieses paramagnetische Material begünstigt eine Spinstreuung und reduziert den TMR. Tatsächlich wird in den untersuchten Proben eine starke Zunahme der Mn-Konzentration an der Grenzfläche mit steigender Temperatur gefunden. Allerdings korrelieren TMR und Mn-Konzentration nicht miteinander. Während der TMR bei $t_{\text{Ox}} = 100 \text{ s}$ (optimale Oxidation) und $t_{\text{Ox}} = 500 \text{ s}$ (überoxidiert) nahezu identisch sind, ist die Mn-Konzentration signifikant verschieden. Das kann (wie oben diskutiert) mit einer nicht flächigen Bedeckung der Grenzfläche, d.h. einer MnO_x -Segregation an den Korngrenzen erklärt werden. Bei einer extremen Überoxidation mit sehr umfangreicher Mn-Diffusion (z.B. $\text{CoFe:Al-Keil}(d_{\text{Al}} \leq 1,0 \text{ nm}/100\text{s})$) kann sich das in den Korngrenzen angelagerte Mn zu einer geschlossenen Schicht verbinden. Der TMR bricht dann ein und verschwindet. Weiterhin wird vergleichbar mit Ref. [72] eine Cu-Diffusion zur Barriere gefunden. Kupfer hat keinen großen spezifischen Widerstand, so dass der Tunnelprozess auch von diesem diamagnetischen, nicht spinpolarisiertem Material ausgehen wird. Der Beitrag der spinunabhängigen Leitfähigkeit zum Gesamtstrom nimmt zu und der TMR-Effekt wird reduziert, selbst wenn keine geschlossene Cu-Schicht an der Grenzfläche vorhanden ist. Die Abnahme des TMR verschiebt sich mit zunehmender Überoxidation zu größeren Temperaturen. Die Cu-Konzentration an der Grenzfläche ist bei den stärker überoxidierten Barrieren geringer. Umgekehrt ist eine vermehrte MnO_x -Segregation in den Korngrenzen zu finden. Diese verschließt, wie bereits anhand der Auger-Analyse vermutet, die Diffusionspfade für Cu an die Grenzfläche. Die Überoxidation verhindert damit indirekt eine Cu-Diffusion an die Barriere und resultiert somit in einer leicht verbesserten Temperaturstabilität der MTJ.

Zusammenfassung

Durch eine Überoxidation der Barriere wird die Elektrode an der Grenzfläche partiell oxidiert. Es bildet sich FeO_x und in geringer Konzentration CoO_x . Die effektive Spinpolarisation der unteren Elektrode wird dadurch reduziert. Beim Tempern wird das FeO_x durch entlang von Korngrenzen zur Grenzfläche diffundierendes Mn reduziert. MnO_x segregiert in Korngrenzen und trägt nicht zum Tunnelprozess bei. Die Spinpolarisation der Elektrode nimmt wieder

zu. Die mit MnO_x verstopften Korngrenzen reduzieren eine bei höheren Temperaturen auftretende Cu-Diffusion zur Barriere. Die MTJ mit überoxidierter Barriere weist daher eine verbesserte Temperaturabhängigkeit auf.

Durch Unteroxidation der Al-Schicht verbleibt metallisches Aluminium an der Grenzfläche. Dieses ist nicht spinpolarisiert und reduziert den TMR-Effekt. Nach dem Tempern kommt es zur Interdiffusion von Al und der Co-Fe-Elektrode und zur Formation einer Al-Co-Fe-Legierung. Hierbei kann es sich um die Heusler-Legierung Co_2FeAl handeln. Dadurch wird die Spinstreuung an metallischem Al reduziert und der TMR-Effekt steigt. Da die formierte Legierung wahrscheinlich nicht perfekt geordnet ist und die Spinpolarisation somit klein ist, bleibt der TMR-Effekt gering.

3.2 Grenzflächen-Modifikation durch Edelgas-Ionen

Im vorigen Kapitel lag der Fokus auf einer Untersuchung einer durch reaktive Sauerstoffionen modifizierten Elektroden/Barrieren-Grenzfläche. In diesem Abschnitt soll der Einfluss einer gezielten Grenzflächen-Modifikation mittels nicht reaktiven Edelgasen untersucht werden. Dazu wird die Al-Schicht nach der Oxidation mit niederenergetischen Argon- und Helium-Ionen bestrahlt. Die Wechselwirkung der Ionen mit der Probe führt zu folgenden zwei grundlegenden Effekten:

Erstens kann es durch Energieübertrag der Ar^+ - bzw. He^+ -Ionen an Oberflächenatomen zu einem Materialabtrag (Sputtern) kommen, sofern der Energieübertrag auf ein Atom dessen Bindungsenergie übersteigt.[48] Typischerweise wird der Impuls eines Ions auf viele Atome im Festkörper übertragen. Die zum Sputtern benötigte Energie der auftreffenden Ionen übersteigt damit die Bindungsenergie eines einzelnen Atoms deutlich. Diese so genannte Sputterschwelle ist außerdem von der individuellen Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig (z.B. beeinflussen Rauigkeit und Textur die Bindungskraft der äußeren Atome) und daher schwer vorhersagbar.[48] Sauerwald hat an vergleichbaren Proben gezeigt, dass ein Materialabtrag bei den verwendeten Ionenenergien bis maximal 105 eV vernachlässigt werden kann.[238] Durch die Bestrahlung kann es dennoch zu einer Änderung der Oberflächenrauigkeit kommen, da sich die lokale Anordnung der Atome während der Bestrahlung durch Verschiebung der interatomaren Bindungen ändern kann.

Zweitens kann aufgrund der Eindringtiefe der Ionen von einigen Nanometern die lokale Ordnung innerhalb der Schicht oder des Schichtsystems verändert werden.[74] Es kann zu einer Modifikation der Grenzflächen-Stöchiometrie, Korngröße und/oder Grenzflächenrauigkeit kommen. Außerdem können sich Defekte bilden, wie z.B. eine partielle Entmischung einer Legierung oder eines Oxides und/oder Intermixing an Grenzflächen (z.B. kann letzteres eine Oxidation der Elektrode durch Verschiebung einiger Sauerstoffatome bedingen). In den MTJs wird durch die Edelgas-Bestrahlung die Barriere selbst, die obere Barrierengrenzfläche und in Abhängigkeit von der Eindringtiefe die untere Barrieren/Elektroden-Grenzfläche modifiziert. Die Auswirkung dieser Modifikation auf die elektronischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften der MTJs wird in diesem Kapitel untersucht.

Die Kenntnis dieser Prozesse ist insbesondere für die Präparation von MTJs mit durch Ionen-Beschuss aktiviertem Exchange-Bias hilfreich. Bei dieser so genannten *magnetischen Strukturierung* wird statt des Field-Coolings die vollständig abgeschiedene Probe (inklusive aller Schutz- und Abdeckschichten) in einem starken externen Magnetfeld mit – im Vergleich zu den hier verwendeten Ionenenergien – hochenergetischen He-Ionen (einige kV Beschleunigungsspannung) beschossen, die die thermische Energie zur Aktivierung der Antiferromagnet/Ferromagnet-Kopplung liefert.[239] Wird die Probenoberfläche partiell mit einer nanostrukturierten Lackschicht vor der He-Bestrahlung geschützt (Lackschicht muss dicker sein als die Eindringtiefe der beschleunigten Ionen), können laterale magnetische Muster in die MTJ eingeprägt werden. Es kann beispielsweise der Ferromagnet zunächst per Field-Cooling gepinnt und anschließend mittels magnetischer Strukturierung die Pinningrichtung und damit die remanente Magnetisierung bestimmter Bereiche antiparallel oder senkrecht zu der ursprünglichen Richtung eingestellt werden. Während der Strahlzeiten an Beamline 7.3.1.1 wurde an der Messung solcher Systeme mitgewirkt.[104, 240, 241, 242] Exemplarisch sind in Abbildung 3.10 zwei PEEM-Bilder⁸ magnetisch strukturierter halber Proben gezeigt.

Bei der magnetischen Strukturierung durchdringen die Ionen je nach Ionenenergie und Position der gepinnten Elektrode (unterhalb bzw. oberhalb der Barriere) mit hoher bzw. geringer Dosis die Al_2O_3 -Barriere. Unerwünschter Nebeneffekt ist eine Reduktion des TMR-Effektes sowie eine Zunahme des Widerstandes um mehr als eine Größenordnung.[104] Die hier zu untersuchende niederenergetische Ionenbestrahlung der Barriere kann als vereinfachtes Modellsystem des Ionenbeschusses zur magnetischen Strukturierung der vollständigen Probe gesehen werden. Es soll der Einfluss der Bestrahlung auf den TMR und den Widerstand, d.h. auf die elektronischen Barrieren- und Grenzflächen-Eigenschaften in Abhängigkeit einer gezielten Modifikation der Barriere diskutiert werden.

Von Schmalhorst wurde bereits eine niederenergetische Ar^+ -Ionen- Bestrahlung der Barriere eines Co-Fe/ Al_2O_3 /Ni-Fe Tunnelelements untersucht.[74] Hier werden vereinfachte MTJs mit reinen Co-Elektroden (statt Co-Fe und Ni-Fe) verwendet. Eine bevorzugte Oxidation, Reduktion und/oder Diffusion eines der Legierungsatome durch die Bestrahlung kann bei den reinen Elektroden ausgeschlossen werden. Die Erklärung der experimentellen Daten wird dadurch vereinfacht. Außerdem sollen möglichst sämtliche, nicht auf der Bestrahlung resultierende, Einflüsse auf die Proben ausgeschlossen werden. Daher wird auf das *ex-situ*-Tempern für das Field-Cooling nach der Präparation zur Aktivierung des Exchange-Bias verzichtet. Das Tempern könnte kleinste induzierte Modifikation an der Grenzfläche möglicherweise durch

⁸Bei der Photoelektronenmikroskopie (*engl.* Photo Emission Electron Microscopy, PEEM) wird die Anzahl der in Abhängigkeit von der Photonen-Energie und Polarisation des einfallenden Lichtes aus der Probe emittierten Elektronen orts aufgelöst detektiert.[243] Die gezeigten Bilder sind eine Subtraktion zweier Aufnahmen mit rechts- und links zirkular polarisiertem Licht.

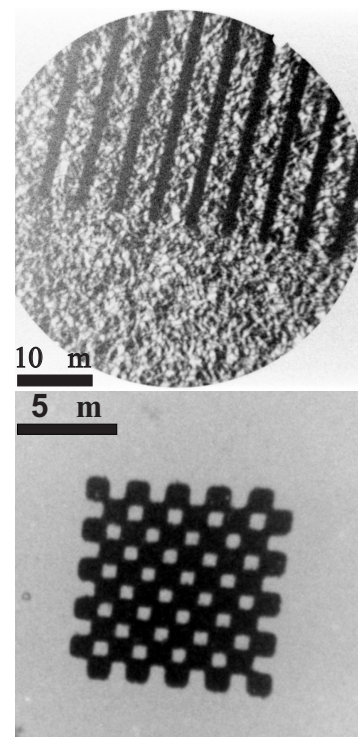


Abbildung 3.10: PEEM-Aufnahme der remanenten Magnetisierung magnetisch strukturierter Proben. (OBEN) Durch Ionenbeschuss aktiviertes Exchange-Bias (schwarze Linien) einer *as-prepared*-Probe ohne vorheriges Field-Cooling (FC). (UNTEN) Durch Ionenbeschuss (schwarze Bereiche) um 180° gedrehtes Pinningfeld einer zuvor mittels FC gepinnten Schicht (weiß).

eine Reorganisation der Barriere verstärken oder reduzieren. Die ferromagnetischen Schichten werden daher in einem homogenen Magnetfeld abgeschieden (Field-Growth), um ohne zusätzliches Field-Cooling ein Exchange-Bias einzuprägen. Die Proben sind damit bereits im *as-prepared*-Zustand gepinnt. Durch eine spätere Auslagerung der Probe kann in einem weiteren Schritt die Ausheilung von induzierten Effekten in Abhängigkeit von der initialen Modifikation untersucht werden. Neben der Bestrahlung mit Ar^+ werden zusätzlich He-Ionen verwendet. Der Energieübertrag vom einfallenden Ion auf die Probenatome ist durch das Verhältnis der Atommassen dieser bestimmt. Damit kann der Einfluss verschiedener Impulse der Ionen (Faktor 10 unterschiedliche Masse) auf die Barriereigenschaften verglichen werden.

Dieses Unterkapitel gliedert sich in fünf Abschnitte. Zunächst wird die neue Referenzprobe mit durch Field-Growth aktiviertem Exchange Bias charakterisiert. Anschließend wird der Einfluss der Ionenbestrahlung auf das Schichtsystem simuliert, um eine Abschätzung der Eindringtiefe der Edelgas-Ionen zu erhalten. Im dritten Abschnitt wird die Ionenbestrahlung mit einer Oxidation der Probe verglichen. Anschließend werden die Modifikationen durch die Bestrahlung diskutiert. Zuletzt wird die bestrahlte Probe getempert und die Änderung der Eigenschaften diskutiert.

3.2.1 MTJ mit Doppelpinning

Abweichend zu dem bisher verwendeten Probensystem CoFe:Al werden zwei Co-Elektroden verwendet und das Exchange-Bias durch Field-Growth aktiviert. Kobalt weist mit $H_{\text{pin}} = 93 \text{ Oe}$ aber ein sehr geringes Pinningfeld im Vergleich zu einer gepinnten $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode ($H_{\text{pin}}(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}) \approx 600 \text{ Oe}$) auf. Außerdem ist das Koerzitivfeld von Co ($H_C \approx 40 \text{ Oe}$ statt 5 Oe vom $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) deutlich größer. Die Schaltfelder sind daher nicht mehr ideal getrennt und es entsteht nur ein schmaler Bereich antiparalleler Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung. Für ein breiteres Plateau werden *beide* Elektroden gepinnt. Beim Field-Growth können die Elektroden unabhängig voneinander und z.B. entgegengesetzt gepinnt werden. Dazu müssen die Magnetfelder während der Abscheidung der oberen und unteren Antiferromagnet/Elektrode-Doppelschichten antiparallel zueinander orientiert sein. In der Praxis wird die während der Abscheidung der unteren Elektrode verwendete magnetische Maske oberhalb der Barriere gegen eine Maske mit entgegengesetztem Magnetfeld ausgetauscht. Das sich im Majorloop ergebende Plateau dieser doppelt gepinnten MTJ Co:Doppel (siehe Abbildung 3.11) ist ca. drei Mal breiter als bei der einfach gepinnten Probe Co:Single . Damit sind auch bei tiefen Temperaturen (H_C nimmt beim Abkühlen auf wenige Kelvin zu [102]) getrennte Schaltfelder garantiert. Für die als Referenz

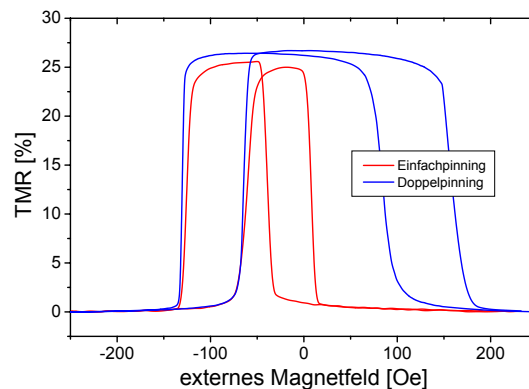


Abbildung 3.11: Majorloop der Probe Co:Doppel mit Doppelpinning im Vergleich zu Co:Single mit nur einer gepinnten Elektrode. Beim Doppelpinning ergibt sich ein fast dreimal breiteres Plateau mit antiparalleler Orientierung der Magnetisierungen. Die Hysterese der unteren $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}/\text{Co}$ -Elektrode ist jeweils zu negativen Schaltfeldern verschoben.

verwendete Probe **Co:Doppel** ergibt sich ein mittlerer TMR von $26,5\% \pm 1\%$ bei einem Flächenwiderstand von etwa $23 \text{ M}\Omega \mu\text{m}^2$. Bei 10 K steigt der TMR-Effekt auf 30% an. Unter der Annahme, dass beide Elektroden äquivalent sind, ergibt sich mit Jullières-Formel für das Co eine Spinpolarisation von 36%. Das ist in guter Übereinstimmung mit in der Literatur angegebenen Werten der Spinpolarisation für Co ($P = 37\%$). [23] Diese Probe **Co:Doppel** wird als Referenz und Ausgangspunkt für die Bestrahlungsexperimente verwendet.

3.2.2 Simulation der Ionen-Eindringtiefe

Für eine Abschätzung des Einflusses der Ionen auf das bis zur Barriere abgeschiedene Schichtsystem, wird die Ar^+ - und He^+ -Bestrahlung eines $\text{Al}_2\text{O}_3^{1,8\text{nm}}/\text{Co}^{4\text{nm}}$ -Systems mittels SRIM simuliert. [205] In Abbildung 3.12 sind die Ergebnisse der Simulation zusammengefasst. Die Eindringtiefe der Ionen d_{Ion} ist definiert als die Probentiefe, bei der der Ionenfluss auf 2% abgefallen ist. I_{Int} gibt den Anteil der Ionen an, die die untere Barrieren/Elektroden-Grenzfläche erreichen bzw. durchqueren. Die maximale Eindringtiefe der Ar-Ionen ist selbst bei einer kinetischen Energie von 105 eV geringer als die nominelle Barriendicke von 1,8 nm. Der Prozentsatz der Ionen, die die untere Elektroden/Barrieren-Grenzfläche erreichen, verschwindet ($I_{\text{Int}}(-100 \text{ V}) \leq 0,3\%$). Im Gegenteil dazu dringen Helium-Ionen tiefer in die Probe ein, durchqueren bereits ab einer Beschleunigungsspannung von 30 eV die komplette Barriere und stoppen in der darunter liegenden Elektrode. Damit kann es nur bei der He-Bestrahlung zu einem signifikanten Intermixing an der unteren Co/ Al_2O_3 -Grenzfläche und einer Beeinflussung der Spinpolarisation der Co-Elektrode kommen. Die Simulation zeigt durch den Ionenbeschuss nur einen vernachlässigbaren Materialtransport von Al und O in die Co-Elektrode. Bei der He^+ -Bestrahlung mit einer Ionenenergie von 100 eV wird durch etwa jedes hundertste Ion ein Al- oder O-Atom in die angrenzende Elektrode verschoben. Bereits bei $U_{\text{Ir}}(\text{He}^+) = 90 \text{ eV}$ ist dieser Materialübertrag eine Größenordnung geringer.

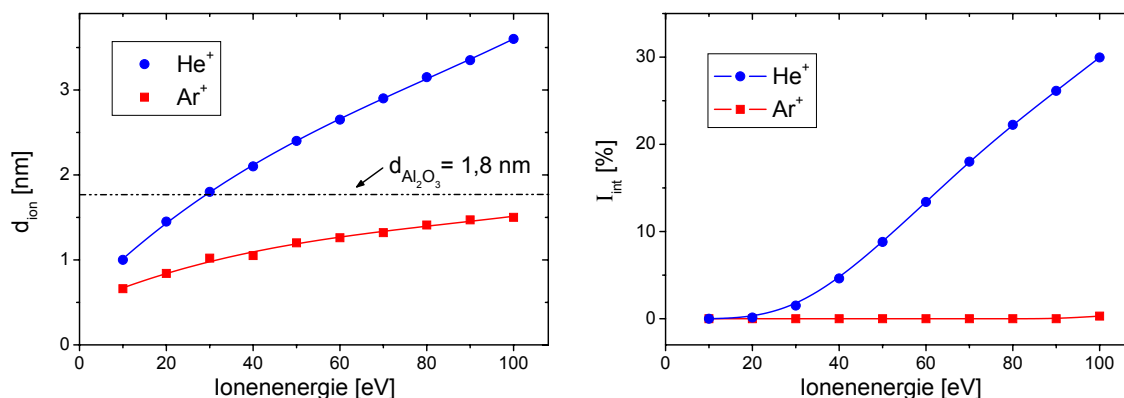


Abbildung 3.12: Simulation einer niederenergetischen Ar^+ - und He^+ -Bestrahlung des Schichtsystems **Co:Doppel**. In Abhängigkeit von der Ionenenergien sind die Eindringtiefe d_{Ion} (die Probentiefe, bei der der Ionenfluss auf 2% abgefallen ist, (LINKS)) und der relative Anteil der Ionen, die die untere Barrierengrenzfläche erreichen und/oder durchqueren, (I_{Int} , (RECHTS)) dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt die nominelle Dicke der Aluminiumbarriere.

Wegen der um eine Größenordnung höheren Masse des Argon ($m(\text{Ar}) = 40 \text{ u}$, $m(\text{He}) = 2 \text{ u}$) haben die Ar^+ -Ionen einen größeren Impuls. Zusammen mit der geringeren Eindringtiefe

impliziert das einen größeren Energieverlust pro Einheitstiefe und damit eine größere *in* die Barriere eingebrachte Gesamt-Energie durch die Argon-Bestrahlung. Mit zunehmendem Energieübertrag in die Barriere nimmt die Defektdichte in dieser zu. Das kann zu einer Zunahme der unpolarisierten Leitfähigkeit und damit zu einer Abnahme des Magnetowiderstandes führen.[74] Die Defektdichte wird insbesondere bei der Bestrahlung mit Ar^+ -Ionen in der Barriere einen starken Gradienten mit einem Maximum an der oberen Grenzfläche aufweisen, da die Eindringtiefe von Ar^+ gering ist. Da es sich bei der Bestrahlung um einen statistischen Prozess handelt und der Widerstand sensitiv auf die Änderungen in der Barriere ist, kommt es teilweise zu einer großen statistischen Schwankung in den Messdaten. Bei der Diskussion der Ergebnisse komme ich darauf zurück.

3.2.3 Abschätzung des Restgas-Anteils

Zur experimentellen Realisierung der Barrierenmodifikation werden dem System `Co:Doppel` äquivalente Proben hergestellt, die nach der Oxidation der Barriere in der gleichen Kammer mit niederenergetischen Argon-Ionen (Reinheit 99,999%) oder Helium-Ionen (Reinheit 99,996%) bestrahlt werden. Der Flächenwiderstand der Probe nimmt durch die Bestrahlung um bis zu vier Größenordnungen zu. Als Ursachen gibt Schmalhorst eine Aufweitung der Barrierendicke aufgrund einer Umordnung der Al- und O-Atome als Folge des Energieübertrags auf die Barrierenatome während der Bestrahlung an.[74] Eine solche Widerstandszunahme wäre auch durch eine Überoxidation der Barriere zu realisieren. Für die Diskussion der Transporteigenschaften in Abhängigkeit von Ar^+ - und He^+ -Bestrahlung ist es daher notwendig, dass eine Überoxidation der Barriere durch die Bestrahlung ausgeschlossen werden kann. Dazu muss der Einfluss des sowohl in der Kammer (z.B. der an Kammerwänden adsorbierte Sauerstoffs) als auch als Verunreinigung im Edelgas enthaltenen Sauerstoffs bekannt sein. Im Folgenden soll der Einfluss dieses Restgasanteils abgeschätzt und mittels experimenteller Daten belegt werden.

Der Sauerstoffanteil bei der Bestrahlung aufgrund der Verunreinigung der verwendeten Edelgase Argon und Helium beträgt höchstens 10 ppm (Ar: $\text{O}_2 \leq 2$ ppm, $\text{H}_2\text{O} \leq 3$ ppm,[244] und He: $\text{O}_2 \leq 5$ ppm, $\text{H}_2\text{O} \leq 5$ ppm [245]). Da die Prozessparameter für eine Oxidation und eine Bestrahlung übereinstimmen, können die 10 ppm Restgas direkt in eine Sauerstoffionendosis entsprechend einer Oxidationszeit von 10^{-3} s umgerechnet werden. Für eine ausschließlich durch Bestrahlung oxidierte Barriere wäre damit eine 100.000-fach längere Bestrahlungszeit als im Fall mit reinem Sauerstoff nötig. Um Widerstände im $\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ -Bereich zu erzielen, müsste die Bestrahlungsdauer nochmals weit darüber liegen. Damit kann ein Einfluss der Verunreinigung der Edelgase auf die Transporteigenschaften ausgeschlossen werden.

Um eine Verunreinigung durch den für die Oxidation eingelassenen Sauerstoff zu vermeiden, wird die Kammer zwischen Oxidation und Bestrahlung auf einen Basisdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar gepumpt. Angenommen der gesamte Basisdruck resultiere allein aus dem Sauerstoffpartialdruck, dann ergäbe sich bei einem Prozessdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eine Verunreinigung von 500 ppm. Eine optimale Oxidation der Barriere ausschließlich durch die Bestrahlung könnte demnach nur mit einer Bestrahlungsdauer von mindestens $0,2 \cdot 10^6$ s ≈ 2 Tage erreicht werden.

Um diese theoretische Abschätzung mit experimentellen Fakten zu belegen, wurden verschiedene Proben(serien) untersucht, deren wesentliche Ergebnisse hier kurz zusammengefasst dar-

gestellt werden:

Oxidation mit großer Ionenenergie

Ein drastischer Anstieg der Widerstands auf $109\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ wird bei einer reinen Sauerstoff-Bestrahlung d.h. einer Oxidation der Barriere mit einer Ionenenergie von -100V gefunden ($\text{Co:0}(-100\text{V})$). Der TMR-Effekt bricht auf einen Wert von lediglich 10% ein. Das ist in guter Übereinstimmung mit einer früher veröffentlichten Untersuchung an dem Probensystem CoFe:Al [106, 9] und kann mit einer Überoxidation der unteren Elektrode erklärt werden. Sauerstoffionen mit einer kinetischen Energie von 100eV haben eine Eindringtiefe von etwa $2,2\text{nm}$ ($d_{\text{Ion}}(\text{He}^+) \geq d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,8\text{nm}$) [66] und beeinflussen damit maßgeblich die Elektrode.

Oxidation durch Bestrahlung

Bei der Probe ($\text{Co:ohne}(999\text{s}/U_{\text{Ir}})$) wird vollständig auf die Oxidation der Tunnelbarriere verzichtet und direkt das *metallische* Al mit Ar^+ -Ionen bestrahlt. Sämtlicher eingebrachter Sauerstoff resultiert folglich aus der Bestrahlung. Der mittels Zweipunktmessung bestimmte Widerstand dieser Probe ist deutlich geringer als der der Referenzprobe und liegt bei etwa 2Ω . Bei diesem Wert handelt es sich um den Zuleitungswiderstand, der bei der Zweipunktmessung nicht vernachlässigt werden kann. Ein Magnetowiderstandseffekt kann nicht gemessen werden. Die Bestrahlung resultiert daher nicht in einer vollständig oxidierten Aluminium-Schicht.

Reihenfolge der Bestrahlung

Es werden die beiden Serien $\text{Co:Ar}^+(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$ und $\text{Co:invers}(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$ mit Ionenenergien bis maximal 105eV miteinander verglichen. Bei letzterer sind Bestrahlungs- und Oxidations-schritt vertauscht. Es wird zunächst das metallische Aluminium bestrahlt und anschließend oxidiert. Sollte die Zunahme des Widerstandes aufgrund einer zusätzlichen Oxidation der Barriere erfolgen, wird für Co:invers ein gleicher (Sauerstoff-Gesamtmenge ist in beiden Fällen gleich) oder sogar höherer Widerstand (größere Eindringtiefe der Ionen in metallischem Al) erwartet.

TMR und Flächenwiderstand dieser beiden Serien sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Der Flächenwiderstand der *invers* bestrahlten Probe ist signifikant kleiner als im Fall der bestrahlten Al_2O_3 -Barriere ($\text{Co:Ar}^+(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$). Dennoch bleibt R_A nicht vollständig konstant, sondern nimmt mit steigender Ionenenergie um einen Faktor 25 zu. Möglicherweise wird das Al durch die Ar^+ -Bestrahlung amorphisiert oder die Fehlstellenkonzentration nimmt zu, was die Sauerstoffmobilität bei der anschließenden Oxidation im Vergleich zu einer unbestrahlten Referenz-Probe ($R_A \approx 20\text{M}\Omega\mu\text{m}^2$) erhöht. Die Abhängigkeit des TMR von der Ionenenergie stimmt für beiden Methoden exakt überein. Als Erklärung für die Abnahme des TMR wird eine Bildung von Defektzentren in der Tunnelbarriere angenommen (eine detaillierte Diskussion des TMR als Funktion der Ionenenergie folgt im nächsten Abschnitt). Die Defektkonzentration ist offensichtlich unabhängig davon, ob ein bereits oxidiertes Al_2O_3 oder ein metallisches Al bestrahlt wird. Das spricht für eine Einmischung von auf der Oberfläche adsorbierten Fremdatomen. Widerstandszunahme und Defektdichte (Erniedrigung des TMR-Effektes) sind nicht miteinander korreliert.

Ionenbeschuss einer vollständigen MTJ

Beim Ionenbeschuss für eine magnetische Strukturierung der Probe durchqueren hochenergetische Helium-Ionen ($U_{\text{Ir}} = 5 \dots 20\text{kV}$) den vollständigen Schichtstapel, inkl. der Al_2O_3 -Barriere.[239, 104] Sauerstoff-Ionen haben aber gemäß einer SRIM-Simulation eine geringere Reichweite ($d_{\text{Ion}} \leq 20\text{nm}$) und erreichen die Barriere nicht. Dennoch nimmt der Widerstand

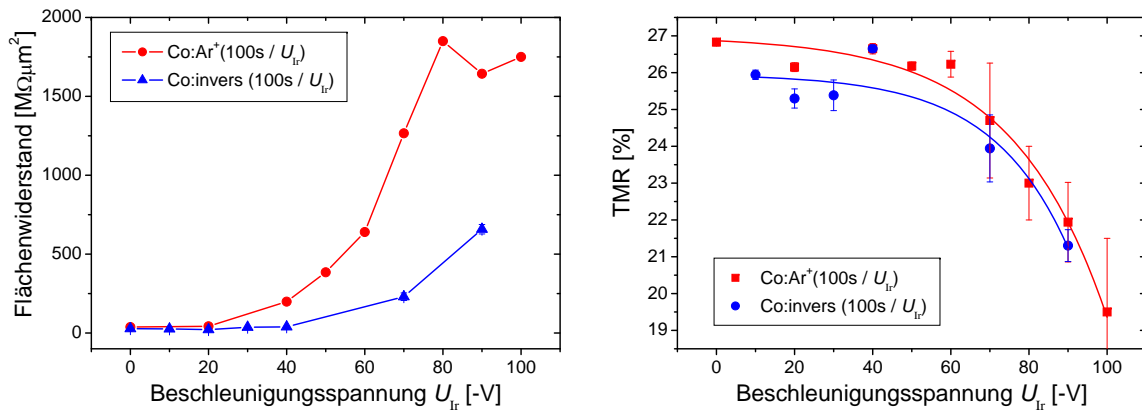


Abbildung 3.13: Vergleich der Transporteigenschaften von normal (Co:Ar⁺(100s/U_{Ir})) und invers bestrahlter Probe (Co:invers(100s/U_{Ir})) in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_{Ir}. Der Flächenwiderstand (**LINKS**) ist nach Bestrahlung des metallischen Aluminiums deutlich geringer als bei Bestrahlung des Al₂O₃. Der Magnetowiderstand (**RECHTS**) ist nahezu unverändert.

der Barriere signifikant zu.[239, 104] Hierbei kann es sich nicht um eine zusätzliche Oxidation, sondern nur um eine Umordnung der vorhandenen Atome handeln.

Insgesamt kann nach diesen Untersuchungen eine Zunahme des Flächenwiderstandes als Folge einer Überoxidation während der Bestrahlung aufgrund eines Sauerstoff-Partialdruckes ausgeschlossen werden. Sämtliche beobachteten Modifikationen können zweifelsfrei der Einwirkung der Edelgas-Ionen zugeschrieben werden.

3.2.4 Ar- vs. He-Ionen-Bestrahlung

In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen einer Ar⁺- und He⁺-Bestrahlung der Tunnelbarriere auf die Transporteigenschaften der Probe Co:Doppel untersucht und miteinander verglichen werden. Zur experimentellen Realisierung der Barrierenmodifikation werden dem System Co:Doppel äquivalente Proben hergestellt, die nach der Oxidation der Barriere in der gleichen Kammer mit niederenergetischen Argon- oder Helium-Ionen bestrahlt werden. Vier Probenserien werden hergestellt: Co:Ar⁺(t_{Ir}/-60V), Co:Ar⁺(100s/U_{Ir}) bzw. Co:He⁺(t_{Ir}/-40V) und Co:He⁺(100s/U_{Ir}). Variiert wird jeweils die Eindringtiefe, eingestellt durch die Beschleunigungsspannung (U_{Ir} = 0...100 V) entsprechend einer kinetischen Energie von maximal 105 eV⁹ oder die Ionendosis, repräsentiert durch die Bestrahlungsdauer t_{Ir} = 0...500 s. Der jeweils andere Parameter t_{Ir} bzw. U_{Ir} ist in der Serie konstant. Messwerte von unbestrahlten Referenzproben Co:Doppel werden zum Vergleich mit den bestrahlten Proben in den Graphen bei t_{Ir} = 0 s bzw. E_{Ir} = 0 eV eingetragen. Röntgen-Absorptionsspektren an exemplarisch ausgewählten Proben zeigen bei der größten Ionendosis keine Modifikation der Grenzflächeneigenschaften. Durch die Ionenbestrahlung werden daher nur sehr geringe Änderungen induziert, die am deutlichsten in den elektronischen Eigenschaften der Proben

⁹Für eine bessere Lesbarkeit dieses Kapitels wird statt der Beschleunigungsspannung U_{Ir} häufig die Ionenenergie in Elektronenvolt E_{Ir} angegeben. Der Offset von etwa 5 eV durch das intrinsische Plasmapotential (siehe Kap. 2.2.2) wird zur einfacheren Vergleichbarkeit mit den bei der Präparation gewählten Beschleunigungsspannungen vernachlässigt.

abzulesen sind. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Bestrahlung auf den Flächenwiderstand, die TMR-Effektamplitude und die Biasspannungsabhängigkeit als Maß für die Barrierenqualität diskutiert.

Flächenwiderstand

In Abbildung 3.14 ist der Flächenwiderstand R_A der vier Serien in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_{Ir} (\sim Ionenenergie) bzw. der Bestrahlungsdauer t_{Ir} (\sim Ionendosis) gezeigt. Insgesamt nimmt R_A mit zunehmender Ionenenergie und Ionendosis stark zu. Der maximale Widerstand (Co:Ar⁺(100s/-100V)) ist drei Größenordnungen höher als der der Referenzprobe. Das ist in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an mit niedereenergetischen Argon-Ionen bestrahlten Barrieren [74] und Messungen an MTJs nach Ionenbeschuss zur magnetischen Strukturierung.[239, 104] Die Zunahme des Widerstandes resultiert aufgrund des Energieeintrags in das Al₂O₃ aus einer Aufweitung der Tunnelbarrieren.[74]

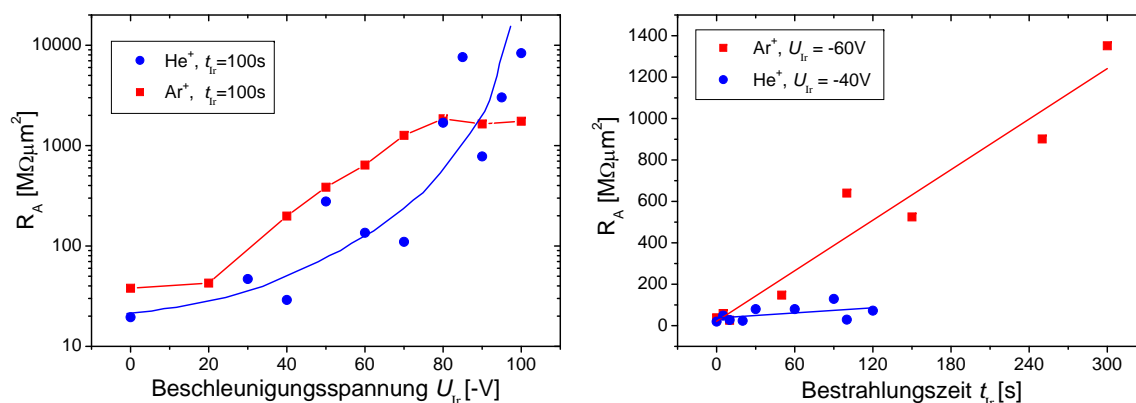


Abbildung 3.14: Flächenwiderstand der Proben Co:Ar⁺(100s/ U_{Ir}) und Co:He⁺(100s/ U_{Ir}) in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung (LINKS) sowie Co:Ar⁺($t_{\text{Ir}}/-60\text{V}$) und Co:He⁺($t_{\text{Ir}}/-40\text{V}$) als Funktion der Bestrahlungsdauer (RECHTS). Der Widerstand der mit He⁺ bestrahlten Proben streut stark.

Im Fall der Ar⁺-Bestrahlung (Abb. 3.14 (RECHTS)) nimmt der Flächenwiderstand R_A linear mit der Bestrahlungsdauer um einen Faktor 50 auf maximal $1,4\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ bei $t_{\text{Ir}} = 300\text{s}$ zu. Die Barrierenaufweitung als Folge der Ar⁺-Bestrahlung ist damit korreliert mit der Ionendosis. Dagegen ist R_A bei der He⁺-Bestrahlung mit Ionenenergie von $E_{\text{Ir}} = 40\text{eV}$ nahezu unabhängig von der Dosis. Der Widerstand ändert sich um maximal einen Faktor drei im Vergleich zur Referenz. Möglicherweise ist der Energieübertrag der He-Ionen zu gering für eine signifikante Änderung der Al- und O-Anordnung.

In der Messung des Flächenwiderstandes als Funktion der Ionenenergie (Abb. 3.14 (LINKS)) fällt zunächst die starke Streuung der Messwerte im Fall der He⁺-Bestrahlung auf, wohingegen nach Ar⁺-Bestrahlung eine glatte Kurve gefunden wird. Die Streuung wird stärker mit zunehmender Ionenenergie. Bei der Barrierenaufweitung durch Ionen-Stöße handelt es sich um einen statistischen Prozess, der u.a. von der Verteilung der Ionen in dem Barrierenvolumen abhängt. He⁺ dringt im Mittel deutlich tiefer in die Probe ein als Argon-Ionen. Bei der He⁺-Bestrahlung wirkt die gleiche Ionendosis wie beim Ar auf ein größeres Volumen. Somit ist im Fall geringer Ionendosen und einer großen Eindringtiefe der Energieübertrag pro Monolage

Al_2O_3 an die Barrierenatome kleiner. Möglicherweise ist die Aufweitung der Barriere daher bei einer Ionendosis von $t_{\text{Ir}} = 100\text{ s}$ nicht gesättigt. Dementsprechend nimmt die Schwankung der Messwerte bei größeren U_{Ir} zu.

Mit zunehmender Beschleunigungsspannung resultiert aus beiden Bestrahlungen ein steigender Flächenwiderstand. Für $E_{\text{Ir}} \leq 70\text{ eV}$ führt die He^+ -Bestrahlung im Mittel zu einem geringeren Widerstandsanstieg als bei Argon-Ionen. Das deckt sich mit der Annahme des größeren Energieübertrags im Fall der schwereren Ar-Ionen und damit einer stärkeren Barrierenaufweitung. Bei $E_{\text{Ir}} \geq 80\text{ eV}$ erreicht R_{A} im Fall der Ar^+ -Bestrahlung ein Plateau. Möglicherweise werden nur in bereits modifizierten Gebieten weitere Umordnungen induziert, die Barrierenaufweitung geht dann in Sättigung. Andererseits könnte es zu einem Einbau von auf der Oberfläche der Probe adsorbierten Defektatomen in die Barriere kommen. Diese reduzieren den Flächenwiderstand und wirken somit der Widerstandszunahme durch eine Barrierenaufweitung entgegen. Der Widerstand der He^+ -bestrahlten Proben nimmt darüberhinaus zu und erreicht einen Maximalwert von $R_{\text{A}} = 10\text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$. Die Helium-Ionen haben eine deutlich größere Eindringtiefe. Die Änderungen in der Al-O-Anordnung werden homogen verteilt in der gesamten Barriere induziert, wohingegen die Modifikationen bei Ar^+ -Bestrahlung überwiegend in der oberen Hälfte stattfinden. Wegen der leichteren He^+ -Ionen mit einem geringeren Impuls kann ein Einbau von Defektatomen vernachlässigt werden.

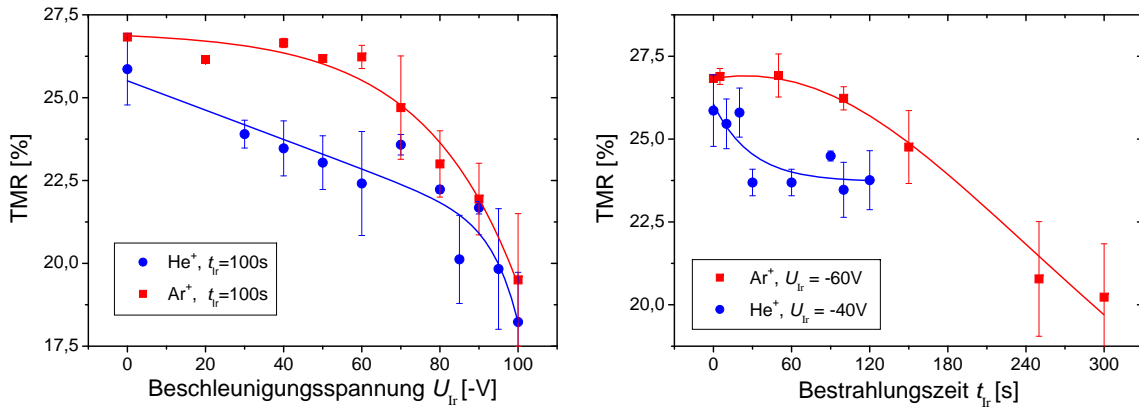


Abbildung 3.15: TMR-Effekt der Proben $\text{Co}:\text{Ar}^+(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$ und $\text{Co}:\text{He}^+(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$ in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung (LINKS) sowie $\text{Co}:\text{Ar}^+(t_{\text{Ir}}/-60\text{V})$ und $\text{Co}:\text{He}^+(t_{\text{Ir}}/-40\text{V})$ als Funktion der Bestrahlungsdauer (RECHTS). Der TMR ist bei beiden Serien empfindlicher auf eine Bestrahlung mit Helium-Ionen, obwohl (LINKS) die Beschleunigungsspannung $E_{\text{Ir}}(\text{He}^+) = -40\text{V}$ geringer ist.

Magnetowiderstand

Der Magnetowiderstand der vier Serien Co ist in Abbildung 3.15 gezeigt. Alle Proben weisen eine Abnahme des TMR-Effektes auf, allerdings mit einer unterschiedlichen Abhängigkeit von den variierten Parametern. Bei der Diskussion dieser Transporteigenschaften muss eine Änderung einerseits der Defektdichte in der Barriere und andererseits der Spinpolarisation an der unteren Grenzfläche durch Intermixing berücksichtigt werden. Defekte in der Barriere begünstigen eine Spinstreuung bzw. die Hopping-Wahrscheinlichkeit und vergrößern somit den Anteil der unpolarisierten Leitfähigkeit. Intermixing an der Grenzfläche kann die Grenzflächen-Bandstruktur und damit die effektive Spinpolarisation der Elektrode an der

Grenzfläche reduzieren.¹⁰ Beide Effekte resultieren in einer Abnahme der TMR-Amplitude. Die Proben der Serie $\text{Co}:\text{Ar}^+(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$ zeigen bis $U_{\text{Ir}} = -60\text{ eV}$ im Vergleich zur Referenz einen nahezu unveränderten TMR-Effekt. Eine Zunahme der Defektkonzentration in der Tunnelbarriere ist damit unwahrscheinlich. Während der TMR in diesem Energiebereich konstant ist, nimmt der Widerstand bei $E_{\text{Ir}} = 60\text{ eV}$ um einen Faktor 50 zu. Diese umfangreiche Reorganisation der Aluminium- und Sauerstoff-Atome in der Barriere erzeugt damit keine Defekte, die einen unpolarisierten Tunnelprozess begünstigen. Zwischen $E_{\text{Ir}} = 60 \dots 100\text{ eV}$ sinkt der TMR-Effekt auf etwa 19% ab. Das kann mit einer zunehmenden Defektdichte in der Barriere erklärt werden. Die Defekte bilden Kanäle mit größerer, unpolarisierter Leitfähigkeit, durch die die effektive Spinpolarisation und der Flächenwiderstand reduziert werden. Das Plateau in der $R_{\text{A}}(U_{\text{Ir}})$ -Abhängigkeit bestätigt diese Annahme.

Die He^+ -Bestrahlung resultiert in einer monotonen Abnahme des TMR mit zunehmender Ionenenergie. Entsprechend der SRIM-Simulation durchqueren bereits bei 30 eV etwa 2% der Ionen die gesamte Barriere, sowie die untere Grenzfläche zum Kobalt. Die Abnahme könnte demnach von einer Reduktion der effektiven Spinpolarisation der unteren Elektrode aufgrund eines leichten Intermixings dominiert sein. Die Streuung der TMR-Messwerte ist insbesondere bis $E_{\text{Ir}} = 60\text{ eV}$ verglichen mit dem Rauschen im Flächenwiderstand vernachlässigbar. Das belegt erneut die Unabhängigkeit von Spinpolarisation und Barrierenaufweitung.

Der TMR-Effekt der Serie $\text{Co}:\text{Ar}^+(t_{\text{Ir}}/-60\text{V})$ nimmt ab einer Ionendosis $t_{\text{Ir}} \geq 50\text{ s}$ vom Referenzwert auf etwa 20% ab. Die Ar^+ -Ionen erreichen nicht die untere Barrieren-Grenzfläche, die Änderung des TMR kann daher nicht auf eine Veränderung der Spinpolarisation der unteren Elektrode zurückgeführt werden. Daher müssen sich *in* der Barriere Defekte ausbilden, deren Dichte mit der Ionendosis korreliert. Bei den He^+ bestrahlten Proben nimmt der TMR-Effekt dagegen bis zu einer Bestrahlungsdauer von $t_{\text{Ir}} = 20\text{ s}$ vom Referenzwert auf 23,5% ab. Bei größerer Ionendosis bleibt der TMR näherungsweise konstant. Das angenommene Intermixing an der unteren Grenzfläche ist demnach in Sättigung, d.h. die effektive Spinpolarisation wird durch die Bestrahlung nicht weiter beeinflusst. Da diese Modifikation bereits nach einer sehr geringen Dosis gesättigt sind und kein großer Energieübertrag bei der He^+ -Bestrahlung zur Verfügung steht, kann es sich nur um wenige Modifikationen handeln. Denkbar wäre beispielsweise eine Änderung der interatomaren Bindungen. An der $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche könnte die Formation einer Monolagen-dicken Schicht AlCo_x induziert werden,[246] ohne dass ein Platzwechsel der Atome nötig ist. Für eine solche Umordnung der Atome ist eine größere Energie nötig und kann daher ausgeschlossen werden. Die geringe Zeitabhängigkeit erklärt sich demzufolge damit, dass nach einer begrenzten Ionendosis sämtliche Grenzflächen-Bindungen verändert sind und weitere Modifikationen erneut an der bereits veränderten Grenzfläche stattfinden würden.

¹⁰Prinzipiell ist wie im vorigen Kapitel eine Steigerung der Spinpolarisation durch Bildung einer bestimmten Legierung möglich. Das wird hier aber ausgeschlossen, da die Proben nicht getempert sind und keine Aktivierungsenergie für die Formation einer geordneten Legierung zugeführt wird. Weiterhin sind keine Legierungen bestehend aus Co, Al und O bekannt, die eine größere Spinpolarisation aufweisen, als reines Co.

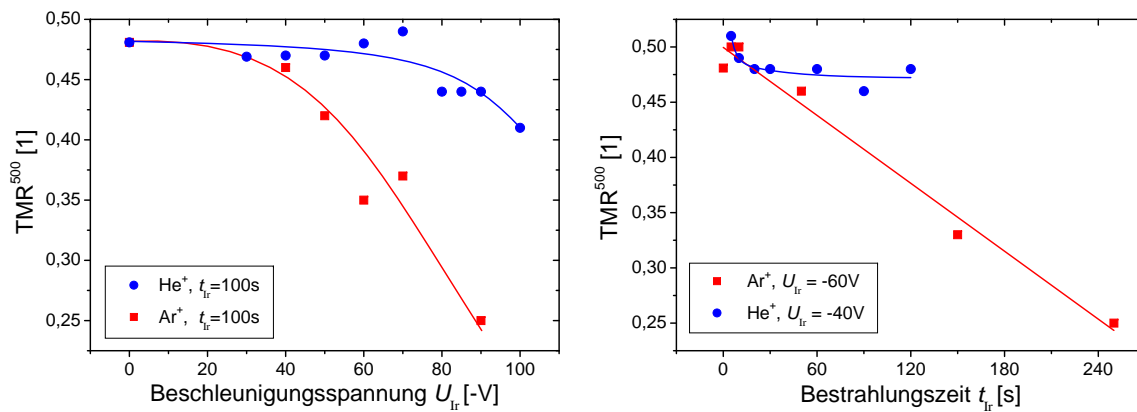


Abbildung 3.16: Biasspannungsabhängigkeit TMR^{500} der Proben $Co:Ar^+(100s/U_{Ir})$ und $Co:He^+(100s/U_{Ir})$ in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung (LINKS) sowie $Co:Ar^+(t_{Ir}/-60V)$ und $Co:He^+(t_{Ir}/-40V)$ als Funktion der Bestrahlungsdauer (RECHTS). Die He^+ -Bestrahlung hat einen geringeren Einfluss auf die Spannungsabhängigkeit.

Biasspannungsabhängigkeit

Die Biasspannungs-Abhängigkeit ist u.a. ein Maß für die Güte einer Tunnelbarriere, da sie sensitiv auf die Anzahl der Defektzustände in der Barriere ist.[38, 78] Es wird für die vier Serien jeweils der Magnetowiderstand bei $U_B = 500$ mV gemessen und auf den jeweiligen Wert bei $U_B = 10$ mV normiert. Diese Größe wird TMR^{500} genannt und ist in Abbildung 3.16 gegen Beschleunigungsspannung sowie Bestrahlungsdauer aufgetragen. Die unbestrahlten Referenzen weisen einen TMR^{500} von etwa $0,48 \pm 0,02$ auf. Die Tunnelbarrieren sind damit von hoher Qualität.[34] Bei der Serie $Co:Ar^+(t_{Ir}/-60V)$ nimmt TMR^{500} linear mit zunehmender Ar^+ -Ionendosis auf 0,25 ab. In Abhängigkeit von der Ionenenergie ($Co:Ar^+(100s/U_{Ir})$) findet sich eine Reduktion für $E_{Ir} \geq 40$ eV, bei kleineren Ionenenergien ist die Biasspannungsabhängigkeit nahezu unverändert. Bei der Bestrahlung mit Ar^+ -Ionen wurde eine Aufweitung der Barriere, sowie eine Zunahme der Defektdichte gefunden. Die unpolarisierte Leitfähigkeit nimmt in Abhängigkeit von der Biasspannung verglichen mit dem spinpolarisierten Anteil überproportional zu und der Magnetowiderstandseffekt damit ab. Diese Messungen bestätigen die Formation von Defekten in der Barriere. TMR^{500} ist im Fall der He^+ -Bestrahlung nahezu unabhängig von der Ionendosis. Mit zunehmender Ionenenergie ist der Wert bis 70 eV näherungsweise konstant. Die durch Intermixing reduzierte Spinpolarisation an der unteren Grenzfläche weist keine Spannungsabhängigkeit auf. Für Beschleunigungsspannungen größer 70 eV nimmt TMR^{500} auf 0,4 ab. Die Helium-Ionenenergie übersteigt demzufolge die kritische Energie für die Implantation erster vereinzelter Defektatome in die Barriere. Die Dosisabhängigkeit wurde bei einer Ionenenergie von $E_{Ir} = 40$ eV durchgeführt, demzufolge sind dort noch keine Defekte vorhanden und TMR^{500} zeigt keine Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.

Im Folgenden soll der Einfluss einer nachträglichen Auslagerung auf den Widerstand und den TMR untersucht werden. Insbesondere ist dabei von Interesse, ob die durch Ionenbestrahlung induzierten Modifikationen teilweise oder vollständig rückgängig gemacht werden können.

3.2.5 Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften werden die Proben der Serie $\text{Co}:\text{Ar}^+(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$ sukzessive für eine Stunde bei $T_{\text{ex}} = 100^\circ\text{C}$, 150°C , 200°C , 250°C und 300°C getempert und zwischen den Auslagerungsschritten jeweils vermessen.¹¹

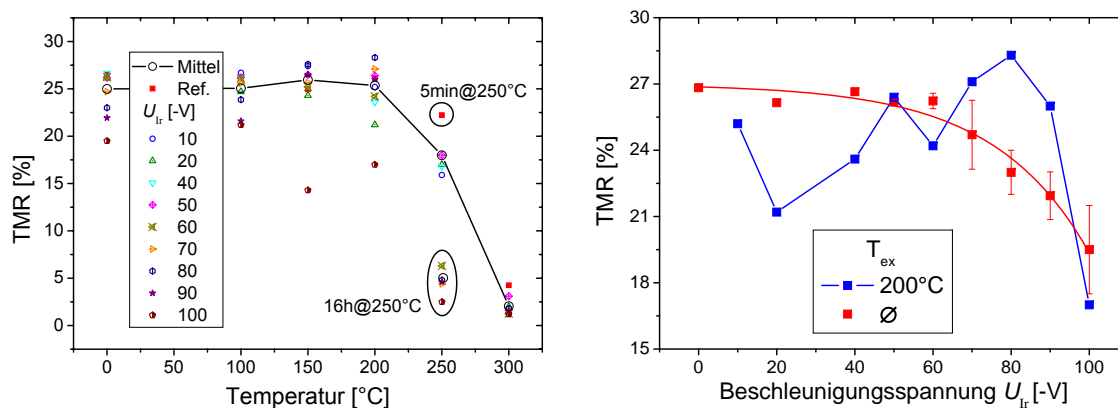


Abbildung 3.17: (LINKS) TMR-Effekte der Serie $\text{Co}:\text{Ar}^+(100\text{s}/U_{\text{Ir}})$ nach Tempern für 1 h bei 100°C , 150°C , 200°C , 250°C und 300°C . Für $T_{\text{ex}} \geq 100^\circ\text{C}$ verschwindet der im *as-prepared*-Zustand gefundene Zusammenhang zwischen TMR-Effekt und E_{Ir} (RECHTS). Für jede Temperatur ist daher ein Mittelwert aller Datenpunkte berechnet (verbundene offene Symbole). Ausgenommen von der Mittelwertbildung sind die Werte der mit 100eV bestrahlten Probe $\text{Co}:\text{Ar}^+(100\text{s}/-100\text{V})$, bei der der TMR bei allen Temperaturen signifikant nach unten abweicht, sowie die bei $T_{\text{ex}} = 250^\circ\text{C}$ für eine Zeit von 5 min und 16 h getemperten Proben.

Magnetowiderstand

In Abbildung 3.17(LINKS) ist der Magnetowiderstandseffekt in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur für die verschiedenen bestrahlten Proben gezeigt. Während man bei den *as-prepared*-Proben eine Abhängigkeit zwischen TMR und E_{Ir} beobachten kann, wird diese bereits nach einer Auslagerung bei 100°C schwächer und ist bei $T_{\text{ex}} = 150^\circ\text{C}$ vollständig verschwunden (siehe Abb. 3.17(RECHTS)). Die Proben zeigen nur noch eine statistische Schwankung von einigen Prozentpunkten um einen gemeinsamen Mittelwert. Die in der Barriere erzeugten Defekte werden demnach bereits bei niedrigen Temperaturen wieder ausgeheilt. In der Abbildung 3.17(LINKS) sind die Mittelwerte als offene, verbundene Kreise dargestellt. Ausgenommen von der Mittelung ist die mit einer Ionenenergie von 100eV bestrahlte Probe $\text{Co}:\text{Ar}^+(100\text{s}/-100\text{V})$. Der TMR-Effekt bleibt bei allen Temperaturen deutlich unter dem Mittelwert. Hier regeneriert sich die Barriere nicht und der TMR bleibt signifikant kleiner. Bei dieser Probe sind offensichtlich irreparable Defekte entstanden. Möglicherweise ist die Eindringtiefe der Ionen gerade so groß, dass sie die untere Barrieren/Elektrode-Grenzfläche erreichen. In dem Fall könnte ein Intermixing von Co und Al und damit eine Verminderung der Spinpolarisation die Abnahme des TMR erklären. Da Al und Co keine Mischungslücke aufweisen, sondern verschiedene stöchiometrische Legierung ausbilden (siehe Tabelle 7.2), kann

¹¹Bei der Auslagerung darf kein externes Magnetfeld angelegt werden. Die mittels Field-Growth aufgeprägte Exchange-Bias-Kopplung mit antiparalleler Magnetisierungsrichtung der Elektroden würde durch das Feld parallel ausgerichtet. Die Schaltfelder der beiden Elektroden wären dann nahezu identisch und eine vollständig antiparallele Ausrichtung resultierend in einem großen Widerstand wäre nicht mehr gewährleistet.

durch das Tempern keine Entmischung an der Grenzfläche induziert werden. Das gleiche kann für die He^+ bestrahlten Proben erwartet werden.

Der Mittelwert des TMR ist bis $T_{\text{ex}} = 200^\circ\text{C}$ auf einem hohen Niveau und nimmt verglichen mit den *as-prepared*-Proben sogar leicht zu. Zwischen 200°C und 300°C nimmt der TMR rapide ab und verschwindet bei $T_{\text{ex}} \geq 300^\circ\text{C}$. Die Temperaturabhängigkeit des TMR entspricht exakt dem in der Literatur für $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ -Systeme gezeigten [77] und ist etwas schlechter als bei den Proben $\text{CoFe}:\text{Al}$. In Abbildung 3.18(LINKS) sind exemplarisch Majorloops der Referenzprobe $\text{Co}:\text{Doppel}(1,4\text{nm}/100\text{s})$ nach Tempern bei 200°C , 250°C und 300°C gezeigt. Bei $T_{\text{ex}} = 300^\circ\text{C}$ ist der TMR-Effekt auf 4% gefallen. Die Squareness und das Pinningfeld der Elektroden werden nur leicht verändert. Auch bei $T_{\text{ex}} = 300^\circ\text{C}$ sind die beiden Elektroden unverändert entgegengesetzt zueinander gepinnt und ein ausreichend breites Plateau mit antiparalleler Magnetisierung ist vorhanden. Die Reduktion des TMR ist damit nicht Ursache einer schlechteren magnetischen Kopplung.

Eine an der halben Probe $\text{Co}:\text{Ar}^+(100\text{s}/-100\text{V})$ durchgeführte First-Arrival-Messung ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Die Konzentration von Aluminium und Sauerstoff bleibt im untersuchten Temperaturintervall ($T_{\text{F-A}} \leq 510^\circ\text{C}$) unverändert. Es diffundiert kein Material durch die Barriere hindurch zur Oberfläche. Die Barriere ist damit stabil und geschlossen. Zwischen 200°C und 250°C beginnt die Konzentration des Co abzunehmen, wohingegen die von Mn sehr deutlich und die von Cu leicht ansteigen. Mn und Cu bedecken daher zumindest partiell das Co. Wie bei den Proben $\text{CoFe}:\text{Al}$ diffundieren Mn und Cu an die Grenzfläche. Treibende Kraft könnte wie im vorigen Kapitel (Untersuchung von $\text{CoFe}:\text{Al}$) eine gering überoxidierte Elektrode sein, die durch Mn reduziert wird. Die paramagnetischen Mn- und diamagnetischen Cu-Atome an der Grenzfläche reduzieren den spinabhängigen Anteil der Leitfähigkeit und damit die TMR-Effektamplitude.

Abweichend zu der üblichen Auslagerungsdauer von einer Stunde ist die Referenzprobe nur jeweils 5 min getempert. Weiterhin sind die mit einer Ionenenergie von $E_{\text{Ir}} = 60 \dots 100\text{eV}$ bestrahlten Proben wegen eines Defektes in der Computersteuerung eine ganze Nacht, d.h. etwa 16 Stunden, bei $T_{\text{ex}} = 250^\circ\text{C}$ getempert worden.¹² Der mittlere TMR der 16 h bei 250°C getemperten Proben beträgt nur 5%, während die eine Stunde ausgelagerten Proben mit $E_{\text{Ir}} = 10 \dots 50\text{eV}$ einen mittleren Wert von 17% erreichen. Der TMR der lediglich fünf Minuten getemperten Probe ist mit 22% noch weniger degradiert. Die Degradierung des TMR durch die Mn- und Cu-Diffusion ist daher stark zeitabhängig.

In der bestrahlten Barriere wird im *as-prepared*-Zustand nur eine geringe Ar-Konzentration von etwa 1% detektiert. Die ursprüngliche Ionendosis von Sauerstoff und Argon ist vergleichbar, die mittels Auger detektierte Ar-Konzentration ist aber um einen Faktor 60 geringer. Nach oder während der Bestrahlung verschwindet der Großteil des Ar aus der Barriere und wird nicht wie der Sauerstoff gebunden. Beim Tempern nimmt die relative Ar-Konzentration um die Hälfte auf 0,5% bei $T_{\text{F-A}} = 500^\circ\text{C}$ ab. Ein Teil des durch die Ionenbestrahlung in das Al_2O_3 implantierten Argons verdampft beim Tempern aus der Barriere. Die Konzentration nimmt linear mit der Temperatur ab (zur Verdeutlichung wurde ein Linearfit (orange) in die Daten gelegt). Bei den wenigen in die Barriere implantierten Ar-Atomen handelt es sich nicht um die Defektzentren, da die Defekte bereits bei $T_{\text{ex}} \approx 100^\circ\text{C}$ ausgeheilt sind (TMR ent-

¹²Die Temperaturregelung wird von einem Eurotherm-Gerät durchgeführt, das unabhängig von der Computersteuerung arbeitet. Die Temperatur war die gesamten 16 h konstant auf 250°C .

spricht Referenzwert), die Ar-Konzentration aber erst bei 500°C auf die Hälfte abgesunken ist.

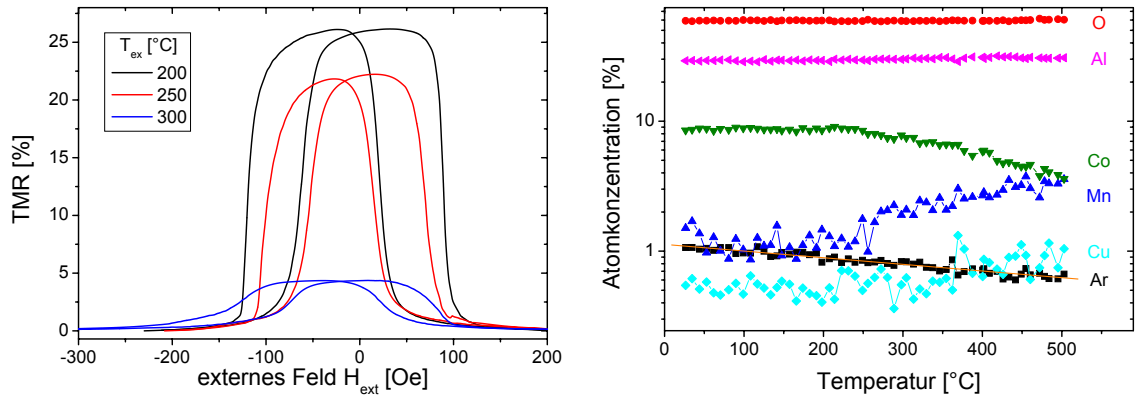


Abbildung 3.18: (LINKS) Ausgewählte Majorloops der Probe Co:Doppel(1,4nm/100s) nach Tempern bei 200°C, 250°C und 300°C. Das Pinning der Elektroden ist nach Auslagerung der Probe nur leicht abgeschwächt, ein breites Plateau mit antiparalleler Orientierung der Magnetisierungen ist vorhanden. (RECHTS) First-Arrival Messung der halben, bestrahlten Probe Co:Ar⁺(100s/-100V). Bei Temperaturen größer als 250°C beginnen Mn und Cu zur Barriere zu diffundieren. Ar verdampft aus der Barriere (Orange: Linearfit an die Ar-Messdaten).

Flächenwiderstand

In Abbildung 3.19(LINKS) ist der Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene Ar⁺-Ionenenergien gezeigt. Der Widerstand im *as-prepared*-Zustand nimmt mit der Ionenenergie aufgrund der Barrierenaufweitung zu und erreicht einen Maximalwert von $R_A = 1,8 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$. Bei $T_{ex} \geq 100^\circ\text{C}$ beginnt der Widerstand aller Proben abzunehmen und erreicht bei der höchsten gemessenen Temperatur sein Minimum. Der Widerstand der stark bestrahlten Probe Co:Ar⁺(100s/-100V) wird nicht auf den Referenzwert ($R_A \approx 10 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$) reduziert, sondern bleibt etwa einen Faktor 6 größer ($R_A = 56 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$). Die Widerstandsabnahme ist ebenso wie die Mn- und Cu-Diffusion mit der Zeit korreliert. Die 16 h getemperten Proben zeigen bei $T_{ex} = 250^\circ\text{C}$ eine steilere Abnahme des Flächenwiderstandes als die nur 1 h getemperten Proben.

Die relative Widerstandsänderung nach der Auslagerung bei 300°C ($R_A @ \text{RT}$ normiert auf $R_A @ 300^\circ\text{C}$) ist in Abb. 3.19(RECHTS)als Funktion der Ionenenergie dargestellt. An die Messwerte wurde ein linearer Fit gelegt, der trotz des großen statistischen Rauschens gut die gemessene Abhängigkeit wiedergibt. Der Widerstand der nicht bestrahlten Probe ändert sich beim Tempern um einen Faktor 3. Das ist ein typischer Wert bei der Auslagerung von MTJs mit 3d-Ferromagneten.[77] Die Probe mit maximal aufgeweiteter Barriere zeigt eine Reduktion des Widerstandes um einen Faktor 30. Die Reorganisation der aufgeweiteten Barriere ist umfangreicher als bei der nicht bestrahlten Referenz. Die Aufweitung der Barriere kann durch die Auslagerung fast vollständig rückgängig gemacht werden. Bei 200°C ist R_A im Mittel um einen Faktor zwei reduziert. Der mittlere TMR ist bei dieser Temperatur gegenüber dem *as-prepared*-Wert leicht verbessert. Die Abnahme des Widerstandes ist somit nicht auf die Bildung von leitfähigen Kanälen in der Barriere zurückzuführen, wie z.B. zusätzliche Pinholes

oder Defekte, die den Magnetowiderstandseffekt reduzieren.

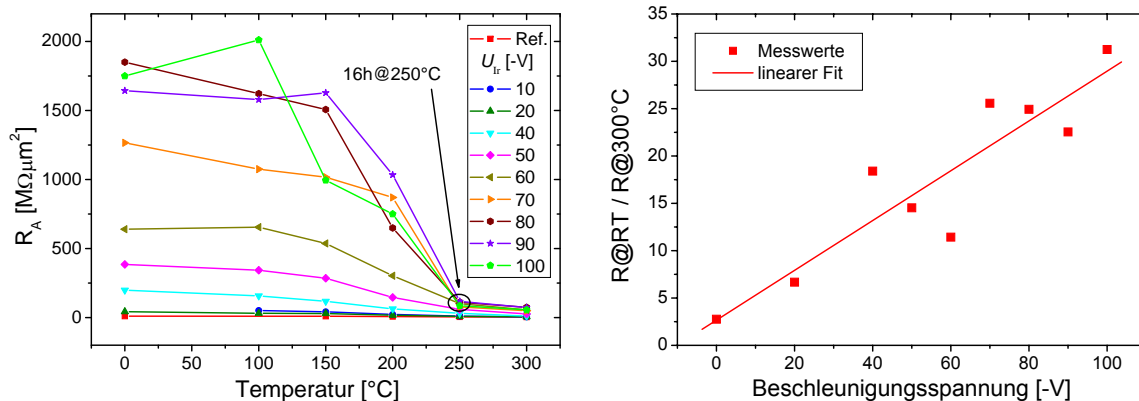


Abbildung 3.19: (LINKS) Flächenwiderstand der Proben $\text{Co}:\text{Ar}^+$ ($100\text{s}/U_{\text{Ir}}$) nach Tempern bei 100°C , 150°C , 200°C , 250°C und 300°C . Der Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab. (RECHTS) Die relative Widerstandsänderung ($R_A(\text{RT})$ normiert auf $R_A @ 300^\circ\text{C}$) ist bei den durch Ar-Bestrahlung aufgeweiteten Barrieren besonders groß. Der Widerstand reduziert sich maximal um einen Faktor 30.

3.2.6 Zusammenfassung

Es wurde ein Modellsystem für bei der magnetischen Strukturierung durch Ionenbeschuss veränderten MTJs entworfen. Dazu wurde eine veränderte Referenzprobe entworfen, deren Exchange Bias mittels Field-Growth aktiviert wird. Eine thermische Behandlung der Probe ist nicht notwendig. Somit kann der Einfluss der Ionenbestrahlung auf die MTJ und getrennt davon die Modifikation durch eine anschließende Auslagerung diskutiert werden. Die Al_2O_3 -Barriere dieser MTJs wird mit niederenergetischen Ar- und He-Ionen mit verschiedener Energie und Dosis bestrahlt. An diesem Modellsystem konnten die bei der magnetischen Strukturierung auftretenden Änderungen der Transporteigenschaften reproduziert und diskutiert werden: Generell nimmt der Flächenwiderstand mit der Ionenenergie und Dosis zu und der TMR ab. Aufgrund des unterschiedlichen Impulsübertrags (Ar hat einen Faktor 10 größere Masse) und der Eindringtiefe (He durchdringt bereits bei einer Ionenenergie von 30 eV die gesamte Barriere) der Ionen, unterscheiden sich die Auswirkungen der He^+ - und Ar^+ -Bestrahlung auf die MTJ.

Die Modifikationen der elektronischen Eigenschaften aufgrund der Ionenbestrahlung können mit drei unabhängigen Mechanismen erklärt werden. Erstens kommt es durch den Energieeintrag zu einer Umordnung der Al- und O-Atome, was in einer Aufweitung der Barriere resultiert. Diese resultiert nicht aus einer Implantation von Ar-Atomen (nur jedes 60. Ar-Ion verbleibt in der Probe), sondern tatsächlich aus einer Umordnung der Atome. Die Aufweitung ist nicht homogen über die gesamte Barriere verteilt, sondern skaliert mit der Eindringtiefe der Ionen. Weiterhin ist die Aufweitung der Barriere korreliert mit der Ionendosis und resultiert in einer starken Zunahme des Flächenwiderstandes. Diese Zunahme ist unabhängig von den spinabhängigen Transporteigenschaften. Zweitens wurde insbesondere bei der Ar^+ -Bestrahlung eine Zunahme der Defektkonzentration innerhalb der Barriere gezeigt. Hierbei handelt es sich möglicherweise um auf der Oberfläche der Probe adsorbierte Fremdatome, die durch den Energieübertrag bei der Bestrahlung sukzessive in die Barriere implantiert werden.

Andererseits kann es sich um vollständig freigestellte Al-Atome während der Aufweitung der Barriere handeln. Über die Barrierendefekte können Hopping-, sowie Spinflip-Prozesse erfolgen. Beide Mechanismen vergrößern den relativen Anteil der unpolarisierten Leitfähigkeit und reduzieren damit den TMR. Bei der Bestrahlung mit Argon-Ionen ist dieser Prozess besonders ausgeprägt. Der große Energieübertrag scheint einen Einbau von Defektatomen zu begünstigen. Im Gegensatz dazu wird bei der Helium-Bestrahlung erst bei sehr großen Ionenenergien eine Zunahme der unpolarisierten Leitfähigkeit detektiert. Der Energieübertrag ist zu gering für die Bildung von Barrierendefekten. Der dritte Mechanismus ist eine Änderung der Spinpolarisation der unteren Elektrode. An der unteren Barrieren/Elektroden-Grenzfläche wird ein Intermixing induziert, die effektive Spinpolarisation der unteren Elektrode nimmt ab. Die Modifikationen sind bereits nach einer geringen Ionendosis gesättigt. Dieser Prozess kann im Fall der Ar^+ -Bestrahlung bis zu einer Ionenenergie von etwa 100 eV ausgeschlossen werden, da die Reichweite der Ionen signifikant geringer ist als die Barrierendicke. Die Modifikation der unteren Elektrode führt zu einer schnellen Abnahme des TMR mit einer unveränderten Biasspannungsabhängigkeit.

Alle drei Effekte sind voneinander unabhängig, insbesondere sind die Defektbildung und die Aufweitung der Barriere unkorrelierte Prozesse mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Teilweise überlagern diese Mechanismen. Beispielsweise kann das Plateau im Flächenwiderstand der Ar^+ -bestrahlten Serie auf eine Überlagerung von Barrierenaufweitung (zunehmender R_A) und Defektbildung (abnehmender R_A) zurückzuführen sein.

Insgesamt nimmt der Widerstand mit zunehmender Ionendosis und Ionenenergie stark zu. Der TMR-Effekt nimmt durch eine Bestrahlung mit Ar-Ionen weniger stark ab als durch eine He^+ -Bestrahlung. Oberhalb einer Schwelle von 60 eV bilden sich in der Barriere Defekte, deren Konzentration proportional zur Ionendosis ist. Der TMR wird reduziert. Durch eine anschließende Auslagerung kann der TMR-Effekt bei einer Temperatur von 100°C wieder regeneriert werden. Die Defekte heilen aus. Oberhalb von 200°C fällt der TMR leicht ab und verschwindet bei Temperaturen größer 300°C. Es kommt zu einer Mn- und Cu-Diffusion zur Barriere. An diesen Materialien kommt es zu einer Spinstreuung und der TMR nimmt stark ab. Der Flächenwiderstand der bestrahlten Proben nimmt bei Temperaturen von 300°C um maximal einen Faktor 30 auf nahezu den Referenzwert ab. Durch eine Reorganisation der Barriere kann die Aufweitung fast vollständig rückgängig gemacht werden.

3.3 Zusammenfassung

Es wurden die Eigenschaften der Elektroden/Barrieren-Grenzflächen in MTJs mit Al_2O_3 -Barriere und klassischen 3d-Ferromagnet-Elektroden untersucht. Die chemischen und magnetischen Grenzflächeneigenschaften wurden in Abhängigkeit einer variablen Oxidation der Al-Schicht sowie einer niederenergetischen Bestrahlung mit Edelgas-Ionen des Al_2O_3 untersucht. Im ersten Fall wurde insbesondere eine partielle Oxidation der angrenzenden Elektrode und im zweiten Fall einer Modifikation der Barriere diskutiert. Weiterhin wurde die Änderung der Eigenschaften aufgrund einer Auslagerung untersucht.

An dem System $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ wurden mittels Röntgenspektroskopie die chemischen und magnetischen Grenzflächeneigenschaften in Abhängigkeit von der Oxidation untersucht.

Aufgrund einer Überoxidation kommt es zu einer bevorzugten Oxidation des Fe der Co-Fe-Legierung. Das Co bleibt weitgehend metallisch und wird nur bei starkem Sauerstoff-Überschuss oxidiert. Während einer Auslagerung zwischen $T_{\text{ex}} = 175^\circ\text{C}$ und 275°C wird das Eisenoxid durch zur Barriere diffundierendes Mn des $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ reduziert. Das Mn segregiert in Korngrenzen an der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche und es bildet sich MnO_x . Das magnetische Moment und der TMR-Effekt der Probe nehmen dadurch zu. Bei weiterer Erhöhung der Auslagerungstemperatur ($T_{\text{ex}} \geq 275^\circ\text{C}$) nimmt der TMR-Effekt ab. Mn-Atome des Antiferromagneten und Cu-Atome der unteren Zuleitung diffundieren zur Grenzfläche und es kommt zur Spinstreuung an diesen Atomen. Bei den stark überoxidierten Proben wird durch verstopfte Korngrenzen die Cu-Diffusion verhindert. Der TMR ist stabil gegen größere Temperaturen. Ist die Al-Schicht unteroxidiert formiert sich an der Grenzfläche möglicherweise die Heusler-Legierung Co-Fe-Al. Der TMR wird durch diese Formation verbessert.

Bei der niederenergetischen Ionenbestrahlung mit Ar- und He-Ionen können keine Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Barrieren detektiert werden. Lediglich die elektronischen Eigenschaften weisen auf eine Modifikation der Barriere und der Grenzflächen hin. Durch die Bestrahlung der Al_2O_3 -Barriere kommt es zu einer Änderung der Al- und O-Bindungen, die Barriere weitet sich auf. Außerdem werden insbesondere bei der Bestrahlung mit Ar^+ Defektstellen in die Barriere implantiert, die den TMR reduzieren. Durch die vergleichsweise leichten He-Ionen mit einer großen Eindringtiefe wird stattdessen insbesondere die untere Barrierengrenzfläche modifiziert. Die effektive Spinpolarisation nimmt ab. Durch eine Auslagerung der Proben kann die Aufweitung der Barriere wieder rückgängig gemacht werden. Außerdem heilen die Barrierendefekte nahezu vollständig aus. Lediglich in der Probe, bei der die Ar-Ionen in einem verschwindenden Maß die untere Grenzfläche erreichen, kann der TMR-Effekt nicht repariert werden. Das Intermixing an der unteren Grenzfläche ist damit durch Tempern nicht wieder zu entmischen.

Kapitel 4

MTJs mit Magnetit-Elektroden

Das Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4) ist einer Sage nach von einem griechischen Hirten namens Magnes entdeckt worden. Die Nägel seiner Schuhe blieben an Gesteinsbrocken haften.[247] Eine andere Deutung führt die Namensgebung auf den Fundort des Minerals, die Landschaft *magnesia*, zurück. Bereits die Griechen berichteten etwa 800 vor Christus von den außergewöhnlichen Eigenschaften des Minerals[248]. Um 1100 wurde Magnetit die Grundlage für eines der ersten Messgeräte. Als magnetisierte, reibungsfrei gelagerte Nadel (üblicherweise schwimmend im Wasser) entstand eines der ersten handlichen Navigationsgeräte, dem späteren Kompass.[249] Wegen der einfachen Produktion fand Magnetit im Laufe der Zeit ein großes Anwendungsspektrum, u.a. als Precursor für die magnetische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht des Datenspeicher-Magnetbandes, in Transformatoren, Induktoren und weiteren elektrischen Bauteilen.[248] Heute ist es in den Fokus zahlreicher Forschungsprojekte der Spintronik gerückt. Für Magnetit wird im Gegensatz zu anderen ferromagnetischen Materialien eine vollständige, negative Spinpolarisation vorhergesagt.[132, 133, 31] Dieses Mineral ist völlig ungefährlich und „relativ einfach“ zu präparieren.¹ Fe_3O_4 weist eine für Oxide außergewöhnlich hohe Curie-Temperatur ($T_C = 585^\circ\text{C}$) auf,[174] was für Anwendungen bei RT unumgänglich ist. Magnetit eignet sich wegen der genannten Vorzüge sehr gut als halbmetallische Elektrode in einem magnetischen Tunnелеlement.

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften des Magnetits eingeführt und eine Abgrenzung zu anderen Eisenoxiden geschaffen. Anschließend wird die Präparation von stöchiometrischem Magnetit als dünne Schicht diskutiert. Die magnetischen und chemischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Fe_3O_4 und der Tunnelbarriere werden im dritten und vierten Abschnitt charakterisiert, sowie die Verwendung von Fe_3O_4 in einer vollständigen MTJ diskutiert.

4.1 Das Mineral Magnetit Fe_3O_4

4.1.1 Elektronische Struktur

Magnetit ist ein oxidisches Mineral mit gemischter Valenz. Es enthält sowohl zweifach- als auch dreifach-ionisierte Fe-Atome, sowie Sauerstoff-Ionen, weswegen es auch Eisen(II–

¹Mit der Präparation von Fe_3O_4 beschäftigt sich ein Großteil dieses Kapitels. Es wird sich zeigen, dass die Präparation einer perfekt stöchiometrischen dünnen Schicht nicht als *relativ einfach* zu bezeichnen ist.

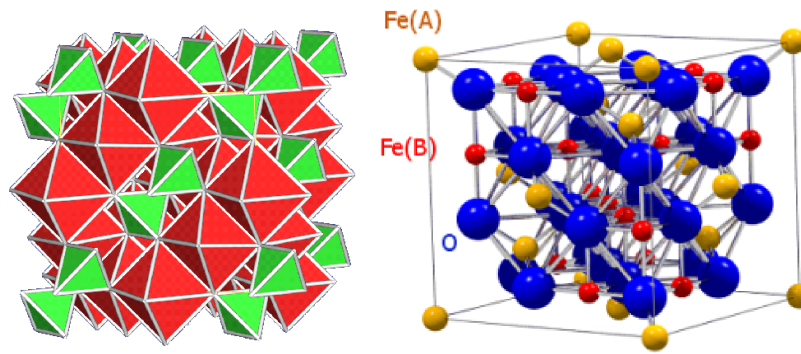


Abbildung 4.1: (LINKS) Schematische Zeichnung der Spinellstruktur. Im normalen Spinell AB_2O_4 schließen vier bzw. sechs Sauerstoffatome jeweils das Element A mittig in einem Oktaeder (rot) bzw. Element B im Tetraeder (grün) ein. Im inversen Spinell ist die Verteilung der Atome A und B komplexer. (aus [250]) (RECHTS) Magnetit kristallisiert in der inversen Spinellstruktur (aus [251]). Die Einheitszelle besteht aus 56 Atomen, die acht Formeleinheiten Fe_3O_4 enthält: je acht $Fe^{3+}O_h$ (gelb), $Fe^{3+}T_d$ (gelb) und $Fe^{2+}O_h$ (rot), sowie 32 Sauerstoffatomen (blau). [252]

III)Oxid genannt wird. Die Kristallstruktur basiert auf der Anordnung des Spinell genannten $MgAl_2O_4$. Allgemein wird eine solche Struktur durch die Formel AB_2O_4 beschrieben (siehe Abbildung 4.1(LINKS)). [250] Die A-Ionen sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Tetraeder-Plätze: T_d) und bilden ein Diamantgitter. Die B-Ionen werden von einem Sauerstoff-Oktaeder (O_h) umschlossen und bilden ein geometrisch frustriertes Pyrochlogitter. Beim inversen Spinell sind die Oktaeder-Gitterplätze jeweils zur Hälfte mit A- und B-Ionen besetzt, die Tetraeder-Plätze vollständig mit B-Ionen. Die Strukturformel kann anschaulich als $B[AB]O_4$ geschrieben werden. Magnetit kristallisiert in der inversen Spinell-Struktur ($Fe^{3+}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$). [253] Jeweils die Hälfte aller Fe^{3+} -Ionen besetzt demnach Oktaeder- und Tetraeder-Plätze. Verbleibende Oktaeder-Plätze sind mit Fe^{2+} -Ionen aufgefüllt. Bei RT ergibt sich eine kubische Einheitszelle mit einer Gitterkonstante von 8,394 Å, die acht Formeleinheiten Fe_3O_4 enthält. [254]

Die Magnetisierung des Magnetits kann mittels der speziellen Kristallstruktur, d.h. der Anordnung der Fe-Ionen im Pyrochlor- sowie Diamantgitter, erklärt werden. Im Modell von Néel wird angenommen, dass die Austauschwechselwirkung der Atome innerhalb eines Untergitters schwach positiv und die Wechselwirkung zwischen den Gittern stark negativ ist. [255] Das führt zu einer antiparallelen Orientierung der magnetischen Momente der beiden Untergitter. Die beiden Fe^{3+} -Ionen weisen ein magnetisches Spin-Moment von $5\mu_B$ auf. Die magnetischen Momente dieser in beiden Gittern in gleicher Anzahl enthaltenen $Fe^{3+}O_h$ - und $Fe^{3+}T_d$ -Ionen koppeln antiferromagnetisch und tragen somit nicht zur makroskopischen Magnetisierung bei (siehe Abb. 4.2). Das Gesamtmoment des Magnetits resultiert alleine aus dem magnetischen Spinmoment des $Fe^{2+}O_h$ (sechs verbleibende Elektronen in der d-Schale) von $m_{spin} = 4\mu_B$ pro Formeleinheit. [255] Magnetit ist damit ein Ferrimagnet. Bereits 1929 haben Forrer und Weiss für das magnetische Moment von Magnetit einen Wert von $4,07\mu_B$ pro

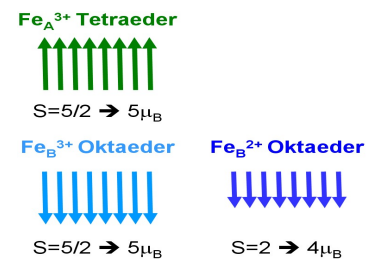


Abbildung 4.2: Darstellung der Spins der Eisenionen. Die Spins der Fe^{3+} -Ionen auf den beiden Untergittern koppeln antiferromagnetisch und tragen daher nicht zum Gesamtmoment bei. (aus [252])

Formeleinheit gemessen.[256] Die geringe Differenz zwischen Messwert und Theorie kann auf ein nicht vollständig verschwindendes Orbitalmoment zurückgeführt werden. [255, 257]

Durch die spezielle Elektronenkonfiguration (di- und trivalente Fe-Ionen) ist das Magnetit ein Halbmetall mit vollständiger *negativer* Spinpolarisation an der Fermikante (siehe Abb. 4.3).[132] Die Majoritätsladungsträger weisen an der Fermi-Kante eine Besetzungslücke auf und haben den Charakter eines Isolators. Die Minoritäten haben bei E_F eine endliche Besetzungsdichte und sind metallisch. Experimentell wurde die negative Spinpolarisation von Magnetit sowohl an Bulk, [258] als auch an Dünnschichtsystemen mittels spin-aufgelöster Photoemission bestätigt,[259, 260] allerdings beträgt die Spinpolarisation nur etwa -80% .[260] Zwischen zwei Nanokontakten bestehend aus kleinen Magnetit-Kristallen konnte ein Magnetowiderstandseffekt in Höhe von 85% gemessen werden.[261] Vollständige MTJs mit Magnetit-Elektrode(n) zeigen trotz intensiver Forschung bisher nur geringe TMR-Effekte,[262] die sich kaum vom intrinsischen Magnetowiderstand des Fe_3O_4 (intergranulares Tunneln, s.u.) abheben.[263, 264, 265] Bei der Verwendung des komplexen Magnetits als Elektrode ist eine perfekte Stöchiometrie und Kristallordnung an der Grenzfläche zur Barriere unumgänglich. Berdunov zeigt in theoretischen Rechnungen, dass sogar die Kristallorientierung und die Atomsorte (Fe^{2+} , Fe^{3+} , O) an der Grenzfläche (Abschlusschicht des Fe_3O_4) den TMR des Systems massiv beeinflussen können.[21, 266] Zahlreiche experimentelle Untersuchungen zeigen den Einfluss von Defektatomen im Fe_3O_4 ,[267, 268] Grenzflächenverunreinigungen und nicht-stöchiometrischen [269] sowie nicht einkristallinem [270] Magnetits auf.

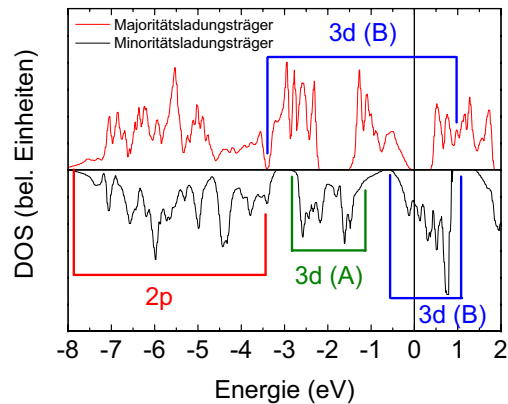


Abbildung 4.3: Simulation der Zustandsdichte für Majoritäts- (oben) und Minoritätsladungsträger (unten). Die Zustandsdichte wird abhängig von den Bindungsenergien von den Elektronen der Fe-Ionen auf Pyrochlor- (A) bzw. Diamantgitter (B) oder den Sauerstoff (2p)-Elektronen dominiert (aus [253]).

4.1.2 Präparationsmethoden

Magnetit wird wegen seines vielversprechenden Anwendungspotenzials von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht. Dementsprechend vielseitig sind die Methoden der Fe_3O_4 -Präparation. Zu den in der Literatur bekannten Standard-Präparationsmethoden von Fe_3O_4 gehört zum Beispiel die reaktive Sputterdeposition. Dabei wird das Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre abgeschieden, so dass es bereits während der Abscheidung oxidiert. Eine weitere verbreitete Methode ist die Deposition von metallischem Eisen mit anschließender Oxidation und gleichzeitiger Auslagerung. In der folgenden Übersicht sind einige Präparationsmethoden zusammengestellt:

- RF-Sputterdeposition vom
 - Fe_3O_4 -Target auf geheiztes Substrat [271]

- Fe₂O₃-Target bei RT [272]
- ungeordneten Fe₃O₄-Fe₂O₃-Target [273]
- DC-Sputterdeposition vom
 - Eisentarget, anschließend Oxidation und Tempern [274]
 - Eisentarget, anschließend Oxidation (RT) [275, 276]
 - ⁵⁷Fe-Target, anschließend Oxidation und Tempern [10]
- Elektronenstrahlverdampfen von
 - Eisen, anschließend Oxidation und Tempern [277]
 - Fe₃O₄-Granulat [270]
- Reaktive Fe-Deposition im Sauerstoff-Plasma mittels
 - Magnetronspütern [278, 279, 269, 280]
 - thermischen Verdampfen [281]
 - Molekularstrahlepitaxie [282, 283]
- Pulsed Laser Deposition vom Fe₃O₄-Target auf geheiztes Substrat [284, 285]
- Galvanisation aus einer wässrigen Lösung [286]
- Überoxidation einer der Fe-Schicht benachbarten Tunnelbarriere [287, 68]

4.1.3 Abgrenzung zu weiteren Eisenoxiden

Bei der Präparation von Magnetit durch eine Oxidation von metallischem Eisen muss beachtet werden, dass weitere stabile Eisenoxid-Phasen existieren. Es kristallisieren folgende Sauerstoff/Eisen-Kompositionen: Wüstit (FeO), Hämatit (α -Fe₂O₃), Maghemit (γ -Fe₂O₃) und Magnetit (Fe₃O₄). Neben reinen Phasen gibt es verschiedene, ungeordnete Mischphasen. Beispielsweise wird FeO_x mit $1,34 \leq x \leq 1,5$ als hochdichtes, magnetisches Speichermedium verwendet.[288] Abbildung 4.4 zeigt den Zusammenhang der Oxide mit der Herstellungstemperatur und der Sauerstoffkonzentration. Bei der Präparation von stöchiometrischem Magnetit muss das insbesondere bei RT relativ schmale (rot markierte) Parameterfenster der äußeren Bedingungen getroffen werden.

In Tabelle 4.1 sind ausgewählte makroskopische Merkmale der Eisenoxide zusammengestellt. Magnetit weist die geringste Formationsenthalpie dieser Oxide auf, die Bildung dieser Phase ist demnach energetisch besonders günstig. Die Dichte aller Oxide ist nahezu identisch. Mittels einer magnetischen Messung bei RT kann der Magnetismus (ferromagnetisch bzw. ferrimagnetisch oder paramagnetisch) bestimmt werden. Neben Fe weisen bei Raumtemperatur nur Magnetit und Maghemit ein großes magnetisches Moment auf. Eine präzise Zuordnung der Oxide kann über das magnetische Moment vorgenommen werden (FeO und α -Fe₂O₃weisen kein magnetisches Moment auf), allerdings sind die Momente von Magnetit ($m = 480 \mu_B$) und Maghemit ($m = 417 \mu_B$) mit der Auflösung des zur Verfügung stehenden AGMs (Unsicherheit von maximal 10%) nicht immer zweifelsfrei unterscheidbar. Das ferromagnetische

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) transformiert oberhalb von 400°C in Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oder unter Abgabe von Sauerstoff in Magnetit.[289] Bei diesem Übergang ändert sich das Sauerstoff-Gitter von einer kubisch dichten Packung in eine hexagonal dichteste Packung, einige Eisen-Atome wechseln von Tetraeder-Plätzen auf Oktaeder-Plätze.[289] Diese Transformation ist im Rahmen der hier verwendeten Präparationsparameter irreversibel.² Hat ein Probe, die oberhalb von 400°C getempert wurde, ein ferromagnetisches Signal, stammt es daher mit Sicherheit vom Magnetit.

	Eisen Fe	Wüstit FeO	Magnetit Fe ₃ O ₄	Hämatit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
O-Konzentration [%]	0	50	57,17	60	60
ΔH_{For} [kcal/mol]	0	-65,0	-267,3	-197,0	
Dichte [g/cm ³]	7,8 [291]	5,7 [292]	5,2 [252]	5,2 [293]	4,9 [294]
Magnetismus	fm	afm	fim	afm	fim [294]
T_C bzw. T_{Neel} [°C]	1316	-75	585 [174]	674	575
M_S [emu/cm ³]	1766		480 [286]		417 [286]

Tabelle 4.1: Ausgewählte makroskopische Eigenschaften der verschiedenen ferromagnetischen (fm), ferrimagnetischen (fim) bzw. antiferromagnetischen (afm) Eisenoxide. Sofern nicht vermerkt, stammen die Werte aus Ref. [197].

4.2 Präparation dünner Magnetitschichten

Als Präparationsmethode zur Herstellung von stöchiometrischem Magnetit wurde zunächst die reaktive Sputterdeposition untersucht. Bei diesem Verfahren oxidiert das Eisen bereits während der Abscheidung. Diese Methode weist aber aufgrund einer Oxidation der Targetoberfläche, der so genannten Targetvergiftung, durch den hohen Sauerstoffpartialdruck eine verschwindende Wachstumsrate auf. Die entstehende Isolationsschicht reduziert die Feldstärke und somit die freien Elektronen. Eine RF-Quelle, mittels der auch eine Kathodenszerstäubung oxidischer Materialien möglich ist, stand nicht zur Verfügung. Die Ergebnisse zur Abscheidung von Magnetit mittels reaktiven Sputterverfahren sind bereits in der Praktikumsarbeit von Martinez zusammengefasst und sollen nicht weiter diskutiert werden.[296]

Als alternative Präparationsmethode wird die Abscheidung von metallischem Fe per DC-Sputterdeposition mit anschließender Oxidation, wie es u.a. von Park durchgeführt wird,[278] verfolgt. Diese Methode ist von Vorteil, wenn eine Oxidation der darunter liegenden Schicht vermieden werden soll.[297] Aufgrund apparativer Beschränkungen kann die Probe nicht bereits während der Abscheidung bzw. Oxidation getempert werden. Motiviert durch die erfolgreiche Herstellung von sehr gut geordneten Heusler-Legierungen durch nachträgliches Heizen (Kapitel 5), wird hier die FeO_x-Schicht erst nach der Abscheidung und Oxidation getempert. Durch das anschließende Tempern soll das Fe₃O₄ rekristallisieren. Die Abscheidung des FeO_x erfolgt durch abwechselnde Abscheidung einer dünnen Fe-Schicht und Oxidation, da eine

²Nur unter bestimmten Präparationsbedingungen und sehr hohen Temperaturen kann eine Rücktransformation in ferromagnetisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beobachtet werden.[290]

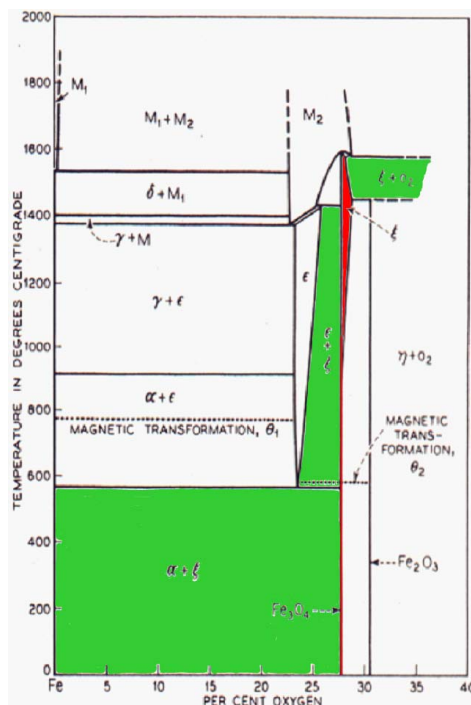


Abbildung 4.4: Phasendiagramm der Eisenoxide. Die einzelnen Phasen sind folgendermaßen abgekürzt: Fe (α , γ , δ), FeO (ϵ), Fe₃O₄(ξ), α -Fe₂O₃(η) und γ -Fe₂O₃(η). Reines Magnetit ist rot, Magnetit-Mischphasen sind grün markiert (nach [295]).

vollständige Oxidation einer dicken Eisenschicht ($d_{\text{Fe}} \approx 50 \text{ nm}$) ohne thermische Aktivierung nicht erfolgreich durchgeführt werden kann.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst untersucht, welche Eisen-Schichtdicken mit der zur Verfügung stehenden ECR-Plasma-Quelle vollständig zu oxidieren sind. Anschließend wird der Einfluss der Auslagerungstemperatur auf die Rekristallisation von Magnetit erforscht. Zuletzt wird durch umfangreiche Bulk- und Grenzflächen-Untersuchungen (AGM, MOKE, XRD, R_A , FY-XAS) das präparierte Fe₃O₄ charakterisiert.

4.2.1 Schichtdickenabhängigkeit

Für eine Abschätzung der Oxidationstiefe wird zunächst die Eindringtiefe der niederenergetischen Sauerstoff-Ionen in Fe bzw. in bereits partiell oxidiertes Material simuliert. Dazu sind mittels SRIM [205] die Stoßprozesse einfallender Sauerstoffionen auf eine 3 nm dicke Schicht mit den theoretischen Dichten für die verschiedenen Materialien berechnet worden. Abbildung 4.5(LINKS) zeigt den simulierten Sauerstoff-Ionenfluss in Eisen für verschiedene Ionenenergien und für die Oxide FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ mit einer Ionenenergie von 100 eV. Die qualitative Abhängigkeit des Ionenflusses von der Proben-tiefe für die verschiedenen Oxidationszustände ist trotz der großen Variation der Dichte (2,4–5,8 g/cm³, siehe Tab. 4.1) nahezu identisch. Lediglich in metallischem Eisen werden die Ionen etwas stärker gestreut. Mit abnehmender Energie verlieren die Ionen bereits nach wenigen Stoßprozessen ihre kinetische Energie und dringen nicht so tief in das Eisen ein. Die Eindringtiefe d_{Ion} , d.h. die Proben-tiefe an der der

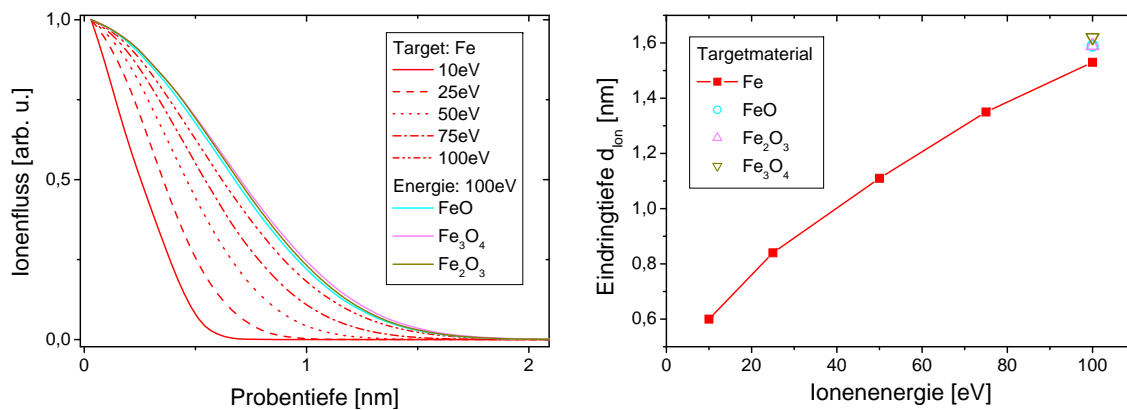


Abbildung 4.5: Ionenfluss und daraus bestimmte Eindringtiefe d_{Ion} . Für die drei Oxide ist die Eindringtiefe bei gleicher Ionenenergie nahezu identisch.

initiale Ionenfluss auf unter 2% abgesunken ist, ist in Abb. 4.5(RECHTS) dargestellt. Die Eindringtiefe der Sauerstoffionen in die verschiedenen Oxide beträgt bei der kinetischen Energie von 100 eV im Mittel $1,6 \pm 0,1$ nm und weicht damit um etwa 5% von $d_{\text{Ion}}(\text{Fe}) = 1,53$ nm ab. Die Simulation der Eindringtiefe in metallisches Eisen für verschiedene Energien ist daher auch für ein bereits teilweise oxidiertes Fe als gute Abschätzung zutreffend. Mit der zur Verfügung stehenden ECR-Plasmaoxidation können daher Fe-Schichten mit einer Schichtdicke größer als 1,5 nm nicht vollständig oxidiert werden.³ Mit der typischerweise verwendeten Beschleunigungsspannung von -10 V kann lediglich eine Eindringtiefe von 0,6 nm erzielt werden.

Zur experimentellen Bestätigung werden Fe-Schichten mit variabler Schichtdicke zwischen 1 nm und 20 nm mit einer konstanten Sauerstoffdosis ($t_{\text{Ox}} = 200$ s) oxidiert. Das entstandene Oxid wird anhand seiner Bulk-Magnetisierung charakterisiert. Im Fall sehr dünner Eisen-Schichten (1 nm und 2 nm) wird die Probe als Multilage, d.h. abwechselndes Abscheiden und Oxidieren, mit einer nominellen Eisen-Gesamtdicke von 36 nm präpariert. Für eine gute Ordnung des Fe₃O₄ sind einige Lagen der Magnetit-Einheitszelle mit einer Kantenlänge von 8,397 Å [298] nötig.[280] Außerdem kann so ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis bei den AGM-Magnetisierungsmessungen erzielt werden. Die Dicke der Eisen-schicht ändert sich aufgrund des bei der Oxidation implantierten Sauerstoffs typischerweise um etwa einen Faktor 1,7. Bei nur partiell oxidierten Eisenschichten liegt dieser Faktor zwischen 1 und 1,7. Die Magnetisierung der Proben⁴ FeOx:Ta-1×5nm, 20nm(200s/-10V) und FeOx:Ta-18×1nm, 2nm(200s/-10V) ist in Abbildung 4.6 zusammen mit Literaturwerten für Fe₃O₄ aufgeführt. Magnetit-Bulkmaterial hat eine Magnetisierung von 470 emu/cm³[197] und Eisen 1707 emu/cm³[75]. Die Magnetisierung dünner Magnetitschichten variiert in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Defektkonzentration, Ordnung und Mikrostruktur des Fe₃O₄ zum Teil stark.[280] Die experimentellen Werte für die Sättigungsmagnetisierung dünner Schichten schwanken je nach Präparationsmethode und Gesamtschichtdicke zwischen 267 emu/cm³ [269]

³Diffusionsprozesse durch das bei der Oxidation entstehende Potential sind bei dieser Diskussion unberücksichtigt.

⁴Die Probenbezeichnung setzt sich in diesem Kapitel aus dem Material des Bufferlayer, den Parametern der Multilagenpräparation $n_{\text{Fe}} \times d_{\text{Fe}}$ (mit n_{Fe} Anzahl der Multilagen und d_{Fe} nominelle Fe-Schichtdicke einer Einzellage) und den Oxidationsparametern t_{Ox} und U_{Ox} für jede Fe-Einzellage zusammen. Führend ist – wie üblich – die Bezeichnung des Kapitels bzw. des zu untersuchenden Materials: FeOx.

und 477 emu/cm^3 [280]. Dünnere Schichten weisen tendenziell eher eine geringere Magnetisierung auf.

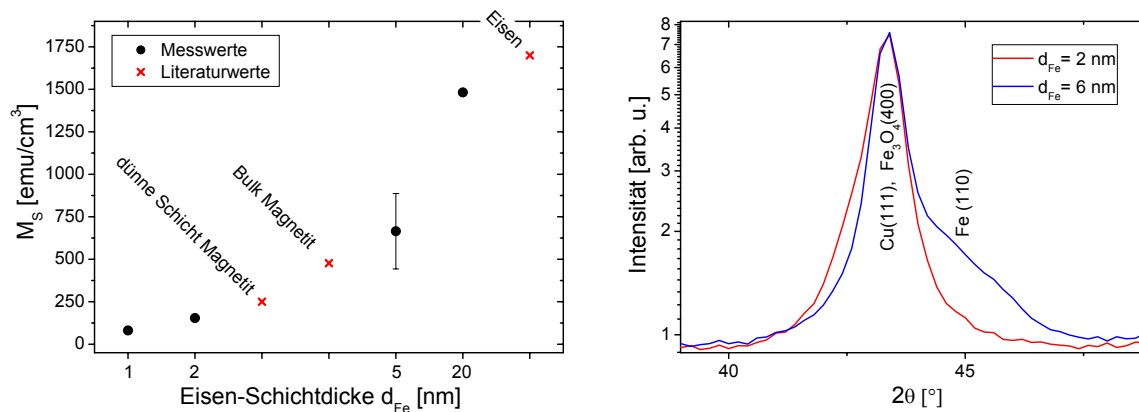


Abbildung 4.6: (LINKS) Bulk-Magnetisierung des FeO_x in Abhängigkeit von der nominellen Schichtdicke einer Einzellege d_{Fe} (die Gesamtdicke des abgeschiedenen Fe beträgt jeweils etwa 36 nm). Zum Vergleich eingezeichnet sind Referenzwerte für die Magnetisierung von Eisen und Bulk-Magnetit, sowie der kleinste für dünne Magnetitfilme gefundene Literaturwert. (RECHTS) XRD-Messung der Proben $\text{FeO}_x:\text{Cu}-6 \times 6 \text{ nm}, 2 \times 18 \text{ nm}$ (200 s/-10V). Letztere weist bei etwa 45° eine deutliche Schulter auf, die aus einem Anteil metallischen Fe(110) resultiert. Bei $d_{\text{Fe}} = 5 \text{ nm}$ ist das Fe nicht vollständig oxidiert.

Die Magnetisierung der Probe mit einer Eisenschichtdicke $d_{\text{Fe}} = 20 \text{ nm}$ beträgt $M_S = 1480 \text{ emu/cm}^3$ und ist signifikant größer als der Literaturwert für Magnetit, ein großer Anteil der tiefer liegenden Eisenatome ist wegen der geringen Eindringtiefe der Sauerstoffatome nicht oxidiert. Bei der Probe mit $d_{\text{Fe}} = 5 \text{ nm}$ wird ein mittlerer Wert von $620 \pm 200 \text{ emu/cm}^3$ erreicht.⁵ XRD-Messungen dieser Probe zeigen an der Winkelposition des Fe(110) eine Schulter (siehe Abbildung 4.6(RECHTS)). Die Probe ist daher nicht vollständig oxidiert. Diese Schulter wird nach der Auslagerung der Probe zu einem ausgeprägten Peak (nicht gezeigt). Die Magnetisierung der Proben mit $d_{\text{Fe}} = 1 \text{ nm}$ und 2 nm ist verglichen mit den Literaturwerten zu klein. XRD-Messungen dieser Proben zeigen kein metallisches Eisen. Während der Oxidation hat sich offensichtlich partiell paramagnetisches FeO oder antiferromagnetisches Fe_2O_3 formiert. Die optimale Schichtdicke wird in dem Intervall von 2 nm und 5 nm zu finden sein. Insgesamt wird sich die Probe nach der Oxidation stets aus einer Überlagerung einer stark oxidierten Schicht an der Oberfläche und einem nur schwach bzw. nicht oxidiertem Material in größerer Tiefe als die Eindringtiefe zusammensetzen. Um die Sauerstoffverteilung zu homogenisieren und die Rekristallisation des Fe_3O_4 anzulassen, muss neben einer auf die Oxidationsparameter angepassten Schichtdicke auch die korrekte Auslagerungstemperatur gefunden werden. Im folgenden Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit ausgewählter Proben mit verschiedenen Oxidationsparametern untersucht.

⁵Der angegebene Fehler resultiert aus der unbestimmten Oxidationstiefe der Fe-Schicht und somit der Unsicherheit in der Gesamtschichtdicke.: Obergrenze $d_{\text{FeO}_x} \equiv 5 \text{ nm}$ (keine Schichtdickenzunahme) und Untergrenze $d_{\text{FeO}_x} \equiv 8,5 \text{ nm}$ (Schichtdickenzunahme wie es für Magnetit typisch ist). Bei $d_{\text{Fe}} = 20 \text{ nm}$ wird die Zunahme der Schichtdicke wegen der geringen Oxidationstiefe vernachlässigt.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit

Entsprechend des Phasendiagramms stellt sich eine reine Magnetit-Phase bei RT nur in einem exakt abzustimmenden Konzentrationsintervall und bei sehr hohen, hier unerreichbaren Temperaturen ($T_{\text{ex}} > 1000^\circ\text{C}$) in einem breiteren Parameterraum ein (rote Markierung in Abb. 4.4). Weiterhin gibt es bei $T \leq 600^\circ\text{C}$ zwei Mischphasen, in denen Fe bzw. FeO gemeinsam mit Magnetit koexistieren (siehe grün unterlegte Bereiche in Abb. 4.4). Es wird hier der Ansatz verfolgt, das Eisen zunächst (zumindest partiell durch die begrenzte Eindringtiefe der Sauerstoffionen) überzuoxidieren. So ist während des Temperns bei der Rekristallisation ausreichend Sauerstoff für die Oxidation von verbliebenem Fe und FeO vorhanden. Eine erhöhte Sauerstoffkonzentration im Oxid kann durch Tempern für 1 h bei 630°C reduziert und so perfektes Magnetit erzeugt werden.[299] Als Schichtdicke wird $d_{\text{Fe}} = 2 \text{ nm}$ gewählt, da bei dieser Schichtdicke, wie bereits gezeigt, tendenziell zu viel Sauerstoff im FeO_x enthalten ist und eine Bildung von FeO- und Fe-Einschlüssen ausgeschlossen ist.[299]

Magnetische Charakterisierung

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wird die Magnetisierung in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und der Oxidationsparameter im AGM gemessen. Dazu werden Proben $\text{FeO}_x:\text{Ta}-18 \times 2 \text{ nm}$ (100s, 200s/-10V, -25V) und $\text{FeO}_x:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm}$ (10s/-25V) hergestellt. Diese werden in kleine etwa $3 \times 3 \text{ mm}^2$ große Stückchen gebrochen und bei Temperaturen zwischen 100°C und 700°C ausgelagert. Die mittels AGM bestimmte Magnetisierung sowie die Squareness des FeO_x ist in Abbildung 4.7 als Funktion der Temperatur dargestellt.⁶

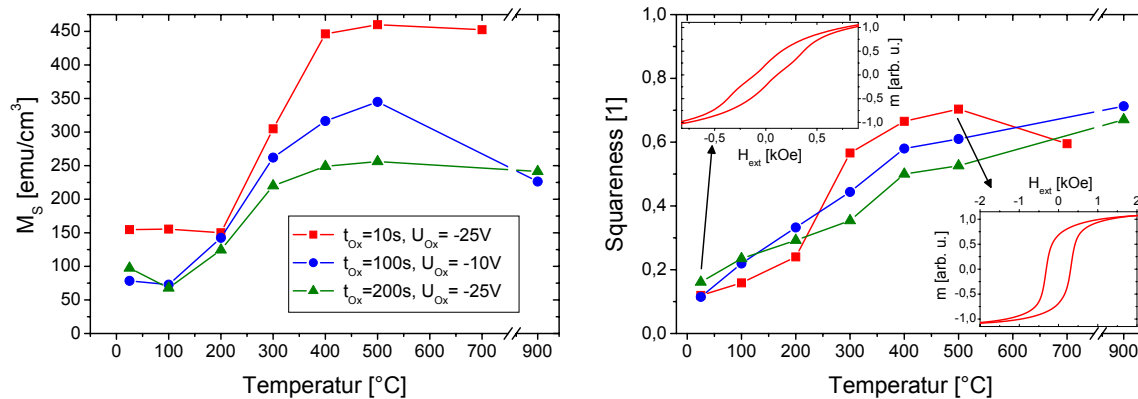


Abbildung 4.7: Magnetisierung (LINKS) und Squareness (RECHTS) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur für Proben mit verschiedenen Oxidationsparametern. Bei einer geringen Dosis und größerer Ionenenergie wird bei $T_{\text{ex}} \geq 400^\circ\text{C}$ eine Bulk-Magnetisierung von 460 emu/cm^3 erreicht, die sehr gut mit den Literaturwerten von Fe_3O_4 übereinstimmt. Die Squareness erreicht einen Maximalwert von etwa 0,7.

⁶Bei der durch die Achsenunterbrechung abgesetzt eingezeichnete Temperatur von 900°C handelt es sich um einen geschätzten Wert. Bei der Auslagerung dieser Probe ist der Temperaturfühler ausgefallen, die Temperatur dadurch unkontrolliert angestiegen. Während der Auslagerung ist das Si-Waferstückchen, das mit einer Klammer fest auf den Kupferblock gedrückt wird, teilweise geschmolzen, nicht jedoch der Kupferblock selbst (Schmelztemperatur $T_S(\text{Si}) = 1400^\circ\text{C}$, $T_S(\text{Cu}) = 1100^\circ\text{C}$). Im Phasendiagramm für eine Cu-Si-Legierung findet sich ein Eutektikum bei einer Cu-Konzentration von etwa 7–20%. Der Schmelzpunkt liegt dann zwischen 800°C und 900°C . [295] Die Proben waren daher Temperaturen zwischen 800°C und 1100°C ausgesetzt.

Nach der Oxidation beträgt das magnetische Moment der Proben zwischen 50 emu/cm^3 und 150 emu/cm^3 und ist einen Faktor drei kleiner als der Literaturwert. Die Squareness ist mit $0,1-0,2$ ebenfalls gering. Der linke Inset in Abb. 4.7(RECHTS) zeigt exemplarisch die Hystereseschleife der nicht getemperten Probe $\text{FeO}_x:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm}(10 \text{ s}/-25 \text{ V})$. Die Form dieser Hysterese ist typisch für eine an einem ungeordneten Antiferromagneten gepinnte ferromagnetische Schicht (bei RT ist lediglich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ antiferromagnetisch) oder für eine Mischung von superparamagnetischen und ferromagnetischen Bereichen. Die Proben mit einer Ionendosis $t_{\text{Ox}} = 100 \text{ s}$ und $t_{\text{Ox}} = 200 \text{ s}$ weisen die kleinsten Magnetisierungen auf, der Anteil von Fe_2O_3 ist demnach größer als bei $t_{\text{Ox}} = 10 \text{ s}$. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass die größere Sauerstoffdosis das FeO_x stärker amorphisiert. Die ferromagnetische Kopplung nimmt dadurch ab, wie es z.B. in dünnen Fe_3O_4 -Schicht beobachtet wird.[280] Die Magnetisierung der beiden stärker oxidierten Proben nimmt zunächst ab. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine Transformation von Magnetit zu dem antiferromagnetischen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Eine Oxidation von restlichem metallischem Fe kann ausgeschlossen werden, da die beobachtete Abnahme dann bei der Probe mit geringer Dosis ($t_{\text{Ox}} = 10 \text{ s}$) ausgeprägter ausfallen müsste und in der XRD-Analyse kein metallisches Fe nachgewiesen wurde (vgl. Abb. 4.6(RECHTS) und 4.9(LINKS)). In dem Temperaturintervall von 100°C bis 500°C nimmt das magnetische Moment bei allen Proben signifikant zu. Der während der Oxidation eingelagerte, teils überschüssige Sauerstoff kann durch die Zufuhr thermischer Energie in der Probe diffundieren und das FeO_x kann rekristallisieren.

Die Probe mit der größten Oxidationsdauer von $t_{\text{Ox}} = 200 \text{ s}$ und einer Beschleunigungsspannung $U_{\text{Ox}} = -25 \text{ V}$ (entsprechend einer simulierten Eindringtiefe von $0,8 \text{ nm}$) weist eine geringe Magnetisierung von maximal $M_S = 256 \text{ emu/cm}^3$ auf. Bei dieser Probe scheint sich durch die große Ionendosis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu formieren, das das Gesamtmoment reduziert. Die bei einer Temperatur von 500°C erreichte Magnetisierung bleibt bei hohen Auslagerungstemperaturen konstant, ein Phasenübergang bei etwa 400°C und damit die Existenz von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kann daher ausgeschlossen werden.

Eine geringere Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Ox}} = -10 \text{ V}$, verbunden mit einer kleineren Oxidationszeit von 100 s führt zu einer maximalen Magnetisierung bei $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ von lediglich $M_S = 345 \text{ emu/cm}^3$. Bei dieser Probe ist eine größere Sauerstoffkonzentration wegen der geringeren Eindringtiefe der O^+ -Ionen an der Oberfläche zu erwarten. Die Bildung des antiferromagnetischen Fe_2O_3 wird somit begünstigt. Wegen des Sauerstoff-Konzentrationsgradienten entlang der Probentiefe muss während der Auslagerung zunächst eine Diffusion von Fe und O stattfinden. Diese kann den Rekristallisationsprozess stören. Dementsprechend erreicht die Magnetisierung dieser Probe bei 500°C kein Plateau. Die Rekristallisierung ist noch nicht abgeschlossen. Bei einer Temperatur von $T_{\text{ex}} \approx 900^\circ\text{C}$ ist M_S wieder stark reduziert. Das deutet auf einen Phasenübergang von ferromagnetischem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu antiferromagnetischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dieser Phasenübergang kann abhängig von den Präparationsparametern zwischen 400°C [290, 300] und 800°C [301] stattfinden.

Die Magnetisierung der Probe mit der geringsten Ionendosis ($t_{\text{Ox}} 10 \text{ s}$) und einer moderaten Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Ox}} = -25 \text{ V}$ erzielt nach der Rekristallisation ($T_{\text{ex}} \geq 400^\circ\text{C}$) eine Magnetisierung von 460 emu/cm^3 , die gut mit dem Literaturwert für Magnetit (480 emu/cm^3) übereinstimmt. Diese Magnetisierung bleibt bis zur maximal untersuchten Temperatur von 700°C im Rahmen des Fehlers konstant. Ein Phasenübergang, der die Existenz von ferromagnetischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Anteilen nahelegen würde, wird nicht beobachtet. Die Rekristallisation

ist bei dieser Probe innerhalb eines Temperaturintervalls $\Delta T_{\text{ex}} = 200^\circ\text{C}$ abgeschlossen, während bei $\text{FeOx:Cu-18}\times 2\text{ nm}$ (100s/-10V) auch nach $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ kein Plateau bzw. Gleichgewichtszustand erreicht ist. Möglicherweise sind bei der geringeren Sauerstoffdosis weniger Umordnungsprozesse notwendig, so dass das Fe_3O_4 bereits nach weniger Energiezufuhr rekristallisiert. Die Squareness aller Proben nimmt mit der Temperatur von etwa 0,2 auf maximal 0,7 zu. Diese kann als Indikator für die Mikrostruktur der Probe verwendet werden (die Mikrostruktur wird im nächsten Unterabschnitt diskutiert). Eine Squareness von 0,7 ist typisch für polykristalline Magnetit-Schichten.[284]

Die Squareness der Probe $\text{FeOx:Cu-18}\times 2\text{ nm}$ (10s/-25V) nimmt zwischen $T_{\text{ex}} = 500 \dots 700^\circ\text{C}$ wieder leicht ab. Das Magnetit scheint amorph zu werden. Zum Vergleich wird die Magnetisierung vergleichbarer Proben mittels MOKE untersucht.

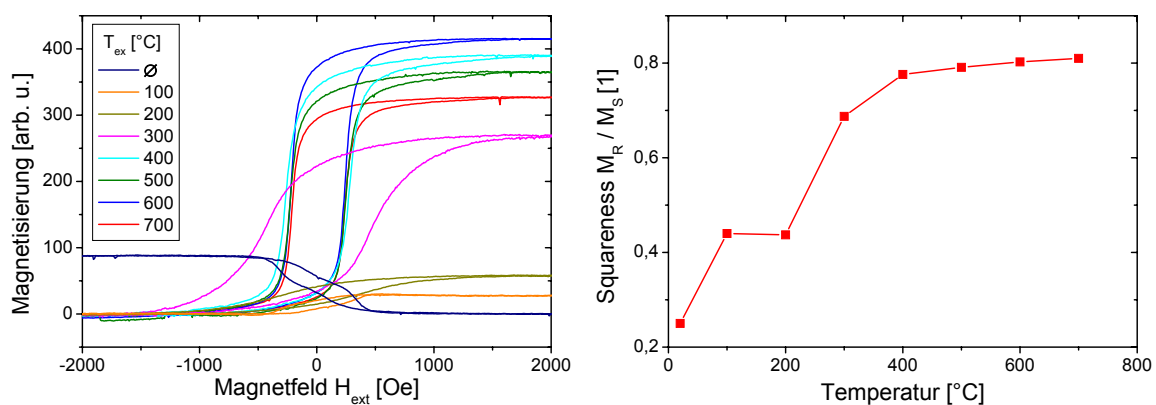


Abbildung 4.8: (LINKS): Mittels MOKE gemessene Hystereseschleifen der Probe $\text{FeOx:Cu-18}\times 2\text{ nm}$ (100s/-10V) bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen. (RECHTS): Die Squareness nimmt während der Auslagerung mit der Temperatur zu.

MOKE-Messungen zeigen qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (siehe Abbildung 4.8). Die *as-prepared*-Probe weist ein Schaltverhalten von isotrop gepinnten Ferromagneten auf. Außerdem ist die Kerrdrehung invers zu der der ausgelagerten Proben. Die Kerr-Drehung ist für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 signifikant verschieden.[302, 303] Da die MOKE-Messungen typischerweise wenige Grad oberhalb der minimal reflektierten Intensität durchgeführt wird, kann eine unterschiedlich große Kerr-Drehung zu einer Inversion der MOKE-Hysteresekurve führen. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Hinweis auf die Existenz von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, das während des Temperns reduziert wird. Das MOKE-Signal invertiert bereits nach Tempern auf 100°C und nimmt mit zunehmender Auslagerungstemperatur zu. Die Squareness nimmt während der Rekristallisation von 0,2 auf etwa 0,8 zu. Das Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten AGM-Messungen.

Strukturelle Charakterisierung

Anhand von Röntgen-Beugung (XRD) und Reflektivitätsmessung (XRR) soll der Einfluss des Temperns auf die Kristallstruktur und das Schichtsystem untersucht werden. Es werden Gonio-Scans an einer $2\times 2\text{ cm}^2$ großen, auf 500°C getemperten sowie der *as-prepared*-Probe $\text{FeOx:Cu-18}\times 2\text{ nm}$ (100s/-10V) aufgenommen. Als Referenz wird eine entsprechende Probe

ohne Magnetit-Schicht gemessen, um den Einfluss des Cu-Buffers bzw. Wafers zu bestimmen. Die Probe wird während der Messung um 3° verkippt, um die Intensität des bei etwa 68° liegenden Si(400)-Peak des einkristallinen Wafers stark zu unterdrücken (siehe Abbildung 4.9). Neben den Interferenzmustern des Kupfer-Buffers (200) und (111) sind bei 57° , 43° und 36° Beugungsreflexe zu erkennen. Diese Peaks könnten vom Fe_3O_4 resultieren (in der Abbildung sind die zugehörigen Millerindizes genannt). An nur wenige Zehntel Grad abweichenden Positionen zeigen auch $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Beugungsreflexe (siehe Tabelle 7.1). Eine Zuordnung des Eisenoxids anhand der Peakposition ist wegen der geringen Abweichungen ausgeschlossen.

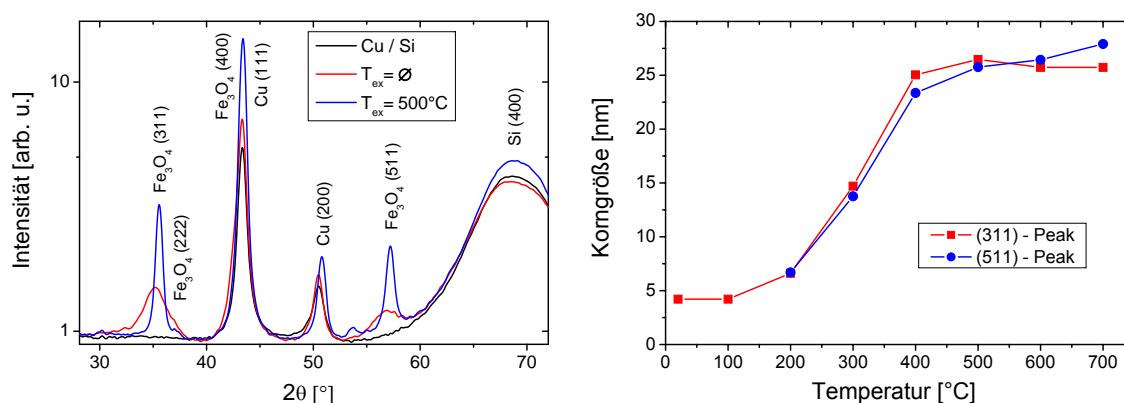


Abbildung 4.9: (LINKS) Gonioscan an $\text{FeO}_x\text{:Cu-18}\times\text{2 nm}$ (100s/-10V) vor und nach der Auslagerung. Die Probe ist um drei Grad verkippt gemessen, um die Intensität des Si-(400)-Peaks zu reduzieren. Die Beugungsreflexe sind gemäß Referenz [304] mit möglichem Material und der zugehörigen Kristallebene bezeichnet. Zusätzlich ist eine Referenzmessung ohne Magnetit ($\text{FeO}_x\text{:Cu}$) eingezeichnet. (RECHTS) Aus den Gonioscans der Probe $\text{FeO}_x\text{:Cu-18}\times\text{2 nm}$ (100s/-10V) bestimmte Korngröße in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur. Bei der Rekristallisation nimmt die Korngröße auf etwa 25 nm zu.

Nach dem Auslagerungsprozess weisen die Peaks durch die Rekristallisation des Magnetits eine größere Intensität auf und sind deutlich schmaler. Anhand der Halbwertsbreite der (311)- und (511)-Peaks von Magnetit wird über die Scherrerformel (Gleichung 2.21) die mittlere Korngröße des Magnetits berechnet. Für $\text{FeO}_x\text{:Cu-18}\times\text{2 nm}$ (100s/-10V) ist durch abwechselndes Tempern und Messen eines XRD-Spektrums die Korngröße in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur bestimmt worden (siehe Abbildung 4.9). Bei der *as-prepared*-Probe und bei 100°C ausgelagerter Probe ist die Kohärenzlänge senkrecht zur Schicht mit etwa 4 nm gering.⁷ Dieses Ergebnis entspricht gut der theoretischen Dicke einer einzelnen Schicht ($d_{\text{Fe}} = 2 \text{ nm}$) nach der Oxidation. Die Multilagenstruktur ist somit noch vorhanden. Im Temperaturintervall zwischen 200°C und 400°C , in dem auch die magnetischen Eigenschaften eine drastische Änderung zeigen, nimmt die Korngröße um einen Faktor sechs auf im Mittel 26 nm zu. Das FeO_x ordnet während der Auslagerung und rekristallisiert. Die ursprüngliche Multilagenstruktur wird homogenisiert (die Korngröße ist deutlich größer als die Einzellagenschichtdicke). Eine vergleichbare Korngröße zwischen 20 und 30 nm findet auch Uotani.[274] Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt im Mittel zu keiner nennenswerten Vergrößerung der Körner. Bei dem auf die beschriebene Weise hergestellten Magnetit handelt es sich

⁷Eine Bestimmung des FWHM des (511)-Peaks ist wegen der Überlagerung mit dem Si-(400)-Peaks bei $T_{\text{ex}} \leq 200^\circ\text{C}$ nicht möglich.

daher um ein nanokristallines Material.

In Abbildung 4.10(LINKS) sind die aus Reflektivitätsmessungen gefitteten Schichtdicken aufgetragen. Die *as-prepared*-Probe weist eine Cu-Schichtdicke von 22,7 nm auf, die gut mit der nominellen Dicke von 25 nm übereinstimmt.⁸ Die nominelle Fe-Schichtdicke von 36 nm ändert sich während der Oxidation durch die Einlagerung von Sauerstoff auf 61,6 nm. Anhand der Dichte bzw. der Atomkonzentration wird eine Schichtdickenzunahme von etwa einem Faktor zwei erwartet:

$$\begin{aligned} & d_{\text{Fe}} = 36 \text{ nm} \\ \rho(\text{Fe})[75] & \Rightarrow \mathcal{C}(\text{Fe}) = 3024 \text{ Atome/nm}^2 \\ \Rightarrow & \mathcal{C}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \mathcal{C}(\text{Fe}) + \mathcal{C}(\text{O}) \stackrel{\text{Fe}_3\text{O}_4}{=} \mathcal{C}(\text{Fe}) + 4/3 \cdot \mathcal{C}(\text{Fe}) = 7056 \text{ Atome/nm}^2 \\ \rho(\text{Fe}_3\text{O}_4)[252] & \Rightarrow d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 74,5 \text{ nm} \end{aligned}$$

Bei der hier untersuchten Probe beträgt die Zunahme der Schichtdicke durch die Oxidation nur einen Faktor 1,7. Möglicherweise ist das Fe nicht vollständig zu Fe_3O_4 oxidiert.

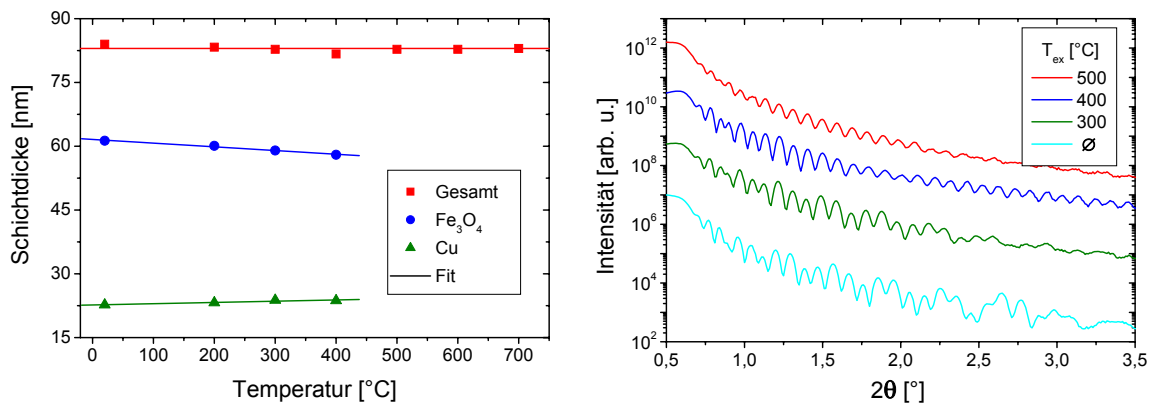


Abbildung 4.10: (RECHTS): XRR-Messungen der Probe $\text{Fe}_0\text{x}:\text{Cu}-18\times 2 \text{ nm}$ (100s/-10V) für verschiedene Auslagerungstemperaturen. Die bei niedrigen T_{ex} vorhandene Schwebung verschwindet mit zunehmender Temperatur, d.h. die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$ -Grenzfläche verschmiert. **(LINKS):** Aus den XRR-Messungen gefittete Schichtdicken. Die Gesamtdicke der Probe bleibt konstant, während die Einzelschichtdicken leichte Verschiebungen aufweisen. Oberhalb von 400°C ist die Einzelschichtdicke nicht mehr erchenbar.

Durch die Auslagerung wird die Gesamtschichtdicke nicht signifikant verändert. Es ergibt sich eine mittlere Schichtdicke für alle Temperaturen von $83 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ mit einer zu vernachlässigenden Schichtdickenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Einzelschichtdicken von Kupfer und FeO_x ändern sich hingegen deutlich.⁹ Die Fe_3O_4 -Schicht scheint bis 400°C etwa 10% dünner, die Cu-Schicht dementsprechend dicker zu werden. Offensichtlich bleibt die absolute Cu- und Fe-Konzentration konstant. Eine Reduktion des Eisenoxids durch das

⁸Die Wachstumsrate von Kupfer wurde nicht vor jeder Sputterzeit neu geeicht, da die benötigte Genauigkeit unterhalb der Schwankung der Schichtdicke von typischerweise 10% liegt.

⁹Oberhalb von 400°C ist eine Bestimmung der Einzelschichtdicken nicht mehr möglich. Während bei der *as-prepared* und der 300°C -Messung in den Reflektivitätsmessungen (siehe Abb. 4.10(RECHTS)) zwei überlagerte Frequenzen zu erkennen sind, verschwindet diese Schwebung bei $T_{\text{ex}} \geq 400^\circ\text{C}$. Bei 500°C ist die Fit-Routine nicht mehr in der Lage die Einzelschichten aufzulösen.

Kupfer und die Bildung eines Kupferoxides kann wegen der um eine Größenordnung betragsmäßig kleineren Formationsenthalpie von CuO_2 ausgeschlossen werden (siehe Tabelle 7.2). Da Cu und FeO_x keine Mischphase bilden, kommt es möglicherweise während der Rekristallisation zu einer Agglomeration von FeO_x im Kupfer oder umgekehrt. In dem Fall wird die Grenzfläche sehr rau und ist nicht mehr mittels Bragg-Beugung detektierbar. Die mit steigender Temperatur auftretende Änderungen in den Einzelschichtdicken kann ein Hinweis darauf sein, dass diese Agglomeration bereits bei niedrigeren Temperaturen beginnt. Diese zunehmende Rauigkeit der Cu/ FeO_x -Grenzfläche könnte die diskutierte abnehmende Squareness des Bulk-Materials bei hohen Temperaturen erklären, da die Squareness von der Ordnung des Buffermaterials abhängt.[284]

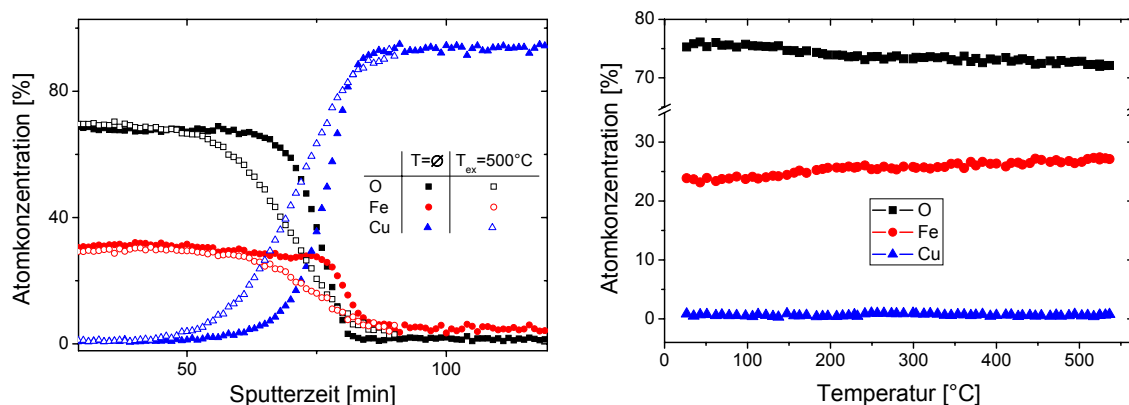


Abbildung 4.11: (LINKS): Auger-Tiefenprofil der Probe $\text{FeO}_x:\text{Cu}-5 \times 2 \text{ nm}$ (200s/-25V) vor und nach dem Tempern bei $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$. Die Trennung zwischen den Materialien Fe und Cu ist nach der Auslagerung nicht mehr scharf. (RECHTS): First-Arrival-Messung der Probe $\text{FeO}_x:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm}$ (200s/-25V). Während des Temperns nimmt die Sauerstoff-Atomkonzentration leicht ab, überschüssiger, ungebundener Sauerstoff gast aus oder wird gebunden. Es diffundiert kein Cu zur Oberfläche.

Von der Cu/ FeO_x -Grenzfläche der Probe $\text{FeO}_x:\text{Cu}-5 \times 2 \text{ nm}$ (200s/-25V) wurden vor und nach dem Tempern für 1 h bei 500°C je ein Auger-Tiefenprofil aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.11 miteinander verglichen. Im *as-prepared*-Zustand ist die Eisen- und Kupfer-Schicht deutlich voneinander separiert. Nach dem Tempern ist die Trennung zwischen Cu und FeO_x im Vergleich zu der *as-prepared*-Messung aufgeweicht. Die Atomkonzentration von Eisen und Sauerstoff nimmt bereits bei kleinerer Sputterzeit ab und die Steigung an den Flanken im Kreuzungspunkt mit dem Cu-Profil ist geringer. Umgekehrt nimmt das Cu bereits in geringerer Tiefe zu. Die Materialien interdiffundieren an der Grenzfläche.¹⁰ Eine Oxidation des Cu, verbunden mit einer Reduktion des benachbarten FeO_x , kann ausgeschlossen werden, da die Profile von O und Fe in beiden Proben korreliert sind und keine Verschiebung der Sauerstoffverteilung zum Cu zu finden ist. Es bildet sich daher entweder eine sehr raue Grenzfläche, eine Cu-Fe-O-Legierung an der Grenzfläche oder in dem Cu entstehen FeO_x -Ausscheidungen. Das Ergebnis erklärt die verschwindende Grenzfläche in den XRR-Messungen oberhalb von 400°C .

In Abbildung 4.11(RECHTS) ist eine First-Arrival-Messung (Temperaturrampe etwa $1^\circ\text{C}/\text{min}$) der Oberfläche des halben Schichtsystems $\text{FeO}_x:\text{Cu}-5 \times 2 \text{ nm}$ (200s/-25V) dargestellt. Die

¹⁰Ein solches Tiefenprofil könnte auch als Messartefakt aus einer schlechteren Tiefenauflösung resultieren. Die Durchmischung an der Cu/ FeO_x -Grenzfläche wird aber in weiteren Tiefenprofilen bestätigt.

Oberfläche dieser halben Probe ist nach dem Tempern auf 500°C nahezu unverändert. Es diffundiert, wie auch in dem Tiefenprofil zu sehen ist, kein Cu durch das Fe₃O₄ hindurch zur Proben-Oberfläche. Durch das Tempern nimmt die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche der Probe ab. Während der Rekristallisation zu Fe₃O₄ frei werdender Sauerstoff gast demzufolge aus oder wird in tieferen Schichten gebunden.

Stöchiometrie

Bisher wurde durch indirekte Messungen auf die Existenz von Magnetit geschlossen. Eine Charakterisierung des Eisenoxids kann mit Hilfe von XAS- und XMCD-Messungen vorgenommen werden. Insbesondere die Spektren an der Fe-L_{2,3}-, sowie der O-K-Kante zeigen charakteristische Peakformen, die eine eindeutige Unterscheidung zwischen den verschiedenen Eisenoxiden ermöglichen. Anhand der XMCD-Spektren können sogar kleinste Abweichungen in der Stöchiometrie detektiert werden. Zunächst sollen die charakteristischen Absorptionsspektren der verschiedenen Oxide diskutiert werden. Anschließend wird auf die Messungen des Dichroismus eingegangen. Es werden Bulk- und Grenzflächeneigenschaften miteinander verglichen.

In Abbildung 4.12(OBEN) sind Referenzspektren der O-K-Kante der relevanten Eisenoxide FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ gezeigt. Insbesondere anhand der charakteristischen Form der Peaks A und C kann auf den Oxidationsgrad des Eisens geschlossen werden. Peak A weist bei Hämatit eine Doppelstruktur auf. Bei FeO und Fe₃O₄ hat A keine Doppelspitze und weist bei FeO eine geringe Intensität auf. Im Magnetit ist Peak A leicht asymmetrisch, das Maximum ist zu niedrigeren Energien verschoben. Peak B (die eigentliche Absorptionskante) ist bei allen Oxiden vergleichbar und lediglich einige eV in der Energie verschoben. Bei den verschiedenen Oxiden bildet sich oberhalb der Absorptionskante eine unterschiedlich stark ausgeprägte Schulter C aus. Der Peak D verschiebt sich mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Oxid zu größeren Energien. In Abbildung 4.12(UNTEN) ist ein Spektrum des Bulk-Materials in Fluoreszenzdetektion der Probe FeO_x:Cu-18×2 nm (200s/-25V) und eine oberflächensensitive Messung in TEY-Detektion von FeO_x:Cu-18×2 nm (10s/-25V) gezeigt. Beide Messungen entsprechen sowohl von der Peakposition als auch von der charakteristischen Form gut dem Referenzspektrum vom Magnetit. Die Intensitäten der einzelnen Peaks variieren in der Bulk- und Oberflächen-Messung

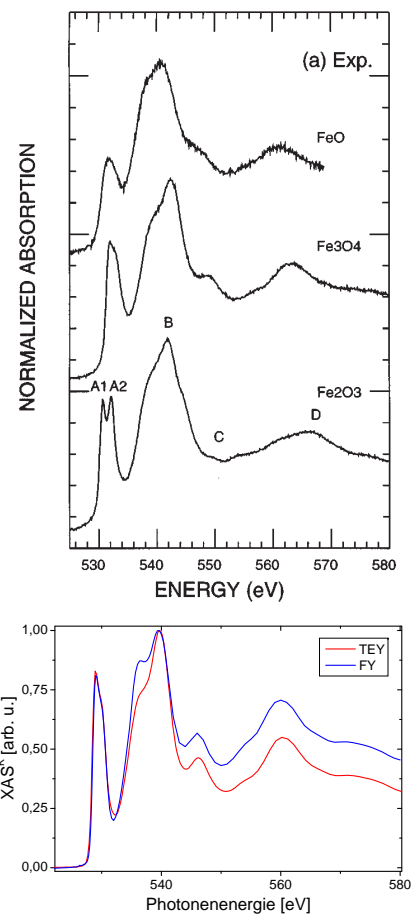


Abbildung 4.12: (OBEN) Referenzspektren an der Sauerstoff K-Kante der verschiedenen Eisenoxide (aus [305]). (UNTEN) TEY bzw. FY-Spektrum der bei 550°C getemperten Probe FeO_x:Cu-18×2 nm (10s/-25V) bzw. FeO_x:Cu-18×2 nm (100s/-25V). Beide Proben zeigen eine dem Magnetit vergleichbare Bindung der Sauerstoffs.

leicht. Dieses kann auf das zusätzliche Sauerstoff-Signal des SiO_2 -Wafers bei der Messung in Fluoreszenz-Detektion zurückgeführt werden. Diese Messung deckt sich gut mit den experimentellen Ergebnissen der magnetischen Untersuchungen und belegt die Existenz von Magnetit sowohl im Bulk-Material als auch an der Oberfläche.

Eine weitere Charakterisierung ist anhand der Absorptionsspektren an der Eisen- $L_{2,3}$ -Kante möglich. In Abbildung 4.13 sind Referenzspektren der drei reinen Eisenoxide FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 , sowie von nicht oxidiertem Eisen gezeigt. Letzteres ist strukturlos und weist lediglich die Peaks an den L_2 - und L_3 -Resonanzen auf. Bei FeO ist die L_3 -Kante bis auf einen pre-edge-Peak unverändert. Die Intensität der L_2 -Kante ist etwa halbiert und weist eine leichte Multiplett-Struktur auf. Signifikant werden die Unterschiede bei Magnetit und Hämatit. Die L_3 -Kante ist durch die veränderte elektronische Umgebung zu höheren Energien verschoben. Das Spektrum von Fe_3O_4 zeigt eine zusätzliche Schulter einige eV vor der L_3 -Resonanz. Bei Hämatit ist diese ein separater, kleiner Peak. Die Intensität I^{L_2} ist vergleichbar mit der von Wüstit. Fe_3O_4 weist eine Dreifach-Struktur mit zwei vergleichbar hohen Peaks und einer pre-edge Schulter mit geringerer Intensität auf. Bei Fe_2O_3 finden sich an der L_2 -Resonanz zwei charakteristische Maxima mit vergleichbarer Intensität, getrennt durch einen kleinen Dip.

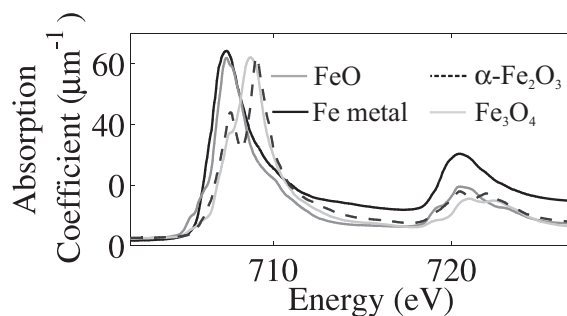


Abbildung 4.13: Referenzspektren der verschiedenen Eisenoxide und metallischen Eisens an der $\text{Fe-L}_{2,3}$ -Kante. Die Spektren der einzelnen Oxide zeigen charakteristische Merkmale, die eine Bestimmung des Oxidationsgrades ermöglichen (aus [153]).

In Abbildung 4.14 sind Oberflächen- und Bulk-sensitive Absorptionsspektren der Probe $\text{FeOx:Cu-18}\times\text{2nm}(10\text{s}/-25\text{V})$ vor und nach der *ex-situ* Auslagerung bei 550°C gezeigt. Sowohl die TEY- als auch die FY-Spektren der *as-prepared*-Proben zeigen die für Fe_2O_3 charakteristischen Multiplett-Strukturen: An den L_2 - sowie L_3 -Kanten findet sich ein Dip, der jeweils zwei Maxima trennt. Nach der Rekristallisation entspricht die spektrale Struktur der von Fe_3O_4 : Der Peak an der L_3 -Kante ist zu einer Schulter zurückgebildet, die L_2 -Kante weist eine dreifach-Peakstruktur auf. Das bestätigt, dass das Hämatit während des Temperns sowohl im Bulk als auch an der Oberfläche reduziert wird und das Material zu Fe_3O_4 rekristallisiert.

Anhand der O-K- und Fe- $L_{2,3}$ -Absorptionsspektren kann nur grob auf die Oxidationsstufe bzw. das vorliegende Oxid geschlossen werden. Das XAS ist gegenüber kleinen Änderungen der Stöchiometrie $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ nahezu unverändert. Für eine hohe Spinpolarisation ist aber eine nahezu perfekte Zusammensetzung des Fe_3O_4 notwendig. [10, 306] Der magnetische Zirkulardichroismus an der Fe- $L_{2,3}$ -Kante ist auf kleinste Modifikationen der Stöchiometrie sensitiv. [10, 307, 308, 299] In Abbildung 4.15 ist ein simuliertes XMCD-Spektrum für perfekt geordnetes Fe_3O_4 gezeigt. Außerdem ist der Einfluss der Fe-Atome auf den drei verschiedenen Gitterplätzen (Fe^{3+}O_h , Fe^{2+}O_h und Fe^{3+}T_d) getrennt voneinander dargestellt. Die parallel orientierten Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Atome auf den Oktaeder-Gitterplätzen koppeln ferromagnetisch und zeigen dementsprechend ein negatives XMCD-Signal an der L_3 -Kante. Die Fe^{3+} -Atome auf den Tetraeder-Plätzen zeigen ein positives ξ^{L_3} , was deren antiferromagnetische Kopplung

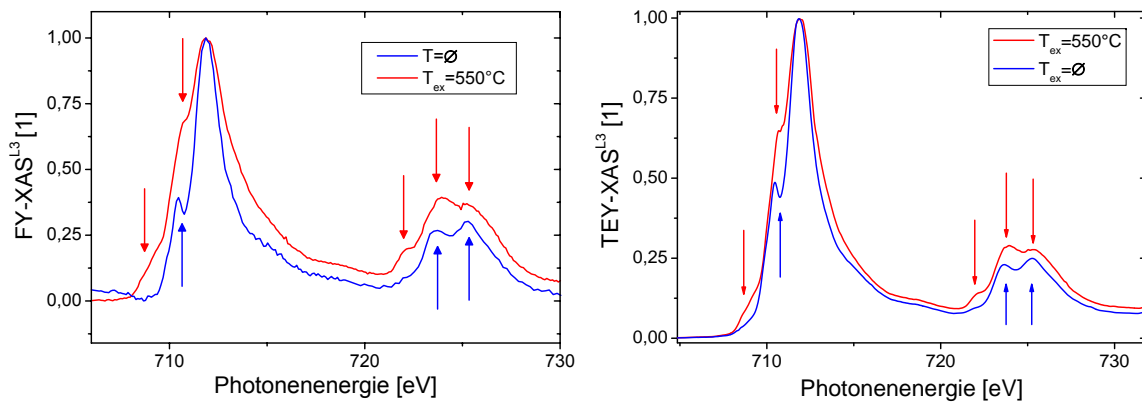


Abbildung 4.14: Absorptionsspektren der Probe $\text{Fe}_0\text{x}:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm}$ ($200\text{s}/-25\text{V}$) in Fluoreszenz (**LINKS**) und Elektron-Yield-Detektion (**RECHTS**) vor und nach dem *ex-situ*-Tempern für 1 h bei 550°C . Die Spektren der getemperten Probe zeigt jeweils die charakteristische Peakform für Fe_3O_4 , während die Spektren der *as-prepared*-Probe typisch für ein Fe_2O_3 dominiertes Eisenoxid sind. Bei der Rekristallisation wird überschüssiger Sauerstoff abgegeben.

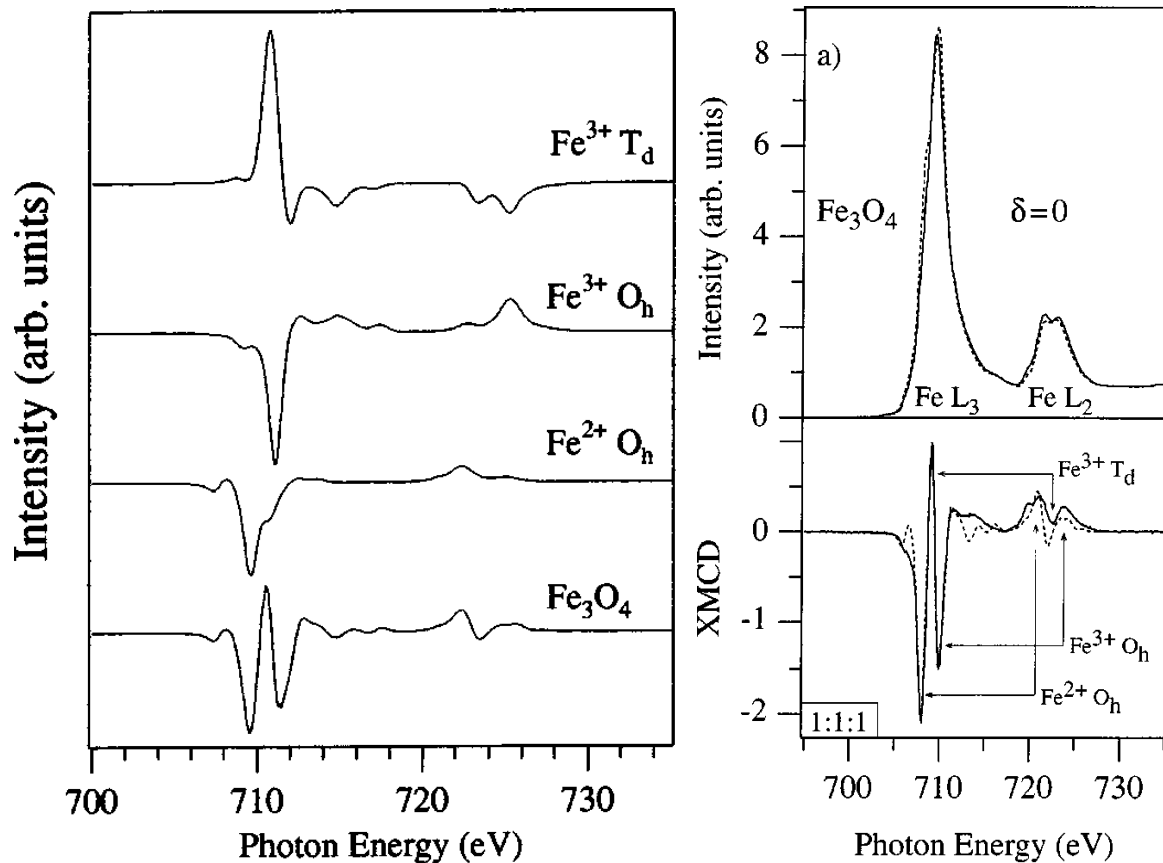


Abbildung 4.15: (**LINKS**) Simulierte Beiträge zum XMCD-Signal der Fe-Atome auf den drei verschiedenen Gitterplätzen. Summation der Anteile im Verhältnis 1:1:1 ergibt das theoretische XMCD-Spektrum für Fe_3O_4 . (**RECHTS**)(**OBEN**) Mit rechts- (gestrichelt) und links-zirkular polarisiertem Licht (durchgezogen) gemessene Absorptionsspektren von epitaktisch gewachsenem Magnetit. (**RECHTS**)(**UNTEN**) Vergleich der simulierten (gestrichelt) und experimentellen (durchgezogen) XMCD-Spektren. (aus [306])

mit den Oktaeder-Eisenatomen belegt.[306] An der L_2 -Kante weist das Spektrum eine Multiplettstruktur mit geringer Intensität auf. Für eine Untersuchung der Stöchiometrie und insbesondere der Besetzung der verschiedenen Gitterplätze reicht die Betrachtung der Peak-Intensitäten an der L_3 -Kante aus.

Bereits eine geringe Veränderung in der Besetzung der Gitterplätze, d.h. eine leichte Änderung der Fe/O-Konzentration führt zu einer drastischen Änderung der charakteristischen XMCD-Peakform, insbesondere der Intensität der drei Fe-Peaks Fe^{3+}O_h , Fe^{2+}O_h und Fe^{3+}T_d . In Abbildung 4.16 sind gemessene (durchgezogen) und simulierte (gestrichelt) Spektren von $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ mit im Vergleich zu stöchiometrischem Magnetit ($\delta=0$) größerer Sauerstoff-Konzentration dargestellt. Bereits eine geringe Konzentrationsänderung zugunsten des Sauerstoffs ($\delta=0,036$; d.h. in etwa jeder vierten Einheitszelle ist ein Defekt zu finden) ist eine signifikante Veränderung des XMCD-Spektrums sichtbar. Das magnetische Moment der einzelnen Fe-Atome ändert sich. Bei einem Sauerstoffüberschuss nimmt die Peakintensität von Fe^{2+}O_h betragsmäßig ab und $\xi^{L_3}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)$ nimmt zu.[306, 10] Mit zunehmender Eisenkonzentration verstärkt sich diese Änderung in den Peakintensitäten ($\delta=0,09$). Hämatit entspricht einer Stöchiometrieänderung von $\delta=0,34$. Es kann mit dieser Methode daher sehr sensitiv die Stöchiometrie charakterisiert werden. Ist der Sauerstoff-Gehalt in der Probe zu gering, nimmt der Fe^{2+}O_h -Peak zu.

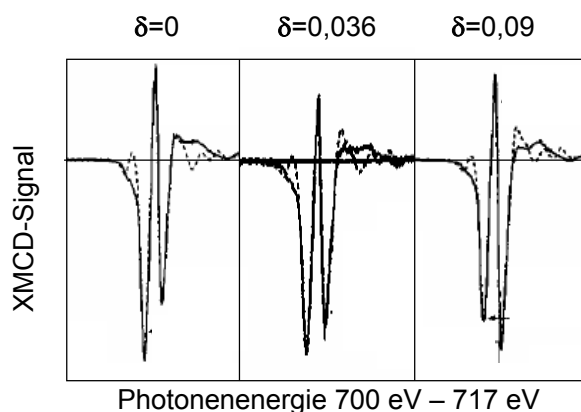


Abbildung 4.16: XMCD-Spektren der L_3 -Kante für Magnetit mit leicht abweichender Stöchiometrie $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$. Ausgehend von Magnetit wird der prozentuale Anteil des Sauerstoffs erhöht. Eine Verschiebung der Stöchiometrie zu Fe_2O_3 (entspricht $\delta=1/3$) resultiert in einer Zunahme der Intensität des Fe^{2+}O_h -Peak, umgekehrt nimmt $\xi^{L_3}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)$ ab. (nach [306, 10])

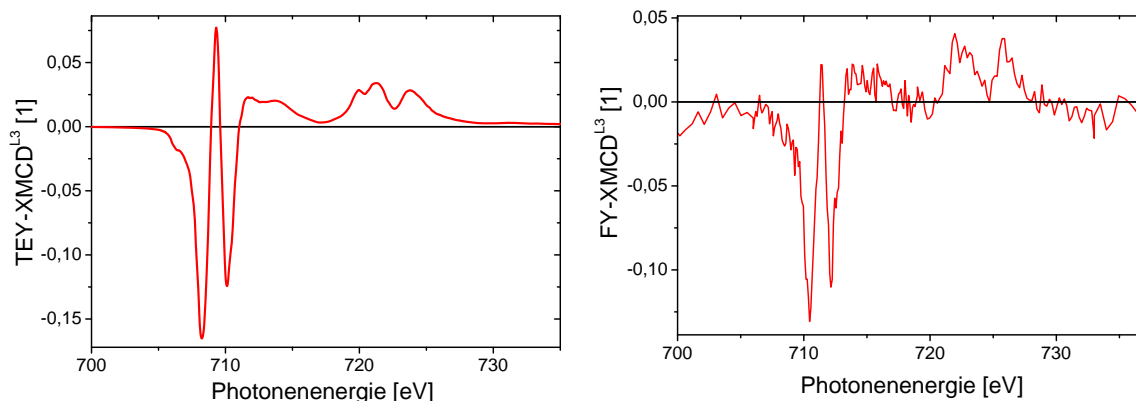


Abbildung 4.17: XMCD-Spektren in TEY- und FY-Detektion der bei $T_{\text{ex}} = 420^\circ\text{C}$ getemperten Probe $\text{Fe}_{0x}:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm}$ (10s/-25V). Die Spektren zeigen die typischen Charakteristika von Magnetit. Obwohl die Qualität der Bulk-Messung nicht optimal ist, zeichnet sich deutlich die für Fe_3O_4 charakteristische Form ab.

In Abbildung 4.17 sind die an Probe $\text{Fe}_{0x}:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm}$ (10s/-25V) gemessenen und auf ma-

ximale Intensität an der L_3 -Kante normierten XMCD^{L3}-Spektren gezeigt. Das oberflächen-sensitive Spektrum zeigt die für Fe_3O_4 charakteristische Peakform. Obwohl die FY-XMCD-Messung wegen des ungenügenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eine mindere Qualität aufweist, können qualitativ alle wesentlichen Charakteristika erkannt werden. Insbesondere findet sich an der L_3 -Kante die Dreifach-Multiplettstruktur mit Nulldurchgang, entsprechend der antiferromagnetisch orientierten Fe-Atome.

Da das XMCD-Spektrum dieser oxidischen Probe im Gegensatz zu den reinen, metallischen Materialien eine komplexe Peakform aufweist, werden hier statt der relativen XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} die Peakintensitäten $Fe^{2+}O_h$, $Fe^{3+}T_d$ und $Fe^{3+}O_h$ an der L_3 -Kante getrennt diskutiert. Diese werden wie ξ^{L3} auf die maximale Intensität an der L_3 -Kante normiert. Aus der TEY-Messung ergeben sich für die genannten Peaks die in Tabelle 4.2 auf I^{L3} normierten Intensitäten.

Peak	normierte Peak-Intensität	korrigierte Peak-Intensität	Literatur[306]
$Fe^{2+}O_h$	$0,17 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,02$
$Fe^{3+}T_d$	$0,08 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,02$
$Fe^{3+}O_h$	$0,13 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,02$

Tabelle 4.2: Auf I^{L3} normierte Intensität der $Fe^{2+}O_h$ -, $Fe^{3+}T_d$ - und $Fe^{3+}O_h$ -Peaks an der L_3 -Kante im XMCD-Spektrum. Bei den „korrigierten Werten“ sind Polarisation, Einfallswinkels der Photonen, sowie eine nicht vollständige Sättigung der Proben herausgerechnet. Zusätzlich angegeben sind Literaturwerte aus Ref. [306].

Die korrigierte Intensität berücksichtigt die von 1 abweichende Polarisation des Lichtes ($P_{hv} = 75\%$), den Winkel zwischen Einfallswinkel der Photonen und der Probenmagnetisierung ($\varphi = 30^\circ$), sowie die nicht vollständige Sättigung der Probenmagnetisierung.¹¹ Die korrigierten Intensitäten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein, allerdings liegen alle Werte leicht unterhalb der erwarteten Intensität.

Ohne jegliche Korrekturen ergibt sich mittels der Summenregeln ein magnetisches Moment von etwa $3,0 \mu_B/f.u.$. Dabei wurde eine Anzahl der Fe-3d-Löcher pro Formeleinheit von $n_h = 13,5$ verwendet.[309, 310] Es setzt sich zusammen aus $2,54 \mu_B$ Spinmoment und $0,49 \mu_B$ Bahnmoment. Theoretisch wird für Magnetit ein magnetisches Moment von etwa $4 \mu_B$ mit einem verschwindenden Bahnmoment erwartet.[311] Das Nettomoment wird hauptsächlich von den $Fe^{2+}O_h$ -Ionen getragen,[308] da sich das Moment der antiparallel orientierten Fe^{3+} -Ionen gegenseitig aufhebt. In der Literatur wird für das experimentell bestimmte Moment von Bulk-Magnetit ein Wert von $4,1 \mu_B$ [308] und ein nicht vollständig verschwindendes Bahnmoment gefunden.[310] Für eine dünne Schicht Magnetit ergibt sich ein niedrigerer, mit dem hier gemessenen Moment gut übereinstimmender Wert von nur $2,8 \pm 0,3 \mu_B$. [308] Als Ursache gibt Morrall einen veränderten Ordnungsmechanismus in der dünnen Magnetitschicht an.[308] Eine weitere mögliche, technische Ursache für die Differenz zwischen Messung und dem theoretischen Bulkmoment ist die geringe Halbwertsbreite der Peaks zusammen mit der

¹¹Diese Korrektur hängt vom jeweiligen Koerzitivfeld der Probe ab. Bei FeOx:Cu-18×2nm(10s/-25V) kann wegen $H_C \leq 700$ Oe auf eine Korrektur wegen eines zu geringen Feldes verzichtet werden (siehe Abb. 4.8).

geringen Energieauflösung an Beamline 7.3.1.1.¹² Das Verhältnis m_{orb} zu m_{spin} ergibt sich zu 0,19 und entspricht damit gut dem von Huang mittels Summenregel bestimmten Wert von 0,18.[310] Bei der Quotientenbildung fällt der Einfluss des Winkels, der Löcherzahl und des Integral über die XAS-Messung aus der Berechnung heraus.

Elektrische Charakterisierung

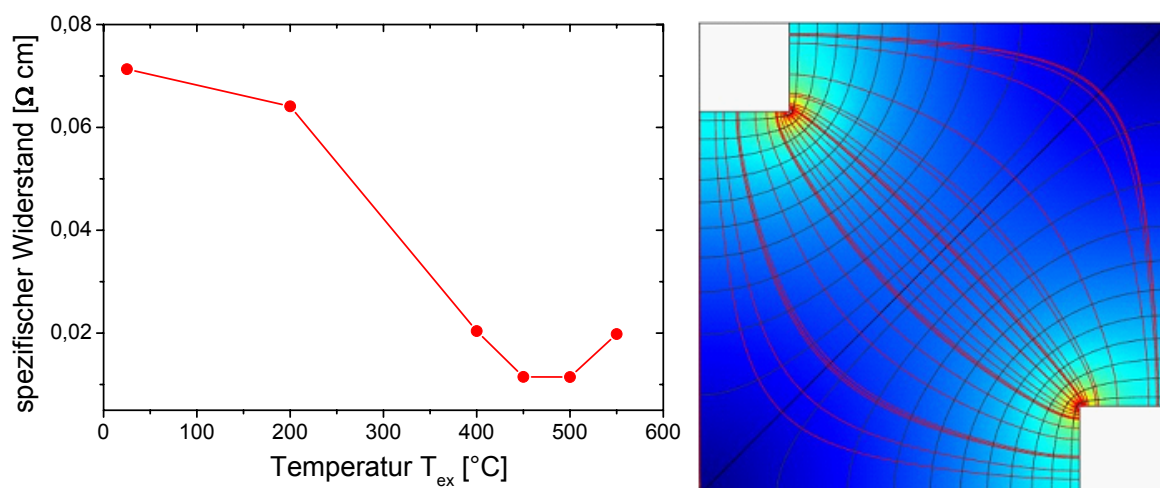


Abbildung 4.18: (LINKS) Spezifischer Widerstand der Probe FeO_x:ohne-18×2nm(10s/-25V) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur.(RECHTS) Simulation des elektrischen Feldes eines Probenstückchens. Die weißen Bereiche entsprechen den Kontaktpads für die Verdrahtung der Probe. Die Farbe des Hintergrundes gibt den Betrag des elektrischen Feldes wieder (rot: große Stromdichte, dunkelblau: geringe Stromdichte). Die Stromlinien kennzeichnen ebenfalls das elektrische Feld und die Isolinien das elektrische Potential.

Eine weitere Charakterisierung der Qualität des Magnetits kann über die elektronischen Eigenschaften vorgenommen werden. Im Gegensatz zu den klassischen Metallen ist die Ursache des elektrischen Widerstandes in Magnetit komplizierter. $R(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ resultiert aus der gemischten Valenz der Fe-Atome und ist verknüpft mit der Besetzung der Gitterplätze des inversen Spinells.[312] Der Elektronentransport erfolgt bei nicht einkristallinem Fe_3O_4 über benachbarte Körner, die durch amorphes FeO_x voneinander getrennt sind. An den Korngrenzen findet jeweils ein Tunnelprozess statt. In Magnetit gibt es keinen ballistischen Elektronentransport.[261] Bei nano- oder mikrokristallinen Proben kann der Widerstand wegen der geringen Korngröße und somit einer großen Anzahl an intergranularen Tunnelprozessen sehr groß werden.[279] Der spezifische Widerstand ρ von Magnetit liegt in Abhängigkeit von der Präparationsmethode, der Mikrostruktur und der Schichtdicke zwischen 1300 Ωcm (Coey erhält einen entsprechenden spezifischen Widerstand bei verdichtetem Fe_3O_4 -Pulver[279]) und 0,01 Ωcm [286, 271, 269, 279]. Einkristallines Magnetit weist einen spezifischen Widerstand von 0,2 Ωcm auf.[286]

Der spezifische Widerstand des präparierten Magnetits (FeO_x:ohne-18×2nm(10s/-25V))

¹²An Undulator-Beamlines gemessene Spektren zeigen wegen einer feineren Energieauflösung mehr Details. Man kann im XMCD-Spektrum beispielsweise kleine Preedge-Peaks erkennen. Bei den Messungen am BESSY-Polarimeter ist aber das anzulegende Feld gering, so dass die Proben – insbesondere die polykristallinen Proben mit großem Koerzitivfeld ($H_{\text{max}} = 300 \text{ Oe}$) – nicht gesättigt werden können. Die Peakintensitäten sind zu gering.

wird mittels einer *in-plane* Vierpunktmessung bestimmt.¹³ Der Fokus liegt auf der Abhängigkeit des Widerstandes von verschiedenen Auslagerungstemperaturen der Probe. Es wird auf einem $18 \times 12 \text{ mm}^2$ Wafer das Fe_3O_4 präpariert und in sechs etwa gleich große $6 \times 6 \text{ mm}^2$ Stücke geschnitten. Jeweils ein Probenstück wird bei Temperaturen zwischen 100°C und 500°C ausgelagert. Die Probe wird anschließend in gegenüberliegenden Ecken kontaktiert.¹⁴ Die Widerstandsmessungen werden im Kryostaten bei konstant 280 K durchgeführt. Bei einer festen Potentialdifferenz von 10 mV wird der Strom gemessen.

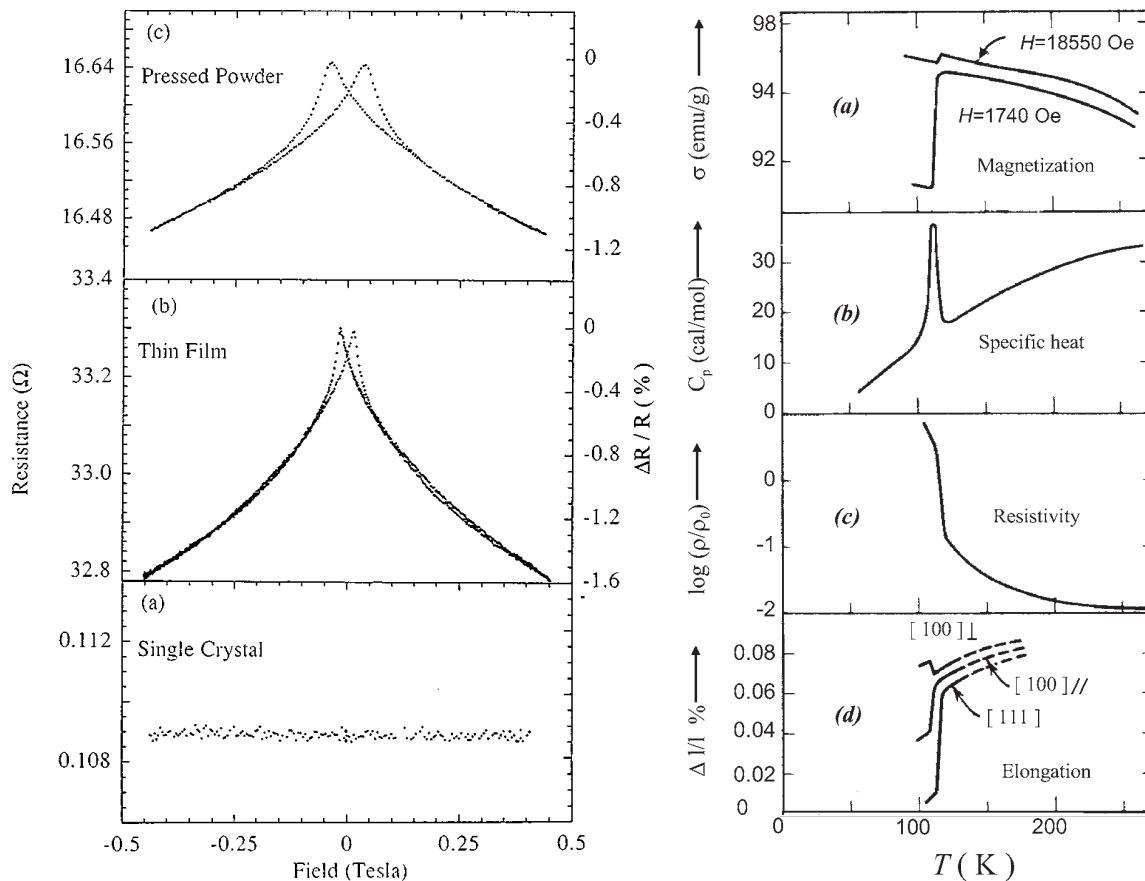


Abbildung 4.19: (LINKS) RT-Magnetowiderstand von Magnetit als (a) Einkristall, (b) polykristalline dünne Schicht und (c) gepresstem Pulver (aus [279]). (RECHTS) Verwey-Übergang in historischer Reihenfolge. (a) 1929: Sprung der Magnetisierung [256], (b) 1929: Anomalie in der spezifischen Wärme [314], (c) 1932: Sprung in der elektrischen Leitfähigkeit [315] und (d) 1953: thermische Längenänderung entlang von Kristallachsen [316] (nach [317])

Zur Berechnung des spezifischen Widerstandes ρ aus dem gemessenen Strom muss die Stromdichte \vec{j} und das elektrische Feld \vec{E} in der etwa 60 nm dicken Magnetitschicht bestimmt werden: $\vec{j} = \vec{E}/\rho$. Die Stromdichte hängt mit dem gemessenen Strom I über die Proben-

¹³Auf die für die MTJs benötigte Kupferzuleitung muss verzichtet werden, da sie in der gewählten Messgeometrie zusammen mit der Fe_3O_4 -Schicht eine Parallelschaltung bildet und wegen des um mehrere Größenordnungen geringeren spezifischen Widerstandes ($\rho(\text{Cu}) = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ [313]) den Gesamt-widerstand des Systems dominieren würde.

¹⁴Zur Kontaktierung wird Golddraht mittels Indium aufgeklebt.

geometrie, einschließlich der Größe und Position der Kontaktpads und der Feldverteilung zusammen: $I = \int_A \vec{j}(\vec{x}) d\vec{f}$. Wegen der um fünf Größenordnungen geringeren Ausdehnung der Schichtdicke d_{FeO_x} im Vergleich zum lateralen Abstand der Kontaktpads wird das elektrische Feld in Richtung der Probennormale konstant gesetzt. Somit vereinfacht sich die obige Integration auf ein Linienintegral. Als Linie wurde dabei die Verbindung der beiden nicht mit Kontaktpads besetzten Ecken der Probe verwendet. Der gesuchte spezifische Widerstand wird in einer Simulation angepasst,¹⁵ bis Stromdichte und elektrisches Feld konsistent und das Integral über die Stromdichte dem gemessenen Strom entspricht. Fehler bei der Bestimmung des Widerstandes können durch ungleichmäßige Haftung der Kontaktpads auf dem Magnetit entstehen.

In Abbildung 4.18 ist der so bestimmte spezifische Widerstand der Probe in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur T_{ex} dargestellt. Die *as-prepared*-Probe hat einen spezifischen Widerstand von $0,07 \Omega\text{cm}$. Dieser Wert liegt gut im für polykristallines Magnetit typischen Intervall von $1300 \Omega\text{cm}$ und $0,01 \Omega\text{cm}$ (s.o.). Nach Tempern auf über 400°C ist das rekristallisierte Magnetit sehr niederohmig. Der spezifische Widerstand reduziert sich auf $0,01 \Omega\text{cm}$. Eine vergleichbare Abnahme wird von Oliveria gezeigt.[269]

Eine physikalische Besonderheit der Leitfähigkeit im Magnetit ist auf die Spinpolarisation der $3d$ -Leitungselektronen zurückzuführen. Bei dem Tunnelprozess zwischen benachbarten und durch amorphes FeO_x getrennten Körnern variiert die lokale Leitfähigkeit je nach magnetischer Orientierung benachbarter Körner.[278] An jeder Korngrenze kommt es zu einem Magnetowiderstand auf mikroskopischer Ebene.[279] Durch eine Ausrichtung der Körner in einem externen Magnetfeld kann daher der Widerstand des Fe_3O_4 verändert werden, es ergibt sich eine typische Magnetowiderstandskurve.¹⁶ Dieser Effekt wird bereits seit 1950 intensiv studiert.[11] Mit zunehmender Schichtdicke des Fe_3O_4 nimmt die Korngröße zu und damit Dichte der (gegenphasig orientierten) Korngrenzen, d.h. der Magnetowiderstandseffekt ab.[319] Außerdem ist der MR-Effekt mit der Defektdichte im Material korreliert.[279] In Abb. 4.19(LINKS) sind Magnetowiderstandskurven von Magnetit mit verschiedener Mikrostruktur gezeigt. In einem Einkristall gibt es wegen fehlender Korngrenzen keinen spinabhängigen Tunneleffekt, der Widerstand ist konstant. In polykristallinen, dünnen Schichten und gepresstem Pulver zeigt sich eine Magnetfeld abhängige Widerstandsänderung. Der an FeOx; ohne-18x2nm(10s/-25V) gemessene Magnetowiderstand ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Der MR-Effekt ist mit

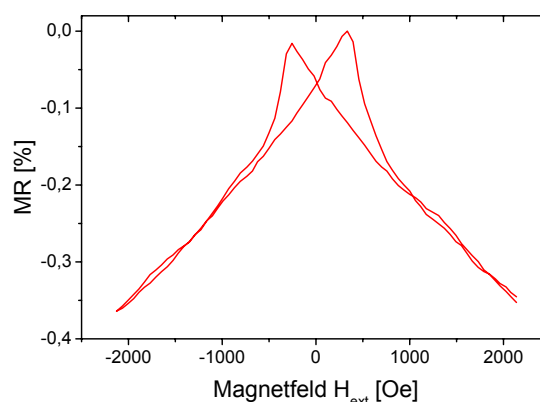


Abbildung 4.20: Widerstandsänderung einer Fe_3O_4 -Einzelschicht in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld. Es ergibt sich ein Magnetowiderstandseffekt von $0,35\%$, der mit einem spinpolarisiertem Tunneln über Korngrenzen erklärt werden kann.

¹⁵Für die Simulation der Stromdichteverteilung wird das Programm Comsol verwendet.[318] Diesem liegt die Methode der finiten Elemente zugrunde, d.h. das zu simulierende Element wird in kleinste Teilbereiche mit jeweils konstanten Eigenschaften zerlegt.

¹⁶Dieses Phänomen tritt intrinsisch in Fe_3O_4 -Einzelschichten auf. Es bedarf keiner Deposition einer Tunnelbarriere oder Gegenelektrode!

etwa 0,35% bei 2000 Oe im Vergleich zur dünnen Schicht von Coey (TMR @ 0,2 T \approx 1%) etwa einen Faktor drei geringer, was für weniger Gitterdefekte und/oder Korngrenzen spricht. Allerdings handelt sich bei der Probe – wie anhand der XRD-Messungen gezeigt – um nanokristallines Fe_3O_4 . Eine geringere Anzahl an Korngrenzen als Erklärung scheidet damit aus. Bei dem gemessenen Magnetowiderstandseffekt handelt es sich nicht um einen AMR, da die Widerstandsänderung in beiden Messgeometrien (Strom und Magnetfeld parallel, sowie senkrecht zueinander) das gleiche Vorzeichen aufweist.

Das Halbmetall Fe_3O_4 weist eine zweite im Vergleich zu den klassischen 3d-Metallen bemerkenswerte elektronische Eigenschaft auf. Die Leitfähigkeit σ von Magnetit nimmt mit fallender Temperatur exponentiell mehrere Größenordnungen ab (siehe Abbildung 4.19(RECHTS)c). Bei einer kritischen Temperatur von etwa 125 K ändert sich σ sprunghaft (siehe Abbildung 4.19(RECHTS)c). Diese Eigenschaft wurde erstmals im Jahr 1939 von J.E.W. Verwey erklärt.[320] Dieser so genannte Verwey-Übergang geht einher mit einem strukturellen Übergang von einer kubischen Hoch-Temperatur-Phase[254] in eine verzerrt-monokline Tieftemperaturphase [285] und einer thermischen Elongation in verschiedenen Kristallrichtungen (Abb. 4.19(RECHTS)d). Der Verwey-Übergang spiegelt sich außerdem in einer Anomalie in der spezifischen Wärme (Abb. 4.19(RECHTS)b) und einer Änderung in der Probenmagnetisierung (Abb. 4.19(RECHTS)a) wieder. Er ist einer der intensivsten studierten elektronischen Phasenübergänge.[317] Die physikalischen Ursachen werden aber trotz jahrzehntelanger Forschungsaktivitäten bis heute kontrovers diskutiert. Übereinstimmend wird eine Änderung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung angenommen.[285] Die Hochtemperaturphase wird im Ihle-Lorentz-Modell mit einer Coulomb-Wechselwirkung der nächsten und übernächsten Nachbarn beschrieben.[321, 322] Das so genannte *Rapid Elektron Hopping* zwischen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen führt bei RT zu einer guten Leitfähigkeit,[284] es entstehen effektive $\text{Fe}^{2,5+}$ -Ionen.[10] Unterhalb der Verwey-Temperatur ist das Elektronen-Hopping eingefroren.[284] Hier spricht man von der so genannten Ladungsordnung mit einer schlechteren Leitfähigkeit.[248] Aktuell wird die Tieftemperaturphase mittels eines Bändermodells von Mott erklärt. [323] Diese verschiedenen Modelle lassen sich aber (bisher) nicht konsistent in ein gemeinsames Konzept zusammenführen.[317] Einen ausführlichen Überblick über die historische Entwicklung und den aktuellen Stand der Forschung gibt Walz in Ref.[317].

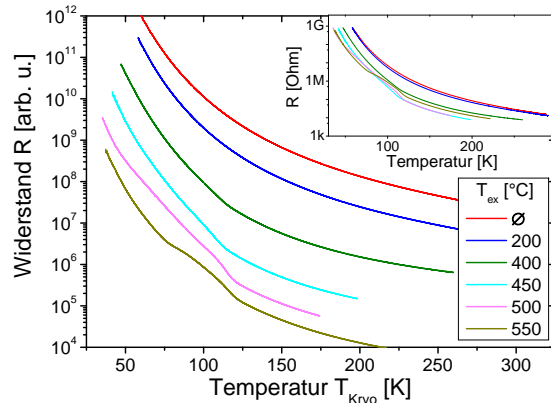


Abbildung 4.21: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von ausgewählten Auslagerungstemperaturen. Erst bei $T_{\text{ex}} \geq 400^\circ\text{C}$ ist in der Widerstandskurve ein leichter Knick zu erkennen, der mit Erhöhung der Temperatur stärkere Ausprägung zeigt. Diese Änderung spiegelt die Ausheilung von Defekten wieder. Die Kurven sind auf der y-Achse eingerrückt dargestellt, Originalwerte sind im Inset gezeigt.

In Abbildung 4.21 ist der Widerstand in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_{Kryo} der Probe FeOx : ohne-18x2nm(10s/-25V) für verschiedene Auslagerungstemperaturen T_{ex} gezeigt. Beim Abkühlen auf 20 K nimmt der Widerstand des Fe_3O_4 um bis zu 5 Größenordnungen zu. Das nicht stöchiometrische, ungetemperte Magnetit ($T_{\text{ex}} \leq 200^\circ\text{C}$) weist keinen

Verwey-Übergang auf. Ein leichter Knick in $\sigma(T)$ bei etwa 120 K ¹⁷ ist erstmals bei einer Auslagerungstemperatur von $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$ zu erkennen. Bei Erhöhung von T_{ex} nimmt die Ausprägung des Übergangs zu. Die zunehmende Ausprägung des Verwey-Übergangs spiegelt die Rekristallisation des FeO_x , verbunden mit einer Homogenisierung des Sauerstoffs wieder. Es ist allerdings in den Messungen auch bei hohen Auslagerungstemperaturen kein plötzlicher Sprung in der Leitfähigkeit zu finden, der Übergang ist verschmiert. Jain zeigt, dass auf amorphem SiO_2 abgeschiedenes Magnetit (der Kupfer-Buffer wurde bei dieser Probe verzichtet) polykristallin aufwächst und einen verschmierten Verwey-Übergang aufweist.[270] Als weitere Erklärungsansätze kommen folgende Mechanismen in Betracht: Bei dünnen Magnetit-Schichten ist der Verwey-Übergang weniger ausgeprägt, da die Gitterstruktur des Magnetits aufgrund von Stress in der dünnen Schicht, bedingt durch einen Misfit mit der darunterliegenden Wachstumsschicht, nicht perfekt ist. [319, 11, 284] Nur bei einkristallinem, dickem Fe_3O_4 kann ein einstufiger Phasenübergang der Leitfähigkeit erwartet werden.[174] Ramos führt die Verschmierung auf eine leicht unterschiedliche Dichte der einzelnen Körner zurück.[319] Verwey zeigt, dass der Übergang bei einer erhöhten Sauerstoffkonzentration verschmiert.[324] Im Fall eines nicht-stöchiometrischen Magnetits verschiebt sich die Verwey-Temperatur zu niedrigeren Werten. Bei einer Abweichung von $\delta = 0,02$ in $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ kann die Verwey-Temperatur etwa 20°C verschoben sein. Möglicherweise variiert die Stöchiometrie der einzelnen Körner, was zu einer Verschmierung der Übergangstemperatur führen kann. Chapline zeigt, dass durch eine zunehmende Defektdichte im Fe_3O_4 der Effekt verstärkt wird.[285]

Eine modifizierte Stöchiometrie kann aufgrund der XMCD-Messungen ausgeschlossen werden. Die präparierte 60 nm dicke Magnetitschicht ~~FeO_x : ohne $18 \times 2 \text{ nm}$ ($10 \text{ s} / -25 \text{ V}$)~~ befindet sich an der unteren Grenze eines detektierbaren Verwey-Übergangs.[284]

4.2.3 Wachstumsschicht

Bisher ist nicht systematisch auf das als Wachstumsschicht für das Magnetits verwendete Buffermaterial bzw. Substrat eingegangen worden. Da die Mikrostruktur und die Qualität (Defektdichte etc.) des Magnetits empfindlich von den Gitterparametern und der Textur der Bufferschicht abhängen,[280, 270] soll im Folgenden kurz auf die Wahl des Buffermaterials eingegangen werden. In der Literatur werden als Bufferschicht typischerweise texturiertes Saphir (Al_2O_3)[280, 325, 326, 283], MgO [267, 280, 327], Pt [328, 329, 10] sowie amorphes SiO_2 [270], Tantal[224] und Kupfer[308, 271] diskutiert. In den MTJ muss die Bufferschicht aber gleichzeitig noch die Funktion der unteren Zuleitung übernehmen. Die Eignung der aufgeführten Materialien als Buffer und untere Zuleitung wird im Folgenden diskutiert:

Wegen des geringen Unterschieds der Gitterkonstanten von MgO (NaCl-typ, kubisch: $a_{\text{MgO}} = 4,21 \text{ \AA}$ [330]) und Fe_3O_4 ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8,4 \text{ \AA}$ [330] $\approx 2 \cdot a_{\text{MgO}}$, Mismatch $\approx 3,3 \cdot 10^{-3}$ [284]) wächst Magnetit auf Magnesiumoxid kohärent bis zu einer kritischen Schichtdicke von 20 nm auf.[331] Bei größeren Schichtdicken wird die Verspannung aufgrund des Mismatches im kohärent aufgewachsenen Magnetit durch einige Fehlstellen beseitigt.[324] Insgesamt ist MgO das am häufigsten für Magnetit verwendete Buffermaterial. Da MgO aber eine relativ geringe Leitfähigkeit hat (spezifischer Widerstand $\rho = 10^6 \Omega\text{cm}$ [332], Energielücke: 4,6 eV[333]), eig-

¹⁷Die aufgetragenen Temperaturen T_{Kryo} sind nicht absolut geeicht. Die Temperaturen innerhalb dieser Messreihe sind aber untereinander vergleichbar, da stets dieselbe Messroutine verwendet wurde.

net es sich nicht als untere Zuleitung.¹⁸

Saphir prägt dem Magnetit ebenso wie das MgO eine gute Textur auf. Als großflächiges Substrat für eine Massenproduktion ist es wegen des hohen Einkaufspreises unrealistisch. Außerdem ist hochreines Saphir ein sehr guter Isolator ($\rho \approx 10^{16} \Omega\text{cm}$ [334]) und somit als untere Zuleitung nicht verwendbar.

Auf amorphem SiO_2 wächst Magnetit polykristallin auf und weist, wie gezeigt, einen verschmierten Verwey-Übergang auf.[270] SiO_2 ist außerdem isolierend ($\rho = 10^{19} \Omega\text{cm}$ [335]) und eignet sich daher nicht als Zuleitung.

Tantal als leitfähige Bufferschicht wird insbesondere für ein glattes Wachstum von $3d$ -Metallen verwendet.[224] Da Magnetit in dieser Arbeit durch abwechselndes Abscheiden von metallischem Eisen und Oxidieren im Sauerstoff-Plasma produziert wird, ermöglicht das Ta eine glatte unterste Fe-Schicht. Ta_2O_5 hat aber eine geringere Formationsenthalpie als Fe_3O_4 (siehe Tabelle 7.2) und kann damit Magnetit während der Abscheidung oder des Temperns reduzieren.[297] Messungen der Stöchiometrie und der Magnetisierung bestätigen die Oxidation des Tantals. Die Reduktion des FeO_x kann zu einem Sauerstoffdefizit in der gesamten Fe_3O_4 -Schicht führen.

Als weitere leitfähige Bufferschicht eignet sich (111) texturiertes Pt ($\rho = 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [336]).[328, 329, 10] Aufgrund fehlender Erfahrung in der Abscheidung von texturiertem Platin und der möglichen Bildung einer Fe-Pt-Legierung[337] an der unteren Grenzfläche, wird auf die Verwendung und Untersuchung dieses Buffermaterials verzichtet.

Weiterhin kommt Cu als leitfähiges Buffermaterial in Frage. Kupfer weist eine geringe Sauerstoffaffinität auf (siehe Tab.7.2), d.h. eine Reduktion des benachbarten Fe_3O_4 kann nahezu ausgeschlossen werden. Außerdem bilden Eisen und Kupfer keine Legierung aus,[337] eine langreichweitige Diffusion von Cu in das Eisen und damit eine Zerstörung der Spinpolarisation durch das Buffermaterial ist daher unwahrscheinlich. Allerdings kommt es beim Tempern (siehe Abb. 4.11) zu einer Durchmischung an der unteren Grenzfläche. Es bilden sich makroskopische Agglomerate. Die Kupferzuleitung beginnt bei MTJs mit $3d$ -Elektroden bereits bei einer Temperatur größer 300°C zur Barriere zu diffundieren und zerstört den TMR-Effekt. Für die Rekristallisation des Fe_3O_4 ist aber eine Temperatur von $400^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ notwendig. Anhand von Auger-Tiefenprofilen und First-Arrival-Messungen konnte bereits gezeigt werden, dass das Cu nicht an die Oberfläche bzw. die Barriere diffundiert (Abb. 4.11). Ein weiterer Vorteil des Cu-Buffers ist die durch die rote Färbung der Schicht vereinfachte Präparation der MTJs (Ätzstopp kann per Auge festgestellt werden, d.h. Ionen-Ätzen bis das Kupfer sichtbar wird). Morrall verwendet Kupfer bereits erfolgreich als Abdeckschicht des Fe_3O_4 und zeigt, dass die Qualität des Magnetits dadurch nicht beeinträchtigt wird.[308] Matsuyama nutzt in einem Spintronik-Bauteil Kupfer als Wachstums- und Zuleitungsschicht

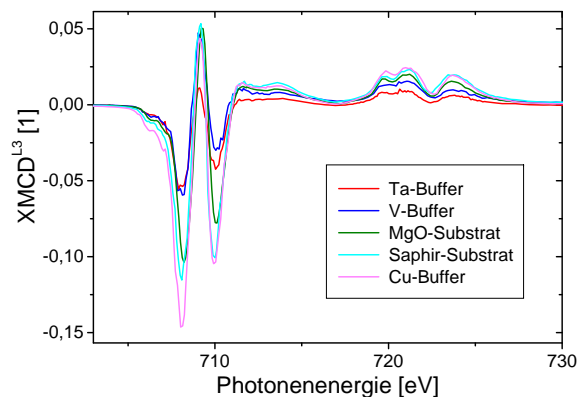


Abbildung 4.22: Einfluss der Buffermaterialien Ta, V, MgO, Saphir und Cu auf die Stöchiometrie und Magnetisierung des Magnetits.

¹⁸Sollte ein nicht leitfähiger Buffer verwendet werden, müsste das Magnetit selbst als Zuleitung dienen. Fe_3O_4 ist aber mit seinem spezifischen Widerstand von wenigstens $0,01 \Omega\text{cm}$ relativ hochohmig. Bei einer Zuleitungslänge von einigen Millimetern und einer Schichtdicke von 100 nm ergibt sich damit ein Zuleitungswiderstand von etwa $10 \text{ k}\Omega$. Dieser ist in derselben Größenordnung wie der absolute Widerstand der etwa $1,4 \text{ nm}$ dicken Aluminiumbarriere bei den kleinsten untersuchten Elementen mit einer Kantenlänge von $100 \mu\text{m}^2$. Das eigentliche TMR-Signal ist in dem Fall nicht mehr messbar. Das Probedesign müsste zu kleineren Strukturen verändert werden. Das ist aber nicht Ziel dieser Arbeit und wird daher nicht verfolgt und diskutiert.

(CPP-Geometrie) und zeigt einen ungestörten Verwey-Übergang.[271]

Zum Vergleich der Auswirkung der verschiedenen Buffer-Materialien auf das Magnetit wurden folgende FeO_x -Proben präpariert: $\text{FeO}_x:\text{Buffer}-18 \times 2 \text{ nm}$ (200s/-25V). Diese werden mittels XRD und XMCD bezüglich ihrer Mikrostruktur, Textur, Magnetisierung und Stöchiometrie charakterisiert. Die Bufferschichten prägen unterschiedliche Texturen in das Magnetit ein, die Korngröße bleibt aber nahezu konstant. Sämtliche verwendete Buffer resultieren in polykristallinen Magnetit. Die Stöchiometrie des Magnetits ist ebenfalls vergleichbar, die Magnetisierung unterscheidet sich aber stark (siehe Abb. 4.22). Das auf Kupfer abgeschiedene Magnetit zeigt das größte magnetische Moment. Es wird für die Präparation der FeO_x -MTJs daher Kupfer als Wachstumsschicht verwendet.

Das Eisenoxid der Probe $\text{FeO}_x:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm}$ (10s/-25V) weist in allen wesentlichen Merkmalen die charakteristischen Eigenschaften von Magnetit auf. Im folgenden Kapitel wird der nächste Schritt in der Präparation einer MTJ, die Bedeckung des Fe_3O_4 mit einer Tunnelbarriere, untersucht und diskutiert.

4.3 Magnetit/ Al_2O_3 -Grenzfläche

Als Material für die Tunnelbarriere wird zunächst das übliche Aluminiumoxid Al_2O_3 verwendet. Diese Kombination von Al_2O_3 und Fe_3O_4 als MTJ wird bereits von zahlreichen Arbeitsgruppen verwendet, bislang aber ohne Erfolg. Park zeigt beispielsweise, dass die Fe_3O_4 -Schicht an der Grenzfläche zur Al_2O_3 -Barriere den TMR-Effekt zerstören oder gar invertieren kann.[276] Freitas vermutet, dass Magnetit an der Grenzfläche zwischen CoFe und Al_2O_3 durch eine Überoxidation der Barriere implantiert werden kann.[287, 68] Bei seiner Probe ergibt sich aber nur ein sehr kleines Temperaturfenster, in dem ein nennenswerter TMR messbar ist. Seneor hat eine einige Monolagen dicke Eisenoxid-Schicht an der Barrieregrenzfläche realisiert und erzielt einen TMR-Effekt von etwa 13% bei RT.[272] Er führt dieses auf einige Magnetitkristallite in dem ungeordneten, eigentlich paramagnetischen Eisenoxid zurück. Bataille bestimmt mittels spinaufgelöster Photoemission, dass Magnetit an der Grenzfläche zu Al_2O_3 zwar noch spinpolarisiert ist, die Spinpolarisation aber auf etwa -40% abfällt.[338] Yang legt dar, dass geringste Mengen von Al-Atomen im Fe_3O_4 die Spinpolarisation bzw. das magnetische Moment des FeO_x zerstören können.[268] Die chemischen und magnetischen Eigenschaften der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Grenzfläche stehen daher im Mittelpunkt der folgenden Untersuchungen, da diese der Schlüssel zu einem funktionierenden Tunnelement sein können.

Bei der Dimensionierung eines magnetischen Tunnelementes mit einer Magnetit-Elektrode muss deren relativ großer, Magnetfeld und Temperatur abhängiger spezifischer Widerstand ($\rho^{\text{RT}}(\text{FeO}_x:\text{ohne}-18 \times 2 \text{ nm}) \approx 0,01 \Omega\text{cm}$) berücksichtigt werden. Der Widerstand der Tunnelbarriere muss den Gesamtwiderstand der MTJ dominieren, damit überhaupt ein Magnetowiderstandseffekt gemessen werden kann. Selbst mit einer Vierpunktmessung kann sonst keine Verbesserung des Messergebnisses herbeigeführt werden, da bei dieser Methode stets der größte in der MTJ enthaltene Widerstand vermessen wird. Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Al_2O_3 -Tunnelbarrieren haben typischerweise einen Flächenwiderstand von $R_A^{\text{max}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 10 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$, entsprechend eines Absolutwiderstandes von etwa $1 \text{ k}\Omega$ bei einer Elementgröße von $10000 \mu\text{m}^2$. Berücksichtigt man bei der darunterliegenden

Magnetitschicht die Elementgröße als Leitungsquerschnitt ergibt sich bei einer Schichtdicke von 60 nm ein Absolutwiderstand von etwa 0,06 Ω. Bei tiefen Temperaturen ($T_{\text{Kryo}} \approx 20$ K) nimmt der Widerstand um bis zu 6 Größenordnungen zu (siehe Abb. 4.21). Es ist daher unmöglich, eine Tieftemperaturmessung mit Dominanz des Tunnelwiderstandes durchzuführen. Eine Mikro- oder Nanostrukturierung der Probe ändert das relative Verhältnis der Widerstände nicht, da die Absolutwiderstände mit der Elementgröße A skalieren. Nur mit einer größeren Barrierendicke sind Tieftemperaturuntersuchungen bis 20 K von FeO-MTJs möglich. Bei der Präparation der MTJs werden folgende Schichtdicke verwendet: Buffer ($d_{\text{Cu}} \approx 25$ nm), Barriere ($d_{\text{Al}} = 1,4$ nm) sowie Magnetit ($d_{\text{Fe}} = 18 \times 2 \text{ nm} \Rightarrow d_{\text{FeO}_x} \approx 60$ nm). Bei dieser Schichtdicke muss bei RT rechnerisch ein Magnetowiderstand detektiert werden können. Bei den vollständigen Proben wird als Gegenelektrode der klassische 3d-Ferromagnet Co₇₀Fe₃₀ verwendet. Bevor eine komplette MTJ diskutiert wird, soll in den folgenden Unterabschnitten die Al₂O₃/Fe₃O₄-Grenzfläche eingehend charakterisiert werden.

4.3.1 Gemeinsames Tempern von Al₂O₃ und Fe₃O₄

Der einfachste Ansatz für die Präparation einer FeO_x-MTJ ist die gemeinsame Auslagerung des Al₂O₃ und Fe₃O₄ nach der Abscheidung und Oxidation der beiden Schichten. Die notwendige Ausheilung der Barriere (siehe Kapitel 3) und die Rekristallisation der FeO_x-Schicht können in einem Prozessschritt gemeinsam stattfinden. Vorteil dieser Methode ist, dass während des typischerweise eine Stunde dauernden Temporns keine Fremdatome an der unteren Barrierengrenzfläche adsorbieren können. Diese Methode wird bei den MTJs mit Heusler-Elektrode erfolgreich eingesetzt (siehe Kapitel 5).

Mittels oberflächensensitiver Röntgen-Absorptions-Messungen wird die Al₂O₃/Fe₃O₄-Grenzfläche bezüglich Stöchiometrie sowie magnetisches Moment von Magnetit in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur untersucht. Dazu werden acht identische Proben FeO_x:Al/O/T_{ex}-Scan(1,4nm/T_{ex})¹⁹ präpariert und diese anschließend *ex-situ* bei verschiedenen Temperaturen bis maximal $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ getempert. Die XMCD-Spektren und die abgelesenen Peakintensitäten sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Im Unterschied zu den im vorigen Abschnitt diskutierten Proben ohne Al₂O₃-Barriere weist bereits das XMCD-Spektrum der *as-prepared*-Probe die charakteristische Fe₃O₄-Peakform auf. Offensichtlich wird der nach der Abscheidung und Oxidation des FeO_x gefundene Sauerstoffüberschuss durch das metallische Aluminium während oder kurz nach der Abscheidung reduziert. Die Formationsenthalpie von Al₂O₃ ist geringer als die von Fe₂O₃ (siehe Tabelle 7.2), so dass eine Reduktion des Fe₂O₃ zu Magnetit möglich ist. Das magnetische Moment der *as-prepared*-Probe ist aber gering. Möglicherweise ist das Fe₃O₄ amorph und die interatomare Kopplung zwischen den Atomen ist wegen der fehlenden Ordnung reduziert.

Nach dem Tempern nimmt das magnetische Moment des FeO_x bis zu einer Temperatur von 250°C kontinuierlich zu, was auf eine Rekristallisation des Fe₃O₄ hinweist. Bei weiterer

¹⁹Abweichend zu der bisher verwendeten Probenomenklatur sind hier nicht mehr die Präparationsparameter für das FeO_x in der Probenkennzeichnung enthalten, da es konstant 18×2nm(10s,-25V) handelt. Statt dessen wird die nach der Abscheidung und Oxidation des FeO_x gewählte Prozessfolge der Präparationschritte aufgezeigt, z.B. bedeutet $T_{\text{ex}}/\text{Al}/\text{O}$, dass zunächst das FeO_x *ex-situ* getempert, anschließend das Al abgeschieden und zuletzt das Al oxidiert wird. Die in Klammer angefügten Werte geben die Al-Schichtdicke und die *ex-situ*-Temperatur an.

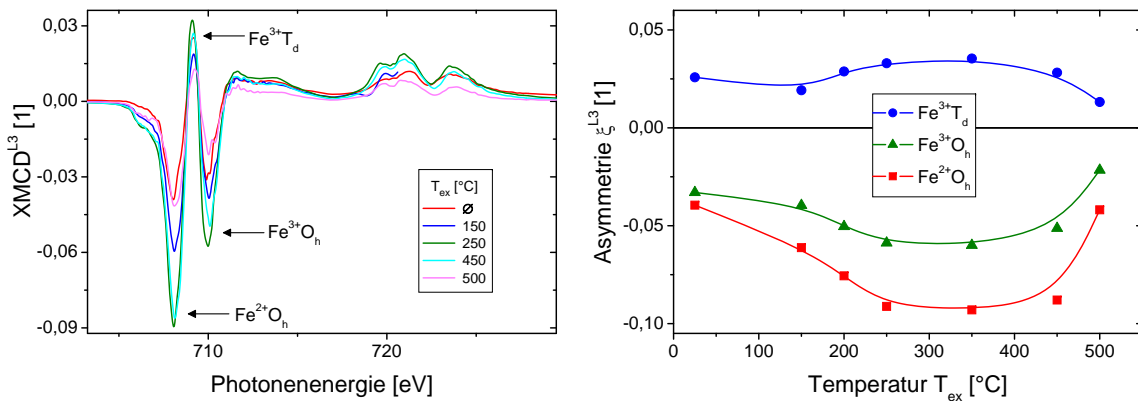


Abbildung 4.23: (LINKS) XMCD-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen ($T_{\text{ex}} \leq 500^\circ\text{C}$) ausgelagerten Probe $\text{FeO}_x:\text{Al}/0/T_{\text{ex}}\text{-Scan}(1,4\text{nm}/T_{\text{ex}})$. (RECHTS) Intensität der Peaks Fe^{2+}O_h , Fe^{3+}O_h und Fe^{3+}T_d . Die Spektren und Peakintensitäten sind bereits um Polarisation, Magnetfeld und Winkel korrigiert.

Erhöhung der Temperatur bleibt das Moment bis etwa 450°C konstant. Die korrigierten Peakintensitäten sind signifikant kleiner als der entsprechende Literaturwert, beispielsweise beträgt $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)0,16$ statt $0,28$ (vgl. Tabelle 4.2). Während das magnetische Moment der Probe ohne Al_2O_3 -Schicht das maximale Moment bei Temperaturen von größer 450°C erreicht, bricht das Moment der Al_2O_3 -abgedeckten Probe wieder ein.

Die in Abbildung 4.24(LINKS) gezeigte First Arrival-Messung der Probe $\text{FeO}_x:\text{Al}/0/T_{\text{ex}}\text{-Scan}(1,4\text{nm}/T_{\text{fc}})$ zeigt unterhalb von 400°C keine signifikante Materialdiffusion. Die Konzentration aller Materialien bleibt innerhalb einer Schwankungsbreite von einigen Prozent konstant. Möglicherweise kann das von der Barriere gekapselte FeO_x keinen überschüssigen Sauerstoff an das Al_2O_3 abgeben. Die Rekristallisation des Fe_3O_4 wird möglicherweise behindert. Das kann das zwischen 250°C und 400°C konstante magnetische Moment erklären. Bei Temperaturen größer als 420°C bricht die Al-Barriere auf und die Fe-Konzentration an der Oberfläche der halben Probe nimmt zu. Das Aluminium verschwindet mit zunehmender Temperatur nahezu vollständig von der Probenoberfläche. Im Auger-Tiefenprofil der *as-prepared*-Probe²⁰ ist bei einer Sputterzeit von etwa 27 min kein Aluminium nachweisbar (Inset von Abb. 4.24(RECHTS)). Nach der Auslagerung bei 450°C ist Al von der Oberfläche in das gesamte FeO_x diffundiert. Bei einer Probentiefe entsprechend 49 min Sputterzeit (einige Nanometer tief im Fe_3O_4) ist Al deutlich detektierbar. Diese Diffusion kann auf die Bildung einer FeAl_2O_4 -Legierung zurückgeführt werden, da FeAl_2O_4 eine geringere Formationsenthalpie als Fe_3O_4 und Al_2O_3 aufweist (siehe Tab.7.2).

Das gemeinsame Tempern von Magnetit und benachbarter Tunnelbarriere ist wegen der Interdiffusion der Materialien als Präparationsmethode ungeeignet. Eine *ex-situ* Auslagerung der vollständigen MTJ bei etwa 275°C für eine Reorganisation der Al_2O_3 -Barriere und gegebenenfalls einer Aktivierung des Exchange-Bias (vgl. Kap. 3) führt aber nicht zur Interdiffusion, so dass dieser Präparationsschritt nicht verändert werden muss.

²⁰Die FeO_x -Gesamtschichtdicke beträgt bei dieser Probe abweichend zu $\text{FeO}_x:\text{Al}/0/T_{\text{ex}}\text{-Scan}$ nur etwa 45 nm.

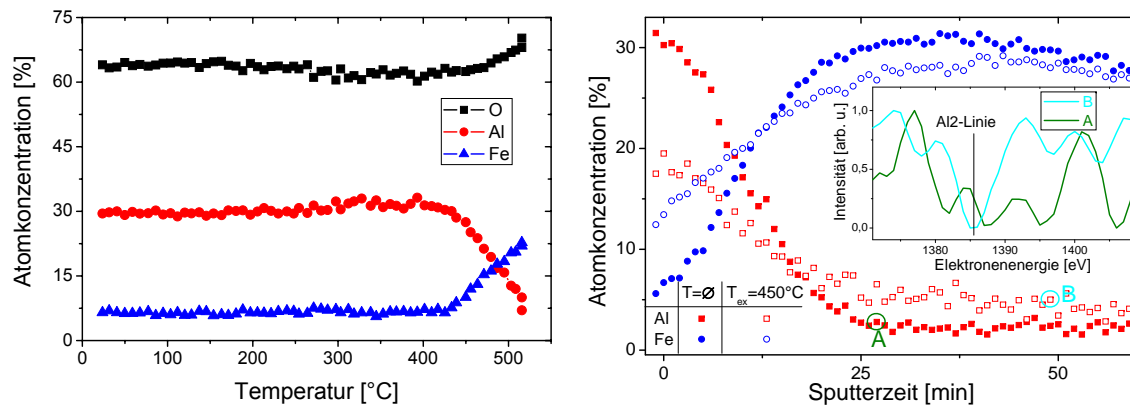


Abbildung 4.24: (LINKS) Firstarrival-Messung der Probe $\text{FeO}_x:\text{Al}/0/T_{\text{ex}}\text{-Scan}(1,4\text{nm}/T_{\text{fc}})$. Bis zu einer Temperatur von etwa 400°C ist die Stöchiometrie an der Oberfläche nahezu unverändert. Oberhalb von 400°C bricht die Al_2O_3 -Barriere auf und die Fe-Konzentration nimmt stark zu. (RECHTS) Tiefenprofil einer $\text{FeO}_x:\text{Al}/0/T_{\text{ex}}\text{-Scan}(1,4\text{nm}/\varnothing, 450^\circ\text{C})$ vergleichbaren Probe. Nach der Auslagerung ist Al in einer Tiefe entsprechend 49 min (B) zu finden, während bei der *as-prepared*-Probe der charakteristische Al2-Peak bereits unterhalb von 27 min verschwindet und das normierte Spektrum lediglich Rauschen aufweist (siehe Inset).

4.3.2 Tempern des Fe_3O_4 vor der Al_2O_3 -Abscheidung

Ein alternativer Ansatz zur Herstellung der Tunnelemente ist die Abscheidung der Barriere nach der vollständigen Präparation des FeO_x , d.h. nach der Abscheidung inklusive Oxidation und *in-situ*-Auslagerung bzw. Rekristallisation. Auf diese Weise soll die Interdiffusion von Al und Fe während des Tempens vermindert werden. In Abbildung 4.25 sind Tiefenprofile der Proben $\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Al-Keil}/0(1,4\text{nm}/T=\varnothing, 450^\circ\text{C})$ gezeigt. Bei beiden Proben ist in einer Probentiefe entsprechend 16 min Sputterzeit kein Al nachweisbar. Eine signifikante Diffusion des Al in das rekristallisierte FeO_x kann ausgeschlossen werden. Der Übergangsbereich zwischen Barriere und Fe_3O_4 ist bei der getemperten Probe etwas stärker verschmiert als bei der *as-prepared*-Probe. Wahrscheinlich ist diese Verschmierung auf eine schlechtere Tiefenauflösung der Auger-Messung zurückzuführen. Sie kann aber auch auf eine geringe Interdiffusion an der Grenzfläche hinweisen. Die Aktivierungsenergie für dieses Intermixing kann aber nicht durch das Tempern zugeführt sein, da das Al zum Zeitpunkt des Tempens nicht abgeschieden ist! Möglicherweise reduziert das Al bereits während seiner Abscheidung das Fe_3O_4 partiell. An der Grenzfläche entsteht dann ein Sauerstoff-Defizit im FeO_x (FeO -Cluster), welches die Interdiffusion zu energetisch bevorzugtem FeAl_2O_4 ($\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) begünstigen würde.

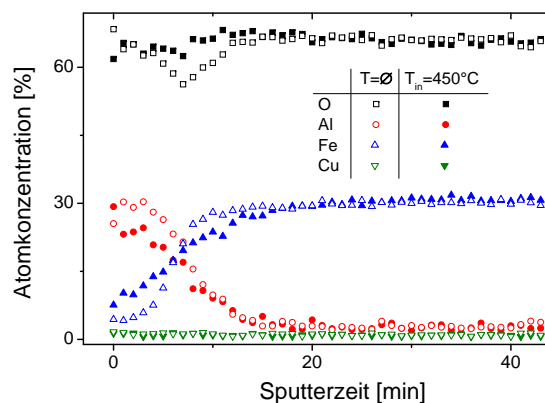


Abbildung 4.25: Tiefenprofil der Proben $\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Al-Keil}/0(1,4\text{nm}/T=\varnothing, 450^\circ\text{C})$. Eine Interdiffusion von Aluminium und Fe_3O_4 kann bei dieser Präparationsmethode ausgeschlossen werden. Kleinste Veränderungen der Grenzflächenstöchiometrie können mit diesem Verfahren aber nicht aufgelöst werden.

Eine solche Reduktion des FeO_x wird auch von Peng gefunden.[297] Diese Reduktion und/oder Interdiffusion an der Grenzfläche ist aber mittels Auger-Analyse nicht mit Sicherheit nachweisbar. Cu diffundiert wie bei der Probe ohne Al_2O_3 -Abdeckung nicht an die Oberfläche.

Als sensitive Methode zur Charakterisierung der Grenzfläche werden XMCD-Spektren an der Fe-L_{2,3}-Kante bzgl. Peakform und Peakintensität untersucht. Um einen großen Parameterraum abzudecken, wird für diese XMCD-Untersuchung eine Probe mit Aluminiumkeilschicht präpariert ($\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Al-Keil}/\text{O}$ ($d_{\text{Al}}=0 \dots 2,0\text{nm}/450^\circ\text{C}$)). Der Aluminium-Keil wird nach dem Tempern des FeO_x abgeschieden und oxidiert. Somit wird bei einer sehr dünnen Al-Schicht das Magnetit teilweise mitoxidiert, bei einer dicken Al-Schicht wird nicht vollständig oxidiertes Al an der Grenzfläche verbleiben. In Abbildung 4.26 sind die XMCD-Spektren und die Peakintensitäten $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)$, $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)$ und $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{3+}\text{T}_d)$ in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke d_{Al} dargestellt.

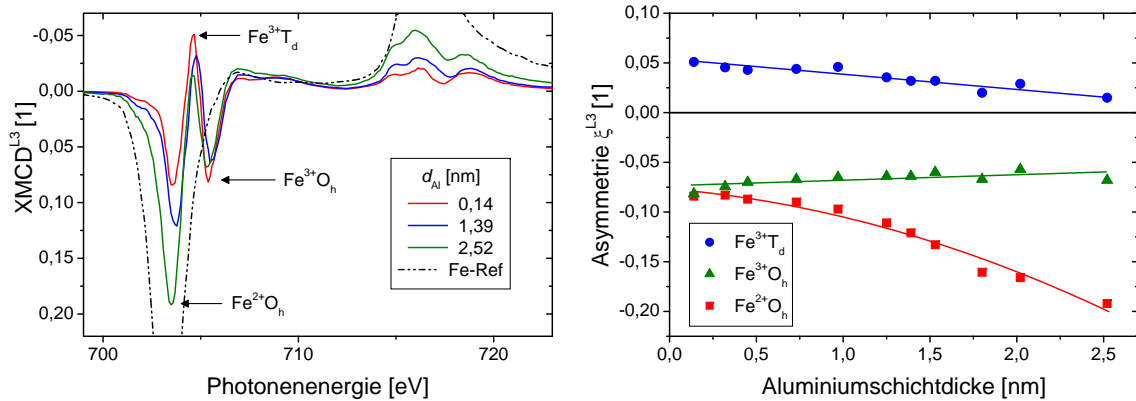


Abbildung 4.26: (LINKS) XMCD-Spektren der Probe $\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Al-Keil}/\text{O}$ ($d_{\text{Al}}=0 \dots 2,5\text{nm}/450^\circ\text{C}$) an der Fe-L_{2,3}-Kante. Die charakteristische Multiplettstruktur des Fe_3O_4 und insbesondere der Fe^{2+}O_h -Peak werden in Abhängigkeit von der Barrierenoxidation stark verändert. Zum Vergleich ist das XMCD-Spektrum von reinem Eisen (Fe-Ref) angedeutet. (RECHTS) Intensität der Peaks $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)$, $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)$ und $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{3+}\text{T}_d)$ als Funktion der Al-Schichtdicke.

Alle Spektren weisen qualitativ die für Fe_3O_4 charakteristische Multiplettstruktur (Anzahl der Peaks und energetische Peakposition) auf. Jedoch variieren die einzelnen Peakintensitäten zum Teil stark und im Gegensatz zur Probe $\text{FeO}_x:\text{Al}/\text{O}/T_{\text{ex-Scan}}$ unabhängig voneinander. Die Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen zeigen eine nahezu unveränderte Asymmetrie, während $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{3+}\text{T}_d)$ und $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)$ um einen Faktor drei variieren. Insbesondere die Intensität des das magnetische Moment des Magnetits tragenden Fe^{2+}O_h -Peaks nimmt betragsmäßig mit der Schichtdicke stark ab. Die Messreihe lässt sich in Bereiche mit deutlicher Überoxidation des Al sowie Bereich mit Unteroxidation einteilen: Bei einer Al-Schicht von 0–0,5 nm wird nach dem Ergebnissen aus Kapitel 3 bei der Oxidation des Aluminiums die benachbarte Elektrode teilweise mitoxidiert. Die Peakintensität insbesondere der Fe^{3+}T_d - und Fe^{2+}O_h -Ionen ist in diesem Schichtdickenbereich um einen Faktor zwei zu gering. Nach einer Simulationen von Morrall gleichen sich im Fall eines Sauerstoffüberschusses in der Probe die Peakintensitäten $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)$ und $\xi^{\text{L3}}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)$ einander an, im Extremfall invertiert sich das Intensitätsverhältnis.[10] Durch die Überoxidation bilden sich demnach einige paramagnetische Fe_2O_3 -Cluster und das magnetische Moment nimmt ab. Durch die Umordnung der

Bindungen kann es außerdem zu einer Amorphisierung der Elektrode kommen. Eine unteroxidierte Barriere mit metallisch verbliebenem Aluminium an der Grenzfläche liegt sicherlich bei der maximalen Al-Schichtdicke von 2,5 nm vor (vgl. Diskussion im Kapitel 3). Hier nimmt der Fe²⁺O_h-Peak stark auf 0,19 zu und die Peakintensität der Fe³⁺T_d-Ionen ist zu gering. An der energetischen Position des Fe²⁺O_h befindet sich außerdem der Peak von metallischem Fe. Die Zunahme der Fe²⁺O_h-Peakintensität entspricht somit einem starken Sauerstoff-Defizit im Magnetit (Mischphase aus Fe₃O₄ und metallischem Fe). Das Aluminium hat demnach das benachbarte Magnetit reduziert, wie es auch von Peng gezeigt wurde.[297]

Im Idealfall ist bei einer mittleren Keilposition bzw. Al-Schichtdicke weder Über- noch Unteroxidation zu finden. Das Fe₃O₄ müsste hier vollständig unbeeinflusst sein und die Röntgenabsorptionsmessungen mit denen der abgedeckten Fe₃O₄-Schicht übereinstimmen. Eine Keilposition mit Peakintensitäten entsprechend der Probe mit nahezu perfekter Fe₃O₄-Schicht (FeO_x:Cu-18×2 nm(10s/-25V): $\xi^{L3}(\text{Fe}^{3+}\text{T}_d)=0,08$, $\xi^{L3}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)=0,13$ und $\xi^{L3}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)=0,17$) kann in dieser Messreihe aber nicht gefunden werden. Bei sämtlichen Al-Schichtdicken ist die Asymmetrie der Fe³⁺-Ionen zu gering. Dementsprechend scheinen sich die beiden Bereiche der Über- und Unteroxidation zu überschneiden, d.h. selbst bei idealer Oxidation wird das Fe₃O₄ amorphisiert und mit metallischem Al verunreinigt.

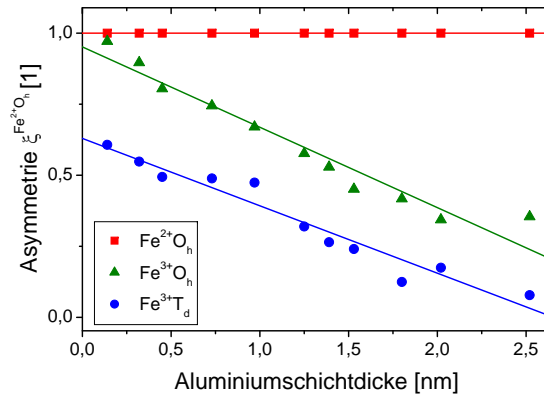


Abbildung 4.27: Auf die Fe²⁺O_h-Asymmetrie normierte Peakintensitäten der Probe FeO_x:T_{in}/Al-Keil/0 (d_{Al}=0...2,0nm/450°C). Die relativen Peakhöhen bei einer Al-Schichtdicke von 0,7 nm entsprechen der Zusammensetzung des nicht abgedeckten Magnetits.

Eine andere Erklärung beruht auf einer Interdiffusion einiger Al- und Fe-Atome. In einem Aluminium dotierten Fe₃O₄ reduzieren Al-Defekte die Kopplung zwischen Sauerstoff- und Fe-Orbitalen, was eine Reduktion der Magnetisierung hervorruft.[268] Die relativen Peakintensitäten bleiben aber wie bei einer Amorphisierung erhalten.[268] Eine relative Peakintensität von 1 : 0,46 : 0,76, wie es dem Magnetit ohne Al₂O₃-Barriere entspricht, findet sich bei einer Al-Schichtdicke von etwa 0,7 nm (siehe Abbildung 4.27). Hier wird das magnetische Moment des Fe₃O₄ also lediglich durch eine Al-Dotierung verändert. Eine mögliche anfängliche Reduktion des Fe₃O₄ wird demnach durch eine anschließende Überoxidation des Fe₃O₄ wieder ausgeglichen. Die Peakintensität ist hier gegenüber der Probe FeO_x:Cu-18×2 nm(10s/-25V) um einen Faktor 1,9 geringer ($\xi^{L3}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)=0,09$, $\xi^{L3}(\text{Fe}^{3+}\text{T}_d)=0,044$, $\xi^{L3}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)=0,067$). Das entspricht gemäß der Untersuchung von Yang einer Al-Dotierung von über 10%. Eine Interdiffusion von 10% der Grenzflächenatome an der Fe₃O₄/Al₂O₃-Grenzfläche, getrieben durch die Reduktion des FeO_x, kann eine realistische Größenordnung sein. Die Herausforderung in der Präparation von FeO_x-MTJs ist es, die Al-Dotierung zu verhindern. Dazu werden im folgenden Unterkapitel verschiedene Ansätze diskutiert.

4.3.3 Sauerstoffüberschuss an der Grenzfläche

Möglicherweise kann die Al-Dotierung des Fe_3O_4 an der Grenzfläche vermieden werden, wenn sich bereits bei der Al-Abscheidung ein stabiles Al_2O_3 -Oxid bildet. Würde die Barriere statt von metallischem Al-Target mit anschließender Oxidation direkt vom Al_2O_3 -Target abgedungen, könnte möglicherweise eine Diffusion von Al unterbunden werden, das das Al bereits oxidiert ist und nicht mehr das FeO_x reduziert. Ein vergleichbarer Ansatz soll hier in zwei Varianten verfolgt werden:

1) Gezielte Überoxidation der FeO_x -Grenzfläche

Die Oberfläche des bereits rekristallisierten Magnetits wird vor der Al-Deposition durch einen zusätzlichen gezielten Oxidationsschritt leicht überoxidiert. Der überschüssige Sauerstoff an der Grenzfläche soll bereits während der Al-Deposition mit ersten adsorbierten Al-Atomen zu Al_2O_3 reagieren. Damit soll verhindert werden, dass metallisches Al mit dem FeO_x reagiert und interdiffundiert. Weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass die während des etwa einstündigen Temperns auf dem Magnetit adsorbierten Fremdatome durch die Oxidation verascht werden.[339] Dieses Verfahren wurde von Kämmerer bereits erfolgreich bei der Präparation von MTJs mit Heusler-Elektrode etabliert.[340]

Die Proben $\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/0\text{-Scan}/\text{Al}/0(U_{\text{Ox}}/t_{\text{Ox}})$ ²¹ werden abweichend zu denen im vorigen Abschnitt nach der Auslagerung und vor Al-Abscheidung zusätzlich oxidiert. Es werden sowohl die Eindringtiefe der Sauerstoffionen (Oxidationsspannung $U_{\text{Ox}} = -10\text{ V}, 30\text{ V}$), als auch die Sauerstoffdosis (Oxidationszeit $t_{\text{Ox}} = 10 \dots 200\text{ s}$) variiert. In Abbildung 4.28 sind die XMCD-Spektren gezeigt und die Peakintensitäten gegen die Oxidationsparameter aufgetragen.

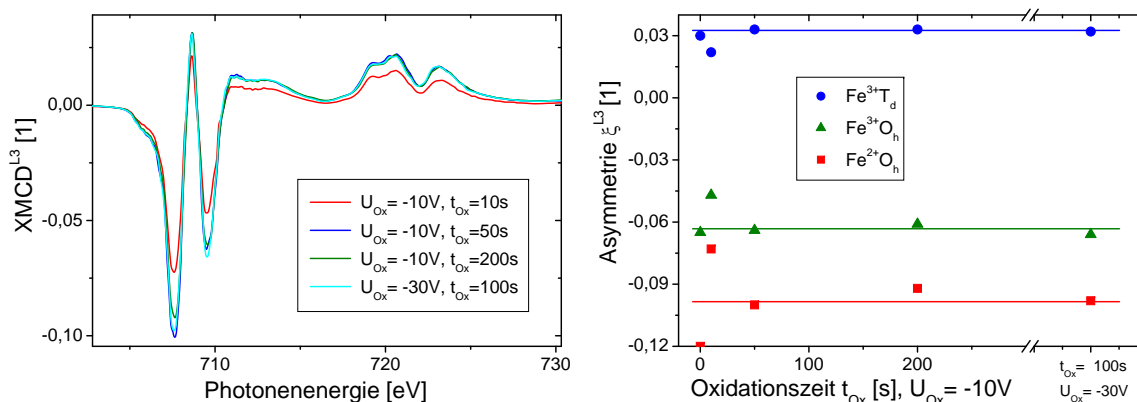


Abbildung 4.28: (LINKS) XMCD-Spektren der Proben $\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/0\text{-Scan}/\text{Al}/0(U_{\text{Ox}}/t_{\text{Ox}})$ mit Oxidation der bereits rekristallisierten Fe_3O_4 -Oberfläche. (RECHTS) Aus den Spektren abgelesene Peakintensitäten $\xi^{L3}(\text{Fe}^{2+}\text{O}_h)$, $\xi^{L3}(\text{Fe}^{3+}\text{T}_d)$ und $\xi^{L3}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_h)$. Zum Vergleich sind bei $t_{\text{Ox}} = 0\text{ s}$ sind die Werte der Probe $\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Al-Keil}/0(1,4\text{ nm}/450^\circ\text{C})$ ohne zusätzliche Oxidation eingetragen. Die Intensität des Fe^{2+}O_h -Peaks wird durch den zusätzlichen Oxidationsschritt reduziert, das Gesamtmoment ist aber weiterhin zu klein und nahezu unabhängig von den Oxidationsparametern.

²¹Bei dieser Probe werden statt der Proben temperatur (hier konstant auf 450°C) und Al-Schichtdicke ($d_{\text{Al}} = 1,4\text{ nm}$) die variablen Parameter U_{Ox} und t_{Ox} der zusätzlichen Oxidation angegeben.

Alle Proben weisen die charakteristische Peakform von Magnetit auf. Die Intensitäten der einzelnen Peaks sind nahezu unabhängig von den Parametern des zweiten Oxidationsschrittes.²² Das Gesamtmoment ist insgesamt weiterhin zu gering. Im Mittel ergibt sich eine relative Peakintensität von 1:0,3:0,64. Das Verhältnis ist zwar besser als bei FeO_x:T_{in}/Al-Keil/0(1,4 nm/450°C), entspricht aber nicht dem Verhältnis vom unabgedeckten Magnetit. Der Fe²⁺O_h-Peak ist relativ zu den Peaks der Fe³⁺-Ionen zu groß, was eine Reduktion des Fe₃O₄ durch das Al widerspiegelt. Die oberflächliche Überoxidation genügt daher nicht, eine Reduktion und damit eine begünstigte Al-Diffusion zu vermeiden.

2) Gezielte Überoxidation des Bulk-Fe₃O₄

Um eine Reduktion des FeO_x zu unterbinden, wird in diesem Abschnitt das Fe₃O₄ bereits während der Präparation (also vor dem Tempern) zu stark oxidiert. Nach der Rekristallisation entsteht somit ein FeO_x mit einem Sauerstoffüberschuss (beispielsweise Fe₃O₄ mit Fe₂O₃-Agglomeraten). Auch hier soll sich bereits während der anschließenden Abscheidung des Al ein stabiles Al₂O₃ bilden und eine Diffusion oder Legierungsbildung verhindert werden. Das FeO_x soll durch das aufzubringende Al gerade so weit reduziert werden, dass anschließend Magnetit mit der korrekten Stöchiometrie an der Grenzfläche zurückbleibt. Bei dieser Methode ist nicht mehr gewährleistet, dass nach der Präparation das Bulk-Material reines Fe₃O₄ und somit halbmetallisch ist. Für eine Verwendung als Elektrode in einem magnetisches Tunnelement wäre es aber ausreichend, wenn sich lediglich an der Grenzfläche eine korrekte Stöchiometrie einstellt. Für den magnetoresistiven Effekt sind nur wenige Monolagen des Ferromagneten an der Grenzfläche verantwortlich.[22, 23, 24]

Zur gezielten Variation des Oxidationsgrades wird die Eindringtiefe der Sauerstoffionen (Beschleunigungsspannung $U_{Ox} = -5 \dots -60V$) modifiziert: FeO_x:0-Scan/T_{in}/Al/0(U_{Ox}/t_{Ox}). Um eine deutliche Überoxidation zu erzielen, wird außerdem die bisherige Ionendosis um einen Faktor 20 vergrößert (Oxidationszeit $t_{Ox} = 200s$). Wegen eines Umbaus der *in-situ*-Heizung konnten diese Proben lediglich bei 380°C getempert werden.

In Abbildung 4.29 sind XMCD-Spektren, sowie die Auswertung der Peakintensitäten als Funktion der Ionenenergie der Probe FeO_x:0-Scan/T_{in}/Al/0(-5...-60V/200s) gezeigt. Der Einfluss des Oxidationsgrades des Bulkmaterials auf die Grenzflächen-Stöchiometrie ist marginal. Trotz starker Überoxidation des Bulk-Materials wird das FeO_x an der Grenzfläche zur Al₂O₃-Barriere wie in den Proben der vorigen Abschnitte reduziert und es entsteht ein Sauerstoffdefizit und eine Al-Interdiffusion. Möglicherweise verschwindet ein Großteil des überschüssigen Sauerstoffs bereits während der Rekristallisation an der Grenzfläche unabhängig vom Gesamt-Sauerstoffgehalt. Es ergibt sich dann stets dieselbe Grenzflächen-Stöchiometrie. Die Peakintensitäten schwanken um gemeinsame Mittelwerte: $\xi^{L3}(Fe^{2+}O_h) = 0,14$, $\xi^{L3}(Fe^{3+}T_d) = 0,038$, $\xi^{L3}(Fe^{3+}O_h) = 0,075$. Es ergibt sich damit eine relative Intensität von 1:0,53:0,27. Weder die relativen Intensitäten noch die absolute Magnetisierung entsprechen einem gut geordneten, stöchiometrische Magnetit. Die Fe²⁺-Asymmetrie ist gegenüber den Fe³⁺-Peaks zu groß.

Insgesamt scheint es mit den untersuchten Herstellungsmethoden nicht möglich zu sein, stö-

²²Lediglich die schwach oxidierte Probe hat ein etwas geringeres magnetisches Moment. Die Ursache hierfür ist bislang ungeklärt.

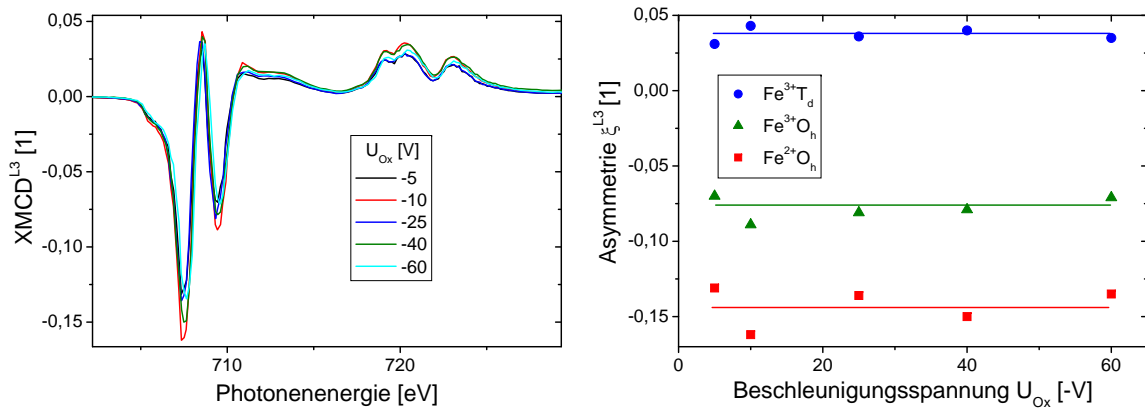


Abbildung 4.29: (LINKS) XMCD-Spektren der Proben $\text{FeOx:0-Scan}/T_{\text{in}}/\text{Al}/\text{O}(-5 \dots -60\text{V}/200\text{s})$. (RECHTS) Peakintensitäten dieser Spektren in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung, d.h. der Eindringtiefe der Sauerstoffionen. Die Intensität ist von der Biasspannung nahezu unabhängig. Es ergibt sich eine relative Peakintensität von $1 : 0,53 : 0,27$. Trotz deutlicher Überoxidation ist die Asymmetrie des Fe^{2+}O_h -Peak weiterhin zu groß.

chiometrisches Magnetit an der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Grenzfläche zu präparieren. Erstens kommt es zu einer partiellen Reduktion des Fe_3O_4 und zweitens interdiffundieren Al und Fe-Atome in einer Größenordnung von 10%. Diese beiden Faktoren zerstören die Halbmetallizität des Magnetits.

Auf Basis von $\text{FeOx}:T_{\text{in}}/\text{Al-Keil}/\text{O}(1,4\text{nm}/450^\circ\text{C})$ und $\text{FeOx}:T_{\text{in}}/\text{O-Scan}/\text{Al}/\text{O}(-25\text{V}/200\text{s})$ wurden vollständige MTJs mit $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ - und $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Gegenelektrode hergestellt.²³ Es wurden Kreuz-Keil-Proben mit einem 1 cm breiten Al-Keil ($d_{\text{Al}} = 1 \dots 2 \text{ nm}$) sowie orthogonal dazu einem 3 cm breiten Eisen-Keil ($18 \times d_{\text{Fe}} = 0 \dots 2 \text{ nm}$) zur Bestimmung der optimalen Eisen- und Al-Oxidation präpariert. Es konnte bei keiner Position ein signifikanter TMR gemessen werden. Wie anhand der chemischen Untersuchung erwartet, verschwindet die Spinpolarisation des Magnetits. Zur Vermeidung der Al- und Fe-Reduktion und Interdiffusion wird im nächsten Unterkapitel MgO als ein Barrierenmaterial untersucht.

4.4 Magnetit/MgO-Grenzfläche

Da MgO aktuell sehr vielversprechend mit hohen Effektamplituden als Barrierenmaterial verwendet wird (siehe Kap. 2.1.3), soll zum Abschluss des Kapitels zusätzlich zu der Untersuchung der Wechselwirkung von Al_2O_3 -Barriere und Fe_3O_4 einige interessante Ansätze zur Präparation von $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MTJs aufgezeigt werden. Wie bereits im Abschnitt 4.2.3 dargestellt, eignet sich MgO besonders gut im Kontakt mit Fe_3O_4 .^[267, 280, 327] Beide Materialien weisen vergleichbare Gitterparameter auf.^[284, 116] Sie bilden keine gemeinsame Legierung aus, d.h. eine Interdiffusion kann ausgeschlossen werden.^[337] Van der Zaag zeigt, dass MgO als Barrierenmaterial in einer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ *all-oxide* MTJ²⁴ gut geeignet ist.^[263] Al-

²³Ein Pinning der oberen Elektrode ist nicht notwendig, da das Fe_3O_4 ein wesentlich größeres Koerzitivfeld als $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ und $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ aufweist.

²⁴Bei einer *all-oxide* MTJ sind alle Schichten oxidisch. Van der Zaag verwendet als Antiferromagnet beispielsweise CoO.

lerdings erhält er nur einen geringen TMR-Effekt von etwa 0,4%. Als Ursache vermutet er eine Veränderung der Bandstruktur an der Grenzfläche oder Wachstumsdefekte im Fe_3O_4 . Es sollen im Folgenden einige erfolgreiche Voruntersuchungen an MTJs mit MgO-Barriere und Fe_3O_4 -Elektrode diskutiert werden, die als Grundlage für eine weitere, erfolgversprechende Forschungstätigkeit dienen kann. Der Fokus liegt wieder auf einer Untersuchung der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche.

4.4.1 Grenzflächenpräparation

Die in diesem Kapitel untersuchten Proben $\text{FeO}_x:\text{MgO}$ basieren auf dem Magnetit-Rezept von $\text{FeO}_x:\text{Cu}-18 \times 2 \text{ nm} (10 \text{ s} / -25 \text{ V})$. Die Barriere wird als Mg/MgO-Doppellage abgeschieden, wie es für MgO-MTJs mit 3d-Ferromagneten in unserer Arbeitsgruppe von Kou, Brinkmann und Drewello bereits etabliert wurde.[341, 119] Das MgO wird von einem stöchiometrischen MgO-Target abgeschieden. Zwischen der Elektrode und der MgO-Barriere wird eine metallische Mg-Schicht abgeschieden. Über die Dicke dieser Schicht kann die Sauerstoffkonzentration in der Barriere eingestellt werden. Da das MgO direkt von einem MgO-Target abgeschieden wird, gibt es keine direkte intrinsische Möglichkeit, die Sauerstoffkonzentration in der Barriere wie bei einer nachträglichen Oxidation zu variieren.

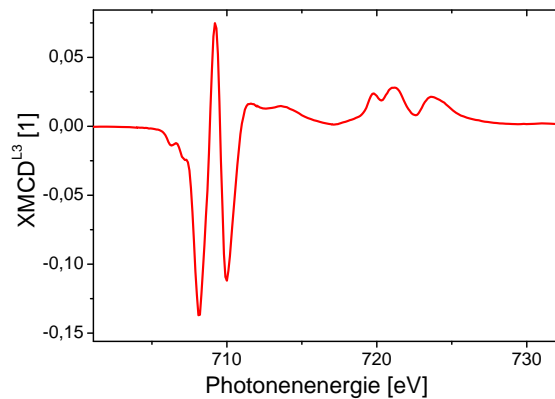


Abbildung 4.30: XMCD-Spektrum der Probe ($\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Mg}/\text{MgO} (380^\circ\text{C}/0,5\text{nm})$) mit MgO-Barriere. Die charakteristische Peakform wird nahezu perfekt wiedergegeben. Das MgO hat demnach keinen Einfluss auf die Qualität des benachbarten Fe_3O_4 .

Es wird zunächst wie bei der Untersuchung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Präparation die Interdiffusion von Mg und Fe an der Barrierengrenzfläche mittels einer First-Arrival-Messung untersucht. Die MgO-Barriere benötigt für eine gute Rekristallisation wesentlich höhere Temperaturen ($300 - 400^\circ\text{C}$ [119]) als die Al_2O_3 -Barriere. Daher bietet sich bei diesem Schichtsystem erneut ein gemeinsames Tempern der Fe_3O_4 -Elektrode und der Barriere nach der Abscheidung des Mg/MgO an. In Abbildung 4.31 ist eine First-Arrival-Messung der Probe $\text{FeO}_x:\text{Mg}/\text{MgO}/T_{\text{ex}} (0,5\text{nm}/T=\emptyset)$ ²⁵ gezeigt. Bis zu einer Temperatur von etwa 250°C ist die Atomkonzentration der Probe konstant. Oberhalb von 300°C bricht die Barriere auf und es kommt zum Intermixing von Fe und Mg. Da für die Rekristallisation vom Magnetit und der Barriere Temperaturen größer als 250°C notwendig sind, eignet sich die gemeinsame Auslagerung nicht für die Präparation von MgO/ Fe_3O_4 -Systemen.

Wird hingegen erst nach dem *in-situ*-Tempern auf bereits rekristallisiertes Magnetit die MgO-Barriere abgeschieden, ist das System bis zu einer Temperatur von 380°C stabil. In Abbildung 4.31 (RECHTS) ist die Firstarrival-Messung der Probe $\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Mg}/\text{MgO} (0,5\text{nm}/380^\circ\text{C})$ mit *in-*

²⁵Die freien Parameter bezeichnen hier die Mg-Schichtdicke d_{Mg} , über die die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche eingestellt werden kann und die *in-situ* bzw. *ex-situ* Auslagerungstemperatur T_{in} bzw. T_{ex} .

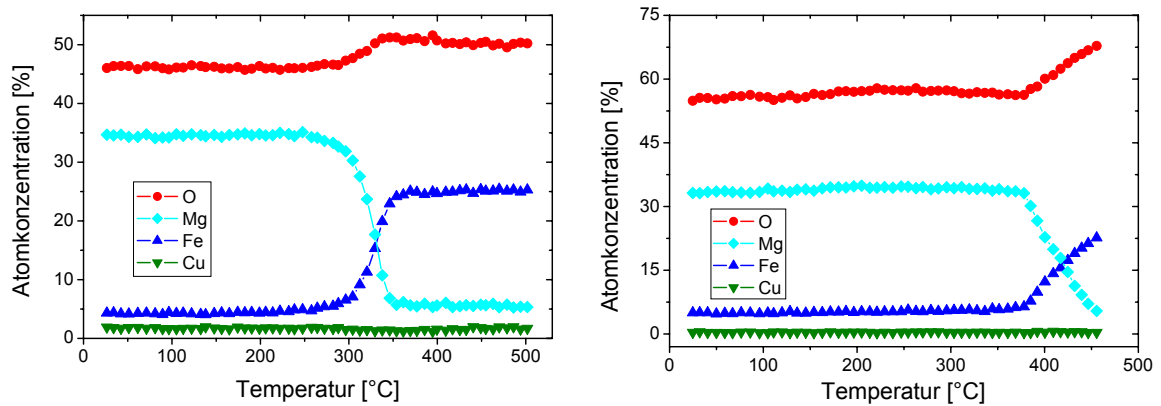


Abbildung 4.31: First-Arrival-Messungen von Proben mit MgO-Barriere. (LINKS) Auslagerung der Probe $\text{FeO}_x:\text{Mg}/\text{MgO}/T_{\text{ex}}(0,5\text{nm}/T=\emptyset)$ nach der Abscheidung der MgO-Schicht. Bei der Probe bricht bereits bei einer Temperatur von 300°C die MgO-Barriere auf und es kommt zu einer Interdiffusion an der Grenzfläche. (RECHTS) Bei der Auslagerung der Probe mit bereits getempertem, rekristallisiertem Magnetit ($\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Mg}/\text{MgO}(0,5\text{nm}/380^\circ\text{C})$) ist das System bis zu einer Temperatur von 380°C stabil. Bei beiden Proben kommt es – wie bereits mehrfach gezeigt – nicht zu einer Diffusion des Cu-Buffers an die Grenzfläche, wie es bei den Proben mit $3d$ -Elektrode bereits bei $T_{\text{ex}} \geq 300^\circ\text{C}$ der Fall ist.

situ-Tempern gezeigt. Erst bei höheren Temperaturen nimmt die Fe-Konzentration an der Grenzfläche signifikant zu. Mg und Fe interdiffundieren und das MgO agglomeriert im FeO_x . Die Bildung einer Legierung ist energetisch unwahrscheinlich.[337] Für die Rekristallisation der MgO-Schicht darf der zweite Auslagerungsschritt eine Temperatur von 380°C nicht überschreiten. Diese Temperatur ist für die Präparation von hochwertigen MgO-Barriere aber ausreichend.[341, 119]

Für eine detaillierte Analyse der Grenzflächenstöchiometrie sind von der Probe ($\text{FeO}_x:T_{\text{in}}/\text{Mg}/\text{MgO}(0,5\text{nm}/380^\circ\text{C})$) Röntgenabsorptionsspektren an BL 4.0.2 aufgenommen worden. Das daraus berechnete XMCD-Signal (Abbildung 4.30) ist ein nahezu ideales, charakteristisches Spektrum für Magnetit. Die korrigierten Peakintensitäten ($P_{h\nu} = 90\%$, $\varphi = 30^\circ$) bestimmen sich zu $\text{Fe}^{2+}\text{O}_h = 0,18$, $\text{Fe}^{3+}\text{T}_d = 0,10$ und $\text{Fe}^{3+}\text{O}_h = 0,15$. Die Asymmetrie ist damit um etwa 25% zu gering. Die relativen Peakintensitäten betragen $1 : 0,56 : 0,83$ und entsprechen damit sehr gut dem Literaturwert $1 : 0,6 : 0,78$. [306] Das Fe_3O_4 an der Grenzfläche scheint demnach teilweise amorph und ungeordnet vorzuliegen (geringere Magnetisierung wegen schlechterer Kopplung), eine Überoxidation oder Reduktion des Fe_3O_4 kann aber wegen der guten Übereinstimmung der relativen Peakintensitäten mit den Literaturwerten nahezu ausgeschlossen werden. Die so präparierte $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ -Grenzfläche scheint sich für eine Verwendung in einer MTJ zu eignen.

4.4.2 Transportmessung

Abschließend wird eine erste Transportmessung an einer MTJ mit dem diskutierten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}/\text{MgO}$ -Schichtsystem vorgestellt. Eine typische MgO-Tunnelbarriere mit einer Schichtdicke von etwa $1,5\text{nm}$ hat gegenüber einer herkömmlichen Al_2O_3 -Isolationsschicht einen bis zu drei Größenordnungen geringeren Flächenwiderstand ($10 - 200\text{k}\Omega\mu\text{m}^2$). [119] Bei RT weist die Magnetit-Elektrode einen maximalen Flächenwiderstand von $600\Omega\mu\text{m}^2$ auf

(vgl. Kap. 4.2.2). Bei der Kombination von Fe_3O_4 und MgO zu einem magnetischen Tunnелеlement dominiert somit (bei RT) der Widerstand der MgO -Barriere. Es werden Proben $\text{FeOx}:T_{\text{in}}/\text{Mg-Keil}/\text{MgO}$ ($d_{\text{Mg}}/380^\circ\text{C}$) mit einer Mg-Keilschicht mit $d_{\text{Mg}} = 0 \text{ nm} \dots 1 \text{ nm}$ und damit Barrierendicken von insgesamt 1,5 nm bis 2,5 nm ($d_{\text{MgO}} = 1,5 \text{ nm}$) hergestellt. Als Gegenelektrode wird $\text{Co}_{62}\text{Fe}_{26}\text{B}_{12}$ (geringeres Koerzitivfeld als $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ und $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$) verwendet, so dass sich gut getrennte Schaltfelder der beiden Elektroden ergeben.

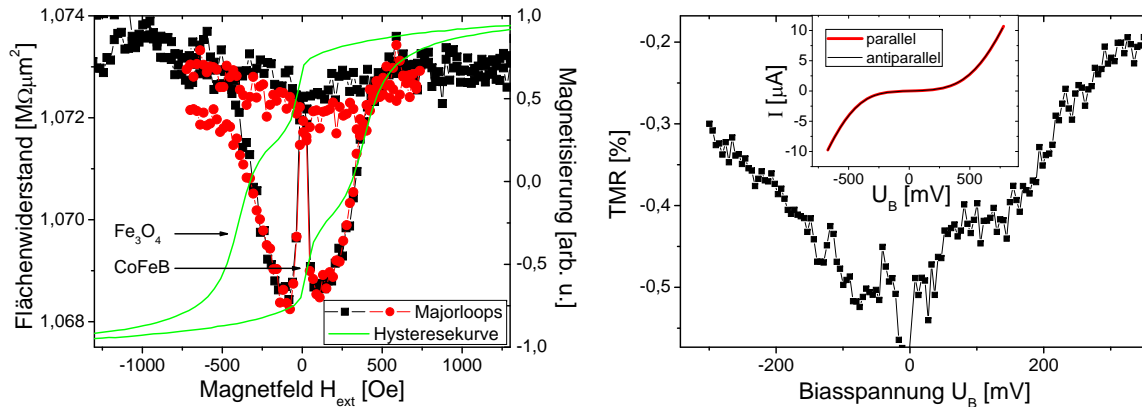


Abbildung 4.32: (LINKS) Magnetowiderstandsmessungen an verschiedenen Positionen und Hysteresekurve der Probe $\text{FeOx}:T_{\text{in}}/\text{Mg-Keil}/\text{MgO}$ ($0,2\text{nm}/300^\circ\text{C}$). Die Schaltfelder zwischen Hysteresekurve und Majorloop stimmen sehr gut überein. (RECHTS) UI-Kennlinie dieser Probe bei paralleler bzw. antiparalleler Elektrodenmagnetisierung (Inset) und die daraus berechnete TMR(U)-Abhängigkeit.

An Positionen mit sehr dünner Mg-Schicht ($d_{\text{Mg}} \approx 0,2 \text{ nm}$) kann ein geringer negativer Magnetowiderstandseffekt von $-0,5\%$ gemessen werden (Abbildung 4.32(LINKS)). Der negative TMR-Effekt spiegelt qualitativ die für Magnetit vorhergesagte negative Spinpolarisation wieder.[132] Die aus der TMR-Messung zu entnehmenden Schaltfelder stimmen sehr gut mit denen der AGM-Messung überein. Die Spannungsabhängigkeit zeigt einen für gute MTJs typischen Verlauf mit einem betragsmäßig maximalen TMR-Effekt bei verschwindender Biasspannung (allerdings steht die Kurve wegen des negativen TMR auf dem Kopf, siehe Abb. 4.32(RECHTS)). Diese Messungen bestätigen, dass es sich tatsächlich um einen echten Tunnel-Magneto-Widerstands-Effekt durch die MgO -Barriere. Intrinsisches Tunneln über Korngrenzen kann ausgeschlossen werden, da hier die Feldabhängigkeit des Widerstandes invertiert ist (siehe Abb. 4.19(RECHTS)). Außerdem kann der AMR-Effekt²⁶ als Ursache für diese Widerstandsänderung ausgeschlossen werden, da der MR-Effekt keinen Vorzeichenwechsel bei einer Änderung der Messgeometrie zeigt. Vergleichbare Messungen unter Verwendung von Fe_3O_4 -Elektroden werden von Yoon und Park gezeigt.[265, 276] Trotz der korrekten Stöchiometrie ist der TMR-Effekt gering. Eine mögliche Erklärung sind Defektzustände an der Grenzfläche. Berdunov zeigt mittels STM-Messungen und Bandstrukturrechnungen den Einfluss der einzelnen Eisen- und Sauerstoff-Atome auf die Spinpolarisation.[266, 342, 21] Bereits einatomige Gitterdefekte (Leerstellen, Besetzung von Zwischengitterplätzen, fehlerhafte Besetzung der Gitterplätze) an der Grenzfläche können die Spinpolarisation signifikant reduzieren. Da der TMR-Effekt aus einer wenige Monolagen dicken Elektrodenschicht resultiert,[22, 23, 24]

²⁶Bei dem anisotropen Magnetowiderstand (AMR) handelt es sich um eine Widerstandsänderung die in einer einzigen ferromagnetischen Schicht unter Änderung des äußeren Feldes auftritt. Der Widerstand ist bei senkrechter (paralleler) Orientierung von Strom- und Magnetfeldrichtung bei 0 mV maximal (minimal).

können bereits solche geringen Abweichungen in der Stöchiometrie einen großen Einfluss auf den Gesamteffekt haben.

Bei dem verwendeten Schichtsystem mit oxidischer Barriere und Elektrode sind die Sauerstoff-Grenzflächenatome nicht eindeutig der Barriere oder der Elektrode zuzuordnen. Es ergeben sich damit möglicherweise Bindungszustände, in denen das Sauerstoffatom sowohl zur Barriere, als auch zur Elektrode gehört. Solche Zustände können wie ein Defektatom die Bandstruktur des Magnetits signifikant beeinflussen. Um diesen Effekt zu umgehen, kann ein nicht oxidisches, isolierendes Barrierenmaterial wie z.B. AlN[123] verwendet werden.

4.5 Zusammenfassung

Eine Materialgruppe mit einer vorhergesagten vollständigen Spinpolarisation sind die oxidischen Ferromagnete. Dank einer besonders hohen Curie-Temperatur und der sehr umfassend studierten Eigenschaften wird das Oxid Magnetit Fe_3O_4 verwendet. Zunächst wurde die Präparation von Magnetit als dünne Schicht mittels des zur Verfügung stehenden Magnetron-Sputter-Verfahrens und einer anschließenden ECR-Plasma-Oxidation untersucht. Das Fe muss in dünnen Schichten $d_{\text{Fe}} \leq 2 \text{ nm}$ abgeschiedenen werden, damit es in benötigter Stärke oxidiert werden kann. Es wurde gezeigt, dass eine Multilage von etwa 18 dünnen Fe-Schichten, die nach der jeweiligen Abscheidung oxidiert werden, nach einer Auslagerung von einer Stunde bei 400°C bis 500°C zu einem stöchiometrischen Magnetit rekristallisieren. Vor der Auslagerung herrscht in der Probe ein Sauerstoff-Überschuss. Die stöchiometrische Präparation des Fe_3O_4 wurde mittels einer Bulk- und Oberflächen-sensitiven Röntgen-Absorptionsmessung, d.h. einer Charakterisierung der O-K-, $L_{2,3}$ -Kante, sowie insbesondere des $L_{2,3}$ -XMCD-Peakform sicher gestellt. Das präparierte Eisenoxid zeigt die wesentlichen charakteristischen Eigenschaften von polykristallinem Magnetit (MR-Effekt aufgrund von intergranularem Tunneln und den Verwey-Übergang). Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Buffermaterialien auf die Mikrostruktur und die Ordnung bzw. Magnetisierung des Magnetits untersucht. In Abwägung der Vor- und Nachteile der jeweiligen Buffer, wurde eine Verwendung von Cu entschieden.

Für eine Anwendung des wie beschrieben präparierten Magnetits als Elektrode in einem magnetischen Tunnелеlement mit Al_2O_3 -Barriere wurde zunächst die Elektroden/Barrieren-Grenzfläche untersucht. Insbesondere wurde die Wechselwirkung der benachbarten Oxide Al_2O_3 und Fe_3O_4 mittels oberflächensensitiver Messungen (XMCD und Auger-Analyse) charakterisiert. Herausforderung bei der Verwendung von Fe_3O_4 in einer MTJ ist eine Anpassung der Präparationsparameter der beiden oxidischen Materialien, so dass es an der Grenzfläche nicht zu einer Modifikation durch gegenseitige Reduktion und/oder Oxidation der Oxide und einer Interdiffusion der Materialien kommt. Es wurden verschiedene Ansätze verfolgt, diese Mechanismen zu verhindern.

Wird das Al_2O_3 vor der Rekristallisation des Magnetits abgeschiedenen, kommt es während des Tempern zu einer Interdiffusion des nicht rekristallisierten FeO_x mit dem angrenzenden Al_2O_3 und es bildet sich an der Grenzfläche FeAl_2O_4 . Das magnetische Moment, sowie die Spinpolarisation wird reduziert. Wird das Al auf bereits rekristallisiertes Magnetit erst nach der Auslagerung abgeschieden, reduziert das metallische Al bereits bei seiner Abscheidung das Fe_3O_4 partiell. Das führt zu einem Sauerstoffdefizit in dem Magnetit und damit zur

Bildung von FeO bzw. Fe an der Grenzfläche, was das magnetische Moment und die Spinpolarisation stark verändert. Diese Reduktion kann nicht durch ein Sauerstoff-Überangebot an der Barrieren-Grenzfläche im Magnetit unterbunden werden. Dazu wurden zum einen des bereits rekristallisierte Magnetit und zum anderen das ungeordnete Fe_3O_4 zusätzlich bzw. stärker oxidiert. Durch diese Oxidation wird aber das Magnetit an der Grenzfläche amorphisiert. Das Moment nimmt stark ab und die Elektrode ist nicht mehr halbmimetallisch. An den Fe_3O_4 -MTJs mit Al_2O_3 -Barriere konnte kein TMR-Effekt gemessen werden.

Da in zahlreichen Veröffentlichungen die Eignung von MgO als Buffer, d.h. als direkt angrenzende Schicht, für Fe_3O_4 gezeigt wird und aktuell das Interesse an MTJs mit MgO-Barriere sehr groß ist, wurden zusätzlich noch einige Voruntersuchungen an FeOx-MTJs mit MgO-Barriere durchgeführt. Das MgO reduziert das angrenzende Fe_3O_4 nicht, die Peakform des XMCD-Spektrums gleicht der eines theoretisch berechneten und von anderen Gruppen gemessenenen Magnetits. Das Fe_3O_4 an der Grenzfläche ist nahezu perfekt geordnet. Ein erster Versuch der Präparation einer vollständigen MTJ mit Fe_3O_4 -Elektrode zeigt einen TMR-Effekt von etwa $-0,5\%$. Der negative TMR entspricht gut der für Fe_3O_4 erwarteten negativen Spinpolarisation. Die Schaltfelder in Hystereseschleife und Magnetowiderstandsmessungen stimmen perfekt überein. UI-Kennlinien und die daraus bestimmte Biasspannungsabhängigkeit zeigen den für MTJs typischen Verlauf. (wegen des negativen TMR ist diese invertiert). Die Untersuchungen belegen zweifelsfrei, dass es sich bei der Magnetowiderstandsmessung um einen TMR-Effekt handelt. Der relativ geringe TMR-Effekt kann durch kleinste Modifikationen in der Grenzflächen-Stöchiometrie beeinflusst sein. Diese Voruntersuchungen bilden einen erfolgreichen und vielversprechenden Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen an MTJs mit Magnetit-Elektrode(n).

Kapitel 5

MTJs mit Heusler-Elektroden

Die vielversprechendste halbmimetallische Materialklasse ist bis heute die Gruppe der Heusler-Legierungen. Für zahlreiche dieser Materialkombinationen ist ein halbmimetallischer Charakter mit einer vollständigen Spinpolarisation bei E_F theoretisch berechnet worden.[14, 343, 344, 345] Die Qualität der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche ist ebenso wie in den vorigen beiden Kapiteln auch bei diesen MTJs mit Heusler-Elektroden der Schlüssel zu einer hohen effektiven Spinpolarisation. Theoretisch wird von Picozzi gezeigt,[20] dass bereits kleinste Modifikationen in der Stöchiometrie der Heusler-Legierung zu einem Verlust der vollständigen Spinpolarisation führen kann. Experimentell wurde dieser Einfluss bisher nicht systematisch untersucht. In diesem Kapitel soll daher an MTJs mit Co_2MnSi - und Co_2FeSi -Elektrode systematisch eine Korrelation zwischen Grenzflächeneigenschaften und Spinpolarisation erarbeitet werden. Es werden MTJs mit möglichst perfekter Grenzflächenstöchiometrie und -ordnung der Heusler-Elektrode, aber auch deterministisch modifizierten Grenzflächen präpariert und bezüglich magnetischer, chemischer und elektronischer Eigenschaften untersucht. Im ersten Abschnitt wird nach einer kurzen Einführung der spezifischen Eigenschaften dieser Halbmimetalle die Bandstruktur einer perfekt geordneten Co_2MnSi -Elektrode beschrieben und die Präparationsmethode von einer typischen MTJ mit Heusler-Elektrode erläutert. Anschließend werden MTJs mit Co_2MnSi - und Co_2FeSi -Elektroden insbesondere bzgl. ihrer Grenzflächeneigenschaften charakterisiert: Zunächst wird am Beispiel von MTJs mit Co_2MnSi -Elektrode der Einfluss der Barrierenoxidation untersucht. Eine Über- und Unteroxidation der Barriere kann zu massiven Änderungen der Grenzflächenstöchiometrie führen. Anschließend werden hinreichend charakterisierte MTJs absichtlich mit Defektatomen an der Grenzfläche verunreinigt. Es wird damit die Grenzflächenstöchiometrie modifiziert. In Abhängigkeit von der Defektkonzentration wird der Einfluss auf den Ordnungsprozess der Legierung und die Bandstruktur untersucht und mit Simulationen der Bandstruktur verglichen. Als Konsequenz aus den Untersuchungen werden im letzten Abschnitt MTJs mit Co_2FeSi -Elektroden untersucht.

5.1 Grundlagen und Vorarbeiten

5.1.1 Physikalische Grundlagen

Friedrich Heusler entdeckte 1903 eine ferromagnetische Legierung Cu_2MnAl , die ungewöhnlicherweise nur aus nicht ferromagnetischen Elementen zusammengesetzt war.[15] Als Klasse der Heusler-Legierungen werden seitdem folgende ternäre Verbindungen zusammengefasst:

Das sind zum einen die *vollständigen* Heusler-Legierungen X_2YZ mit einer Stöchiometrie von 2:1:1. X und Y sind Atome aus der Gruppe der Übergangsmetalle. Z ist ein Element der Hauptgruppe III, IV oder V ist. Die vollständige Heusler-Legierung kristallisiert in einer L2_1 -Struktur. Diese besteht aus einem fcc-Gitter mit einer vier-atomigen Basis, bzw. vier ineinander gesteckten fcc-Gittern (A–D), die jeweils um $1/4$ auf der Raumdiagonalen verschoben sind. Dabei sind die Gitter A bei $(0,0,0)$ und C bei $(1/2,1/2,1/2)$ jeweils mit den Elementen X und Gitter B $(1/4,1/4,1/4)$ bzw. D $(3/4,3/4,3/4)$ mit Element Y bzw. Z besetzt. In Abbildung 5.1 ist die Anordnung der Atome in L2_1 -Struktur schematisch dargestellt. Die Atome Y und Z sind jeweils von acht X-Atomen umgeben. Zum anderen gibt es die Klasse der *halben* Heusler-Legierungen mit einer Stöchiometrie von XYZ. Diese kristallisieren in einer C1_b -Struktur. Dabei handelt es sich um die L2_1 -Struktur mit einem unbesetzten Untergitter C. Die Ordnung dieser halben Heusler ist instabiler als die L2_1 -Struktur,[346, 347] da eine Umordnung der Atome aufgrund der zahlreichen unbesetzten Gitterplätze bereits bei geringen Aktivierungsenergien möglich ist. Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche Heusler-Legierungen gefunden und charakterisiert, wie z.B. NiMnSb [14], Au_2MnAl [348], Rb_2MnPb [349] und Co_2MnSi [139].

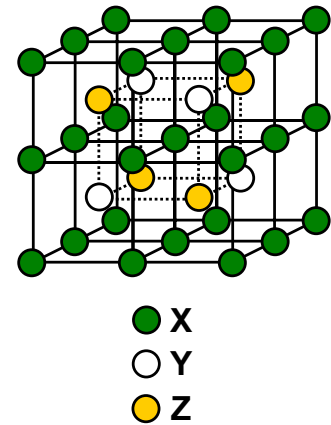


Abbildung 5.1: Die vollständige Heusler-Legierung X_2YZ kristallisiert in L2_1 -Struktur. Gezeigt ist die Anordnung der Elemente X, Y, Z im L2_1 -Gitter. Bei dem halben Heusler (C1_b -Struktur) ist jeder zweite X-Gitterplatz unbesetzt.

Die Ursache für das magnetische Moment der Heusler-Legierungen ist noch weitgehend unverstanden. Als Ursachen werden in der Literatur die RKKY-Wechselwirkung[350] und ein Super-Austausch zwischen den Atomen[351] diskutiert. Wegen der großen interatomaren Abstände kann eine direkte Austauschwechselwirkung der Atome ausgeschlossen werden.[352] Auch wird die Erklärung mittels des Bandmagnetismus ausgeschlossen, da die magnetischen Momente im Heusler stark lokalisiert sind.[353] Das magnetische Moment der vollständigen Heusler-Legierung kann näherungsweise mit Hilfe der Slater-Pauling-Formel gut wiedergegeben werden:[17]

$$m_{\text{total}} = Z_{\text{total}} - 24 \quad (5.1)$$

Dabei ist m_{total} das magnetische Moment pro Formeleinheit (f.u.) und $Z_{\text{total}} = 2 \cdot Z_X + Z_Y + Z_Z$ die Summe aller Valenzelektronen der an der Legierung beteiligten Elemente. In Abbildung 5.2 ist der Zusammenhang aus Gleichung (5.1) gezeigt und mit experimentellen Daten belegt. In erster Näherung bestimmen die Elektronen der nicht vollständig gefüllten Schalen das magnetische Gesamtmoment.

80 Jahre nach der Entdeckung der Heusler-Legierungen wurde im Jahr 1983 erstmals für NiMnSb eine Spinpolarisation von 1 vorhergesagt.[14] Für viele verschiedene halbe [14, 343, 354, 344] und vollständige [355, 356, 357, 17] Heusler-Legierungen wurde daraufhin ein halbmetallischer Charakter berechnet. Erstmals konnte 1999 NiMnSb erfolgreich als Elektrode in eine MTJ implementiert werden.[34] Bis heute wurde allerdings in keiner MTJ eine Spinpolarisation des Heuslers von 1 erzielt.[358, 359, 360, 139] Das kann mit einer nicht perfekten Ordnung der Heusler-Legierung an der Grenzfläche [20, 361] oder mit einem großen Beitrag unpolarisierter Leitfähigkeit zum Tunnelprozess begründet werden.[362]

5.1.2 Die Heusler-Legierung Co_2MnSi

Wegen der verglichen mit den halben Heusler-Legierungen größeren Unempfindlichkeit auf Unordnung in der Gitterstruktur werden in dieser Arbeit vollständige Heusler-Legierung verwendet. Co_2MnSi weist neben seines halbmetallischen Charakters in dieser Materialklasse eine der höchsten Curie-Temperaturen von $T_C = 985\text{ K}$ auf.[175, 176] Zusammen mit der großen Energielücke in der Zustandsdichte der Minoritätselektronen bei E_F von etwa $0,4\text{ eV}$,[355] kann auch bei RT (25 meV) ein halbmetallisches Verhalten erwartet werden. Nachdem im Jahr 1998 von Ishida *et al.*[355] der halbmetallische Charakter von Co_2MnSi vorhergesagt wurde, konzentrierten sich zahlreiche Forschungsaktivitäten auf diese Legierung, auch im Hinblick auf eine Implementierung in magnetische Tunnellelemente.[363, 359, 364, 365, 69]

Zu Beginn dieser Untersuchungen im Jahr 2003 lag die höchste erzielte Effektamplitude in MTJs mit Co_2MnSi -Elektrode bei etwa 85% bei 20 K, entsprechend einer Spinpolarisation von 0,61.[340, 362] Inzwischen ist der TMR-Effekt durch Verwendung von zwei Heusler-Legierungen als obere und untere Elektrode auf bis zu 570% bei 2 K ($P = 0,89$) gesteigert werden.[366, 139, 367] Die Co_2MnSi -Elektrode in diesen Veröffentlichungen ist im Unterschied zu den hier verwendeten Elektroden in (100)-Orientierung aufgewachsen. Der Zusammenhang zwischen Textur und Spinpolarisation ist bislang nicht vollständig verstanden, könnte aber die Grenzflächenordnung, Defektwahrscheinlichkeit und/oder die Grenzflächen-Spinpolarisation beeinflussen (vgl. Messungen von Berdunov am Magnetit, Kap. 4.4).[340]

Unter der Annahme eines für Co_2MnSi experimentell bestimmten Gitterparameters von $0,565\text{ nm}$ und einer perfekten $L2_1$ -Ordnung ist mittels SPR-KKR die in Abbildung 5.3(LINKS) gezeigte Zustandsdichte simuliert worden. An der Fermi-Kante findet sich für die Minoritätä-

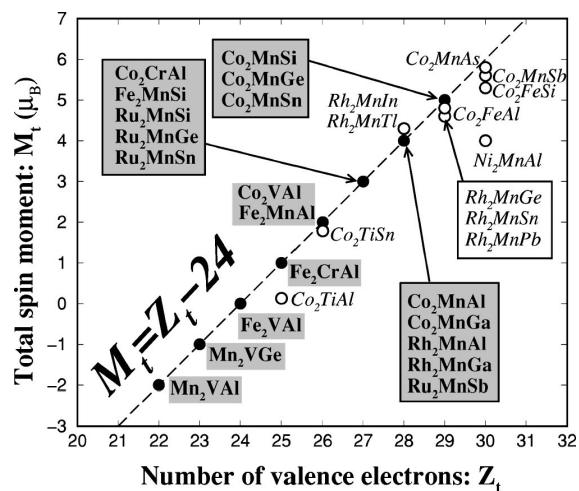


Abbildung 5.2: Slater-Pauling-Formel für vollständige Heusler-Legierungen. Die Anzahl der Valenzelektronen der beteiligten Elemente bestimmen näherungsweise das magnetische Moment m_{total} pro Formeleinheit. Die mit o gekennzeichneten Werte weichen vom Slater-Pauling-Zusammenhang ab. (aus [17])

ten eine etwa 0,4 eV breite Energielücke. Damit haben die Minoritätselektronen einen isolierenden Charakter, die Majoritäten sind metallisch. Bei E_F beträgt die Spinpolarisation 0,9. Die SPR-KKR-Simulation bestätigt damit das von Ishida vorhergesagte halbmetallische Verhalten.[355] Es ergibt sich ein magnetisches Moment von $m = 5,17 \mu_B/\text{f.u.}$. Das ist in guter Übereinstimmung mit Simulationen von Galanakis und dem Ergebnis der Slater-Pauling-Formel.[17] Es ergeben sich folgende elementspezifische magnetische Momente (in Klammern der Literaturwert aus [17]): $m(\text{Co}) = 1,06 \mu_B$ ($1,02 \mu_B$), $m(\text{Mn}) = 3,11 \mu_B$ ($2,97 \mu_B$), $m(\text{Si}) = -0,06 \mu_B$ ($-0,07 \mu_B$). Die berechneten Momente weichen weniger als 5% vom Literaturwert ab. Die gezeigte Zustandsdichte der in $L2_1$ -Struktur geordneten Heusler-Legierung setzt sich aus den Beiträgen der s -, p - und d -Elektronen zusammen. Die d -Elektronen dominieren die Besetzungsdichte und bestimmen den halbmetallischen Charakter. Im Gegensatz dazu haben die s -Elektronen die größere Tunnelwahrscheinlichkeit.[36] Der Magnetowiderstand wird daher auf Grundlage der Zustandsdichte der s -Elektronen diskutiert. Für diese ist die Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Bindungsenergie in Abbildung 5.3(RECHTS) gezeigt. Die spindown- s -Elektronen zeigen an der Fermi-Kante ebenfalls ein breites Energieintervall mit minimaler Besetzungsdichte. Eine vollständige Energielücke entsteht aber nicht.¹ Bei E_F wird eine Spinpolarisation von etwa 0,95 erreicht. Die Spinpolarisation hängt im Unterschied zu der der klassischen $3d$ -Übergangsmetalle stark von der Energie ab. Beispielsweise invertiert sich bei ungefähr $E_F + 300 \text{ meV}$ die Spinpolarisation und erreicht ein lokales Minimum von $-0,5$. Bei der Untersuchung der Transporteigenschaften wird genauer auf die Energieabhängigkeit eingegangen.

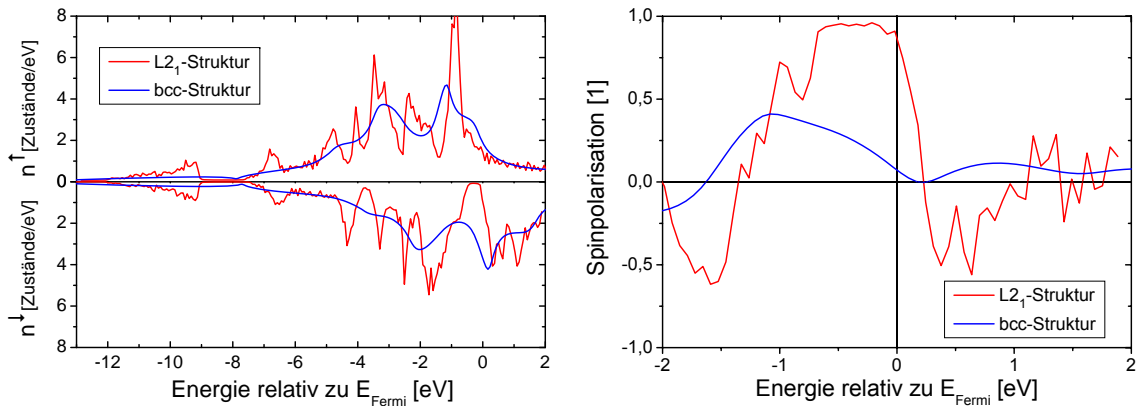


Abbildung 5.3: Simulierte Bandstruktur (LINKS) und Spinpolarisation (RECHTS) eines in $L2_1$ -Struktur geordneten und eines atomar ungeordneten Co_2MnSi . Der geordnete Heusler zeigt eine fast vollständige Spinpolarisation an der Fermi-Kante. Bei dem ungeordneten System verschwinden die Feinstrukturen in der Bandstruktur. Die Spinpolarisation bei E_F beträgt nur noch 0,07.

Zum Vergleich ist in Abbildung 5.3(LINKS) die Bandstruktur eines atomar ungeordneten Systems gezeigt. Hierbei sind die Elemente des Co_2MnSi unter Beibehaltung der richtigen Stöchiometrie willkürlich auf den Untergittern verteilt.² Mit dieser Simulation soll das amorphe Co_2MnSi im *as-prepared*-Zustand vor dem Tempern und damit vor der Rekristallisation an-

¹Zur Beschreibung dieser minimalen Zustandsdichte wird im folgenden Text dennoch der Begriff „Gap“ verwendet.

²Die $L2_1$ -Struktur vereinfacht sich bei völliger atomarer Unordnung zu einem bcc-Gitter mit halbem Gitterabstand ($a = 0,2825 \text{ nm}$). In der Simulation wird daher ein zu 50% mit Co- und jeweils 25% mit Mn- und Si-Atomen besetztes bcc-Gitter berechnet.

genähert werden.³ Die Zustandsdichte des ungeordneten Systems ist im Vergleich zum geordneten Heusler stark geglättet. Die Feinstrukturen verschwinden aufgrund der Verschmierung der atomaren Struktur bzw. durch die statistische Besetzung der Gitterplätze mit den drei Elementen. Die Spinpolarisation der *s*-Elektronen reduziert sich an der Fermi-Kante auf nur 0,07. Im ungeordneten System kann daher nur ein verschwindender Tunnelmagnetowiderstand erwartet werden.

Die Untersuchungen dieser Arbeit basieren auf einem Tunnelement mit einer Co₂MnSi-Elektrode, das von Kämmerer im Rahmen seiner Dissertation entwickelt wurde.[340, 359, 69, 362] Bei RT ergibt sich eine maximale TMR-Effektamplitude von 33%. Die Präparation dieser MTJs mit Co₂MnSi-Elektrode wird von Kämmerer übernommen und soll kurz erläutert werden:[340] Die Heusler-Legierung wird von einem stöchiometrischen Co₂MnSi-Target auf eine Vanadium Bufferschicht mit (110)-Textur abgeschieden. Die minimale Co₂MnSi-Schichtdicke muss größer als 30 nm sein, da ansonsten u.a. Magnetisierung, Gitterabstand und Spinpolarisation abnehmen können. Für das Co₂MnSi wird daher eine Schichtdicke von 100 nm verwendet. Anschließend wird mit dem üblichen Verfahren die Al₂O₃-Barriere aufgebracht (Aluminium-Abscheidung und Plasma-Oxidation). Die Oxidationszeit ist auf $t_{\text{Ox}} = 150$ s erhöht. Ebenso wie die Magnetit-Elektrode benötigt die Co₂MnSi-Schicht eine *in-situ*-Auslagerung mit Temperaturen von $T_{\text{in}} = 450 \pm 25^\circ\text{C}$, um atomar und magnetisch zu ordnen. In diesem Schritt wird die (110)-Textur des V auf die Co₂MnSi-Elektrode übertragen. Eine *ex-situ*-Auslagerung des vollständigen Schichtaufbaus würde eine Diffusion von Cu und Mn zur Barriere begünstigen (siehe Untersuchungen an CoFe-MTJs in Kap.3.1) und den Magnetowiderstand zerstören. Hier wird die *in-situ*-Auslagerung im Unterschied zu den FeOx-MTJs (Kap. 4.2) erst nach der Abscheidung und Oxidation der Aluminiumschicht vorgenommen. Die bereits aufgebrauchte Barriere schirmt die Co₂MnSi-Elektrode gegen Anlagerung (Defekte) bzw. Reaktion mit Restgasen (z.B. Oxidation des Co₂MnSi) während der Auslagerung ab. Nachteile dieses Verfahrens werden sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen zeigen (z.B. eine Reduktion des benachbarten Al₂O₃ oder eine Segregation von Mn an der Grenzfläche). Nach dem *in-situ*-Tempern wird vor dem nächsten Prozessschritt drei Stunden gewartet, bis die Probe abgekühlt ist. Bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar adsorbieren bereits nach einigen 10 Sekunden eine Monolage Restgasatome an der Oberfläche (d.h. der späteren Grenzfläche zur oberen Elektrode).[339] Diese Verunreinigungen werden durch eine kurze zusätzliche Oxidation von $t_{\text{Ox}} = 50$ s nach dem Tempern wieder entfernt. Die Gegenelektrode besteht aus Co₇₀Fe₃₀ und ist an den Antiferromagneten Mn₈₃Ir₁₇ gepinnt. Zuletzt werden Zuleitungs- und Schutzschicht aufgebracht. Field-Cooling bei $T_{\text{ex}} = 275^\circ\text{C}$ und Mikrostrukturierung schließen die Herstellung der MTJ ab.

Dieses Herstellungsverfahren mit *in-situ*-Tempern wurde von Höink [368] an einem den Proben CoFe:Al-flat vergleichbaren System untersucht. Der TMR^{RT} einer zugehörigen Referenzprobe ohne *in-situ*-Tempern nimmt von 49% ($P_{\text{oben}} = P_{\text{unten}} = P_{\text{CoFe}} \approx 0,44$) auf $45,5\% \pm 1\%$ ab. Unter der Annahme, dass bei der beschriebenen Präparation lediglich die obere Barrierengrenzfläche durch eine Defektanlagerung modifiziert ist und weiterhin $P_{\text{unten}} = P_{\text{CoFe}}$ gilt, ergibt sich eine Grenzflächen-Spinpolarisation für das obere Co-Fe von $P_{\text{oben}} = 0,42$. Die Spinpolarisation an der oberen Grenzfläche nimmt damit um etwa 5%

³Durch die Vorgaben sind zwar die Atome willkürlich auf den Untergittern verteilt, das System ist aber aufgrund der festen Atom-Positionen im Raum kristallin und nicht wie das abgeschiedene, ungeordnete Co₂MnSi amorph.

ab. Die Spinpolarisation bei 20 K kann unter der Voraussetzung gleicher relativer Reduktion auf etwa 0,47 statt 0,49[369] abgeschätzt werden. Für die MTJ mit Heusler-Elektrode und $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Gegenelektrode ($\text{TMR}^{\text{RT}} = 33\%$) ergibt sich somit eine Spinpolarisation des Co_2MnSi von $P = 0,43$.

Kämmerer hat das rekristallisierte Co_2MnSi bezüglich der Bulk-Eigenschaften eingehend charakterisiert:[340] Das Co_2MnSi wächst auf dem Vanadium mit (110)-Textur auf. Es ist polykristallin und bildet Kristallite mit einem Durchmesser von einigen 100 nm. Der Gitterabstand beträgt $0,5645 \pm 0,0015$ nm und ist nahe am theoretischer Wert von 0,567 nm.[304] Das magnetische Bulk-Moment der Heusler-Elektrode im *as-prepared*-Zustand verschwindet und nimmt nach der Auslagerung bei $T_{\text{ex}} = 300^\circ\text{C}$ auf den Maximalwert von $4,5 \pm 0,5 \mu_B/\text{f.u.}$ zu. Das magnetische Moment entspricht im Rahmen des Fehlers den Literaturwerten von $4,9 \mu_B/\text{f.u.}$ [176, 363, 17], sowie dem nach der Slater-Pauling-Formel (Gleichung 5.1) abgeschätzten Wert von $5 \mu_B/\text{f.u.}$. Das Co_2MnSi ordnet demnach während der Auslagerung magnetisch und atomar.

5.2 Co_2MnSi -MTJ: Einfluss der Barrierenschichtdicke

In diesem Kapitel wird systematisch der Einfluss der Barrierenoxidation auf die magnetischen und chemischen Eigenschaften des Co_2MnSi , insbesondere an der Elektroden/Barrierengrenzfläche untersucht. Diese werden mit den elektronischen Eigenschaften der MTJ und simulierten Bandstrukturen verglichen. Hierzu wird eine auf dem Schichtsystem von Kämmerer basierenden MTJ mit einer keilförmigen Aluminiumschicht hergestellt (*CMS:Al-Keil*). Der Aluminiumkeil überspannt ein Schichtdickenintervall von $d_{\text{Al}} = 0 \dots 2,5$ nm. Nach der Oxidation des Al weist die Probe dann Bereiche mit absichtlicher Über- oder Unteroxidation und einer Position mit optimaler Oxidation auf. Bei dünnen Al-Schichten wird das Co_2MnSi an der Grenzfläche partiell oxidiert. Umgekehrt wird bei dickerem d_{Al} metallisches Aluminium an der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche verbleiben. Die optimale Al-Schichtdicke mit einer maximalen TMR-Effektamplitude wird bei dieser Untersuchung bestimmt.

In Abbildung 5.4(LINKS) ist die TMR-Effektamplitude der vollständigen Probe *CMS:Al-Keil* (d_{Al}) gemessen bei 10 mV und RT in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke aufgetragen. Bei einer Schichtdicke von 2,3 nm findet sich die maximale Effektamplitude dieser Probe von etwa 41%. Ein Plateau mit konstantem TMR findet sich im Schichtdickenintervall 1,6 nm bis 2,0 nm. Bei einer $d_{\text{Al}} \leq 1,6$ nm verschwindet der TMR^{RT} . Die Übergänge zwischen den drei TMR-Niveaus sind stufenförmig. Die $\text{TMR}(d_{\text{Al}})$ -Abhängigkeit wird in fünf verschiedene Abschnitte (A–E) mit verschiedenen physikalischen Ursachen eingeteilt. In Abschnitt A–D ist die Aluminiumschicht überoxidiert. Abschnitt E repräsentiert MTJs mit einer unteroxidierten Barriere. Der Schnittpunkt von D & E entspricht der optimalen Oxidation.

Die Untersuchung dieser Probe sowie die Einteilung dieses Kapitel gliedert sich wie folgt: Im ersten Abschnitt werden die Bulk-Eigenschaften des Co_2MnSi entlang des Keils charakterisiert. Anschließend werden die chemischen Grenzflächeneigenschaften (Atomkonzentration und Oxidationsstufe) anhand der zugehörigen halben Proben *CMS:Al-Keil* ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) diskutiert. Daraufhin werden die Grenzflächen-Ordnung und das Grenzflächenmoment des Co_2MnSi untersucht. Zuletzt werden die Transporteigenschaften bei RT und 20 K und deren Temperatur-, sowie Spannungsabhängigkeit für Proben vom Typ *CMS:Al-Keil* diskutiert und

mit den Grenzflächeneigenschaften korreliert. Die oberflächensensitiven Messungen werden an BL 7.3.1.1 durchgeführt. Spektren in FY-Detektion sowie Tieftemperaturmessungen werden an BL 4.0.2 aufgenommen. Da hier kein 30 mm langer Keil vermessen werden kann, werden äquivalente flächige Proben mit einer konstanten Al-Schichtdicke verwendet: CMS:Al-flat.⁴

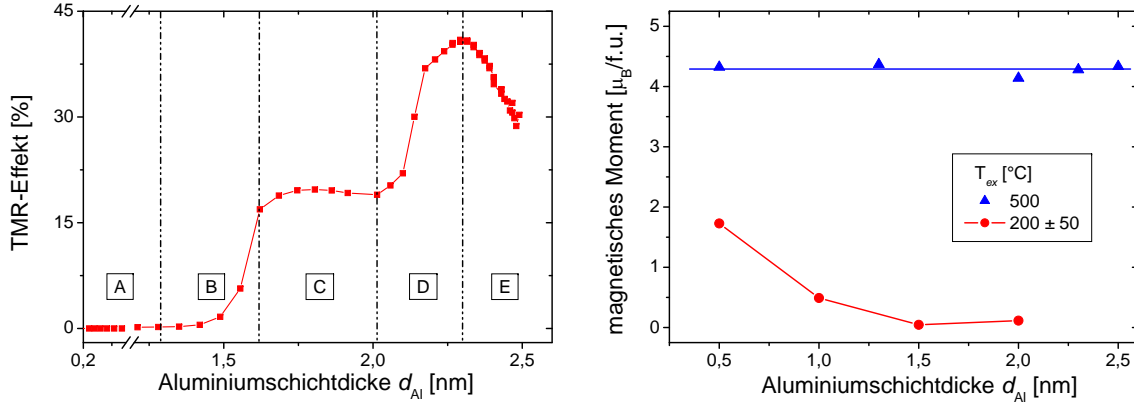


Abbildung 5.4: (LINKS) Magnetowiderstand der Probe CMS:Al-Keil ($d_{Al}/450^\circ\text{C}$) als Funktion der Aluminiumschichtdicke d_{Al} . Die Abhängigkeit wird in fünf Bereiche mit unterschiedlichen physikalischen Ursachen eingeteilt. (RECHTS) Magnetisches Bulk-Moment pro Formeleinheit der Probe CMS:Al-Keil (d_{Al}/T_{ex}). Nach Tempern bei 500°C weist der Keil ein konstantes magnetisches Moment von etwa $4,4 \pm 0,1 \mu_B/f.u.$ auf. Die lediglich auf $200 \pm 50^\circ\text{C}$ getemperte Probe zeigt noch ein deutlich geringeres Moment, d.h. das Co_2MnSi ist nicht oder nicht vollständig geordnet. Der Zusammenhang zwischen T_{ex} und d_{Al} enthält wegen des Temperaturgradienten von bis zu 100°C entlang der Keilprobe keine Aussagekraft.

5.2.1 Bulk-Eigenschaften der Co_2MnSi -Elektrode

Um den sich mit d_{Al} ändernden TMR zweifelsfrei auf eine modifizierte Grenzfläche zurückführen zu können, ist es von essentieller Bedeutung, dass die Co_2MnSi -Elektrode entlang des gesamten Keils die gleichen Bulk-Eigenschaften aufweist. Daher werden im Folgenden das magnetische Bulk-Moment und die Bulk-Stöchiometrie als Funktion von d_{Al} untersucht. Exemplarisch werden für eine ausgewählte Schichtdicke ($d_{Al} = 1,8$ nm) Absorptionsspektren des Bulk-Materials diskutiert.

Bulk-Magnetisierung

Das magnetische Moment ist ein guter Indikator für die Bulk-Ordnung der Heusler-Legierung, die wiederum für eine hohe Spinpolarisation notwendig ist.[340, 359, 69] Daher wird das magnetische Moment der Probe CMS:Al-Keil ($d_{Al}/200^\circ\text{C}$, 500°C) entlang des Al-Keils für zwei verschiedene Auslagerungstemperaturen im AGM vermessen. Das magnetische Moment pro

⁴Bei CMS:Al-flat ($1,8 \text{ nm}/T_{ex}$) handelt es sich um eine von Kämmerer während seiner Doktorarbeit hergestellte Probe. Verglichen mit CMS:Al-Keil und CMS:Co-Al1,4 und unter Berücksichtigung aller im Folgenden diskutierten Messungen scheint die Aluminiumschichtdicke in CMS:Al-flat ($1,8 \text{ nm}/T_{ex}$) unterschätzt zu sein. Die nominelle Schichtdicke von $1,4$ nm scheint einer tatsächlichen Dicke von $1,8$ nm zu entsprechen. Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben zu gewährleisten, wird stets eine Schichtdicke von $d_{Al} = 1,8$ nm angegeben.

Formeleinheit ist in Abbildung 5.4(RECHTS) aufgetragen.⁵ Das magnetische Moment der Probe CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/200^\circ\text{C}$) ist kleiner $2\mu_B/\text{f.u.}$, d.h. die $L2_1$ -Ordnung des Heusler-Gitters ist noch nicht vollständig eingestellt. Der exakte Zusammenhang zwischen Bulk-Moment und Schichtdicke ist wegen der großen Unsicherheit in der Temperatur nicht signifikant. Die Messung bestätigt aber eindeutig, dass bei $T_{\text{ex}} = 200 \pm 50^\circ\text{C}$ die Probe nur teilweise geordnet vorliegt. Für den *as-prepared*-Zustand kann entsprechend der Messungen von Kämmerer eine verschwindende Magnetisierung erwartet werden.[340]

Das magnetische Moment der bei 500°C getemperten Probe ist von der Schichtdicke des Aluminiums nahezu unabhängig und beträgt in Übereinstimmung mit Ref. [340] $4,4 \pm 0,1 \mu_B/\text{f.u.}$. Das Co_2MnSi -Bulk-Material ist also nach einer Auslagerung bei 500°C gut geordnet und unabhängig von den Grenzflächeneigenschaften, d.h. der Barrierenoxidation. Verglichen mit der $\text{TMR}(d_{\text{Al}})$ -Abhängigkeit (Abb. 5.4(LINKS)) besteht zwischen der Effektamplitude und der Bulk-Magnetisierung kein Zusammenhang. Der Magnetowiderstand ist sensitiv auf die Grenzflächeneigenschaften (Ordnung und Magnetisierung bzw. Spinpolarisation),[22, 370] die je nach Barrierenpraparation von der Bulkordnung abweichen kann. Anhand der Bulk-Eigenschaften kann aber eine obere Schranke für den maximal zu erwartenden TMR abgeschätzt werden, da die Ordnung der Elektrode durch die Abscheidung der Barriere im Allgemeinen eher schlechter als besser wird.

Bulk-Stöchiometrie

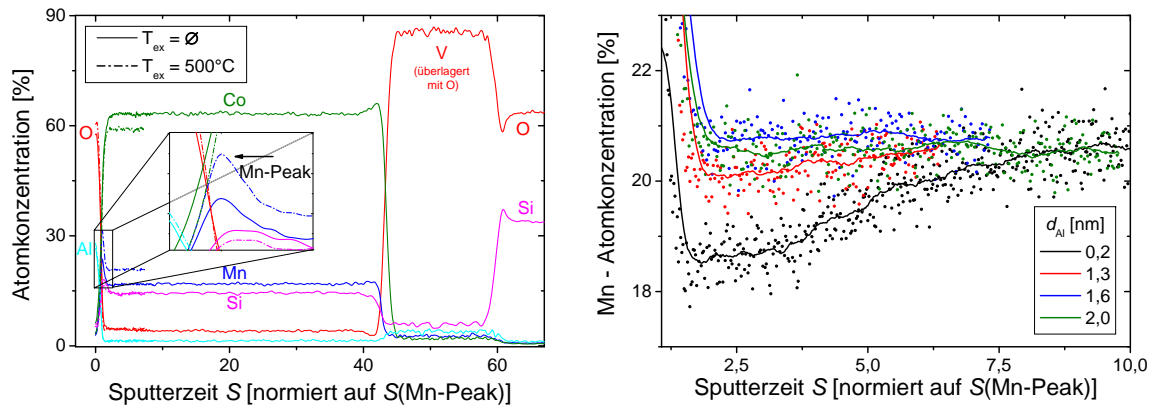


Abbildung 5.5: (LINKS) Auger-Tiefenprofil einer CMS:Al-Keil(1,6nm/ $T=\emptyset$) vergleichbaren natürlich oxidierten Probe im *as-prepared*-Zustand (durchgezogene Linien), sowie einer bei 500°C getemperten Probe CMS:Al-Keil(1,6nm/ 500°C) (gepunktet). Die Sputterzeit S ist jeweils normiert auf den Wert, bei der das Mn sein Maximum erreicht (siehe Inset). Die Mn- und Co-Konzentration ändert sich scheinbar durch die Rekristallisation. (RECHTS) Mn-Tiefenprofile für verschiedene Al-Schichtdicken. Gezeigt ist der Ausschnitt direkt an der Barrierengrenzfläche. Bei $d_{\text{Al}} = 0,2 \text{ nm}$ verarmt das Mn im grenzflächennahen Bereich signifikant.

In Abbildung 5.5(LINKS) ist ein Tiefenprofil der Probe CMS:Al-Keil (1,6nm/ $T=\emptyset$, 500°C) im *as-prepared*-Zustand und nach Tempern bei 500°C gezeigt. Durch das Tempern kommt es

⁵Bei der Auslagerung der Probe CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/200^\circ\text{C}$) weist die tatsächliche Temperatur wegen eines Hardware-Fehlers entlang des Keils einen unbekanntem Gradienten auf. Die mittlere Auslagerungstemperatur der Probe sowie der maximale Temperaturgradient kann durch einen Vergleich mit früheren Messungen des magnetischen Momentes (Ref. [340]) auf $200 \pm 50^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden.

zu keiner signifikanten Interdiffusion an den Grenzflächen,[362] die Schichten weisen wie im hier vollständigen gezeigten *as-prepared*-Profil scharfe Grenzflächen auf. Für die *as-prepared*-Probe wird eine unkorrigierte Co_2MnSi -Stöchiometrie von $\text{Co}_{63}\text{Mn}_{17}\text{Si}_{14}$ gemessen. Nach der Oxidation und dem Tempern ändert sich die Stöchiometrie zu $\text{Co}_{59}\text{Mn}_{21}\text{Si}_{14}$.⁶ Die Co-Konzentration scheint zu Gunsten der Mn-Konzentration abzunehmen. Da eine Änderung der tatsächlichen Bulk-Atomkonzentration während der Auslagerung nicht möglich ist (es gibt keine Mn-Quelle in der Probe) spiegelt diese scheinbare Stöchiometrie-Verschiebung die veränderte interatomare Bindung, also die Ordnung der Heusler-Elektrode wieder. Das mit einem Pfeil gekennzeichnete Maximum in der Mn- und Si-Konzentration direkt an der Barrieren-Grenzfläche resultiert aus einer Überlagerung von Vorzugssputtern sowie einer Mn- und Si-Segregation. Dieser Peak wird im Rahmen der Grenzflächen-Untersuchung ausführlich diskutiert.

In Abbildung 5.5(RECHTS) ist die Mn-Konzentration in Abhängigkeit von der Probtiefe für ausgewählte Al-Schichtdicken des Keils CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/450^\circ\text{C}$) gezeigt. Der Grenzflächenpeak im Mn-Profil wurde zugunsten einer größeren Vergrößerung weggelassen, da der Fokus auf einer Untersuchung der Bulk-Eigenschaften liegt. Im Fall besonders starker Überoxidation ($d_{\text{Al}} = 0,2 \text{ nm}$) verarmt das Mn bis zu einer normierten Sputterzeit von $7,5 \text{ um ca. } 2 \text{ Prozentpunkte}$. Das Mn diffundiert zur Grenzfläche. Die Dicke dieser Verarmungszone kann auf $7,5/43$ der Gesamtdicke der Heusler-Elektrode (die Gesamtdicke des Co_2MnSi beträgt in der gewählten Normierung 43 Einheiten, Abb. 5.5(LINKS)), also 17 nm , abgeschätzt werden. Die Änderung der Stöchiometrie ist so gering, dass das magnetische Bulk-Moment im Rahmen des Fehlers unverändert bleibt. Wie bei der Grenzflächen-Untersuchung in Kapitel 5.2.3 gezeigt wird, resultiert diese Verarmung aus einer durch eine Überoxidation und Auslagerung getriebenen Diffusion von Mn zur Barriere. Bei allen weiteren Schichtdicken kann keine signifikante Mn-Verarmung in den grenzflächennahen Bereichen der Co_2MnSi -Elektrode gefunden werden. Die Mn-Konzentration liegt konstant bei $20,5 \pm 0,3\%$. Die Bulk-Heusler-Elektrode ist also mindestens in den Bereichen B – E von der Oxidation der Al-Schicht unabhängig.

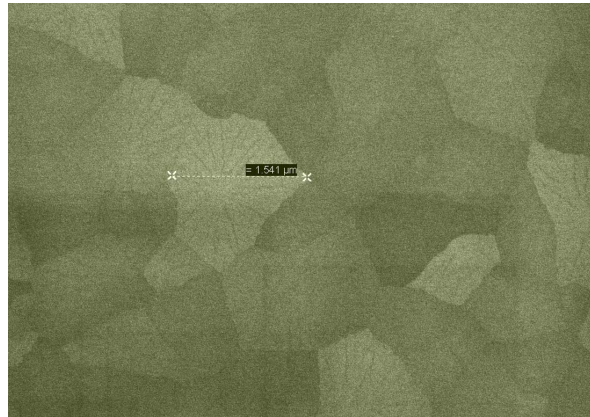


Abbildung 5.6: Aufnahme der CMS-Elektrode im Raster-Elektronen-Mikroskop. Die Körner haben einen Querschnitt von bis zu $1,5 \mu\text{m}$. Eine gute Ordnung stellt sich nur in Proben mit großen Körnern ein.

Exemplarisch wird für CMS:Al-Keil ($2,0 \text{ nm}/450^\circ\text{C}$) die Korngröße anhand einer Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme bestimmt (siehe Abbildung 5.6). Für diese sind die Aluminiumbarriere und ein Teil der Elektrode (inklusive Grenzfläche) durch Ar-Ionen-Ätzen abgetragen worden. Die Körner haben einen maximalen Querschnitt von $1,5 \mu\text{m}$. Für solche Korngrößen kann eine gute Ordnung des Co_2MnSi in L_{21} -Struktur erwartet werden.[340, 371]

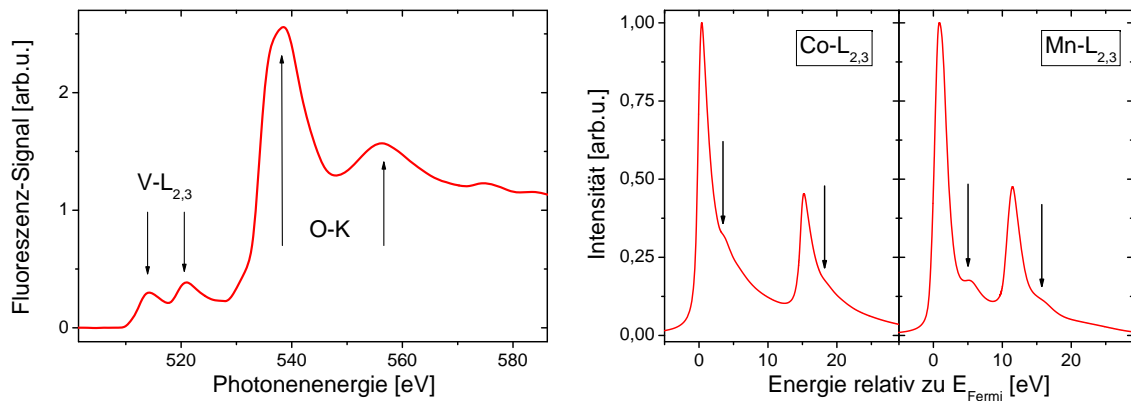


Abbildung 5.7: (LINKS) Fluoreszenzspektrum der Sauerstoff K-Kante. Die Peaks bei den Energien 514 eV und 521 eV entsprechen der Resonanz der Vanadium- $L_{2,3}$ -Kanten. (RECHTS) Aus einer simulierten Bandstruktur für perfekt geordneten Co_2MnSi berechnete Absorptionsspektren für Co und Mn. Diese weisen ebenso wie die Messungen Schultern 4 eV oberhalb der Resonanzen auf. Die Schultern sind damit ein Bandstruktureffekt.

Chemische Zustände

In diesem Abschnitt wird das Bulk-Material anhand von Röntgen-Absorptionsmessungen in Fluoreszenz-Detektion charakterisiert. Exemplarisch wurden Spektren der Co- und Mn- $L_{2,3}$ -Kanten, sowie der O-K-Kante an den Proben CMS:Al-flat ($1,8\text{nm}/T=\emptyset$, 450°C) aufgenommen. In Abb. 5.7(LINKS) ist das Spektrum der Sauerstoff-K-Kante gezeigt. Neben der charakteristischen Peakform für in Al gebundenen Sauerstoff sind bei den Energien von 514 eV und 521 eV außerdem die $L_{2,3}$ -Resonanzen von Vanadium sichtbar. Anhand des Tiefenprofils konnte gezeigt werden, dass das Vanadium nicht an die Oberfläche der halben Probe diffundiert. Das die V-Peaks detektiert werden zeigt, dass die Fluoreszenz-Detektion tatsächlich über mindestens das gesamte Co_2MnSi mittelt und tatsächlich das Bulk-Material untersucht wird.⁷

Die Fluoreszenz-Spektren der $L_{2,3}$ -Kante von Mn und Co sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Spektren sind durch Sättigungseffekte stark verändert. Die Intensitäten I^{L2} und I^{L3} sind reduziert. Insbesondere ist die Mn- L_3 -Resonanz kleiner als die Intensität der L_2 -Kante.⁸ Die Fluoreszenz-Daten werden daher nur qualitativ ausgewertet. Wie anhand der Magnetisierung festgestellt, ist eine Auslagerung der Proben nötig, um die L_{21} -Ordnung der Heusler-Legierung einzustellen. Der Ordnungsprozess wird in den Fluoreszenz-Spektren durch zwei charakteristische Merkmale wiedergegeben. Diese sind nach der Auslagerung bei 450°C deutlich ausgeprägt und in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet:

⁶Die gemessenen Atomkonzentrationen resultieren nicht allein aus der tatsächlichen Bulk-Stöchiometrie. Es handelt sich um eine aufgrund des Sputtergleichgewichts entstehende Konzentration, die von der Co_2MnSi -Ordnung und der interatomaren Bindung abhängt.

⁷Dementsprechend wird in Fluoreszenz-Detektion auch das Si/ SiO_x -Substrat mit gemessen, welches das Si-Signal des Co_2MnSi überlagert. Das Si-Spektrum wird daher nicht diskutiert.

⁸Die gegenüber I^{L2} stärker reduzierte L_3 Peakintensität kann mit einer unterschiedlichen Stärke des Sättigungseffektes in Verbindung mit einer verschiedenen Fluoreszenz-Ausbeute an den beiden Kanten erklärt werden. Die Fluoreszenz-Ausbeute ist ohnehin sehr gering, nur etwa ein Prozent der $2p$ -Löcher rekombinieren unter Emission von Photonen.

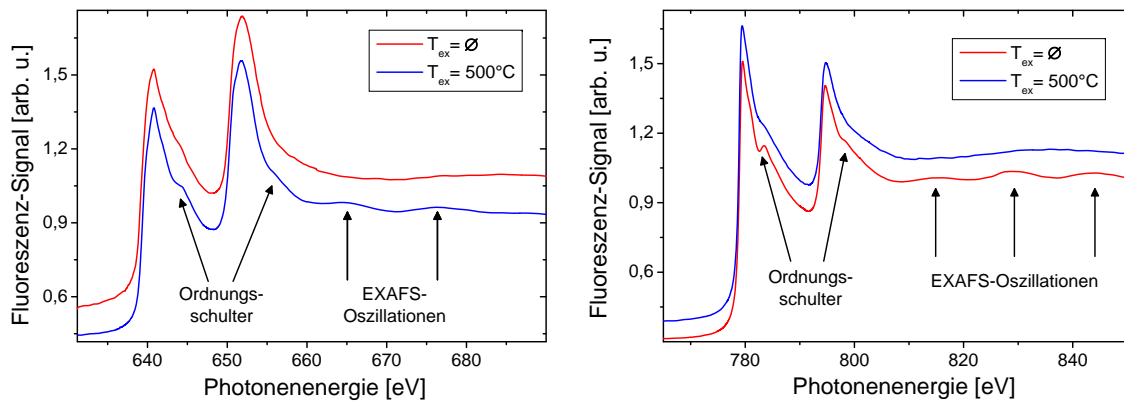


Abbildung 5.8: Fluoreszenz-Spektren an (LINKS) Mn- und (RECHTS) Co-L_{2,3}-Kante der Probe CMS:Al-flat (1,8nm/ $T_{\text{ex}}=0$, 450°C). Bei der getemperten Probe sind deutlich die charakteristischen Merkmale eines gut geordneten Co₂MnSi zu erkennen.

Ordnungsschulter

Die Co- und Mn-L_{2,3}-Resonanzen sind bis auf zwei Schultern 4 eV oberhalb der Kanten strukturlos, wie es für nicht oxidiertes Material mit delokalisierten 3d-Elektronen typisch ist.[230, 227, 150] Eine weitreichende Oxidation des Bulk-Materials kann daher ausgeschlossen werden. Die zusätzlichen Schultern weisen im Vergleich zu reinen Metallen auf eine leicht veränderte Bandstruktur hin. In Abbildung 5.7(RECHTS) sind mittels SPR-KKR simulierte L_{2,3}-Absorptionsspektren für im perfekt geordneten Co₂MnSi gebundenes Co und Mn gezeigt. Die Spektren weisen einige eV oberhalb der Fermi-Energie ebenfalls Schultern auf. Die energetische Position dieser Schultern korreliert mit kleinen Peaks in der simulierten Zustandsdichte oberhalb von E_F . Diese Maxima bieten zusätzliche Zustände für eine resonante Elektronenanregung von p - in d -Niveaus. Die Schultern resultieren also aus der Bandstruktur einer geordneten Heusler-Legierung. Dass die ungeordneten Elektroden keine Schultern aufweisen, belegt auch experimentell den Zusammenhang mit der Bandstruktur. Die Schultern können als Indikator für eine gute atomare Ordnung des Heuslers verwendet werden. Da magnetische und atomare Ordnung des Heuslers miteinander verknüpft sind,[355, 359, 20] geben die Schultern außerdem einen Hinweis auf eine gute magnetische Ordnung der Legierung.

EXAFS-Oszillationen

Bei den getemperten Proben oszilliert das XAS-Signal hinter den L-Kanten. Diese so genannten EXAFS-Oszillationen sind sensitiv auf die lokale Umgebung der Co bzw. Mn Atome.[154] Je deutlicher die Oszillationen ausgeprägt sind, desto regelmäßiger ist die lokale Umgebung des untersuchten Atoms, d.h. desto geordneter ist Co₂MnSi.

5.2.2 Chemische Grenzflächenzustände

Für kleine Al-Schichtdicken des CMS:Al-Keil kann aufgrund der zu großen Sauerstoffdosis und -eindringtiefe eine partielle Oxidation der Elektrode erwartet werden. In diesem Kapitel wird der Oxidationsgrad der Elektrode an der Grenzfläche untersucht. Dazu wird die Peakform der in oberflächensensitiver TEY-Detektion aufgenommenen Spektren an den Mn- und Co-L_{2,3}-, sowie Si-K-Kanten ausgewählter Positionen der Proben

CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T=\emptyset$, 450°C) charakterisiert.

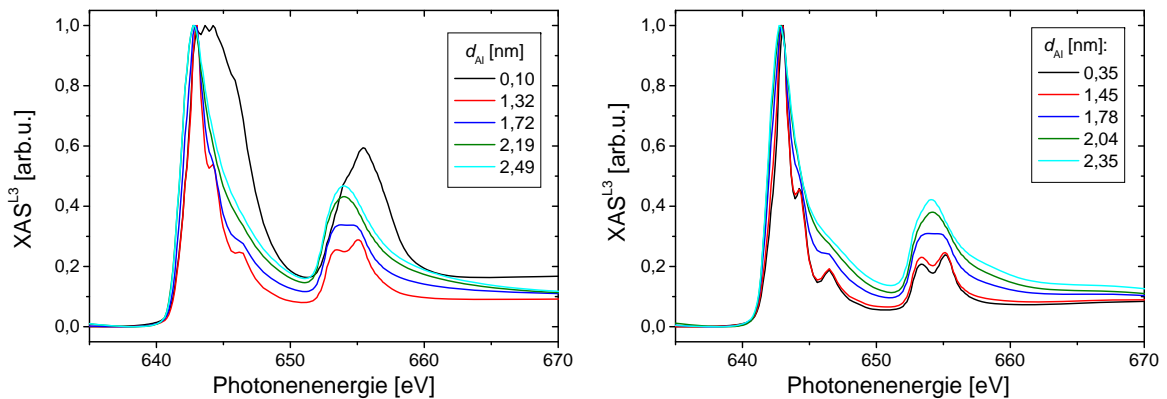


Abbildung 5.9: Mn-XAS^{L3}-Spektren für ausgewählte Al-Schichtdicken der nicht getemperten (LINKS) und bei $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ ausgelagerten (RECHTS) Probe CMS:Al-Keil (d_{Al}/\emptyset , 500°C). Einige Spektren zeigen eine deutliche Multiplett-Struktur, d.h. an der Barrieren-Grenzfläche bildet sich MnO_x . Die getemperte Probe zeigt 4 eV oberhalb der $L_{2,3}$ -Kante die charakteristischen Ordnungsschultern (Pfeile).

Mn-Bindungen

Die Mn- $L_{2,3}$ -Spektren der beiden Keilproben CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T=\emptyset$, 500°C) sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Sie zeigen bei dünnen Aluminiumschichten und insbesondere bei der *as-prepared*-Probe eine deutliche Multiplett-Struktur. Das weist auf eine starke Oxidation des Mn hin.[229, 227] In Abbildung 5.10(RECHTS) sind Referenzspektren für die verschiedenen reinen Manganoxide gezeigt. Durch einen Vergleich der gemessenen Peakform mit der charakteristischen Multiplett-Struktur der Mn-Oxide kann auf den Oxidationsgrad der Mn-Atome geschlossen werden. Die L_3 -Peakposition verschiebt sich mit der formalen Anzahl⁹ von $3d$ -Valenzelektronen zu größeren Energien.[229, 372, 373, 374, 375] Diese Verschiebung der Resonanzenergien resultiert aus einer veränderten Bindungsenergie der Elektronen in den Manganoxiden.[376] Die gemessenen Spektren entsprechen nicht einem reinen Oxid. Es handelt sich um eine Überlagerung verschiedener Sauerstoff-Bindungen, da die Oxidationsstufe abhängig von der Probentiefe und damit von der Sauerstoff-Eindringtiefe sicherlich verschieden ist. Möglich ist auch eine Clusterung unterschiedlicher Oxide an der Grenzfläche. In Abbildung 5.10(LINKS) sind exemplarisch die einzelnen Peaks zweier gemessenen Spektren nach Vergleich mit den Referenzspektren den jeweiligen Oxiden zugeordnet. Die Spektren bei einer Al-Schichtdicke von $d_{\text{Al}} = 0,1$ nm der nicht ausgelagerten Probe setzten sich zusammen aus einer Überlagerung der Oxide: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Das zu $d_{\text{Al}} = 1,32$ nm gehörende Spektrum weist ebenfalls Peaks bei Energien auf, die zu MnO_2 und Mn_3O_4 passen. Um diese Oxide kann es sich aber nicht handeln, weil nicht an jeder nominellen Resonanzenergie ein Peak gefunden wird. Somit bleibt lediglich MnO als mögliches Oxid. Dieses Signal ist noch mit dem Spektrum von metallischen Mn überlagert. Darauf gehe ich später ein.

⁹Die *formale* Anzahl der Valenzelektronen gibt die mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Atom an. Bei Atomen mit gemischter Valenz kann diese somit nicht ganzzahlig sein.[229] Zum Beispiel ergibt sich für Mn_3O_4 eine Anzahl von 4,5 Valenzelektronen.

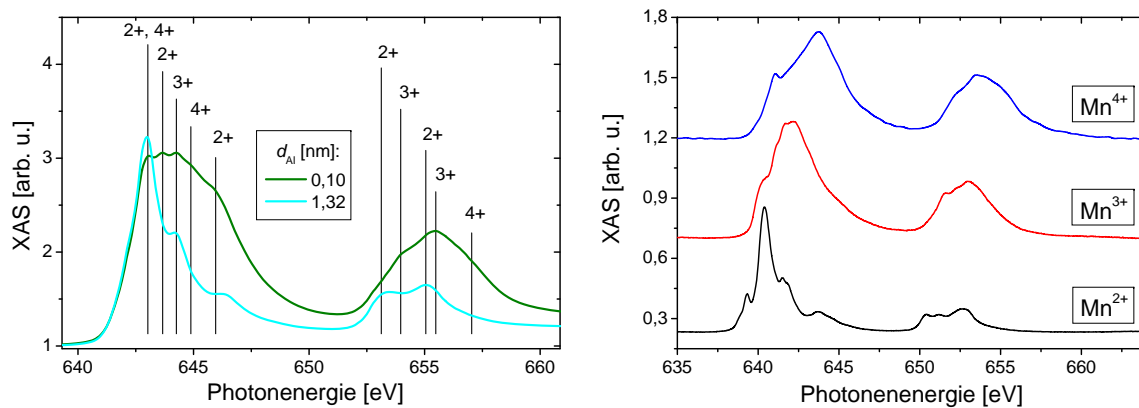


Abbildung 5.10: (RECHTS) Referenz-Spektren der reinen Oxide MnO (Mn^{2+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}) und MnO_2 (Mn^{4+}). Mn_3O_4 ist ein Material gemischter Valenz. Sein Spektrum setzt sich aus Mn^{2+} - und Mn^{3+} -Spektren zusammen (nach [377]). (LINKS) Mit Hilfe der charakteristischen Peakform bzw. Peakposition kann per Ausschlussverfahren aus den gemessenen überlagerten Spektren auf den Oxidationsgrad des Mangans geschlossen werden. Das Spektrum bei $d_{\text{Al}} = 1,32$ nm kann alleine mit der Bildung von MnO (Mn^{2+}) erklärt werden.

Die Überlagerung verschiedener Manganoxide (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO) ist bei der nicht getemperten Probe in einem Schichtdickenintervall von $0,1 \leq d_{\text{Al}} \leq 1,3$ nm zu finden. Die wegen der dünnen Al-Abdeckschicht große Sauerstoffdosis und Eindringtiefe in die Elektrode führt zu einer starken Oxidation des Mangans der Co_2MnSi -Elektrode. Durch den Sauerstoff-Konzentrationsgradienten wird sich an der Oberfläche eine Sauerstoff dominierte Bindung, etwa MnO_2 , in größeren Tiefen z.B. MnO bilden. Mn_3O_4 ist eine besonders stabile, energetisch günstige Formation. Trotzdem ändert sich nach der Auslagerung bei 450°C die charakteristische Spektralform in die von zweifach ionisierten Mn: MnO . Möglicherweise werden die Manganoxide durch das Si zugunsten des sehr stabilen Mn_2SiO_4 ($2 \times \text{MnO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{SiO}_4$) reduziert. Diese Legierung weist eine niedrigere Formationsenthalpie als alle anderen MnO_x -Bindungen auf (siehe Tab.7.2).

Bei $d_{\text{Al}} \geq 1,5$ nm geht die für MnO charakteristische Multiplettstruktur fließend in die strukturlose Peakform von metallischem Mn über. Die MnO -Konzentration an der Barriere nimmt dementsprechend kontinuierlich ab. Bei Al-Schichtdicken $d_{\text{Al}} \geq 2,35$ nm ist das Mn nahezu vollständig metallisch gebunden.

Abhängig von der Besetzung der $3d$ -Zustände variiert neben der Peakform auch das Intensitätsverhältnis von L_2 - und L_3 -Resonanzen.[229] Für die Ausgangszustände $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ wird allgemein entsprechend der Aufspaltung dieser Zustände ein Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzen von 2 zu 1 erwartet.[229, 151] Für die Übergangsmetalle und deren Oxide wird aber ein anomales Intensitätsverhältnis gefunden.[378, 379, 380] I^{L3}/I^{L2} ist maximal für eine d^5 -Konfiguration und wird mit zu- und abnehmender $3d$ -Besetzung (maximal d^0 bzw. d^{10}) jeweils geringer.[380] Damit ist das Verhältnis von L_2 und L_3 -Intensität, das auch in diesem Experiment gut zugänglich ist, charakteristisch für die verschiedenen Sauerstoffbindungen des Mn. Für Mn wurde dieses Intensitätsverhältnis sowohl experimentell [229, 373, 374, 380] als auch theoretisch [381, 151] untersucht. Die experimentellen Werte von Kurata sind in Abbildung 5.11 gezeigt.[229] Die zweifach ionisierte Mn-Atome im MnO ($3d^5 4s^0$) weisen demnach ein I^{L3}/I^{L2} -Verhältnis von 7 auf, während wie mit zunehmendem

Sauerstoffanteil das Intensitätsverhältnis um die Hälfte abnimmt. $\text{MnO}_2(3d^3 4s^0)$ weist beispielsweise einen Wert von 3,3 auf. Für metallisches Mn kann näherungsweise ein Verhältnis von 2 erwartet werden.

In der Probe CMS:Al-Keil werden überlagernd verschiedene Oxidationsstufen des Mangans gemessen. Aus dem L_2/L_3 -Intensitätsverhältnis der Mangan-Spektren soll ein Maß für die relative Menge MnO_x abgeleitet werden. Diese Verhältnis wird Metallizitätsgrad Υ (inverser Oxidationsgrad) genannt und ist wie folgt definiert:

$$\Upsilon \equiv \frac{I^{L2} - I^{\min}}{I^{L3}} = \frac{I^{L2}}{I^{L3}} - \frac{I^{\min}}{I^{L3}}$$

Dabei ist I^{L2} die maximale Intensität an der L_2 -Kante (siehe Abbildung 5.12(RECHTS)). Sollte die L_2 -Resonanz einen Dip aufweisen, wie es typisch für MnO ist, wird das lokale Minimum als I^{L2} verwendet. Damit wird die Unterscheidbarkeit von Mn^{0+} und Mn^{2+} realisiert. I^{\min} ist die minimale Intensität vor der L_2 -Kante.¹⁰ Υ setzt damit den *relativen* Hub an der L_2 -Kante ins Verhältnis zu der Intensität der auf eins normierten L_3 -Kante. Damit ist Υ reziprok zu dem in der Literatur üblichen Verhältnis I^{L3}/I^{L2} und reduziert um den Untergrund der L_2 -Kante. Vorteil der Verwendung dieses Verhältnisses sind die energetisch dicht benachbarten Punkte I^{L2} und I^{\min} . Der Einfluss einer Verkipfung des Spektrums wird damit reduziert.¹¹ Das Intensitätsverhältnis Υ der Proben CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T=\emptyset$, 200°C , 500°C) ist in Abbildung 5.12(LINKS) gezeigt. Im *as-prepared*-Zustand weist $\Upsilon(d_{\text{Al}})$ ein Minimum bei $d_{\text{Al}} \approx 1,3$ nm auf. Für Schichtdicken kleiner als 1,3 nm nimmt Υ von 0,18 auf etwa 0,4 zu. Entsprechend der theoretischen Erwartung entspricht das einer reduzierten Besetzung der $3d$ -Zustände (Υ ist reziprok zur Definition von Kurata) und somit einer Zunahme der Sauerstoff-Konzentration im MnO_x (Mn_3O_4 und Mn_2O_3). Die gleiche Tendenz wurde anhand der charakteristischen Peakform der Spektren gefunden.

Für $d_{\text{Al}} > 1,3$ nm nimmt die relative Intensität ebenfalls zu. Verglichen mit den gemessenen Spektren weist dieses nicht auf eine stärkere Oxidation des Materials, sondern auf eine abnehmende (zunehmende) Konzentration von MnO (metallischem Mn) hin. Die Überoxidation nimmt mit zunehmender Al-Schichtdicke ab. Der maximale Metallizitätsgrad von $\Upsilon = 0,31$ der *as-prepared*-Probe wird bei einer Schichtdicke von $d_{\text{Al}} = 2,5$ nm erreicht. Aus dem simulierten XAS-Spektrum (Abb. 5.7(RECHTS)) ergibt sich ein theoretischer Wert von $\Upsilon = 0,36 \pm 0,02$ für im Co_2MnSi gebundenes vollständig metallisches Mangan.¹² Die untersuchte Probe mit dem

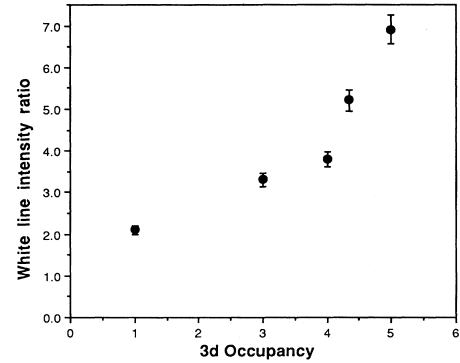


Abbildung 5.11: Auf I^{L2} normierte Intensität der L_3 -Kante in Abhängigkeit von der Elektronen-Besetzung der $3d$ -Niveaus (d^5 :MnO, $d^{4,5}$: Mn_3O_4 , d^4 : Mn_2O_3 , d^3 : MnO_2). Anhand dieser Verhältnisse kann der Oxidationsgrad des Mangans abgelesen werden (aus [229]).

¹⁰Die Bestimmung des Hubs an der L_2 -Kante ist damit analog zu der früher eingeführten Definition von I^{L3} .

¹¹Eine nachträgliche Veränderung des Spektrums durch Abzug einer Geraden mit einer Steigung von $-0,1 \text{ eV}^{-1}$ (entspricht der stärksten gemessenen Verkipfung von $0,5 \cdot I^{L3}$ pro 50eV) verändert Υ lediglich um etwa 1%.

¹²In den simulierten Spektren ist bereits der Untergrund der s - und p -Elektronen abgezogen. Diese Abweichung kann aufgrund der Definition von Υ aber vernachlässigt werden

größten Metallizitätsgrad ($\Upsilon = 0,34$) besitzt zwischen Co_2MnSi -Elektrode und Al-Barriere eine zusätzliche Schicht Silizium (CMS:Si-Al1,4 ($2,82\text{nm}/T=\emptyset$), Kapitel 5.3), die eine Überoxidation der Barriere nahezu vollständig abschirmt. Der maximale Metallizitätsgrad entspricht gut dem aus der simulierten XAS bestimmten Υ für metallisches Mn.¹³ Umgekehrt weist der Keil CMS:Al-Keil bei $d_{\text{Al}} = 2,5\text{ nm}$ eine geringe MnO-Konzentration auf, die allein anhand der Peakform nur noch schwer nachgewiesen werden kann.

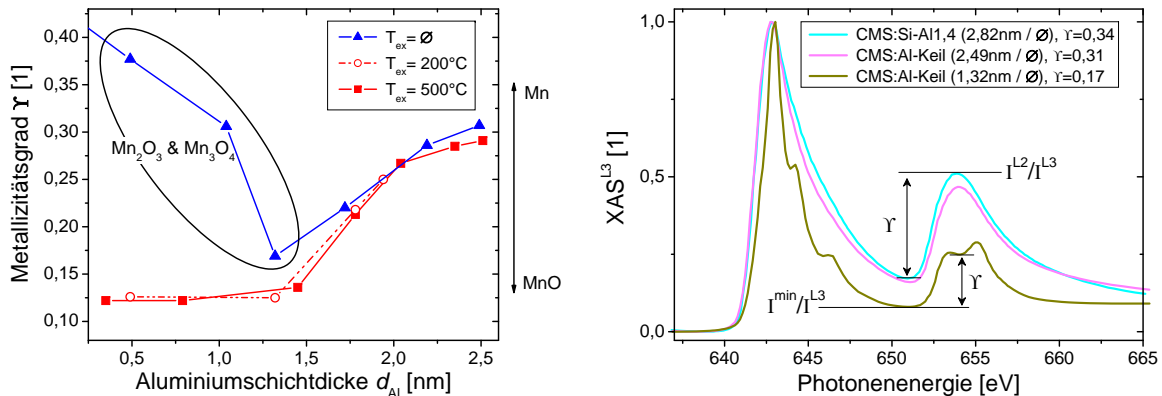


Abbildung 5.12: (LINKS) Metallizitätsgrad ($\Upsilon \equiv (I^{L2} - I^{\text{min}})/I^{L3}$) der Proben CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T=\emptyset$, 200°C , 500°C) als Maß für die relative MnO-Konzentration an der Barriere. Bei $d_{\text{Al}} \leq 1,3\text{ nm}$ handelt es sich abweichend um die Bildung von Mn_3O_4 und Mn_2O_3 . (RECHTS) Vergleich verschiedener Mn-Spektren der *as-prepared*-Proben CMS:Al-Keil und CMS:Si-Al1,4. Eingezeichnet ist exemplarisch die Bestimmung des Metallizitätsgrades bei Mn und MnO dominierten Spektren. Bei MnO wird I^{L2} im lokalen Minimum der L_2 -Resonanz bestimmt.

Nach Auslagerung der Probe nimmt der Metallizitätsgrad für $d_{\text{Al}} \leq 1,3\text{ nm}$ auf $\Upsilon = 0,12$ stark ab. MnO weist mit fünf $3d$ -Elektronen den kleinsten Metallizitätsgrad auf (vgl. Abb. 5.11). Die Oxide Mn_2O_3 und Mn_3O_4 sind zu MnO reduziert. Die Reduktion ist bereits nach einer Auslagerung bei 200°C abgeschlossen. Das Tempern auf 500°C verändert den Metallizitätsgrad nicht mehr signifikant. Der Wert von $\Upsilon = 0,12$ wird von keiner in dieser Arbeit untersuchten Heusler-Probe unterboten (sowohl die stärker ionisierten Oxide als auch das Metall zeigen einen größeren Wert), d.h. der MnO-Anteil beträgt in der gesamten Detektionstiefe nahezu 100%. Ein Vergleich der Mn-Peakform mit Referenzspektren für MnO bestätigt, dass $\Upsilon = 0,12$ nahezu reinem MnO entspricht.

Im Schichtdickenintervall $d_{\text{Al}} = 2,0 \dots 2,5\text{ nm}$ der Probe CMS:Al-Keil nimmt nach dem Tempern bei 450°C der Metallizitätsgrad um etwa $\Delta\Upsilon = 0,2$ ab. Der Anteil oxidierten Mangans nimmt signifikant um etwa 7% wieder zu. Möglicherweise wird das Al_2O_3 von angrenzenden Mn- und Si-Atomen durch die Bildung von Mn_2SiO_4 teilweise reduziert (siehe Tab. 7.2). Dieser Trend wird sich in Untersuchungen weiterer Proben bestätigen.

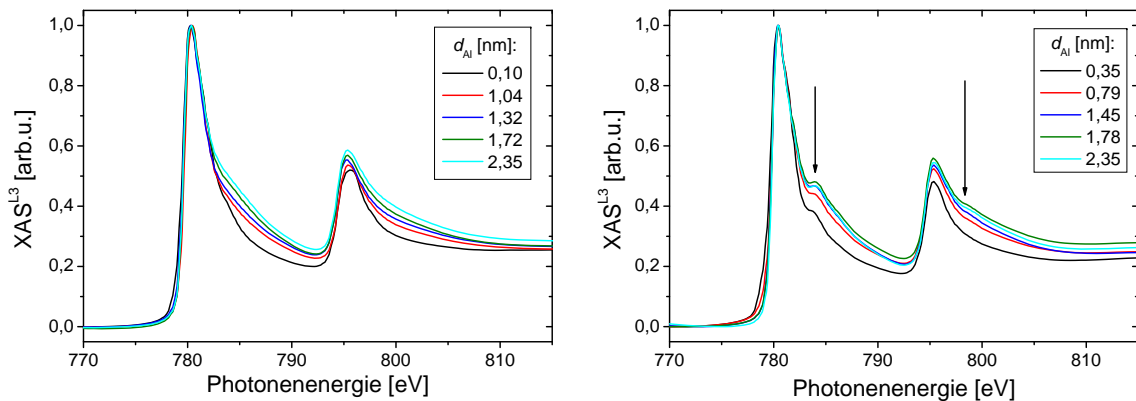


Abbildung 5.13: Ausgewählte Absorptionsspektren an der Co- $L_{2,3}$ -Kante der *as-prepared*- (LINKS) und der bei $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ getemperten (RECHTS) halben Probe CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/\varnothing$, 500°C). Die Spektren sind – von den Ordnungsschultern abgesehen – strukturlos. Das Co ist nicht oxidiert.

Kobalt-Bindungen

Ausgewählte an der Co- $L_{2,3}$ -Kante aufgenommene Absorptionsspektren sind in Abbildung 5.13 dargestellt. 4 eV oberhalb der $L_{2,3}$ -Kanten sind in den Spektren der getemperten Proben die in Kap. 5.2.1 diskutierten Ordnungsschultern zu finden. Eine detaillierte Betrachtung der Grenzflächenordnung wird in Kapitel 5.2.4 vorgenommen. Ansonsten sind die Spektren im *as-prepared*- als auch im getemperten Zustand der Probe vollständig strukturlos. Die Formation von CoO_x kann somit weitgehend vernachlässigt werden.[153]

Silizium-Bindungen

In Abbildung 5.14(LINKS) sind exemplarisch Absorptionsspektren der Si-K-Kante der Proben CMS:Al-flat ($1,8\text{nm}/T=\varnothing$, 450°C) gezeigt. In den Spektren sind folgende Peaks zu finden: Der Peak Si^{met} bei 1840 eV ist die Si-K-Resonanz und charakteristisch für metallisches, nicht oxidiertes Si. Die energetische Position von Si^{SiO_2} 8 eV oberhalb der Kante ist charakteristisch für Siliziumdioxid SiO_2 . [382] Si^{order} ($E_{\text{F}} + 6\text{ eV}$) ist wie die Schulter in den Co und Mn Spektren auf das in Abb. 5.7(RECHTS) gezeigte Maximum in der Zustandsdichte der unbesetzten p -Niveaus zurückzuführen und damit ein Indikator für gut geordnetes Co_2MnSi . Bei den Peaks Si^{EXAFS} handelt es sich um EXAFS-Oszillationen.

Das an der Grenzfläche befindliche Si ist im *as-prepared*-Zustand partiell oxidiert. Nach der Auslagerung bei 500°C nimmt die Intensität des metallischen Si-Peaks leicht ab und relativ dazu die des Si^{SiO_2} -Peaks zu. Zusammen mit dem Manganoxid MnO ist eine Bildung des energetisch günstigen Mn_2SiO_4 nach der Auslagerung wahrscheinlich.¹⁴

¹³Die Messungen an CMS:Al-Keil und CMS:Si-A11,4 wurden während einer Strahlzeit an BL 7.3.1.1 innerhalb weniger Tage aufgenommen.

¹⁴In den Spektren kann eine chemische Verschiebung durch eine Bildung von $2 \times \text{MnO} + \text{SiO}_2$ nicht nachgewiesen werden, weil die Photonenergien nicht absolut sind.

5.2.3 Grenzflächen-Stöchiometrie

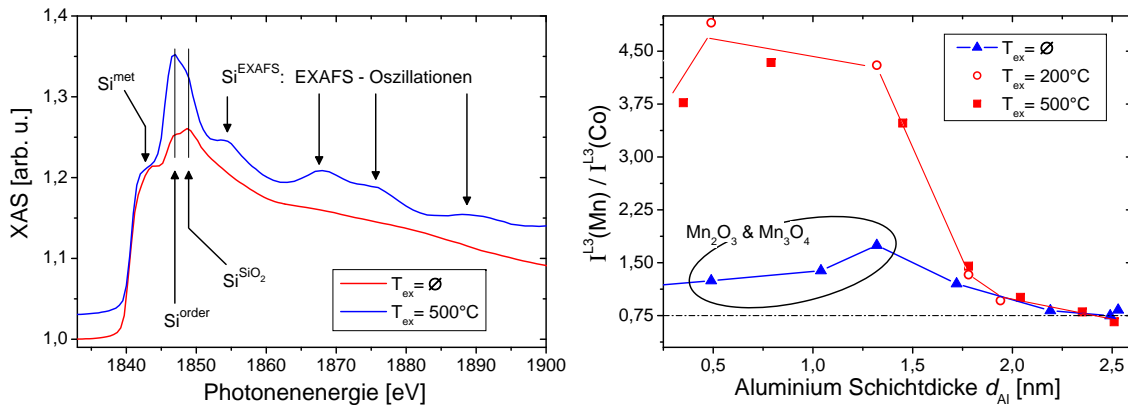


Abbildung 5.14: (LINKS) Absorptionsspektrum an der Si-K-Kante der Proben CMS:Al-flat(1,8nm/ $T=\emptyset$) (Messung bei RT) und CMS:Al-flat(1,8nm/450°C) (Messung bei $T_{\text{Kryo}} = 15\text{ K}$). Das Si an der Grenzfläche ist bei der getemperten Probe stärker oxidiert und zeigt Ordnungspeaks und EXAFS-Oszillationen. (RECHTS) Intensitätsverhältnis Ξ der Mn- und Co- L_3 -Resonanzen in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke der Proben CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/T=\emptyset, 200^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$). Für $T_{\text{ex}} = 200^\circ\text{C}$ und 500°C ist eine gemeinsame Führungslinie in den Plot gelegt, da anhand des Metallizitätsgrades Υ eine Sättigung der Prozesse bei $T_{\text{ex}} \leq 200^\circ\text{C}$ gefunden wurde. Mn diffundiert während der Oxidation und der Auslagerung zur Grenzfläche und segregiert dort.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde eine Oxidation der Elemente Mn und Si des Elektrodennmaterials während der Oxidation und der Auslagerung gefunden. Hier wird der Einfluss dieser Prozesse auf die atomare, elementspezifische Konzentration von Co, Mn und Si an der Grenzfläche untersucht. Dazu werden Auger-Tiefenprofile diskutiert und I^{L_3} -Intensitäten an Mn- und Co- $L_{2,3}$ -Kanten in Abhängigkeit von d_{Al} und T_{ex} ausgewertet. I^{L_3} ist bei konstanter Peakform der Spektren proportional zur atomaren Grenzflächenkonzentration.¹⁵⁾ Die absolute Co- und Mn- L_3 -Intensität ist durch die keilförmige Aluminiumbarriere wegen der geringen Informationstiefe im TEY-Modus von einigen Nanometern [170] in Abhängigkeit von d_{Al} reduziert. Es wird daher nur das Intensitätsverhältnis $\Xi = I^{L_3}(\text{Mn})/I^{L_3}(\text{Co})$ diskutiert. Der Einfluss der variablen Al_2O_3 -Schichtdicke sowie mögliche Verunreinigungen auf der Oberfläche der Probe kürzen sich heraus.

Das Intensitätsverhältnis Ξ ist in Abbildung 5.14(RECHTS) für die *as-prepared* als auch die 200°C und 500°C geheizte Probe CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) gezeigt. Für dicke Aluminiumschichten ($d_{\text{Al}} \geq 2,3\text{ nm}$) kann wegen der nahezu vollständig unterdrückten Überoxidation eine Modifikation der Grenzflächenstöchiometrie durch den Oxidationsprozess ausgeschlossen werden. Der Wert $\Xi(2,3\text{ nm}) = 0,75$ kann daher als Referenzwert für eine nicht modifizierte Co_2MnSi -Grenzfläche verwendet werden (gestrichelte Linie). Nach der Auslagerung ist die Mn- und Co-Konzentration bei $d_{\text{Al}} = 2,3\text{ nm}$ unverändert. Das rechtfertigt die in der Einleitung getroffene Bezeichnung als Schichtdicke mit *optimaler* Oxidation.

¹⁵⁾Durch Vergleich des Kantenhubes der auf I^{L_3} normierten Absorptionsspektren der Probe CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/\emptyset, 500^\circ\text{C}$) soll der Fehler in der Bestimmung der Mn-Konzentration durch die verschiedene Peakform von Mn und MnO_x abgeschätzt werden. Im *as-prepared*-Zustand (siehe Abb. 5.9(RECHTS)) bei $d_{\text{Al}} = 0,1\text{ nm}$ haben sich die Oxide MnO_2 , Mn_2O_3 und Mn_3O_4 formiert und der Kantenhub in dem auf I^{L_3} normierten XAS beträgt 0,18. Der Kantenhub von metallischem Mn beträgt etwa 0,1. Verglichen mit Mn beträgt der maximale Fehler in der angegebenen Konzentration etwa 70%. Der Fehler bei der Untersuchung von Mn und MnO ($d_{\text{Al}} = 1,3\text{ nm}$ oder getemperte Probe) ist kleiner als 10%.

Eine signifikante Mn-Anreicherung an der Grenzfläche ist bei dünnen Aluminiumschichten ($d_{\text{Al}} \leq 1,7 \text{ nm}$) zu finden. Durch den Sauerstoff-Eintrag während der Oxidation verdoppelt sich bei $d_{\text{Al}} = 1,5 \text{ nm}$ die relative Mn-Konzentration ($\Xi \approx 1,5$). Bei dieser Schichtdicke bilden sich die energetisch günstigen Oxide Mn_3O_4 und Mn_2O_3 , die die treibende Kraft für die Mn-Diffusion während der Oxidation darstellen. Durch die anschließende Auslagerung verdoppelt sich die relative Mn-Konzentration nochmals ($\Xi \approx 3,0$). Die thermische Energie aktiviert eine weitere Diffusion von Mn-Bulk-Atomen zur Barriere. Im vorigen Kapitel wurde außerdem die Oxidation von Silizium gefunden. Die erneute Mn-Diffusion ist daher durch die Bildung von Mn_2SiO_4 (sehr geringe Formationsenthalpie) getrieben.

Der Knick in der relativen Konzentration der *as-prepared*-Probe bei $d_{\text{Al}} = 1,4 \text{ nm}$ ist zurückzuführen auf die Bildung der höher ionisierten Mn-Bindungen. Diese haben bei gleicher Mn-Konzentration eine intrinsisch geringere L_3 -Intensität, das Spektrum wird umgekehrt breiter (Multiplettstruktur). Die Grenzflächenkonzentration der Oxide Mn_2O_3 und Mn_3O_4 wird wegen der geringeren L_3 -Intensität von um bis zu 70% unterschätzt (s.o.). Nach der Auslagerung werden diese Sauerstoff-dominierten Bindungen zugunsten von Mn_2SiO_4 reduziert. Die Zunahme des Intensitätsverhältnisses auf $\Xi \geq 4$ ist damit eine Überlagerung aus zusätzlicher Mn-Anreicherung durch Tempern und eine größere Mn- L_3 -Intensität des MnO. Bei $d_{\text{Al}} = 0,3 \text{ nm}$ und $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ weist das Mn-Spektrum ansatzweise die Peakform von stärker ionisierten Oxiden mit einer geringeren I^{L_3} auf. Dementsprechend knickt Ξ bei $d_{\text{Al}} \leq 0,5 \text{ nm}$ zu geringeren Werten ab.

Da die XAS-Messung über etwa 2 mm^2 flächig mittelt, kann nicht zwischen der Bildung von MnO-Clustern an der Grenzfläche und einer geschlossenen Schicht zwischen Barriere und Elektrode unterschieden werden. Weiterhin zeigt diese Messung nicht, ob das Mn entlang von Korngrenzen zur Barriere diffundiert oder das grenzflächennahe Mn im Co_2MnSi verarmt und an die Grenzfläche diffundiert. Anhand der Bulk-Untersuchung von CMS:Al-Keil ($0,2 \text{ nm}/450^\circ\text{C}$) wurde gezeigt, dass die Mn-Konzentration bis zu einer Tiefe von etwa 20 nm um etwa 2 Prozentpunkte reduziert wird. Das Mn wird demnach aus einem größeren Volumen abgezogen und diffundiert entlang von Korngrenzen zur Barriere (Bulk-Diffusion ist erst bei Temperaturen oberhalb von 500°C wahrscheinlich [76]).

Zur weitergehenden Untersuchung der Diffusions- und Segregationsprozesse werden Auger-

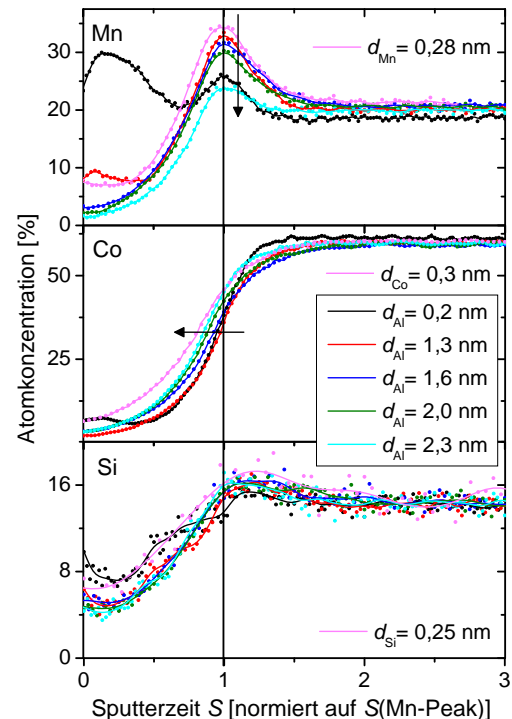


Abbildung 5.15: Tiefenprofile von ausgewählten Positionen des Keils CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/500^\circ\text{C}$). Für eine bessere Vergleichbarkeit sind die Tiefenprofile der Elemente Co, Mn und Si getrennt dargestellt. Außerdem eingetragen sind Tiefenprofile von Proben mit einer reinen Si-, Co- oder Mn-Schicht zwischen Barriere und Elektrode ($d_{\text{Al}} = 1,4 \text{ nm}$), um die Segregation der Elemente abzuschätzen: CMS:Si-A11,4 ($0,25/450^\circ\text{C}$), CMS:Mn-A11,4 ($0,28/450^\circ\text{C}$) und CMS:Co-A11,4 ($0,3/450^\circ\text{C}$).

Tiefenprofile bzgl. der elementspezifischen Atomkonzentration charakterisiert werden. Exemplarisch für die ausgelagerten Proben sind in Abbildung 5.15 Tiefenprofile ausgewählter Schichtdicken von CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/500^\circ\text{C}$) gezeigt. Die Tiefenprofile sind separat für die einzelnen Elemente dargestellt, um einen direkten Vergleich des Einflusses der verschiedenen Schichtdicken zu ermöglichen. Die Sputterzeit ist wieder auf die Zeit mit dem Maximum im Mangan-Profil normiert. Außerdem soll die Stärke der Grenzflächen-Segregation abgeschätzt werden. Dazu sind jeweils die Tiefenprofile von Proben CMS:X-A11,4 ($d_X/450^\circ\text{C}$) mit Si-, Mn- und Co-Schicht (Dicke der Zwischenschicht $X \in \{\text{Mn}, \text{Si}, \text{Co}\}$ beträgt $d_{\text{Si}} = 0,25$ nm, $d_{\text{Mn}} = 0,28$ nm und $d_{\text{Co}} = 0,3$ nm) zwischen der Barriere ($d_{\text{Al}} = 1,4$ nm) und Elektrode dargestellt.¹⁶

Bei dem Peak im Mn-Profil handelt es sich um eine Überlagerung aus Vorzugssputtern und Mn-Segregation an der Barriere. Die mit zunehmendem d_{Al} abnehmende Mn-Segregation entspricht einer abnehmender Peakintensität von 32,9% ($d_{\text{Al}} = 1,3$ nm) auf 23,7% ($d_{\text{Al}} = 2,3$ nm). Da nach den bisherigen Untersuchungen bei $d_{\text{Al}} = 2,3$ nm eine Segregation ausgeschlossen werden kann, resultiert der Peak mit einer maximalen Mn-Konzentration von 23,7% ausschließlich aus einem Vorzugssputtern.

Die Probe CMS:Mn-A11,4 ($0,28\text{nm}/450^\circ\text{C}$) enthält eine nominell 0,28 nm dicke Mn-Schicht zwischen Barriere und Elektrode. Anhand dieser soll die Mn-Segregation von CMS:Al-Keil ($1,3\text{nm}/500^\circ\text{C}$) abgeschätzt werden. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass die Mn-Segregation sich als eine Schicht zwischen Co_2MnSi und Al anlagert. CMS:Mn-A11,4 ($0,28\text{nm}/450^\circ\text{C}$) weist eine maximale Mn-Konzentration von 34,3% auf. Zur Abschätzung der Schichtdicke der Mn-Segregation werden zwei Grenzfälle betrachtet:

- **Untergrenze:** Angenommen, die 0,28 nm dicke Mn-Zwischenschicht unterbinde jegliche weitere Mn-Segregation. Die Differenz in der maximalen Mn-Konzentration zwischen CMS:Mn-A11,4 ($0,28\text{nm}/450^\circ\text{C}$) und CMS:Al-Keil ($2,3\text{nm}/500^\circ\text{C}$) von 10,6 Prozentpunkten entspricht damit einer Segregation von 0,28 nm Mn an der Grenzfläche. Die Mn-Konzentration von 32,9% der Probe CMS:Al-Keil ($1,3\text{nm}/500^\circ\text{C}$) entspricht damit einer Schichtdicke der Mn-Segregation von 0,24 nm.
- **Obergrenze:** Angenommen, die Menge der Mn-Segregation sei durch die Mn-Zwischenschicht unverändert. Dann müssen die Atomkonzentrationen von $d_{\text{Al}} = 1,3$ nm und $d_{\text{Mn}} = 0,28$ nm miteinander verglichen werden. Die Zunahme der Mn-Konzentration um 1,4 Prozentpunkte bei Probe CMS:Mn-A11,4 ($0,28\text{nm}/450^\circ\text{C}$) gegenüber CMS:Al-Keil ($1,3\text{nm}/500^\circ\text{C}$) entspricht damit der zusätzlichen 0,28 nm dicken Mn-Schicht. Es ergibt sich damit für $d_{\text{Al}} = 1,3$ nm (32,9%) eine gesamte Segregationsschichtdicke von 1,8 nm.

Der tatsächliche Wert liegt daher im Intervall zwischen 0,24 nm und 1,8 nm.¹⁷

In dem System CMS:Al-Keil kann bei $d_{\text{Al}} \leq 1,3$ nm ein zusätzlicher Mn-Peak direkt an der Oberfläche der halben Probe *innerhalb* der AlO_x -Barriere gefunden werden. Dieser ist bei der Probe mit $d_{\text{Al}} = 0,2$ nm besonders ausgeprägt. Die Intensität bei einer Sputterzeit von 1

¹⁶Diese Proben werden ausführlich in Kapitel 5.3 diskutiert.

¹⁷Bei dieser Abschätzung wird davon ausgegangen, dass die Mn-Diffusion bei 450°C und 500°C vergleichbar ist. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da zwischen 200°C und 500°C keine signifikante Änderung in der Mn-Konzentration detektiert wird (Abb. 5.14(RECHTS)).

entspricht nahezu dem Wert für unverändertes Co_2MnSi . Offensichtlich bricht die Barriere bei $d_{\text{Al}} \leq 1,3 \text{ nm}$ auf und das Mn diffundiert in das Al_2O_3 . Ursachen dafür kann Stress in der Al_2O_3 -Barriere aufgrund des Ordnungsprozesses und der umfangreichen Mn-Diffusion sein. Möglicherweise bilden sich MnO- oder Mn-Al-Einschlüsse[295] oder eine homogene Mn-Al-O Legierung.[383]

Die Si-Tiefenprofile sind wegen der geringeren Empfindlichkeit des Siliziums stärker verwascht. Das Si-Profil weist wie das Mangan ein Maximum aus Vorzugssputtern und Segregation auf. Für die Al-Schichtdicken $d_{\text{Al}} = 1,3 \dots 2,3 \text{ nm}$ weichen die maximalen Konzentrationen nicht signifikant voneinander ab ($16,2 \pm 0,2\%$). Bei der stark überoxidierten Probe ($d_{\text{Al}} = 0,2 \text{ nm}$) kann eine Diffusion von Si in die Al_2O_3 -Barriere gefunden werden. Allerdings ist der Effekt geringer als beim Mn. Eine lokale Bildung von Mn_2SiO_4 , Al_2SiO_5 oder $\text{Mn}_3\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ kann nicht ausgeschlossen werden.

Die zugehörige $0,25 \text{ nm}$ dicke Si-Zwischenschicht der Probe CMS:Si-Al1,4 ($d_{\text{Si}} = 0,25 \text{ nm}/450^\circ\text{C}$) zeigt eine signifikante Zunahme der maximalen Si-Konzentration auf $17,2\%$. Dementsprechend müsste auch eine Si-Segregation von etwa 1 \AA Dicke in den Spektren detektierbar sein. Das ist nicht der Fall, eine Si-Segregation in CMS:Al-Keil kann daher vernachlässigt werden. Da eine Formation von SiO_2 anhand der XAS-Messungen nachgewiesen wurde, oxidieren offensichtlich nur die bereits an der Grenzfläche vorhandenen Si-Atome.

Das Co-Tiefenprofil zeigt kein Maximum aus Vorzugssputtern oder einer Segregation an der Grenzfläche. Der Anstieg der Co-Konzentration verschiebt sich mit zunehmender Aluminiumdicke näher zur Oberfläche. Das spiegelt die abnehmende Dicke der Mn-Segregation wieder. Aus einem Vergleich mit der CMS:Co-Al1,4 ($0,3 \text{ nm}/450^\circ\text{C}$) soll nochmals die Dicke der Segregationsschicht abgeschätzt werden. Die halbe Intensität der Co-Flanke ist für $d_{\text{Al}} = 2,3 \text{ nm}$ bei Sputterzeit = $0,84$ und für die Probe mit Co-Zwischenschicht bei Sputterzeit = $0,8$ erreicht. Geht man davon aus, dass bei $d_{\text{Al}} = 2,3 \text{ nm}$ keine Mn- und Si-Segregation vorliegt, entspricht allein die Dicke der Co-Zwischenschicht ($d_{\text{Co}} = 0,3 \text{ nm}$) einer Verschiebung der Flanke um $0,04$.¹⁸ Bei $d_{\text{Al}} = 1,3 \text{ nm}$ wird die halbe Intensität bei einer Sputterzeit von $0,97$ erreicht. Aus einem linearen Zusammenhang ergibt sich die Dicke der Segregationsschicht zu $0,78 \text{ nm}$. Das stimmt gut mit der Abschätzung anhand der Mn-Tiefenprofile überein. Eine Abschätzung von Kämmerer ergibt einen vergleichbaren Wert.[340]

Bei $d_{\text{Al}} = 0,2 \text{ nm}$ findet sich an der Oberfläche eine leichte Zunahme der Co-Intensität, d.h. ein geringer Co-Anteil diffundiert durch die nicht geschlossene Barrierschicht.

5.2.4 Grenzflächenordnung des Co_2MnSi

Von der Ordnung der Heusler-Legierung hängt maßgeblich die Höhe der Spinpolarisation der Elektrode ab.[229] Nur im Fall einer guten Ordnung der Heusler-Legierung entsteht die Bandlücke in der Zustandsdichte der Minoritätsladungsträger an der Fermi-Energie und somit ein halbmetallischer Charakter des Co_2MnSi . [229] Im Kapitel 5.2.1 sind bereits die zwei charakteristischen Merkmale in den XAS-Messungen für eine gute Ordnung der Heusler-Elektrode

¹⁸Bei der halben Intensität sollte der Einfluss einer unterschiedlichen Steigung aufgrund einer verschiedenen Tiefenauflösung vernachlässigbar sein. Der in der Abbildung eingezeichnete Pfeil markiert die mittlere halbe Intensität von 32% .

diskutiert worden: die EXAFS-Oszillation und der aus der Bandstruktur resultierende Peak in den Spektren einige eV oberhalb der $L_{2,3}$ -Kanten. Essentiell für einen hohen Magnetowiderstand ist aber insbesondere die Spinpolarisation an der Grenzfläche.[25, 370] Daher werden im Folgenden die beiden Charakteristika anhand der Grenzflächenmessung diskutiert:

EXAFS-Oszillationen

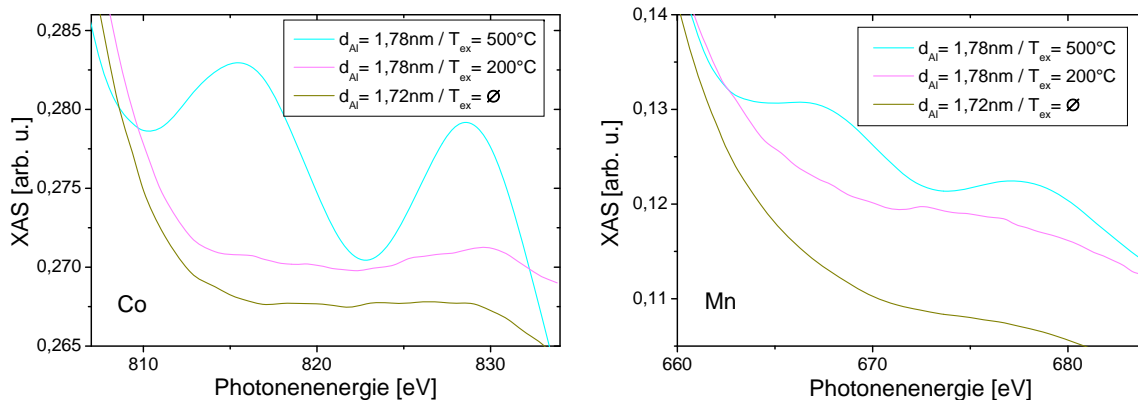


Abbildung 5.16: EXAFS-Spektrum hinter der Co- (LINKS) und Mn- $L_{2,3}$ -Kante (RECHTS) der Proben CMS:Al-Keil ($\approx 1,75\text{nm} / T = \emptyset, 200^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$). Die EXAFS-Oszillationen, d.h. eine gute atomare Ordnung, sind erst nach einer Auslagerung bei 500°C zu finden.

Die EXAFS-Oszillationen der Proben CMS:Al-Keil ($1,7\text{nm} / T = \emptyset, 200^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$) hinter der $L_{2,3}$ -Kante sind in Abbildung 5.16 für verschiedene Temperaturen und einer festen Al-Schichtdicke miteinander verglichen. Die entsprechenden Absorptionsspektren an der Si-K-Kante sind bereits in Abbildung 5.14 (LINKS) für zwei verschiedene Auslagerungszustände gezeigt.

Die *as-prepared* und bei 200°C getemperten Proben weisen keine ausgeprägten Oszillationen auf. Das Co_2MnSi an der Grenzfläche ist nicht geordnet. Das korreliert mit den Bulk-Eigenschaften (siehe Kap. 5.2.1), die für $T_{ex} \leq 200^\circ\text{C}$ ebenfalls keine Ordnung zeigen. Bei dem 500°C getemperte Keil treten in den Spektren aller Elemente Co, Mn und Si oberhalb der Resonanzen deutliche EXAFS-Oszillationen auf. Die gute Ordnung des Bulk-Materials setzt sich bis an die Grenzfläche fort.

In Abbildung 5.17 ist die Abhängigkeit der EXAFS-Oszillationen von der Aluminium-Schichtdicke gezeigt. Bei allen Schichtdicken sind deutliche EXAFS-Strukturen mit einer unveränderten Oszillationsperiode von etwa 13 eV zu finden. Für eine stark abnehmende Ordnung kann eine signifikante Vergrößerung der Oszillationsperiode erwartet werden.[362] Die Amplitude der Oszillation bei 828 eV (Pfeil) nimmt mit zunehmender Schichtdicke leicht zu. Dieser Effekt wird aber überlagert durch eine unterschiedliche Verkipfung der Spektren. Die EXAFS-Oszillationen sind daher nicht geeignet, quantitative Veränderungen der Grenzflächenordnung zu ermessen. Auf eine Diskussion des Ordnungsparameters anhand der EXAFS-Oszillationen wird daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit verzichtet.

Ordnungsschulter

Einige der bereits gezeigten Spektren der getemperten Proben CMS:Al-Keil zeigen einige eV oberhalb der Mn- und Co-L_{2,3}-Kante, sowie der Si-K-Kante charakteristische Ordnungsschultern (Pfeile in Abb. 5.9, 5.13 und 5.14(LINKS)). Bei der oberflächensensitiven TEY-Detektion kann durch die Multiplettstruktur des formierten MnO die Ordnungsschulter im Mn-Spektrum maskiert werden, wohingegen Co- und Si-XAS diese Charakteristika unverfälscht zeigen. Da eine Oxidation und Segregation des Co nicht nachweisbar ist, wird im Folgenden die Ordnung des Co₂MnSi anhand der Ordnungsschultern im Co-L_{2,3}-Spektren diskutiert.

In Abbildung 5.18(RECHTS) sind Absorptionsspektren der Probe CMS:Al-Keil ($1,8\text{nm}/T_{\text{ex}}$) für verschiedene Auslagerungstemperaturen gezeigt. Ausschließlich bei der auf 500°C getemperten Probe ist die Ordnungsschulter deutlich zu erkennen. Das entspricht den Ergebnissen aus der Untersuchung der EXAFS-Oszillationen. In Abbildung 5.13 sind für einige d_{Al} aufgenommenen Co-Spektren der bei $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ getemperten Probe gezeigt. Die Ausprägung der Ordnungsschulter nimmt mit der Al-Schichtdicke zu und ist sensitiver auf eine veränderte Ordnung als die EXAFS-Oszillationen. Anhand der Ordnungsschulter können somit geringere Änderungen der Ordnung detektiert werden.

Als Maß für die Grenzflächenordnung soll die Ausprägung der Ordnungsschulter quantifiziert werden. Dazu wird die relative Intensität der Ordnungsschulter I^{order} im Sattelpunkt der XAS^{L3}(E)-Kurve gemessen¹⁹. Diese Intensität wird wie der Metallizitätsgrad Υ bezüglich I^{min} gemessen und auf die Differenz zwischen I^{L3} und I^{min} normiert. So fällt der Untergrund durch Anregung der Elektronen in Kontinuumszustände aus der Berechnung heraus. Das entspricht der Subtraktion der Stufenfunktion bei der Berechnung des Momentes mittels Summenregel. Damit ist die relative Höhe der Schulter, die Ordnungsparameter Γ genannt wird, definiert als:

$$\Gamma \equiv (I^{\text{order}} - I^{\text{min}}) / (I^{\text{L3}} - I^{\text{min}})$$

Die Position der einzelnen Intensitäten ist in Abbildung 5.18(RECHTS) beispielhaft gezeigt.

In Abbildung 5.18(LINKS) ist der so quantifizierte Ordnungsparameter in Abhängigkeit von der Aluminiumschichtdicke für die 500°C ausgelagerte Probe aufgetragen. Im Schichtdickenintervall $d_{\text{Al}} = 1,45 \dots 2,5\text{nm}$ ist der Ordnungsparameter nahezu konstant auf einem Wert

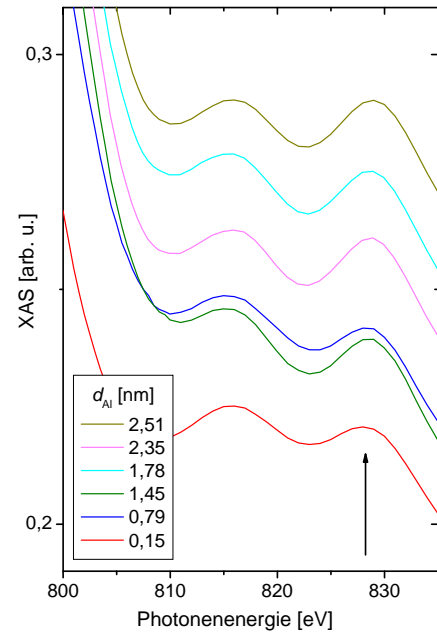


Abbildung 5.17: EXAFS-Oszillationen hinter der Co-Kante der Probe CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/500^\circ\text{C}$) für ausgewählte Al-Schichtdicken. Die Oszillationsamplitude bei 828 eV zeigt eine geringe Zunahme mit der Schichtdicke.

¹⁹Falls kein Sattelpunkt bei Proben mit geringerer Ordnung vorhanden ist (siehe z.B. $d_{\text{Al}} = 0,35\text{nm}$), wird stattdessen der Wendepunkt der Kurve verwendet.

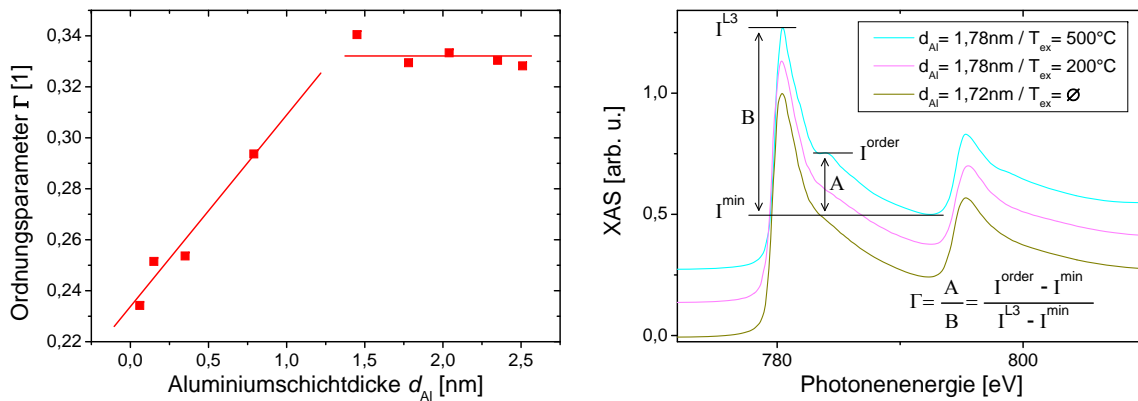


Abbildung 5.18: (LINKS) Ordnungsparameter Γ als Funktion der Aluminiumschichtdicke der Probe CMS:Al-Keil ($d_{Al}/500^\circ\text{C}$). Das Co_2MnSi ist an der Grenzfläche bei $d_{Al} \geq 1,45 \text{ nm}$ gut geordnet, d.h. die Defektkonzentration ist gering. (RECHTS) Co- $L_{2,3}$ -Spektren der Probe CMS:Al-Keil ($\approx 1,7 \text{ nm} / T_{ex} = \emptyset, 200^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$) für drei verschiedene Auslagerungstemperaturen bei vergleichbarer Al-Schichtdicke. Die Ordnungsschultern sind wie die EXAFS-Oszillationen erst ab einer Auslagerungstemperatur von 500°C zu finden.

$\Gamma = 0,33$. Es kommt zu keiner signifikanten Änderung der Grenzflächenordnung. Für Schichtdicken $d_{Al} < 1,45 \text{ nm}$ nimmt die Grenzflächenordnung bis auf 0,23 stark ab. In diesem Schichtdickenintervall wurde aufgrund einer umfangreichen Mn-Diffusion eine Mn-Verarmung im grenzflächennahen Bereich des Co_2MnSi gefunden. Eine defektfreie Ordnung in L_{21} -Struktur wird offensichtlich behindert.

5.2.5 Grenzflächen-Magnetisierung

Zur Untersuchung der Grenzflächenmagnetisierung der Elektrode wird die maximale XMCD-Asymmetrie in Abhängigkeit von d_{Al} und T_{ex} ausgewertet. Zuvor soll qualitativ der Einfluss der Oxidation, Auslagerung und Ordnung auf die Peakform der XMCD-Spektren diskutiert werden. Dazu werden exemplarisch Spektren von über- ($d_{Al} = 0,5 \text{ nm}$) und unteroxidierten Proben ($d_{Al} \approx 2,5 \text{ nm}$) vor und nach der Auslagerung bei 500°C untersucht. Für diesen qualitativen Vergleich der Peakform sind die in der Amplitude ξ^{max} teilweise stark variierenden Spektren auf das Minimum der XMCD-Asymmetrie an der L_3 -Kante normiert.

Qualitative Charakterisierung der XMCD-Peakform

Die entsprechenden Co-XMCD-Spektren der Probe CMS:Al-Keil sind in Abbildung 5.19 gezeigt. Die auf 500°C getemperten Proben zeigen eine deutliche XMCD-Asymmetrie an der Co- $L_{2,3}$ -Kante mit einer gut übereinstimmenden Peakform. Die Mn-Segregation bzw. das MnO hat keinen signifikanten Einfluss auf die Peakform der Co-Asymmetrie.

Während die unteroxidierte, ungeordnete Co_2MnSi -Elektrode keine Grenzflächenmagnetisierung aufweist, zeigt die ebenfalls ungeordnete, aber stark überoxidierte Probe ein dichroisches Signal. Die XMCD-Asymmetrie kann nicht Ursache einer magnetischen Ordnung des Co_2MnSi sein kann. Im Fall der starken Überoxidation kommt es zu einer Mn-Verarmung in

der Co_2MnSi -Elektrode. Die verbleibenden Co-Atome koppeln und es bildet sich ein Netzwerk ferromagnetischer Co-Cluster an der Grenzfläche aus.

Das Mn-XMCD-Spektrum (Abb. 5.20(LINKS)) der unteroxidierten *as-prepared*-Probe zeigt wie bei den Untersuchungen der Co-XMCD keine Asymmetrie, wegen der fehlenden $L_{2,3}$ -Ordnung. Bei der überoxidierten Al-Schicht ($d_{\text{Al}} \approx 0,5 \text{ nm}$) kann dennoch ein geringes dichroisches Signal detektiert werden.²⁰ Da hier ebenfalls keine Grenzflächenordnung detektiert wurde, kann das Signal nicht aus der $L_{2,3}$ -Ordnung der Atome resultieren. Die Mn-Atome koppeln ferromagnetisch an die gebildeten Co-Cluster. Bei der quantitativen Auswertung der Spektren komme ich darauf zurück.

Die XMCD-Spektren der getemperten Probe weisen bei allen Al-Schichtdicken qualitativ die gleiche Peakform auf. Die Asymmetrie ist also unabhängig von der MnO-Grenzflächenkonzentration. MnO ist bei RT paramagnetisch und trägt daher nicht zur Asymmetrie bei. Bulk-Mangan ist bei RT ebenfalls paramagnetisch ($T_{\text{Neel}} = 100 \text{ K}$ [197]). Nur im Co_2MnSi gebundenes metallisches Mn zeigt ein dichroisches Signal. Die Mn-Asymmetrie hat dasselbe Vorzeichen wie die Co-Asymmetrie, d.h. die Mn-Spins koppeln ferromagnetisch mit benachbarten Co-Atomen und/oder mit übernächsten Nachbarn, den Mn-Atomen selbst. Durch den gegenüber reinem Mn veränderten Gitterabstand im gut geordneten Co_2MnSi kann auch die Mn-Mn-Kopplung ferromagnetisch sein.[340]

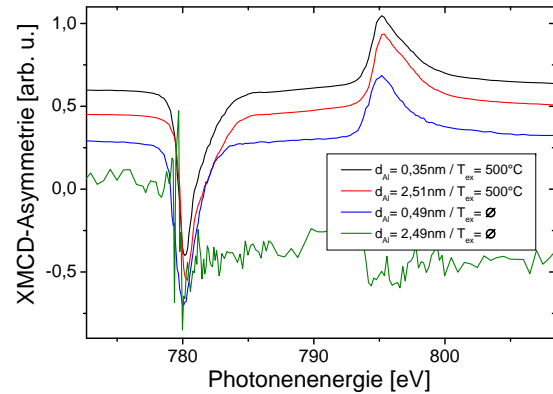


Abbildung 5.19: Ausgewählte XMCD-Spektren an der $\text{Co-L}_{2,3}$ -Kante der Proben CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$). Die Spektren sind für einen qualitativen Vergleich der Peakform auf den maximalen Dichroismus an der L_3 -Kante normiert.

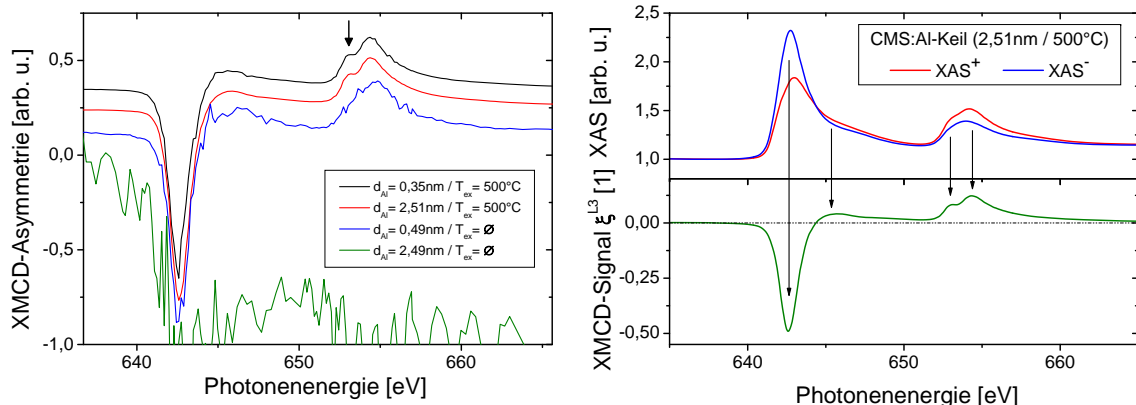


Abbildung 5.20: (LINKS): normierte Mn-XMCD-Spektren der Probe CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$). Bei den geordneten Proben weist die $\text{Mn-L}_{2,3}$ -Kante eine zusätzliche Schulter auf (Pfeil). (RECHTS): graphische Veranschaulichung der Ursache der zusätzlichen Schulter anhand der XAS-Messungen mit paralleler und antiparalleler Orientierung der Magnetisierung zur Polarisation des Lichtes.

²⁰Durch die Normierung nimmt das Rauschen in dem Spektrum CMS:Al-Keil($0,49 \text{ nm}/T=\emptyset$) scheinbar zu.

Die XMCD-Spektren der getemperten Proben weisen eine zusätzliche Schulter an der L_2 -Kante auf. Die nicht in L_{21} -Struktur geordnete Probe (CMS:Al-Keil ($0,49\text{nm}/T=\emptyset$)) zeigt diese Schulter nicht. Diese resultiert aus einer Doppelpeakstruktur der L_2 -Kante des XAS^+ -Absorptionsspektrums.²¹ Als Ursache dieser Multiplettstruktur werden in der Literatur eine Überoxidation des Co_2MnSi , [384, 227] der Einfluss einer Edelmetallumgebung [385] und die Ordnung der Heusler-Legierung diskutiert [386]. Die Ausprägung der Schulter ist unabhängig von der Oxidation bei $d_{\text{Al}}=0,35\text{ nm}$ und $d_{\text{Al}}=2,49\text{ nm}$ gleichermaßen ausgeprägt. Damit kann die Oxidation als Ursache ausgeschlossen werden. Eine Edelmetallumgebung liegt offensichtlich auch nicht vor. Übereinstimmend mit der Literatur belegen die beiden Spektren $d_{\text{Al}}=0,49\text{ nm}$ ($T_{\text{ex}}=500^\circ\text{C}$ vs. *as-prepared*) eindeutig die L_{21} -Ordnung als Ursache dieses Peaks.

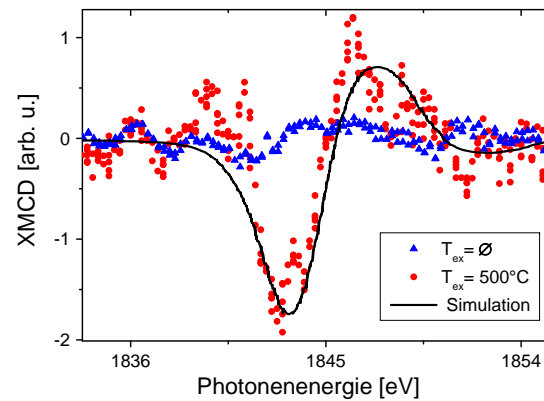


Abbildung 5.21: XMCD-Spektren an der Si-K-Kante der Probe CMS:Al-flat ($1,8\text{nm}/500^\circ\text{C}$) gemessen bei $T_{\text{Kryo}}=15\text{ K}$. Das Spektrum der geordneten Probe stimmt gut mit dem simulierten Verlauf überein.

Ein kleines, aber deutliches Si-XMCD-Signal kann für die Probe CMS:Al-flat ($1,8\text{nm}/500^\circ\text{C}$) bei tiefen Temperaturen an der Si-K-Kante gemessen werden (Abb. 5.21). Die Peakform entspricht qualitativ der des berechneten Spektrums. Das Silizium ist demnach auch an der Grenzfläche geordnet im Co_2MnSi enthalten und zeigt ein magnetisches Moment wie es anhand einer Simulation für ein perfektes Co_2MnSi erwartet wird.

Quantitative Auswertung der Spektren

In diesem Abschnitt wird das elementspezifische magnetische Moment in Abhängigkeit von d_{Al} und T_{ex} diskutiert. Dazu wird die maximale auf I^{L^3} normierte Asymmetrie ξ^{L^3} von Mn und Co bestimmt (Gleichung 2.12) und gegen d_{Al} aufgetragen (siehe Abbildung 5.22).

Die maximale Co-Asymmetrie der *as-prepared*-Probe ist für Al-Schichtdicken $d_{\text{Al}} \leq 1,0\text{ nm}$ nahezu konstant auf einem Wert von $\xi^{L^3}(0,49\text{nm})=0,13$. Dieser Wert spiegelt die Clusterbildung durch die Mn-Verarmung während der Oxidation wieder. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur ($T_{\text{ex}}=200^\circ\text{C}$) halbiert sich das magnetische Moment ($\xi^{L^3}=0,07$). Durch das Tempern, d.h. während des Ordnungsprozesses, scheint das Netz der Co-Cluster aufzubrechen. Nach weiterer Zufuhr thermischer Energie ($T_{\text{ex}}=500^\circ\text{C}$) nimmt $\xi^{L^3}(\text{Co})$ auf 0,25 zu. Die Grenzflächenordnung ist hier nicht perfekt. Möglicherweise verschwindet das Moment beim Auslagern von 200°C auf 500°C bei einer bestimmten Temperatur vollständig, bevor sich das Co-Mn-Si in L_{21} -Struktur anordnet. Ein vergleichbares Verhalten für $d_{\text{Al}} < 1,3\text{ nm}$ wird für die Mn-Asymmetrie gefunden. Das XMCD-Spektrum weist nach der Oxidation ei-

²¹In den gemittelten Spektren $XAS = 1/2(XAS^+ + XAS^-)$ ist diese Schulter nur ansatzweise zu erkennen und daher bisher nicht diskutiert worden.

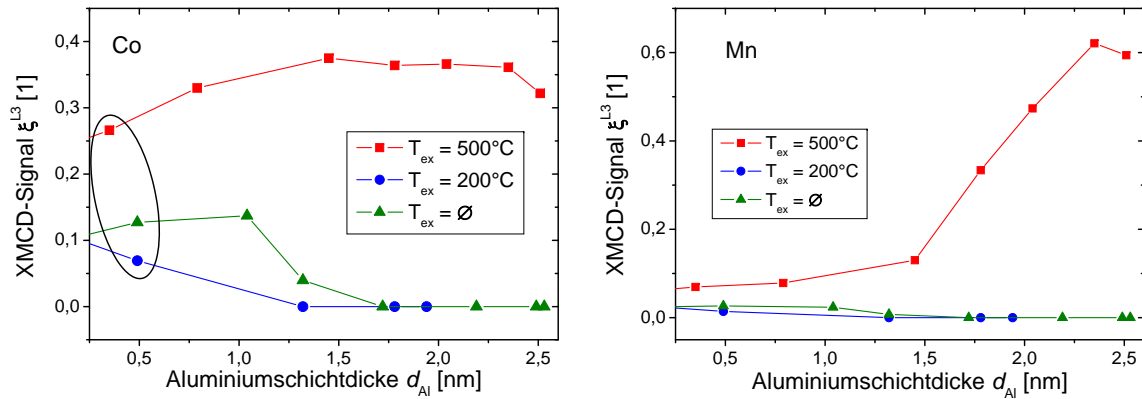


Abbildung 5.22: maximale XMCD-Asymmetrie von Co (**LINKS**) und Mn (**RECHTS**) der Probe CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T=\emptyset, 200^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$) als Funktion der Aluminiumschichtdicke. Die zu den eingekreisten Messpunkten gehörenden XMCD-Spektren sind in Abbildungen 5.19 und 5.20 gezeigt.

ne signifikante Asymmetrie von 0,026 auf. Äquivalent zur Co-Asymmetrie halbiert sich der Wert auf $\xi^{\text{L3}} = 0,014$ nach der Auslagerung auf 200°C . Diese vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Asymmetrie bestätigt die Annahme, dass das Mn-Moment im ungeordneten Co_2MnSi von ferromagnetisch an Co-Cluster gekoppelten Mn-Atomen resultiert. Nach einer Auslagerung bei $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ nimmt das magnetische Moment auf $\xi^{\text{L3}} = 0,07$ zu. Das Mn-XMCD-Spektrum weist hier die typische Doppelpeak-Struktur an der L_2 -Kante auf, die die beginnende Ordnung der Legierung belegt.

Die Co-XMCD-Asymmetrie der bei 500°C getemperten Probe nimmt mit zunehmender Al-Schichtdicke von $\xi^{\text{L3}}(0,35 \text{ nm}) = 0,25$ auf $0,35$ bei $d_{\text{Al}} = 1,45 \text{ nm}$ zu. In dem Schichtdickenintervall $d_{\text{Al}} = 1,45 \dots 2,3 \text{ nm}$ bleibt das Co-Moment nahezu unverändert auf diesem Wert. Die Zunahme des Momentes ist direkt mit der in Abb. 5.18 gezeigten Abhängigkeit des Ordnungsparameters von der Schichtdicke korreliert. Nur bei guter Ordnung ist auch das magnetische Moment maximal. Die Proben mit ungeordneter Co_2MnSi -Elektrode ($T_{\text{ex}} = \emptyset, 200^\circ\text{C}$) weisen in diesem Schichtdickenintervall keinen Dichroismus an der Mn- und Co- $L_{2,3}$ -Kante auf. Die Bildung der Co-Cluster geschieht daher nicht intrinsisch bei der Abscheidung des Materials, sondern entsteht nur im Fall einer starken Überoxidation.

Die Mangan-Asymmetrie der ausgelagerten Probe ist bis zu einer Schichtdicke von $d_{\text{Al}} = 1,45$ verglichen mit $\xi^{\text{L3}}(\text{Co})$ gering. $\xi^{\text{L3}}(\text{Mn})$ verdoppelt sich auf lediglich $0,13$. Sämtliche Werte sind aufgrund paramagnetischer Mn^{2+} -Ionen des segregierten MnO, die nicht zum Moment beitragen, und einer schlechteren Grenzflächenordnung reduziert.²² Für Schichtdicken größer $1,45 \text{ nm}$ nimmt $\xi^{\text{L3}}(\text{Mn})$ steil zu und erreicht bei $2,3 \text{ nm}$ ein Maximum von $0,62$. An dieser Keilposition wird keine Mn-Segregation und nur eine verschwindende Oxidation an der Grenzfläche gefunden. Die Änderung der Mn-Asymmetrie zwischen $d_{\text{Al}} = 1,45 \text{ nm}$ und $2,3 \text{ nm}$ resultiert aus einer Überlagerung von abnehmender Anzahl der Mn^{2+} -Ionen sowie einer zu-

²²Zum magnetischen Moment tragen nur die geordnet im Co_2MnSi enthaltenen Mn- und Co-Atome bei. MnO ist paramagnetisch und hat daher kein Moment. Bei der Berechnung von $\xi^{\text{L3}}(\text{Mn})$ wird die absolute XMCD-Asymmetrie auf die Mn-Gesamtmenge (einschließlich des paramagnetischen MnO) $I^{\text{L3}}(\text{Mn})$ normiert. Somit wird das relative magnetische Moment ξ^{L3} unterschätzt. Der angegebene Wert eignet sich nur als eine untere Grenze.

nehmenden Ordnung der Co_2MnSi -Elektrode.

Bei Keilpositionen mit $d_{\text{Al}} > 2,3$ nm nimmt die relative Asymmetrie sowohl von Co als auch von Mn wieder ab. Bei diesen Schichtdicken wird keine Diffusion von Mn detektiert, statt dessen ist die Aluminiumschicht im *as-prepared*-Zustand unteroxidiert. Es bleibt metallisches Aluminium an der Barrierengrenzfläche zurück. Dieses könnte während des Temperns in die Elektrode diffundieren. Möglicherweise formiert sich partiell eine Co_2MnAl Heusler-Legierung. Aluminium ist ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und hat daher ein Valenzelektron weniger als das aus der vierten Hauptgruppe stammende Si. Nach der Slater-Pauling-Formel 5.1 (siehe Abb. 5.2) ergibt sich für Co_2MnAl ein kleineres magnetisches Moment von $4 \mu_B$. [17] Dementsprechend nimmt das elementspezifische Moment der Co- und Mn-Atome (die beiden hauptsächlichen Träger des magnetischen Momentes) ab. Im Experiment wird diese Abnahme von ξ^{L3} beobachtet, so dass eine partielle Formation von Co_2MnAl möglich scheint.

Bei der vorstehenden Diskussion von ξ^{L3} ist das tatsächliche Mn-Moment der geordneten Co_2MnSi -Phase durch die MnO-Segregation verfälscht. Eine Möglichkeit dieses zu umgehen, wird im Folgenden diskutiert:

Mn zeigt, von der Ausnahme bei der Co-Clusterung abgesehen, nur ein magnetisches Moment, wenn es in geordnetem Co_2MnSi gebunden ist. Für geordnetes Co_2MnSi gilt, dass die Co-Konzentration gerade doppelt so groß wie die Mn-Konzentration ist. Unter dieser Annahme kann zur Bestimmung des relativen Mn-XMCD-Signals die absolute Mn-Asymmetrie auf die Co- L_3 -Intensität normiert werden, da diese nicht durch Oxide verfälscht ist:²³

$$\xi^{\text{Co-L3}}(\text{Mn}) \equiv \xi^{\text{abs}}(\text{Mn}) / I^{\text{L3}}(\text{Co})$$

Dieser so bestimmte zum magnetischen Mn-Moment proportionale Wert ist unabhängig vom paramagnetischem MnO.

Die auf die Co- L_3 -Intensität normierte Mn- und Co-XMCD-Asymmetrie $\xi^{\text{Co-L3}}$ sind in Abbildung 5.23 gezeigt. Die relative Asymmetrie $\xi^{\text{Co-L3}}(\text{Mn})$ nimmt zwischen $d_{\text{Al}} = 0,5$ nm und 1,5 nm stark zu und ist korreliert mit der zunehmenden Grenzflächenordnung. Die qualitative Abhängigkeit $\xi^{\text{Co-L3}}(\text{Mn})$ bzw. $\xi^{\text{L3}}(\text{Co})$ von d_{Al} ist vergleichbar. Das Mangan weist also auch bei starker Überoxidation ein signifikantes magnetisches Moment auf. Das bei der Angabe von ξ^{L3} bis etwa $d_{\text{Al}} \approx 1,5$ nm scheinbar vollständig unterdrückte XMCD-Signal ist ursächlich auf den Fehler bei der Normierung durch das paramagnetische MnO zurückzuführen. Wie bei ξ^{L3} ist in dieser Darstellung die Abnahme der magnetischen Momente bei leichter Unteroxidation möglicherweise aufgrund einer Formation von Co_2MnAl signifikant.

Als weitere Möglichkeit kann das Verhältnis dieser beiden relativen Asymmetrien berechnet werden:

$$\eta \equiv \frac{\xi^{\text{Co-L3}}(\text{Mn})}{\xi^{\text{L3}}(\text{Co})} = \frac{\xi^{\text{abs}}(\text{Mn})}{I^{\text{L3}}(\text{Co})} \cdot \frac{I^{\text{L3}}(\text{Co})}{\xi^{\text{abs}}(\text{Co})} = \frac{\xi^{\text{abs}}(\text{Mn})}{\xi^{\text{abs}}(\text{Co})}$$

Die Co- L_3 -Intensität kürzt sich heraus, so dass nur noch die Absolutwerte in Relation gesetzt werden. Hierbei ist demnach die Einschränkung des gut geordneten Co_2MnSi nicht mehr notwendig. Das Verhältnis der absoluten Asymmetrien η ist in Abbildung 5.23 gezeigt. Mit abnehmender Al-Schichtdicke steigt η an und erreicht ein Plateau zwischen $d_{\text{Al}} = 1,7 \dots 2,3$ nm.

²³Ein unterschiedlicher Wirkungsquerschnitt an der Mn- und Co-Kante, sowie der Faktor zwei aufgrund des doppelten Co-Konzentration werden vernachlässigt. Bei $\xi^{\text{Co-L3}}$ handelt es sich daher nicht um eine absolute Quantifizierung, sondern eine willkürliche zur Magnetisierung proportionale Größe. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Berechnung nur für gut geordnetes Co_2MnSi (2 Teile Co, ein Teil Mn) zutreffend ist. Für $d_{\text{Al}} \leq 1,5$ nm kann es zu Abweichungen kommen. Bei der Diskussion der absichtlich verunreinigten Proben (siehe Kap. 5.3) muss auf die Berechnung von $\xi^{\text{Co-L3}}$ verzichtet werden.

Damit zeigt das Verhältnis der Momente eine nahezu identische Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke wie der Ordnungsparameter Γ (Abb. 5.18). Grenzflächenordnung und Grenzflächenmoment sind wie erwartet über die Bandstruktur bzw. die Anordnung der Atome miteinander korreliert.

Exemplarisch soll für die Probenposition CMS:Al-Keil (2,3nm/500°C) mit maximalem TMR und maximalem magnetischem Moment anhand der Summenregel das elementspezifische, magnetische Moment pro Atom berechnet werden.²⁴ Die Berechnung erfolgt unter Vernachlässigung des Dipolterms $\langle T_Z \rangle$ und jeglicher Korrektur der jj-Kopplung. Die Anzahl der 3d-Löcher wird entsprechend einer Simulation von Galanakis mit $n_h(\text{Co}) = 2,24$ und $n_h(\text{Mn}) = 4,52$ angenommen.[362, 17]

Die magnetischen Momente berechnen sich zu $m_{\text{Co}} = 1,21 \mu_B$ und $m_{\text{Mn}} = 3,52 \mu_B$. Unter Verwendung des Literaturwertes für das Si-Moment von $-0,074 \mu_B$ [17] ergibt sich damit ein Gesamtmoment pro Co_2MnSi -Formeleinheit von $5,86 \mu_B$. Alle mittels der Summenregel bestimmten Momente liegen etwa 18% über dem theoretischen Werten für Co_2MnSi ($m_{\text{Co}}^{\text{theo}} = 1,02 \mu_B$, $m_{\text{Mn}}^{\text{theo}} = 2,97 \mu_B$ und $m_{\text{CMS}}^{\text{theo}} = 5 \mu_B$). Eine partielle Unordnung des Co_2MnSi (z.B. Platzwechsel zwischen den vier L_{21} -Untergittern) [20] oder eine definierte Defektkonzentration (vgl. Diskussion im Kapitel 5.3) zeigt keine übereinstimmende lineare Skalierung aller Momente. Da alle Werte um einen festen Faktor abweichen, liegt ein systematischer Fehler als Ursache nahe. Möglicherweise kommt es durch das angrenzende Oxid zu einer Erhöhung des elektrischen Feldes und damit einer veränderten Absorption. Die Abweichung der Momente entspricht aber der für die Summenregel angegebenen typischen Fehlertoleranzen.[164] Bei der Bestimmung des relativen magnetischen Momentes von Mn und Co ($m_{\text{Mn}}/m_{\text{Co}}$) kürzt sich dieser „fehlerhafte“ Skalierungsfaktor heraus. Für die Probe CMS:Al-Keil (2,3nm/500°C) ergibt sich ein Verhältnis von 2,91. Das stimmt perfekt mit dem vorhergesagten Verhältnis von 2,91 für in Co_2MnSi gebundenes Co und Mn überein.[17]

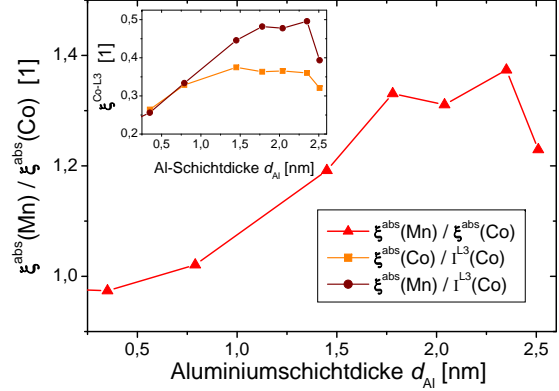


Abbildung 5.23: η -Verhältnis der beiden magnetischen Momente der Probe CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/500^\circ\text{C}$). Der Inset zeigt die auf $I^{\text{L}3}(\text{Co})$ normierten absoluten Magnetisierungen. Der Einfluss des paramagnetischen MnO fällt aus dieser Berechnung heraus.

Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenmagnetisierung

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes des Co_2MnSi und des MnO an der Barrierengrenzfläche untersucht. Besonders für das Mn kann die Temperaturabhängigkeit komplex sein, da verschiedene chemische Zustände (Mn und Mn^{2+}) unterschiedliche temperaturabhängige Einflüsse auf die Asymmetrie haben könnten. Bulk MnO und Mn sind bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch und haben eine Néel-Temperatur von $T_{\text{Neel}}(\text{MnO}) = 118 \text{ K}$ [387] bzw. $T_{\text{Neel}}(\text{Mn}) = 100 \text{ K}$ [197]. Dementsprechend kann bei RT nur das im Co_2MnSi gebundene metallische Mn zum Dichroismus beitragen. Die Temperaturabhängigkeit ($T_{\text{Kryo}} = 15 \text{ K}$ vs. RT) wird exemplarisch für die Grenzflächen-

²⁴Auf eine Berechnung des magnetischen Momentes von Si wird hier wegen der stark verrauschten Messung und des ohnehin geringen magnetischen Momentes des Siliziums verzichtet.

magnetisierung von Co und Mn der Probe CMS:Al-flat(1,8nm/∅, 450°C) diskutiert, bei der das Co₂MnSi gut geordnet, aber gleichzeitig ein Anteil MnO an der Grenzfläche enthalten ist. Bei RT ist kein signifikantes magnetisches Grenzflächenmoment messbar, d.h. eine Co-Clusterung liegt bei $d_{Al} = 1,8$ nm nicht vor.

Die Peakform der Co- und Mn-XMCD-Spektren der getemperten Proben ändert sich mit der Temperatur nicht. Da in CMS:Al-Keil weder im Bulk noch an der Grenzfläche eine Oxidation von Co nachgewiesen wurden, ist diese Tatsache für Co offensichtlich. Wegen der verschiedenen chemischen Bindungszustände des Mangans mit unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten (Mn und MnO) ist dieses nicht sofort klar. Die XMCD-Peakpositionen für metallisches Mn und Mn²⁺ vom MnO weichen voneinander ab,[150] eine Unterscheidung ist also möglich. In Abbildung 5.24 ist neben dem Mn-XMCD-Spektrum bei $T_{Kryo} = 15$ K die Differenz $\delta(E) = (\xi^{L^3(15K)}/\xi^{L^3(RT)}) \cdot XMCD^{RT}(E) - XMCD^{15K}(E)$ der auf gleichen Hub normierten Mn-XMCD-Spektren von 15 K und RT gezeigt. Die maximale Abweichung ist geringer als $\pm 2\%$ relativ zu $\xi^{L^3(15K)}$. MnO ist demzufolge auch bei tiefen Temperaturen para- oder antiferromagnetisch.

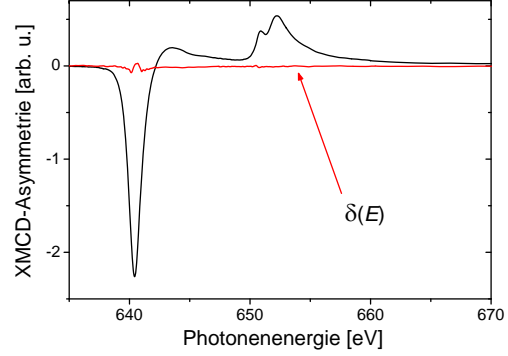


Abbildung 5.24: Mn-XMCD-Spektrum bei $T_{Kryo} = 15$ K der Probe CMS:Al-flat(1,8 nm/450°C). Außerdem dargestellt ist die Differenz $\delta(E)$ der bei $T_{Kryo} = 15$ K und RT gemessenen normierten XMCD-Spektren. Das MnO wird auch bei tiefen Temperaturen nicht antiferromagnetisch.

T_{in} [°C]	T_{Kryo} [K]	$\xi^{L^3}(Co)$	$\xi^{L^3}(Mn)$	η
∅	300	$0,005 \pm 0,046$	$0,003 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,19$
∅	15	0,07	0,042	0,69
500	300	$0,46 \pm 0,006$	$0,35 \pm 0,003$	$0,78 \pm 0,05$
500	15	$0,49 \pm 0,001$	$0,39 \pm 0,008$	$0,72 \pm 0,09$

Tabelle 5.1: Relative Asymmetrie ξ^{L^3} von Co und Mn sowie Verhältnis der absoluten XMCD-Asymmetrien η der getemperten und der *as-prepared* Probe CMS:Al-flat(1,8nm/ $T_{in} = \emptyset$, 500°C) gemessen bei $T_{Kryo} = 15$ K und RT. Das Verhältnis η bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

In Tabelle 5.1 sind die relativen Asymmetrien ξ^{L^3} und die Verhältnisse der absoluten Magnetisierungen η gemessen bei RT und 15 K aufgelistet. η stimmt im Rahmen der Fehler für alle vier Messungen gut überein.²⁵ Der zum magnetischen Moment beitragende Anteil von Mn und Co ist daher im geordneten und ungeordneten Co₂MnSi, sowie für verschiedene T_{Kryo} nahezu identisch, obwohl das relative Grenzflächenmoment zum Teil stark variiert. Außerdem liefert das MnO kein magnetisches Signal.

²⁵Diese Tieftemperaturmessungen sind an BL4.0.2 durchgeführt worden. η ist verglichen mit den an BL7.3.1.1 gemessenen Werten kleiner. Da die Eichprobe Fe-Ref in dieser Strahlzeit nicht vermessen wurde, wird hier auf eine Kreuzkorrelation mit den bisher diskutierten Messungen an BL7.3.1.1 verzichtet.

Die magnetischen Momente ξ^{L3} von Mn bzw. Co der getemperten Probe sind bei RT um einen Faktor 0,9 bzw. 0,94 kleiner als bei $T_{\text{Kryo}} = 15$ K. Da die Curie-Temperatur von Co_2MnSi weit oberhalb RT liegt, kann angenommen werden, dass diese Reduktion des Momentes ausschließlich auf eine Anregung von Magnonen zurückzuführen ist. Für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Grenzflächenmomente gilt dann das Blochsche- $T^{3/2}$ -Gesetz:[93]

$$m(T) = m_0 \cdot \left(1 - \alpha T^{3/2}\right)$$

Hierbei sind m_0 das magnetische Moment bei 0 K und α der Spinwellenparameter. Durch Einsetzen jeweils zweier Wertepaare für RT und 15 K ergibt für den Spinwellenparameter von Mn und Co: $\alpha(\text{Co}) = 11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ und $\alpha(\text{Mn}) = 19,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$. Diese Werte sind ungefähr eine Zehnerpotenz größer als der für Bulk- Co_2MnSi experimentell bestimmte Spinwellenparameter ($\alpha(\text{Co}_2\text{MnSi}) = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ [388]) und die für 3d-MTJs.[37] Die Grenzflächenmagnetisierung vom Co_2MnSi ist weicher und eine Magnonenanregung gegenüber MTJs mit 3d-Elektroden begünstigt.

5.2.6 Transportmessungen

In diesem Abschnitt sollen die elektronischen Eigenschaften der vollständigen Tunnelelemente untersucht werden. Zunächst werden typische Majorloops und deren Einfluss auf die TMR-Amplitude diskutiert. Abbildung 5.25 zeigt exemplarisch Majorloops der vollständigen Probe CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) bei RT und $T_{\text{Kryo}} = 20$ K. Die Schaltfelder des Co_2MnSi (freie Elektrode bei $H_{\text{ext}} \approx 0$ Oe) sind bis auf leichte Verschiebungen in H_{C} und H_{Neel} von der Al-Schichtdicke und der Messtemperatur unabhängig. Das entspricht den unveränderten Bulk-Eigenschaften der Elektroden, deren antiferromagnetische Kopplung über die Tunnelbarriere mit variabler Dicke variiert.[87, 389] Bei 20 K nimmt das Koerzitivfeld der gepinnten $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode deutlich zu.[102] Eine Abhängigkeit von d_{Al} kann wie erwartet nicht beobachtet werden ($\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ wird erst nach der Al-Oxidation und Auslagerung abgeschieden). Die Schaltfelder von Co_2MnSi und $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ überlagern bei RT und wegen des zunehmenden H_{C} insbesondere bei $T_{\text{Kryo}} = 20$ K. Nur beim Durchlauf des externen Feldes von $+H_{\text{max}}$ nach $-H_{\text{max}}$ ist ein Plateau mit antiparalleler Ausrichtung der Elektroden vorhanden. Die Änderung des TMR-Effektes in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke hat daher keine magnetische Ursache, sondern beruht auf Modifikationen der Grenzfläche.

Weiterhin zeigt die Abbildung einen Majorloop bei $T_{\text{Kryo}} = 20$ K einer lediglich für die Aktivierung des Exchange-Bias moderat getemperten ($1\text{h} @ T_{\text{fc}} = 275^\circ\text{C}$) Probe CMS:Al-Flat($1,8\text{nm}/T=\emptyset$). Das Co_2MnSi kann mit dem zur Verfügung stehenden Feld von 2000 Oe nicht gesättigt werden und zeigt ein superparamagnetisches Schaltverhalten. Die Co_2MnSi -Elektrode ist demnach ungeordnet (für den Ordnungsprozess werden höhere Temperaturen als $T_{\text{fc}} = 275^\circ\text{C}$ benötigt). Die $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode ist durch das Field-Cooling wie erwartet gepinnt. Es ergibt sich kein Plateau antiparalleler Elektrodenmagnetisierung, dementsprechend ist die TMR-Effektamplitude neben der Unordnung und der damit einhergehenden reduzierten Spinpolarisation ursächlich durch die magnetischen Eigenschaften auf 1,3% reduziert. In den folgenden Abschnitten werden die elektronischen Eigenschaften der CMS:MTJ anhand des Flächenwiderstandes, sowie der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit diskutiert:

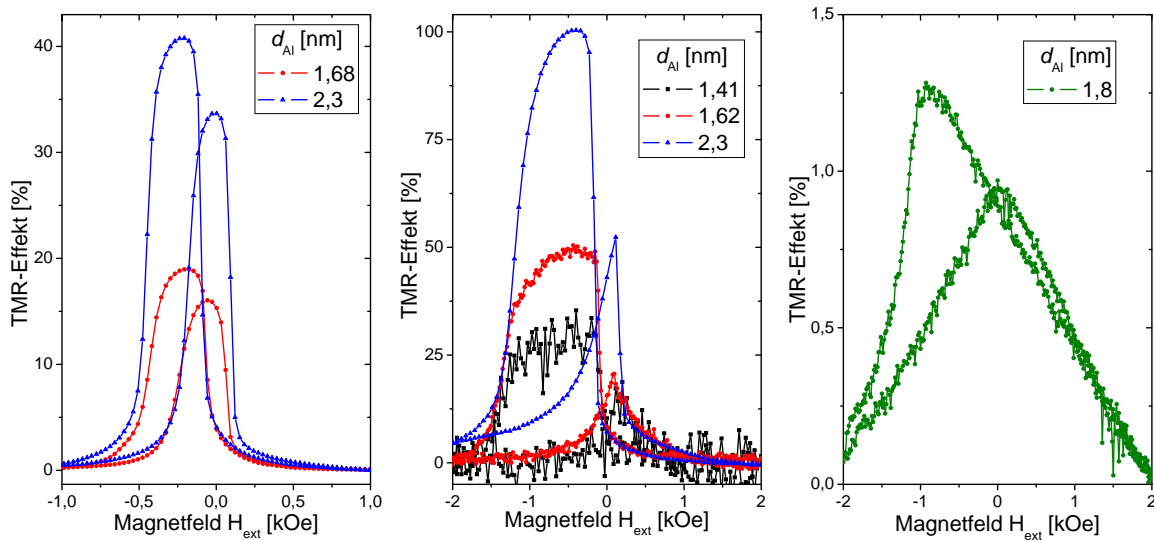


Abbildung 5.25: Typische Majorloops für ausgewählten Keilpositionen der *in-situ* getemperten Probe CMS:A1-Keil ($d_{\text{Al}}/500^\circ\text{C}$) gemessen bei RT (LINKS) und $T_{\text{Kryo}} = 20$ K (MITTE). Alle Loops weisen (mindestens *ein*) Plateau mit guter antiparalleler Magnetisierung der Elektroden auf. Bei $d_{\text{Al}} = 1,4$ nm und $T_{\text{Kryo}} = 20$ K kommt es aufgrund zahlreicher Defektzustände zum Barrierenrauschen. (RECHTS) ist ein bei $T_{\text{Kryo}} = 20$ K aufgenommener Majorloop der Probe CMS:A1-f1at ($1,8$ nm / $T = \emptyset$) im *as-prepared*-Zustand gezeigt. Das Schaltverhalten der freien Co_2MnSi -Elektrode ist typisch für superparamagnetische Cluster, die $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode ist gepinnt.

Flächenwiderstand

In Abbildung 5.26 ist der Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Aluminium-Schichtdicke bei 20 K und RT dargestellt. Zum Vergleich ist der Magnetowiderstand gemessen bei RT und die Einteilung in die Regionen A – E gezeigt.

In Region D bzw. E ist die Al-Schicht nur leicht über- bzw. unteroxidiert. Der Widerstand nimmt mit der Al-Schichtdicke von $7 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ auf $15 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ exponentiell (eine Gerade in der logarithmischen Auftragung) zu. Diese Widerstandsänderung ist vergleichbar mit der im CoFe:A1-Keil gefundenen und resultiert aus der zunehmenden Schichtdicke der Tunnelbarriere. Bei der optimalen Al-Schichtdicke von $d_{\text{Al}} = 2,3$ nm (Schnittpunkt D & E) ergibt sich aus dem Brinkman-Fit eine Barrierendicke von $3,2$ nm. Die ursprüngliche Al-Schichtdicke nimmt durch die Oxidation theoretisch um etwa 30% auf $3,0$ nm zu [66] und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Brinkman-Fits. Neben den magnetischen und chemischen Eigenschaften weisen somit auch die elektronischen Eigenschaften auf eine optimale Oxidation des Keils bei $d_{\text{Al}} = 2,3$ nm hin.

Zwischen $d_{\text{Al}} = 2,0$ nm und $1,9$ nm nimmt der Widerstand um einen Faktor 4 plötzlich auf $2 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ ab. Scheinbar ist eine kritische Energiebarriere zur Umordnung in eine andere Gleichgewichtseinstellung erreicht. Möglicherweise agglomeriert das für $d_{\text{Al}} \geq 2,0$ nm an der Grenzfläche flächig entstandene MnO , was die effektive Barrierendicke und damit den Widerstand reduziert.

Bei weiterer Abnahme der Aluminium-Schichtdicke ($d_{\text{Al}} = 1,9$ nm... $1,5$ nm) nimmt der Flächenwiderstand um fast zwei Größenordnungen auf $112 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ zu. In diesem Schichtdicken-

intervall diffundiert ein großer Anteil Mangan entlang von Korngrenzen an die Barriere und segregiert dort. Sowohl eine geschlossene Schicht, als auch eine Bildung von MnO-Agglomeraten kann diese Widerstandsänderung erklären. Wachsen die an der Barriere befindlichen MnO-Agglomerate im Durchmesser, verringert sich die Fläche einer direkten $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche. Der Transport geschieht aufgrund des geringen Widerstandes maßgeblich durch diese ungestörte $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche statt durch das $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System. Mit wachsendem mittlerem Durchmesser der Agglomerate (abnehmendes d_{Al}) reduziert sich die Fläche des unveränderten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{MnSi}$ -Kontakts und der absolute Widerstand nimmt zu. Die ungestörte Fläche verringert sich bei einer Änderung von R_A um zwei Größenordnungen um einen Faktor 100. Bei einem typischen Elementgröße von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$, reduziert sich die relevante Fläche dann auf näherungsweise $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Eine andere mögliche Erklärung für den ansteigenden Widerstand ist die Bildung einer geschlossenen MnO-Zwischenschicht. Diese Erklärung ist aber nicht mit dem konstanten TMR-Effekt in diesem Schichtdickenintervall vereinbar. Darauf wird im folgenden Abschnitt detailliert eingegangen. Bei weiterer Reduktion der Al-Schichtdicke ($d_{\text{Al}} \leq 1,5 \text{ nm}$) nimmt R_A wieder ab. Bei $d_{\text{Al}} \leq 1,3 \text{ nm}$ ist die Barriere aufgebrochen. In der amorphen Matrix aus nanokristallinem MnO, SiO_2 , AlO_x und deren Verbindungen können Pfade geringeren Widerstandes entstehen (z.B. MnO-basiert). Erste Pinholes scheinen bereits ab 1,5 nm aufzutreten.

Insgesamt sind die in der Probe CMS:Al-Keil gemessenen Flächenwiderstände um bis zu drei Größenordnungen höher ($R_A = 1 \dots 100 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$) als in CoFe:Al-Keil ($0,1\text{--}100 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$), obwohl die Oxidationszeit und die Al-Schichtdicke vergleichbar sind. Ein vergleichbarer Widerstand wird von Oogane für MTJs mit Co_2MnSi -Elektrode und Al-Barriere angegeben.[139] Im Kapitel 5.3 wird gezeigt, dass derartig große Widerstände nur bei einer bestimmten Stöchiometrie von SiO_x , AlO_x und MnO_x an der Barriere gemessen werden.

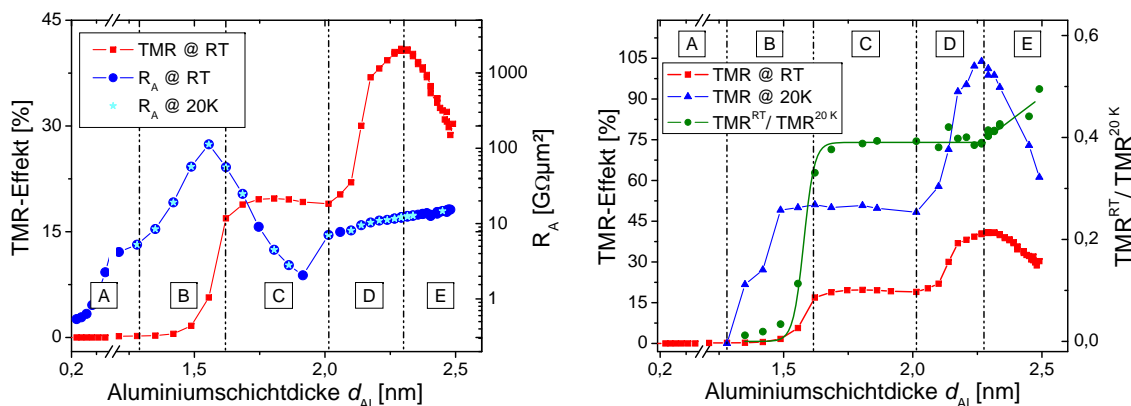


Abbildung 5.26: (LINKS) Flächenwiderstand der Probe CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}} = 450^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Aluminiumschichtdicke und der Mess-Temperatur $T_{\text{Kryo}} = 20 \text{ K}$ und RT. Zum Vergleich ist der TMR(d_{Al}) sowie die Unterteilung in die Bereiche A – E eingezeichnet. (RECHTS) TMR-Effektamplitude bei RT und 20 K in Abhängigkeit von der Aluminium-Schichtdicke und Verhältnis $\text{TMR}^{\text{RT}}/\text{TMR}^{20\text{K}} = \text{TMR}^{\text{RT}}/\text{TMR}^{20\text{K}}$. Beide TMR(d_{Al})-Messungen zeigen ein deutliches Plateau und ein Maximum bei $d_{\text{Al}} = 2,3 \text{ nm}$. Lediglich in Abschnitt B und E unterscheiden sich TMR^{RT} und $\text{TMR}^{20\text{K}}$ signifikant.

Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 5.26(RECHTS) ist der TMR-Effekt in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke bei $T_{\text{Kryo}} = 20 \text{ K}$ und RT gezeigt. Die absoluten Effektamplituden bei RT und 20 K weichen voneinander ab, während die Abhängigkeit von d_{Al} qualitativ gleich ist. Es sind für beide Temperaturen ein breites Plateau mit einem mittleren TMR von 20% bzw. 50% und ein schmaler Peak mit maximalem TMR von 41% bzw. 104% vorhanden. Unter der Annahme der von Höink [368] für eine vergleichbar präparierte Probe mit zwei $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode gefundenen Spinpolarisation von $P(\text{CoFe}) = 0,47$ ergibt sich nach Gleichung (2.5) für die Messung bei 20 K eine maximale Spinpolarisation des Co_2MnSi von 0,73.²⁶ Dabei handelt es sich zum Zeitpunkt der Messung um die höchste jemals an Heusler-Systemen gefundene Spinpolarisation.

In Abbildung 5.26(RECHTS) ist außerdem das wie folgt definierte Verhältnis der Effektamplituden bei RT und 20 K aufgetragen:

$$\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}} = \text{TMR}^{\text{RT}} / \text{TMR}^{20\text{K}}$$

Dabei kennzeichnet ein Verhältnis $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}} = 1$ temperaturunabhängige Transporteigenschaften, ein Wert von Null entspricht einer verschwindenden Effektamplitude bei RT, also einer starken Temperaturabhängigkeit. Verschwindet der TMR sowohl bei RT als auch bei 20 K wird $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ ebenfalls auf Null gesetzt. Der $\text{TMR}(T)$ ist für ausgewählte Schichtdicken in Abbildung 5.27(RECHTS) gezeigt.

In Region A ist wegen der aufgebrochenen, verunreinigten Mn-Si-Al-O-Barriere und der fehlenden Co_2MnSi -Grenzflächenordnung für die untersuchten Temperaturen kein signifikanter TMR messbar.

Bei $d_{\text{Al}} = 1,3 \text{ nm}$ ist ein TMR bei $T_{\text{Kryo}} = 20 \text{ K}$ messbar und steigt auf einen Wert von 50% an (Region B). Bei RT ist der Magnetowiderstand erst bei einer etwa 1 \AA dickeren Al-Schicht messbar. Der relative Magnetowiderstand $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ nimmt abrupt von 0 auf 0,4 zu. Die Temperaturabhängigkeit wird schwächer, d.h. der Anteil temperaturabhängiger Beiträge zur totalen Leitfähigkeit nimmt ab. Die defekte Barriere (Mn-Si-Al-O) kann Hopping über zwei oder mehrere Defekte begünstigen, die eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen (siehe Kapitel 2.1.2). Weiterhin kann an der Barriere segregiertes MnO zu einer Spinstreuung an paramagnetischen Mn^+ -Ionen führen. An der Grenze zwischen Abschnitt A und B verschwindet $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$. Die thermisch angeregten Beiträge zur Leitfähigkeit führen zu einer Abnahme des TMR bereits bei etwa 100 K. Für $d_{\text{Al}} \leq 1,5 \text{ nm}$ wurden bereits erste Pinholes in der Barriere detektiert. Dementsprechend wird der Tunnelprozess vorrangig durch Hopping über in der Barriere enthaltene Defekte dominiert sein.

In Region C sind sowohl der Magnetowiderstand bei den beiden Temperaturen als auch die Temperaturabhängigkeit $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ nahezu konstant. Die starke Variation der Mn-Segregation in diesem Schichtdickenintervall hat keinen Einfluss auf den Magnetowiderstand und dessen Temperaturabhängigkeit.

In Region D nimmt der TMR auf den Maximalwert bei $d_{\text{Al}} = 2,3 \text{ nm}$ zu. Das Verhältnis der

²⁶Für die Berechnung der Spinpolarisation der Heusler-Elektrode wird die von Höink gefundene Spinpolarisation des Co-Fe an dem entsprechend präparierten Systemen verwendet. Die hier angegebenen Werte weichen daher gegenüber den in den zugehörigen Veröffentlichungen angegebenen Werten von P (berechnet unter der Annahme einer idealen oberen Grenzfläche) leicht nach oben ab.

Effektamplituden $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ bleibt wie in Region C unverändert. Nur temperaturunabhängige Beiträge zur Leitfähigkeit können somit die Änderung der Effektamplitude erklären, wie z.B. Hopping über *einen* Defekt, Spinflips an paramagnetischer Ionen oder eine Modifikation der Bandstruktur. In Region C und D variiert die Grenzflächen-Konzentration der MnO-Segregation stark (Änderungen um bis zu 300%). Eine konstante Streurrate an paramagnetischen Mn^+ -Ionen ist daher unwahrscheinlich. Ebenso kann eine konstante Defekt-Konzentration in der Barriere und damit Hopping über genau einen Defekt als Ursache ausgeschlossen werden. Möglich ist eine von der MnO-Segregation unabhängige Modifikation der Grenzflächen-Bandstruktur durch die Oxidation und Auslagerung.

Der TMR zeigt in den Regionen C und D eine identische Temperaturabhängigkeit (Abb. 5.27(RECHTS)). TMR(T) weist einen konvexen Verlauf auf, der charakteristisch für Magnonen unterstütztes Tunneln ist.[97] In Abbildung 5.27(LINKS) ist exemplarisch für CMS:Al-flat(1,8nm/450°C) neben der Temperaturabhängigkeit des TMR zusätzlich der Flächenwiderstand bei paralleler und antiparalleler Elektrodenmagnetisierung aufgetragen. An die Messwerte sind nach einem Modell von Han, das nur direktes (also ungestörtes) und Magnonen unterstütztes Tunneln berücksichtigt,[97] Kurven gefittet. Eine nahezu perfekte Übereinstimmung kann für den Widerstand in antiparalleler Konfiguration der Elektroden gefunden werden. Hier ist die Spinflip-Wahrscheinlichkeit durch Magnonenstreuung besonders groß (ausgeprägt konvexe Kurvenform).

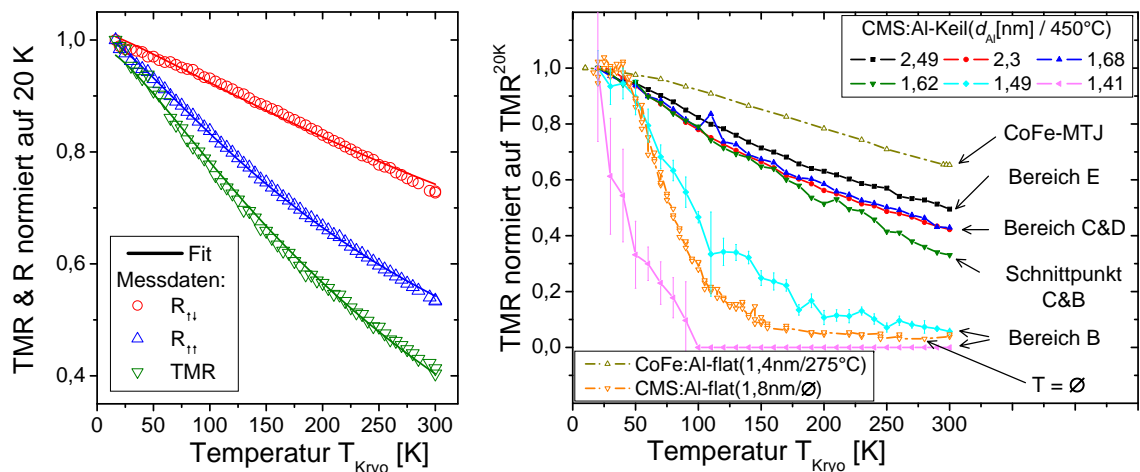


Abbildung 5.27: (LINKS): TMR(T) für CMS:Al-flat(1,8nm/450°C), außerdem eingezeichnet sind die aus UI-Kennlinien berechneten Widerstände $R_{\uparrow\uparrow}$ und $R_{\uparrow\downarrow}$. Die Messwerte können durch ein Modell, das nur direktes und Magnonen-unterstütztes Tunneln berücksichtigt,[97] reproduziert werden. (RECHTS): Temperaturabhängigkeit der TMR-Effektamplitude normiert auf $\text{TMR}_{20\text{K}}$ für ausgewählte Al-Schichtdicken der Probe CMS:Al-Keil(d_{Al} /450°C). Zum Vergleich ist eine Messung der Probe CoFe:Al-flat(1,4nm/275°C) mit 3d-Elektrode eingezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Co_2MnSi -MTJs zeigt eine konvexe Form, wie es für Magnonen unterstütztes Tunneln charakteristisch ist.

Die Magnonenstreuung ist in dem gesamten Schichtdickenintervall $d_{\text{Al}} = 1,6 \dots 2,3$ nm, einschließlich der Al-Schichtdicke mit optimaler Oxidation, unverändert und als Offset auf den oben diskutierten, temperaturunabhängigen Beiträgen zum Tunnelstrom enthalten. Die Magnonenanregung resultiert intrinsisch aus dem in Kapitel 5.2.5 bestimmten großen Spinwellenparameter der Co_2MnSi -Elektrode und ist nicht durch die MnO-Konzentration beeinflusst. Bei

der zum Vergleich eingezeichneten MTJ mit $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode (Spinwellenparameter um einen Faktor 10 kleiner) ist keine konvexe Krümmung der $\text{TMR}(T)$ -Abhängigkeit, also keine Magnonenanregung feststellbar. Die $\text{TMR}(T)$ -Abhängigkeit wird von Defekten dominiert. Sakuraba zeigt für eine MTJ mit *zwei* Heusler-Elektroden eine Abnahme der Temperaturabhängigkeit $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ auf 0,15.[366] Er gibt für den verstärkten konvexen Verlauf neben der Magnonen-Anregung eine weitere mögliche Erklärung: Die Leitungsbandkante der Minoritätselektronen des Co_2MnSi liegt nur wenige meV oberhalb der Fermi-Energie.²⁷ Durch eine thermische Anregung ($\text{RT} = 25 \text{ meV}$) kann bei zunehmender Temperatur ein neuer leitfähiger Kanal der Minoritätselektronen entstehen. Das kann die Spinpolarisation mit zunehmender Temperatur reduzieren. Möglicherweise trägt dieser Effekt auch in dem hier untersuchten System zur Temperaturabhängigkeit bei, allerdings in abgeschwächter Form, da nur eine Co_2MnSi -Elektrode verwendet wird.

Mit zunehmender Unteroxidation ($d_{\text{Al}} \geq 2,3 \text{ nm}$, Region E), d.h. zunehmender Konzentration von nicht oxidierten metallischen Al an der Grenzfläche nimmt der TMR ab. Gleichzeitig steigt $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ von 0,4 auf 0,5 an. Die Temperaturabhängigkeit wird schwächer, d.h. temperaturabhängige Beiträge zur Leitfähigkeit wie z.B. Phononen- und Magnonenstreuung sowie Hopping über mehrere Defekte werden weiter reduziert. Hopping kann als Ursache ausgeschlossen werden, da verglichen mit der optimal oxidierten Position die Unteroxidation die Bildung von Defektatomen eher begünstigt (metallisches Al kommt als mögliches Defektmaterial hinzu) als unterbindet. In Region E ist der konvexe Verlauf von $\text{TMR}(T)$ vergleichbar oder stärker ausgeprägt als in C und D, so dass die Zunahme von $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ bei abnehmendem TMR durch Phononen unterstütztes Tunneln oder einen kleineren Spinwellenparameter (weniger Magnonenanregung) erklärt werden kann (siehe Kapitel 2.1.2).

Spannungsabhängigkeit

Essentiell für das Verständnis der Spannungsabhängigkeit ist die Verschaltung der Probe während der Messung. Die Co_2MnSi -Elektrode liegt auf Masse. Relativ dazu wird an der oberen Elektrode die Spannung U_{B} angelegt. Bei einer positiven Biasspannung tunneln die Elektronen somit von der Heusler-Elektrode in das Co-Fe, bei einer negativen Spannung vom $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ in die Heusler-Legierung. Die Spannungsabhängigkeit des TMR der Probe CMS:Al-Keil(2,3nm/450°C) ist in Abbildung 5.28 gezeigt. Bei tiefen Temperaturen wird für eine verschwindende Biasspannung ein maximaler TMR-Effekt von etwa 105% erreicht. Die Kurve ist stark asymmetrisch. Tunneln Elektronen vom Co-Fe in die Co_2MnSi -Elektrode ($U \geq 0 \text{ V}$) entspricht der $\text{TMR}(U)$ -Verlauf qualitativ denen typischer Messungen von MTJs mit $3d$ -Metall-Elektroden. Bei diesen nimmt der TMR monoton mit zunehmender Biasspannung bis zur Durchbruchspannung ab. Umgekehrt zeigt der TMR bei negativen Biasspannungen eine außergewöhnliche Spannungsabhängigkeit. Bei etwa $U_{\text{B}} = -300 \text{ mV}$ weist $\text{TMR}(U)$ eine Schulter auf. Weiterhin findet sich bei einer Biasspannung von etwa $U_{\text{B}}(\text{TMR} = 0\%) \equiv U_{\text{invert}} = -1000 \text{ mV}$ ein Nulldurchgang und bei kleineren Spannungen ein inverser TMR von minimal $-6,3\%$ bei RT. In Abbildung 5.28 sind typische Majorloops gezeigt. Der Majorloop bei $U_{\text{B}} = -1300 \text{ mV}$ steht auf dem Kopf, d.h. bei antiparalleler Ausrichtung der Elektroden ist der Wider-

²⁷Verschiedene Simulationsrechnungen zeigen unterschiedliche energetische Position der Leitungsbandkante, so dass diese Aussage möglicherweise unzutreffend ist. Allerdings kann die Annahme aber auch nicht widerlegt werden.

stand kleiner als bei paralleler Anordnung. Die charakteristischen Merkmale (Schultern und Inversion) sind trotz vermindertem TMR bei $U_B \approx 0$ mV sowohl in der RT-Messung als auch bei $T_{\text{Kryo}} = 20$ K zu finden. Der Nulldurchgang des TMR U_{invert} verschiebt sich bei RT von $U_{\text{invert}}(20 \text{ K}) = -1160$ mV auf -1110 mV. Der Unterschied ist damit in der Größenordnung der thermischen Anregung von Elektronen bei Raumtemperatur ($k_B T = 25$ mV).

Für MTJs mit Al_2O_3 -Barriere konnte bis zum Zeitpunkt dieser Messung im Jahr 2005 kein negativer TMR beobachtet werden.²⁸ Eine Inversion der TMR-Effektamplitude wird für Tunnel-Systeme mit anderen Barrierenmaterialien berichtet: Im Jahr 2006 konnte Yamamoto an einem Element mit Heusler-Legierung Co_2MnGe und MgO -Barriere einen negativen TMR bestätigen.[390] De Teresa[25] fand 1999 für das System $\text{La-Sr-Mn-O/Sr-Ti-O/Co}$ einen negativen TMR, Sharma [391] 2002 für $\text{Ni-Fe/Ta-O/Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Fe}$ und Tisuan[392] im Jahr 2004 für Fe/MgO/Fe-MTJs . Die selten beobachtete Inversion des TMR in MTJs mit Al_2O_3 -Barriere wird mit einem bevorzugten Tunneln der s -Elektronen begründet.[25, 393] Die energieabhängige Spinpolarisation der s -Elektronen zeigt an der Fermi-Kante bei den Systemen keinen Vorzeichenwechsel (siehe Abb. 5.29, $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Bandstruktur). Die in Abbildung 5.3(RECHTS) dargestellte simulierte Bandstruktur des perfekt geordneten Co_2MnSi weist für unbesetzte Zustände oberhalb von E_F eine negative Spinpolarisation der s -Elektronen auf.

Um die Ursache des TMR(U) zu verstehen, muss die Zustandsdichte der s -Elektronen der $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Gegenelektrode berücksichtigt werden. Eine an die MTJ angelegte Biasspannung verschiebt die Bandstruktur der beiden Elektroden relativ zueinander auf der Energieskala. Abbildung 5.29 zeigt die Verschiebung bei einer Biasspannung exemplarisch für $U_B = -500, 0, +500$ mV. Bei den positiven Spannungen überwiegen in beiden Elektroden die Majoritätsladungsträger. Bei $U_B = -500$ mV dominieren im Co_2MnSi die Minoritätsladungsträger, im $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ weiterhin die Majoritäten. Damit ergibt sich eine größere Tunnelwahrscheinlichkeit bei antiparalleler Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung und somit ein negativer TMR.

Im Experiment kann der Vorzeichenwechsel des TMR erst bei einer Biasspannung von etwa $U_{\text{invert}} = -1000$ mV beobachtet werden. Diese Diskrepanz kann mit der Energieverschmierung der am Tunnelprozess beteiligten Elektronen erklärt werden. Die Spinpolarisation wird über ein bestimmtes Energieintervall bis zur angelegten Biasspannung gemittelt. Dementsprechend wird der TMR nicht bei der Energie von 500 mV negativ, an der die theoretische Spinpolarisation einen Vorzeichenwechsel aufweist, sondern erst bei größeren Energien.

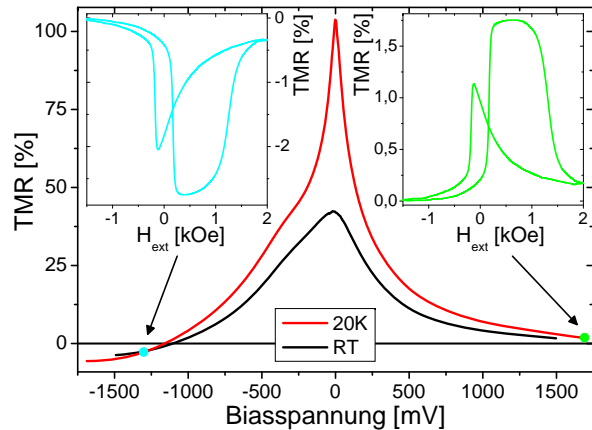


Abbildung 5.28: Spannungsabhängigkeit des Magnetowiderstandes bei RT und 20 K der Probe CMS:Al-Kei1 (2,3nm/450°C). Der TMR-Effekt bei RT ist insbesondere bei geringen Spannungen ($U_B \approx 0$ mV) durch eine thermische Anregung von Streuprozessen reduziert. Bei $U_B \leq 1,2$ V wird die TMR-Effektamplituden negativ. Diese Inversion des TMR äußert sich in einem auf dem Kopf stehenden Majorloop (Insets zeigen TMR-Messungen bei $U_B = 1700$ mV und $U_B = -1300$ mV).

²⁸Lediglich Moutaigne fand einen geringen negativen TMR am System $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$,[27] der bisher nicht reproduziert werden konnte. Bei zwei identischen Co-Elektroden wird theoretisch kein negativer TMR erwartet. Eine nicht ideale Probenpräparation (partielle Über- oder Unteroxidation einer Elektrode) könnte Moutaignes negativen TMR begründen.

Die TMR-Amplitude und damit die nach Jullière berechnete Spinpolarisation der Elektroden hängen nicht nur von der Bandstruktur ab. Es muss auch das als Tunnelbarriere verwendete Material[25] und dessen Mikrostruktur[28] berücksichtigt werden. Simulationen von Moutagne zeigen, dass sich für spezielle Formen der Barriere (Barrierrhöhe vs. Barrierrdicke und Asymmetrie) selbst unter der Annahme eines einfachen Elektronentunnels (ohne Bandstruktur-Einfluss) komplexe TMR(U)-Abhängigkeiten und z.B. eine Invertierung des TMR ergeben können.[27]

Im Folgenden soll der Einfluss dieser genannten Beiträge in der CMS-MTJ abgeschätzt werden. In Abbildung 5.30(LINKS) sind TMR(U)-Messungen bei verschiedenen Al-Schichtdicken gezeigt. Die Inversion des TMR kann für alle d_{Al} beobachtet werden. Der Nulldurchgang des TMR U_{invert} verschiebt sich mit zunehmender Unordnung zu kleineren Biasspannungen. Da sich in dieser Keilprobe sowohl die Barrierrdicke, als auch Grenzflächenstöchiometrie, d.h. die Bandstruktur, zugleich ändern, kann keine eindeutige Zuordnung dieser Effekte getroffen werden.

Die Spannungsabhängigkeit der nur zum Aktivieren des Exchange-Bias *ex-situ*-getemperten ($1\text{h} @ T_{\text{fc}} = 275^\circ\text{C}$) Probe mit ungeordneten Co_2MnSi CMS:Al-flat ($1,8\text{nm}/T=\emptyset$) ist in Abbildung 5.30(LINKS, Inset) dargestellt. Diese zeigt die Inversion des TMR nicht. Bei positiven wie negativen Biasspannungen von $U_{\text{B}} = \pm 1200\text{mV}$ wird ein signifikanter TMR von etwa $+0,2\%$ gemessen. Die Tunnelcharakteristik ist aber vergleichbar mit der der getemperten Probe (nicht gezeigt). Eine spezielle Barrierrform als Grund für den negativen TMR kann daher ausgeschlossen werden. Die Umkehrung des Vorzeichens wird demnach nur bei gut geordneten Proben gefunden. Diese Tatsache unterstreicht die Abhängigkeit dieses Effektes von der speziellen Co_2MnSi -Bandstruktur. Weitere Argumente für eine Abhängigkeit der Inversion von der Bandstruktur werden sich in den folgenden Kapiteln ergeben.

Bei kleinen Biasspannungen und tiefen Temperaturen zeigt die TMR(U)-Kennlinie einen linearen Verlauf. Das deutet wie die TMR(T)-Abhängigkeit wiederum auf ein Magnonen unterstütztes Tunneln hin.[96, 97] In Abbildung 5.30(RECHTS) ist die Spannungsabhängigkeit von CMS:Al-flat ($1,8\text{nm}/450^\circ\text{C}$) mit einer MTJ mit $3d$ -Elektrode (CoFe:Al-flat ($3/275^\circ\text{C}$)) verglichen. Letztere sind bei $T_{\text{Kryo}} = 20\text{K}$ gemessen, um den Einfluss einer thermischen Anregung von z.B. Phononen und Magnonen auszuschalten. In einem Intervall von einigen 10mV zeigen beide MTJs einen linearen Zusammenhang von TMR und U_{B} . Während CoFe:Al-flat

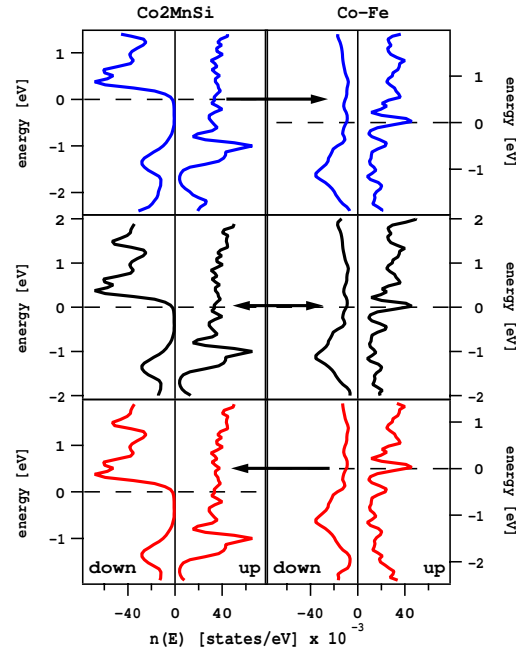


Abbildung 5.29: Simulierte Zustandsdichten der s-Elektronen für eine MTJ mit Co_2MnSi - und $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektrode. Die Biasspannung verschiebt die Zustandsdichten relativ gegeneinander. Die blaue, schwarze bzw. rote Kurve repräsentieren die energetische Verschiebung der Fermi-Energie bei einer angelegten Biasspannung von $+500\text{mV}$, 0V und -500mV .

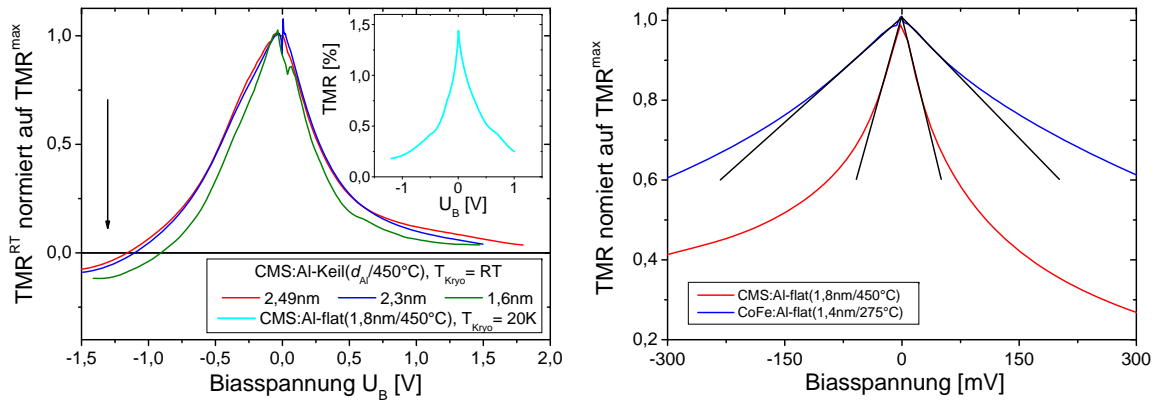


Abbildung 5.30: (LINKS) RT-Spannungsabhängigkeit des TMR der Probe CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/450^\circ\text{C}$) für verschiedene Al-Schichtdicken normiert auf den maximalen TMR bei verschwindendem U_{B} . Im Inset ist der TMR(U) ($T_{\text{Kryo}} = 20\text{ K}$) einer Probe CMS:Al-flat($1,8\text{ nm}/T=\emptyset$) mit ungeordneter Elektrode gezeigt (nicht normiert). Eine Inversion des TMR ist nicht zu finden. (RECHTS) Spannungsabhängigkeit des TMR bei $T_{\text{Kryo}} = 20\text{ K}$ normiert auf den maximalen TMR bei verschwindendem U_{B} der Probe CMS:Al-flat($1,8\text{ nm}/450^\circ\text{C}$) und CoFe:Al-flat($1,4\text{ nm}/275^\circ\text{C}$) bei 20 K .

eine mittlere Steigung²⁹ des TMR von $(1,9 \pm 0,1\text{ V}^{-1})$ aufweist, ist diese bei CMS:Al-flat um etwa einen Faktor 4 größer ($7,5 \pm 0,7\text{ V}^{-1}$). Demzufolge ist das Magnonen unterstützte Tunneln in den Proben mit Co_2MnSi -Elektrode besonders ausgeprägt. Das ist in Übereinstimmung mit der Diskussion der TMR(T)-Abhängigkeit und dem großen Bulk- [340] und Grenzflächen-Spinwellenparameter von Co_2MnSi (siehe Abschnitt 5.2.5).

5.2.7 Strukturmodell

Alle in den vorigen Abschnitten dargestellten Untersuchungen werden nun zu einer gemeinsamen Erklärung der auftretenden Prozesse in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke zusammengefasst. In Abbildung 5.31 ist ein Strukturmodell entsprechend der Keilprobe CMS:Al-Keil vor (oxidiert) und nach der Auslagerung (getempert) gezeigt. Das Modell wird in umgekehrter Reihenfolge begonnen bei der dicksten Aluminiumschicht ($d_{\text{Al}} = 2,3 \dots 2,5\text{ nm}$) diskutiert. In der Beschreibung der Effekte wird auf die Farbgebung im Strukturmodell hingewiesen.

Region E

Die Aluminiumschicht ist im *as-prepared*-Zustand unteroxidiert. Mit zunehmendem d_{Al} steigt die Konzentration metallischen Al (hell-gelb) an der Grenzfläche an. Durch das Tempern rekristallisiert die polykristalline Heusler-Elektrode und ist an der Grenzfläche und im Bulk gut geordnet (rot). Der TMR nimmt mit zunehmender Al-Konzentration ab. Die Spannungs- und Temperaturabhängigkeit zeigt eine Zunahme von Defektzentren, das metallische Al verbleibt daher nicht notwendig an der Grenzfläche. Aus dem magnetischen Grenzflächenmoment kann bei den geheizten Proben eine partielle Formation des Al mit benachbartem Co und Mn zu Co_2MnAl geschlossen werden (grün). Für ein teilweise ungeordnetes Co_2MnAl wird eine Spinpolarisation von 0,76, für L_{21} geordnetes Co_2MnAl von 0,15 vorhergesagt.[139]

²⁹Zur Bestimmung dieser Steigung wird an die beiden Flanken eine Gerade angelegt, deren Steigung bestimmt und darüber gemittelt. Angegeben ist die Steigung als Änderung des normierten TMR pro V.

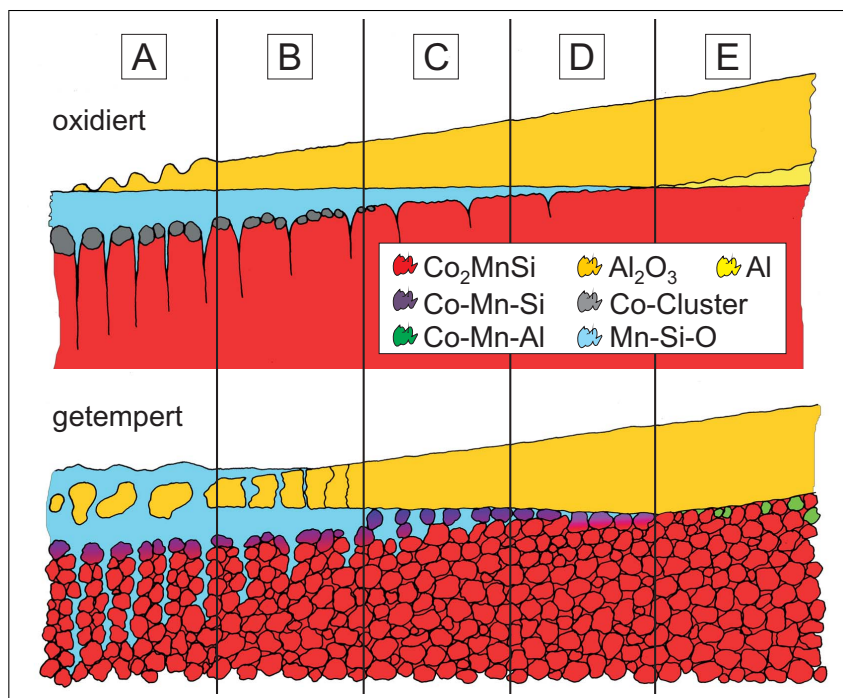


Abbildung 5.31: Strukturmodell für den CMS:Al-Keil vor und nach der Auslagerung. Die fünf Abschnitte (A–E) entsprechen der zuvor gewählten Unterteilung der Keilprobe in verschiedene Abschnitte mit unterschiedlichen physikalischen Mechanismen. Gleichmäßig eingefärbte Materialien symbolisieren amorphes Material. Die Körner im rekristallisierten, polykristallinen Co₂MnSi werden durch größere Vielecke dargestellt.

Berührungspunkt E & D ($d_{\text{Al}} = 2,3 \text{ nm}$)

Das Al₂O₃ (dunkel-gelb) ist nicht nachweisbar überoxidiert und das abgeschiedene Co₂MnSi daher unverändert. Das Co₂MnSi weist nach der Auslagerung eine gute atomare Ordnung auf. Das Verhältnis der magnetischen Grenzflächenmomente $m_{\text{Mn}}/m_{\text{Co}}$ der getemperten Probe entspricht ohne jegliche Korrekturen dem theoretisch vorhergesagten Wert. Der Heusler ist daher an der Grenzfläche nahezu perfekt geordnet. Der TMR erreicht das Maximum von 104% bei 20 K entsprechend einer Spinpolarisation des Co₂MnSi von 0,73. Auch an dieser Keilposition ist der Tunnelprozess durch Magnonenstreuung beeinflusst, der RT-Effekt ist daher auf 41% reduziert. Die beiden TMR-reduzierenden Mechanismen (Mn-Verarmung im Co₂MnSi durch Überoxidation vs. Co₂MnAl-Bildung durch Unteroxidation) sind minimal, ein Einfluss kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Möglicherweise kommt es durch die Auslagerung zu einer partiellen Reduktion des Al₂O₃ durch benachbartes Mn.

Region D

Die Grenzflächen-Ordnung und Magnetisierung des Heuslers ist in der getemperten Probe gegenüber Region E unverändert. Das Verhältnis der magnetischen Momente $m_{\text{Mn}}/m_{\text{Co}}$ ist nahe am theoretischen Wert für geordnetes Co₂MnSi. Während der Oxidation diffundiert nur wenig Mn zur Barrierengrenzfläche und die Formation von Mn-Si-O (hellblau) ist gering. Die Auslagerung begünstigt keine weitere Mn-Diffusion. Möglicherweise wird das Al₂O₃ zugunsten einer Monolage Mn₂SiO₄ reduziert. Im direkt angrenzenden Co₂MnSi kann eine geringe Mn-Verarmung entstehen (violett-rot). Der TMR nimmt mit dünnerer Al-Schichtdicke ab, zeigt aber keine Änderung der Temperaturabhängigkeit. Als Ursache für den sich ändernden

TMR kommt daher nur eine zunehmende Modifikation der Bandstruktur bzw. Spinpolarisation durch die Mn-Verarmung in Betracht (vgl. Kap. 5.3 und Ref.[20]).

Region C

Mn diffundiert entlang von Korngrenzen zur Grenzfläche. Die Menge der Mn-Segregation variiert in diesem Schichtdickenintervall bereits nach der Oxidation stark und wird durch das Tempern nochmals verstärkt. Die Elektrode ist gut geordnet, die magnetischen Momente sind vergleichbar mit denen im Optimum. TMR und $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ sind konstant und unabhängig von d_{Al} und der variierenden Mn-Konzentration. Insbesondere ist der Einfluss der Mn-Verarmung auf die Bandstruktur unverändert. Aus der schlagartigen Widerstandsreduktion mit abnehmender Al-Dicke wird eine Agglomeration des $\text{MnO}_x/\text{SiO}_x$ gefolgert. Die Mn-Verarmung im Co_2MnSi wird durch diese Agglomeration nicht beeinflusst und das Co_2MnSi an der Al_2O_3 -Grenzfläche behält seine modifizierte Bandstruktur (violett) konstant, entsprechend der am Übergang zu Region D, bei. Mit weiter zunehmender Überoxidation nimmt die laterale Ausdehnung der Mn-Si-O-Cluster an der Grenzfläche zu. Der den Tunnelstrom dominierende $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt wird um die Fläche der Agglomerate reduziert und der Widerstand nimmt zu. Die Bandstruktur an der $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche ist davon unbeeinflusst. Der TMR bleibt daher konstant. Die leicht veränderte Spannungsabhängigkeit des TMR bei $d_{\text{Al}} = 1,6 \text{ nm}$ ist ein Hinweis auf die Modifikation der Bandstruktur im Vergleich zur optimalen Position (Schnittpunkt D & E).

Region B

Der RT-Magnetowiderstand verschwindet, bei 20 K ist diese Abnahme erst bei einer etwa 1 \AA dünneren Schicht zu beobachten. Aus Widerstand, magnetischem Moment und Ordnungsparameter folgt, dass an der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche Atome interdiffundieren. Die Al_2O_3 -Barriere enthält Pinholes. Die MnO-Agglomerate könnten eine geschlossene Schicht gebildet haben. Temperaturabhängige Effekte aufgrund von Defektatomen bestimmen maßgeblich die Temperaturabhängigkeit des TMR.

Region A

Die sehr dünne, stark überoxidierte Barriere ist nach der Auslagerung keine geschlossene Schicht mehr. Es bildet sich eine Mn-Si-Al-O Schicht. Die Defektkonzentration ist so groß, dass auch bei tiefen Temperaturen kein TMR mehr erwartet werden kann. Die Co_2MnSi -Elektrode ist schlecht geordnet. Nach der Oxidation ist die Mn-Verarmung des Co_2MnSi so umfangreich, dass sich ein ferromagnetisches Netzwerk von Co-Clustern (grau) bildet.

5.2.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Probe CMS:Al-Keil mit einer Co_2MnSi -Heusler-Elektrode bezüglich ihrer chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften nach der Oxidation und Auslagerung untersucht. Insbesondere wurde die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der initialen Dicke der Aluminiumschicht untersucht und anhand eines Strukturmodells erklärt. Es wurde eine deutliche Mn-Diffusion zur Grenzfläche und die Bildung von MnO_x gefunden, die nach der Auslagerung nochmals um bis zu einen Faktor zwei zunimmt. Die Mn-Konzentration hängt dabei von der Überoxidation der Barriere ab. Diese Diffusionsprozesse sind bereits nach einer Auslagerung bei 200°C in Sättigung. Für eine gute chemische

und atomare Ordnung des Heuslers benötigt das abgeschiedene Co_2MnSi eine Aktivierungsenergie von etwa 400°C . Diese ist damit doppelt so hoch wie die Aktivierungsenergie für die Mn-Diffusion. Die Diffusion von Mn kann daher nicht durch eine Reduktion der Auslagerungstemperatur, sondern nur durch eine exakt angepasste Oxidation umgangen werden. Abhängig von der Mn-Segregation ändert sich die Grenzflächenmagnetisierung und -ordnung. Selbst an der Position mit maximaler TMR-Amplitude von 104% bei 20 K ist eine leichte Modifikation der Elektrode nicht ausgeschlossen. Die charakteristische Abhängigkeit des TMR-Effektes von der Aluminiumschichtdicke kann allein mit einer Modifikation der Bandstruktur erklärt werden. In der Probe wird z.B. in einem weiten Schichtdickenintervall ein konstanter TMR gefunden. Das ist auf eine Agglomeration des diffundierten Materials und eine dadurch lange unveränderte Grenzfläche zurückzuführen. Die TMR-Effektamplitude lässt sich nicht anhand der Bulk-Magnetisierung des Co_2MnSi abschätzen. Diese ist maximal als Obergrenze für den zu erwartenden TMR-Effekt zu verwenden. Für das Co_2MnSi wurde anhand der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit des TMR und der Grenzflächenmagnetisierung auf eine intrinsische Magnonenanregung an der Grenzfläche geschlossen. Diese ist verglichen mit typischen $3d$ -Ferromagneten viel ausgeprägter und in einem weiten Bereich unabhängig von der Al-Schichtdicke. Bei sehr starker Überoxidation wird die Grenzflächenordnung zerstört und die Barriere bricht durch Stress während der Diffusion und Reorganisation auf. Es bildet sich eine Mn-Al-Si-O-Schicht mit zahlreichen Kurzschlüssen und der TMR verschwindet. Erstmals wurde in einer MTJ mit Al_2O_3 -Barriere reproduzierbar ein signifikanter, negativer TMR von bis zu 7% gemessen, der Ursache der speziellen Bandstruktur des Co_2MnSi ist. Diese Inversion des TMR kann mit der Zustandsdichte der tunnelnden s -Elektronen erklärt werden. Diese haben eine negative Spinpolarisation bei $E \geq E_F + 400 \text{ meV}$ oberhalb der Fermi-Energie. Insgesamt ist die ternäre Legierung Co_2MnSi deutlich empfindlicher auf eine partielle Überoxidation als die herkömmlichen $3d$ -Übergangsmetall-Elektroden. Bei CoFe:Al-Keil ist eine Barrierendicke von $d_{\text{Al}} = 1,4 \text{ nm}$ optimal. Hier ist ein messbarer Effekt erst bei $d_{\text{Al}} = 1,6 \text{ nm}$ und bei $2,3 \text{ nm}$ das Maximum zu finden.

In diesem Kapitel konnte qualitativ abgeschätzt werden, dass sich die Bandstruktur durch Überoxidation verändert. Unklar ist beispielsweise der exakte, experimentelle Zusammenhang zwischen einer Mn-Verarmung und der Bandstruktur bzw. dem TMR. Im nächsten Kapitel wird der Einfluss einer gezielten Unordnung experimentell untersucht und mit Simulationen verglichen.

5.3 Co_2MnSi -MTJ: Einfluss von Defektatomen auf die Bandstruktur und die Transporteigenschaften

Im vorigen Kapitel wurde der komplexe Zusammenhang zwischen Grenzflächenmagnetisierung, Ordnung, Bandstruktur und Spinpolarisation gezeigt. Beispielsweise wurde bedingt durch die Oxidation eine Mn-Verarmung im grenzflächennahen Co_2MnSi gefunden. Mit dieser Abweichung von der idealen Ordnung des Co_2MnSi geht eine Modifikation der Bandstruktur einher. Die Spinpolarisation an der Fermi-Energie nimmt ab. Eine solche Korrelation zwischen Co_2MnSi -Stöchiometrie und Bandstruktur wird in Simulationen vorhergesagt.[363, 394, 20] Der Magnetowiderstand bzw. die nach Jullière bestimmte Spinpolarisation der Elektrode ist komplex mit der Grenzflächen-Ordnung und -Stöchiometrie des Heuslers gekoppelt. Das

Gap in der Zustandsdichte der Minoritätselektronen bei E_F kann durch eine Besetzung eines der vier Untergitter des Heuslers mit „falschen“ Atomen Co, Mn oder Si zum Teil ganz verschwinden.[347, 395, 20, 355]

In diesem Kapitel soll systematisch der Einfluss solcher Defekte auf die Grenzflächeneigenschaften untersucht und mit der Bandstruktur des jeweiligen Systems verglichen werden. Außerdem wird der Einfluss der Oxide der einzelnen Elemente diskutiert. Dazu werden die Proben wie im vorigen Kapitel bezüglich ihrer chemischen, magnetischen und elektronischen Grenzflächeneigenschaften charakterisiert. Um eine deterministisch ungeordnete Heusler-Elektrode zu modellieren, werden Proben mit einer keilförmigen so genannten Interkallationsschicht bestehend aus Mn, Si oder Co zwischen Co_2MnSi -Elektrode und Barriere hergestellt. Während der Auslagerung kommt es im angrenzenden rekristallisierenden Co_2MnSi zur Bildung von Defekten. Die sich einstellende Defektdichte ist korreliert mit der Dicke der Interkallationsschicht. Zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wird die Bandstruktur von verunreinigtem Co_2MnSi simuliert. Hierzu werden systematisch einzelne Atome eines $L2_1$ -Untergitters mit Fremdatomen (Co, Mn oder Si) ersetzt. Die Defektkonzentration und das Defektmaterial werden variiert.

Simulation der Bandstruktur

Galanakis berechnet für ideal geordnetes Co_2MnSi einen halbmetallischen Charakter, d.h. eine vollständige Spinpolarisation an der Fermi-Kante. An der Elektrodengrenzfläche kann die Spinpolarisation aber auf null absinken.[396] Picozzi [20] simuliert die Co_2MnSi -Bandstruktur unter dem Einfluss von Mn- und Co-Defekten im $L2_1$ -Gitter. Defekt bedeutet in diesem Zusammenhang, dass Atome des sortenrein besetzten fcc-Untergitters (z.B. Mn) durch ein anderes Element der Legierung (Co oder Si) ersetzt werden (siehe Abbildung 5.32). Picozzi beschränkt die Simulationen auf Mn- bzw. Co-Defektdichten von 8% bzw. 6%.[20, 346, 397]

Die Simulation der Bandstruktur wird hier auf größere Defektdichten und eine Si-Verunreinigung ausgeweitet. Im Experiment werden die Defektatome an der Grenzfläche

eingemischt, so dass ein Konzentrationsgradient entlang der Probentiefe entstehen wird. Die Grenzflächenstöchiometrie der Elektrode verändert sich zugunsten des Defektmaterials. Die Defektdichte kann in grenzflächennahen Co_2MnSi je nach Diffusion des Defektmaterials theoretisch bis zu 100% erreichen, d.h. es könnte sich eine Co_2CoCo -Stöchiometrie einstellen. Die Grenzflächen-Konzentration muss nicht zwingend wie ein Bulk-Material im energetischen Gleichgewicht, also entlang der Probennormale homogen sein.

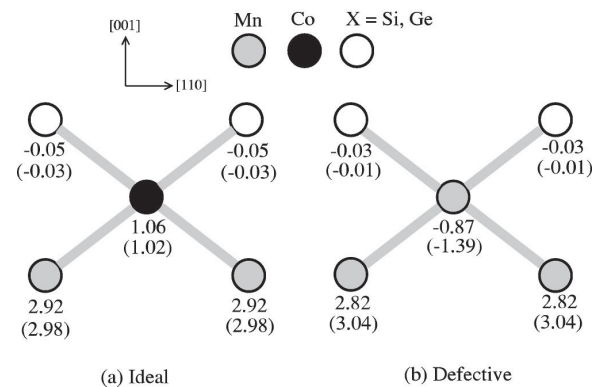


Abbildung 5.32: Elementspezifische magnetische Momente der verschiedenen Atome im (a) idealen Co_2MnSi und (b) im Heusler mit einer Mn-Verunreinigung auf einem Co-Gitterplatz. Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf Co_2MnGe und sind hier nicht weiter von Interesse (aus [20]).

Die hier durchgeführten Simulationen werden im Detail bei der Diskussion der experimentellen Daten gezeigt. Sie zeigen wie erwartet in Abhängigkeit von der Defektkonzentration und -sorte einen Einfluss auf die Zustandsdichten und die Spinpolarisation an der Fermi-Kante. Die Simulationen für 6% Co-Defekte und 8% Mn-Defekte stimmen gut mit den Ergebnissen von Picozzi überein.[20] Bei großen Defektkonzentrationen verschwindet wie im ungeordneten Co_2MnSi die Feinstruktur der Zustandsdichte (siehe Abb. 5.3(LINKS)). Oogane findet für ungeordnetes Co_2MnAl eine vergleichbar geglättete Zustandsdichte.[139]

Bei der Simulationen wird stets die $L2_1$ -Struktur und der experimentell bestimmte Gitterabstand von 0,565 nm des idealen Systems beibehalten.³⁰ Es wird eine systematische Verunreinigung des idealen $L2_1$ -Gitters mit Defektatomen vorgenommen. Jeweils eine Atomsorte wird durch Co, Si oder Mn-Atome mit einer Defektkonzentration \mathcal{C} ersetzt. Drei von vier Untergittern sind unverändert. Eine Besonderheit ergibt sich bei der Verunreinigung der Co-Gitterplätze. Es werden beide Co-Untergitter jeweils mit der Hälfte der nominellen Defektkonzentration besetzt ($1/2 \cdot \mathcal{C}$, nur zwei von vier Untergittern sind unverändert.). Die Gesamtdefektdichte bleibt mit den übrigen Simulationen vergleichbar und keines der beiden Untergitter ist gegenüber einem anderen ausgezeichnet. Es ergeben sich insgesamt sechs mögliche Kombinationen aus Defektmaterial und Untergitter, für die die Bandstruktur mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Defektkonzentrationen pro Untergitter (2%–98%) simuliert wird.

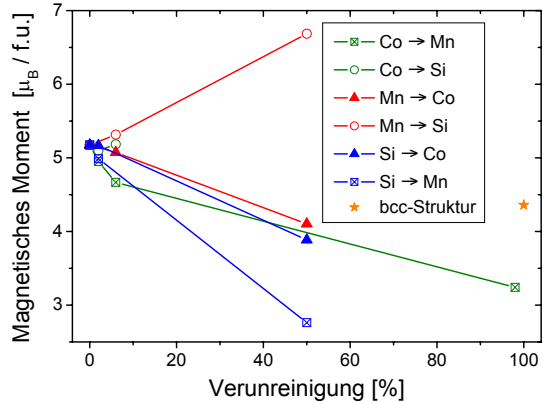


Abbildung 5.33: Aus Bandstruktur-Simulationen berechnetes magnetisches Moment pro f.u. für die verschiedenen Defektkonzentrationen und -materialien. Das Defektmaterial ist durch die Farbe (Co: grün, Si: blau, Mn: rot), die ersetzte Atomsorte durch ein Symbol gekennzeichnet (Co: \blacktriangle , Mn: \boxtimes , Si: \circ). Das Gesamtmoment wird um maximal $2,5 \mu_B$ modifiziert. Das simulierte vollständig verunreinigte CMS in bcc-Struktur weist ein Moment von $4,36 \mu_B/\text{f.u.}$ auf.

Untergitter	$\mathcal{C}(\text{Co})[\%]$	$\mathcal{C}(\text{Mn})[\%]$	$\mathcal{C}(\text{Si})[\%]$
Co	–	6; 50	2; 50
Mn	2; 6; 98	–	2; 50
Si	2; 6	6; 50	–

Tabelle 5.2: Bei der Simulation verwendete Defektkonzentrationen $\mathcal{C}(X)$ [%] von Element $X \in \{\text{Co}, \text{Mn}, \text{Si}\}$ auf den verschiedenen Untergitterplätzen.

Im Experiment werden eingebaute Defektatome nicht nur ein Untergitter besetzen, sondern jeweils alle anderen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (z.B. werden zusätzliche Si-Atome sowohl Mn- als auch Co-Untergitter besetzen). Die experimentelle Bandstruktur wird sich als eine Überlagerung zweier simulierter Zustandsdichten mit verschiedenen Ziel-Gittern ergeben. Durch die unabhängige Simulation kann aus dem Vergleich mit dem Experiment abgeschätzt werden, welche Untergitterplätze vom Defektmaterial bevorzugt besetzt werden.

³⁰Die Simulation enthält die $L2_1$ -Gitterstruktur und den Gitterabstand als feste Parameter. Für große Defektdichten rekristallisiert das verunreinigte Co_2MnSi möglicherweise in einer veränderten Gitterstruktur oder bleibt amorph. Anhand der charakteristischen Ordnungsschultern im Co-Spektrum kann abgeschätzt werden, ob das verunreinigte Material in $L2_1$ -Struktur kristallisiert. Ist das nicht der Fall, kann die simulierte Bandstruktur nicht zum Vergleich mit den experimentellen Messwerten herangezogen werden.

Das SPR-KKR-Programm berechnet für jedes Element (Co, Mn, Si) sowie für das Defektmaterial eine separate Zustandsdichte für s -, p - und d -Elektronen für Spin up und Spin down. Die Zustandsdichte der s -Elektronen für Minoritäten und Majoritäten ergibt sich nach:

$$\mathcal{D}_s(\text{Co}_2\text{MnSi}) = 2 \cdot \mathcal{D}_s(\text{Co}) + \mathcal{D}_s(\text{Mn}) + \mathcal{D}_s(\text{Si}) + \mathcal{D}_s(\text{Defekt})$$

Die Spinpolarisation der s -Elektronen berechnet sich daraus mittels Gleichung (2.1). Änderungen im Magnetowiderstand und der Spannungsabhängigkeit können qualitativ anhand der Simulationen abgeschätzt werden.

Die Berechnung des magnetischen Gesamtmomentes m pro Formeleinheit sowie des element-spezifischen magnetischen Momentes pro Atom weicht von der Vorschrift in Kap. 2.4 ab. Das Moment des Defektmaterials ($m_{\mathcal{D}}(\text{Defekt})$ [μ_B pro Atom]) muss in der richtigen Konzentration eingerechnet werden. Die Berechnung der Momente ist hier exemplarisch für die Besetzung des Mn-Untergitters mit Si-Defekten bei einer Defektdichte $\mathcal{C}(\text{Defekt})$ gezeigt:

$$\begin{aligned} m_{\text{Co}} &= m_{\mathcal{D}}(\text{Co}) \\ m_{\text{Mn}} &= m_{\mathcal{D}}(\text{Mn}) / \left(1 - 0,01 \cdot \mathcal{C}(\text{Defekt})\right) \\ m_{\text{Si}} &= \left(m_{\mathcal{D}}(\text{Si}) + m_{\mathcal{D}}(\text{Defekt})\right) / \left(1 + 0,01 \cdot \mathcal{C}(\text{Defekt})\right) \\ m_{\text{ges}} &= 2 \cdot m_{\mathcal{D}}(\text{Co}) + m_{\mathcal{D}}(\text{Mn}) + m_{\mathcal{D}}(\text{Si}) + m_{\mathcal{D}}(\text{Defekt}) \\ &= 2 \cdot m_{\text{Co}} + (1 - 0,01 \cdot \mathcal{C}(\text{Defekt}))m_{\text{Mn}} + (1 + 0,01 \cdot \mathcal{C}(\text{Defekt}))m_{\text{Si}} \end{aligned}$$

Im Fall einer Verunreinigung der Co-Gitterplätze muss zweimal der Beitrag des Defektmaterials angesetzt werden.

In Abbildung 5.33 ist das magnetische Moment in Abhängigkeit verschiedener Defektmaterialien und -konzentrationen gezeigt. Das Gesamtmoment variiert um bis zu $2,5 \mu_B$ um den Wert der ideal geordneten Legierung ($5 \mu_B/\text{f.u.}$). Im Fall der Reduktion des Momentes koppeln Co und/oder Mn-Atome teilweise antiferromagnetisch oder gar nicht. Bei der Zunahme des Momentes müssen die Defektatome ferromagnetisch koppeln. Eine Besetzung der Si-Plätze mit Co oder Mn führt generell zu einer Vergrößerung des Momentes, da das Si selbst nahezu kein magnetisches Moment hat. Eine Verunreinigung der Co oder Mn-Plätze führt stets zu einer Abnahme des Gesamtmomentes. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Simulationen von Picozzi.[20]

Experimentelle Realisierung

Zur physikalischen Modellierung einer modifizierten Co_2MnSi -Grenzflächen-Stöchiometrie mit verschiedenen Defektkonzentrationen wird eine keilförmige Interkallationsschicht bestehend aus Mn, Si oder Co zwischen Co_2MnSi -Elektrode und Aluminiumschicht abgeschieden. Die Dicke der Al-Schicht ist konstant. Anschließend wird die Probe oxidiert und getempert. Während der Auslagerung können Interkallationsmaterial und benachbarte Co_2MnSi -Elektrode sowie die Barriere miteinander reagieren. Da die Tunnelbarriere bereits oxidiert ist und Al_2O_3 eine geringe Formationsenthalpie aufweist (siehe Tabelle 7.2), werden die Atome der Interkallationsschicht hauptsächlich mit der Elektrode wechselwirken.

Es werden Interkallationsschichten mit einer maximalen Schichtdicke von $d_X \approx 2,8$ nm aufgebracht. Über die Bulk-Atomkonzentration K und die Schichtdicke d_X der Interkallationsschicht kann die Anzahl von potentiellen Fremdatomen pro Einheitsfläche $\mathcal{K}(X) = K \cdot d_X$ berechnet werden. Während der Auslagerung interdiffundieren die Atome der Interkallationsschicht teilweise mit dem Co_2MnSi , da durch die zusätzliche Schicht ein Konzentrationsgradient besteht. Mit zunehmender Homogenisierung entlang der 100 nm dicken Co_2MnSi -Schicht nimmt dieser Konzentrationsgradient und damit die treibende Kraft der Diffusion ab. Wahrscheinlich wird aber auch nach der Auslagerung entlang der Probennormale ein Gradient in der Co_2MnSi -Stöchiometrie verbleiben. Die Defektkonzentration ist an der Grenzfläche dann deutlich größer als im Fall einer vollständigen, homogenen Durchmischung. In Tabelle 5.3 sind jeweils für die größte Zwischenschichtdicke die theoretischen Defektkonzentrationen $\mathcal{C} [\%] = 100 \cdot \mathcal{K}(X) / \mathcal{K}(\text{Co}_2\text{MnSi})$ für eine homogene Durchmischung mit dem gesamten Co_2MnSi ($d_{\text{CMS}} = 100$ nm) angegeben. Die so bestimmten Defektkonzentrationen variieren zwischen 1,6% und 2%. Diese Abschätzung liefert einen unteren Grenzwert für die Defektkonzentration an der Grenzfläche. \mathcal{C} kann sofern die benachbarten Schichten nicht interdiffundieren theoretisch auch 100% betragen, d.h. z.B. Co_3Si . Eine exakte Vorhersage der Diffusion anhand des Fickschen Gesetzes[398, 399] ist nicht möglich, da sich die Heusler-Legierung während der Diffusion umordnet. Zunächst befindet sich das Co_2MnSi in einer ungeordneten, amorphen Phase. Die Diffusion wird aber wegen der Zufuhr thermischer Energie maßgeblich *während* der Auslagerung, d.h. der Rekristallisation der Co_2MnSi -Elektrode stattfinden, also in einer amorphen Co-, Mn-, Si-Matrix mit Co_2MnSi -Kristalliten. Für ein solches System sind keine Diffusionskonstanten bekannt. Neben der Interdiffusion könnte die Interkallationsschicht in Clustern agglomerieren oder als eine separate Schicht an der Grenzfläche bleiben.

Material X	d_X [nm]	K [Atome/nm ³]	\mathcal{K} [Atome/nm ²]	\mathcal{C} [%]
Co₂MnSi, ideal	100	88,7	8870,0	–
Si	2,9	50	145,0	1,63
Co	2	89,7	179,4	2,02
Mn	1,8	81,8	147,2	1,66

Tabelle 5.3: Aus der Schichtdicke d_X , der Atom- (K) [75] sowie Flächenkonzentration (\mathcal{K}) des Interkallationsmaterials berechnete Defektkonzentration \mathcal{C} in der Heusler-Legierung bei vollständiger Durchmischung von Co_2MnSi und der Interkallationsschicht.

Die Proben mit der keilförmigen Interkallationsschicht basieren auf dem Probensystem CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/450^\circ\text{C}$). Es werden zwei Serien untersucht, die sich in der Schichtdicke des Aluminiums unterscheiden (siehe Abb.5.34). Es werden nahezu optimal oxidierte Proben mit $d_{\text{Al}} = 2,45$ nm $\equiv 2,5$ nm (CMS: X -A12,5(d_X/T_{in})³¹ mit $X \in \{\text{Co}, \text{Mn}, \text{Si}\}$) und stark überoxidierte Proben mit $d_{\text{Al}} = 1,4$ nm (CMS: X -A11,4(d_X/T_{in}) mit $X \in \{\text{Co}, \text{Mn}, \text{Si}\}$) hergestellt. Die Proben mit $d_{\text{Al}} = 2,5$ nm sind unteroxidiert. Die Interkallationsschicht ist damit von der Oxidation vollständig unbeeinflusst und sämtliche Änderungen der Grenzflächen- und Transporteigenschaften können ursächlich auf die Interkallation zurückgeführt werden.

³¹Da die Al-Schichtdicke bei dieser Serie in den Probenamen eingeht und im gesamten Unterkapitel ausschließlich diese beiden Schichtdicken diskutiert werden, sind die Dickenangaben auf eine Nachkommastelle gerundet. Der Fehler bei der Präparation dieser Schichten ist in der Abbildung farblich als Schichtdickenintervall gekennzeichnet.

Bei CMS:Al-Keil (1,4nm/450°C) wurde eine signifikante Segregation von Mn an der Grenzfläche und die Bildung von MnO gefunden. Mit den entsprechenden überoxidierten Interkallationsproben kann der Einfluss einer oxidischen Co-, Mn- und Si-Zwischenschicht auf die elektronischen Eigenschaften und die Diffusionsprozesse studiert werden. Insbesondere soll untersucht werden, ob und wie eine partielle Oxidation der Elektrode unterdrückt und/oder eine daraus resultierende Modifikation der Co₂MnSi-Elektrode (z.B. eine Mn-Verarmung) kompensiert werden kann.

In den folgenden Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse auf Grundlage der Simulationen diskutiert. Es werden sowohl vollständige Proben bezüglich der elektronischen Eigenschaften als auch halbe Proben auf ihre Grenzflächeneigenschaften untersucht. Auf eine Charakterisierung des Bulk-Materials wird verzichtet, da es für den spinabhängigen Tunneleffekt nur von untergeordneter Bedeutung ist. Die Charakterisierung der chemischen Grenzflächeneigenschaften ist allen Untersuchungen vorangestellt, um das Verhalten der Interkallationsschicht während der Auslagerung abzuschätzen: diffundiert das Material oder verbleibt es an der Barriere, reduziert oder oxidiert es oder forciert es eine weitere Segregation. Die Schaltfelder der Elektroden werden durch die Interkallation nicht verändert. Zuletzt werden die Proben bezüglich ihrer magnetischen und elektronischen Eigenschaften charakterisiert und mit den Simulationen verglichen.

Diese Untersuchungen werden zunächst für Co-Defekte, anschließend für Mn-Verunreinigungen und zuletzt für eine Si-Interkallation diskutiert. Im letzten Abschnitt werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst und der Einfluss der verschiedenen Defektmaterialien miteinander verglichen.

5.3.1 Co-Interkallation

Chemische Grenzflächeneigenschaften

An den halben Proben $\widetilde{\text{CMS}}:\text{Co}$ werden oberflächensensitive XAS-Messungen in TEY-Detektion an der Co- und Mn-L₃-Kante aufgenommen. Die auf $I^{L^3}(\text{Co})$ normierten Intensitäten der Mn-Kante Ξ sind in Abbildung 5.35 gezeigt. Schichtdicke von exakt 0 nm sind in den 30 mm breiten Interkallations-Keilen nicht enthalten. Bei allen Diagrammen werden bei $d_X = 0$ nm die entsprechenden Werte der zugehörigen Referenzproben CMS:Al-Keil (d_{Al}/T) angegeben.

Die überoxidierte Probe CMS:Co-A11,4 ($d_{\text{Co}}/T=\emptyset$) zeigt im *as-prepared*-Zustand eine besonders starke Abnahme der relativen Mn-Grenzflächenkonzentration Ξ zwischen $d_{\text{Co}} = 0 \dots 0,25$ nm. Die relative Mn-Intensität nimmt um einen Faktor 2,5 ab. Auch die unteroxidierte Probe CMS:Co-A12,5 ($d_{\text{Co}}/T=\emptyset$) zeigt eine leichte Abnahme von Ξ um lediglich

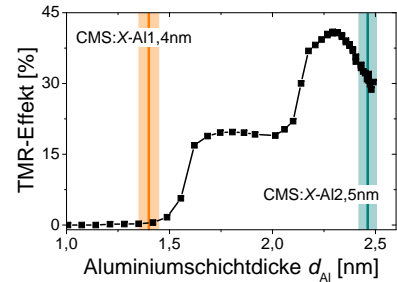


Abbildung 5.34: Die Proben mit einer keilförmigen Interkallationsschicht $\text{CMS}:X\text{-Al } d_{\text{Al}} (d_X/T_{\text{in}})$ basieren auf zwei Referenz-Proben aus CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/450^\circ\text{C}$) mit den Al-Schichtdicken $d_{\text{Al}} = 1,4$ nm und $d_{\text{Al}} = 2,45$ nm. Bei $d_{\text{Al}} = 1,4$ nm wird die Interkallationsschicht partiell oxidiert, bei $d_{\text{Al}} = 2,5$ nm kann jeglicher Einfluss der Oxidation ausgeschlossen werden, die Zwischenschicht wird nicht oxidiert.

einen Faktor 0,7. Diese Abnahme der Mn-Konzentration kann aufgrund des unterschiedlichen Faktors (0,7 vs. 2,5) nicht allein mit der exponentiellen Abschwächung der Mn-Intensität durch die zusätzliche Co-Schicht erklärt werden. Die bei CMS:Al-Keil (1,4nm/ $T=\emptyset$) durch eine Überoxidation vorliegende Formation von MnO_x scheint durch das Co unterdrückt zu werden, so dass Ξ bei $d_{\text{Co}} \approx 0,3\text{nm}$ etwa gleich groß ist wie bei der unteroxidierten Probe CMS:Al-Keil (2,5nm/450°C). Die relative Mn-Intensität Ξ nimmt mit größerer Co-Dicke weiter ab. Die beiden Kurven der *as-prepared*-Proben stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit (geringe Punktdichte) für große d_{Co} überein. Eine unterschiedlich starke Diffusion und Segregation von Mn kann daher ausgeschlossen werden. Die relative Konzentration fällt auf minimal $\Xi = 0,14$. Dieser Wert ist auf Grund der Bedeckung der Co_2MnSi mit der ungefähr 1,8 nm dicken Co-Schicht deutlich kleiner als das im CMS:Al-Keil (2,3nm/450°C) bei optimaler Oxidation gefundene Verhältnis.

Die Probe CMS:Co-Al2,5 weist nach der Auslagerung ein nahezu konstantes Konzentrationsverhältnis von Co und Mn ($\Xi = 0,6$) über fast das gesamte Schichtdickenintervall auf. Die relative Mn-Konzentration skaliert nicht mit der ursprünglichen Co-Schichtdicke. Das Co bleibt nicht als geschlossene Schicht an der Grenzfläche enthalten, sondern interdiffundiert mit dem Co_2MnSi . Die relative Mn-Konzentration Ξ ist abgesehen von sehr geringen Co-Schichtdicken gegenüber der *as-prepared*-Probe reduziert und liegt geringfügig unter dem Niveau von $\Xi = 0,75$ der CMS:Al-Keil Referenz mit optimaler Oxidation. Im Co_2MnSi liegt somit an der Grenzfläche ein Co-Überschuss bzw. ein Mn-Defizit (das Co besetzt Mn-Gitterplätze) vor.³² Insbesondere im Fall der Überoxidation ist die relative Mn-Grenzflächenkonzentration ($\Xi = 1,1$) bei der dünnsten untersuchten Interkallationsschicht um einen Faktor 3,5 geringer als bei der zugehörigen Referenzprobe ohne Interkallation CMS:Al-Keil (1,4nm/450°C). Die Mn-Segregation ist durch die Co-Schicht reduziert. Allerdings steigt bei Zufuhr thermischer Energie die relative Mn-Konzentration in CMS:Co-Al1,4 ($d_{\text{Co}}/500^\circ\text{C}$) gegenüber dem *as-prepared*-Zustand und im Vergleich zur unteroxidierten Probe CMS:Co-Al1,4 ($d_{\text{Co}}/450^\circ\text{C}$) deutlich an. Die Änderung von Ξ resultiert aus einer Mn-Diffusion zur Grenzfläche, verbunden mit einer Mn-Segregation unter der Barriere. Während der Oxidation in geringer Konzentration entstandenes CoO_x oder das Al_2O_3 selbst, könnte die treibende Kraft für die Mn-Diffusion sein.

Zur Abschätzung der Diffusionsprozesse ist exemplarisch ein Tiefenprofil der Probe CMS:Co-Al1,4 (0,3nm/500°C) mit einer Co-Schichtdicke von $d_{\text{Co}} = 0,25\text{nm}$ aufgenommen worden. In Abbildung 5.36 ist diese Messung mit denen der zugehörigen Referenzprobe ohne Interkallationsschicht CMS:Al-Keil (1,4nm/500°C) und der Probe mit optimaler Oxidation CMS:Al-Keil (2,3nm/500°C) verglichen. Die Si-Konzentration ist im Rahmen der Auflösung

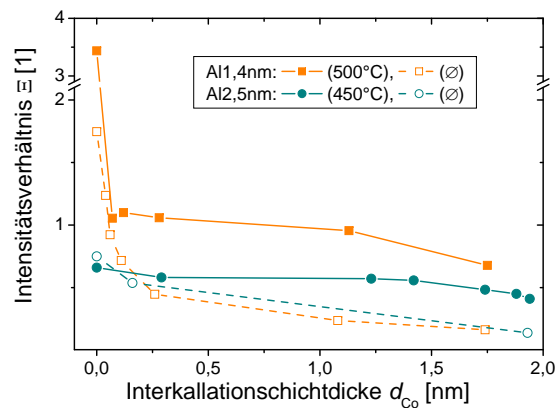


Abbildung 5.35: relative Mn-Konzentration Ξ an der Oberfläche der halben Proben CMS:Co-Al1,4 und CMS:Co-Al2,5 vor und nach der Auslagerung. Ξ nimmt mit der Co-Schichtdicke d_{Co} ab. Die Mn-Segregation wird reduziert aber nicht vollständig unterdrückt.

³²Ob gleichzeitig ein Si-Defizit vorliegt kann anhand dieser Messungen nicht beurteilt werden.

konstant. Die Mn-Segregation ist entsprechend der Messung von Ξ gegenüber der Referenzprobe deutlich reduziert. Die Kobalt-Schicht von $d_{\text{Co}} = 0,3 \text{ nm}$ reduziert die Mn-Diffusion und verhindert ein Aufbrechen der nur $1,4 \text{ nm}$ dicken Barriere. Die Mn-Konzentration fällt aber nicht auf einen Wert wie im Fall der optimalen Oxidation. Außerdem ist der Mn-Peak zur Oberfläche verbreitert. Gleichzeitig ist die Co-Flanke zu kleineren Sputterzeiten verschoben. Das spiegelt die anhand der XAS-Intensitäten gefundene Formation einer Co-Mn-Mischphase an der Grenzfläche wieder. Co-Mn weist eine Mischungslücke auf, ist also keine stabile Legierung.[400] Da die Änderungen im Si-Signal nicht signifikant sind, kann die Bildung einer (ungeordneten) Co-Mn-Si-Legierung mit einer zugunsten des Co veränderter Stöchiometrie nicht ausgeschlossen werden.

Anhand der Mn-Absorptionsspektren wird das Intensitätsverhältnis Υ der $L_{2,3}$ -Resonanzen bestimmt. Dieses Verhältnis ist charakteristisch für den Metallizitätsgrad des Mn und wird hier als ein Maß für die MnO-Konzentration verwendet.³³ Für die Proben CMS:Al-Keil ($d_{\text{Al}} \geq 1,4 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$) wurde gezeigt, dass $\Upsilon \approx 0,31$ einem nahezu unoxidiertem, im Co_2MnSi gebundenen Mangan und $\Upsilon = 0,125$ einer vollständigen Bildung von MnO entspricht (siehe Abb. 5.12).

Vor dem Tempern weist die überoxidierte Probe CMS:Co-Al1,4 erwartungsgemäß eine größere MnO-Konzentration auf als die unteroxidierte Probe. Nach der Auslagerung der Probe CMS:Co-Al2,5 ist der Metallizitätsgrad für alle d_{Co} konstant bei $\Upsilon = 0,29$, d.h. Mn und MnO sind im selben Verhältnis vorhanden. Da Ξ entlang der Keils leicht abnimmt und Υ konstant ist, muss die absolute MnO-Menge mit zunehmender Co-Schichtdicke ebenfalls leicht abnehmen. Für $d_{\text{Co}} \leq 0,5 \text{ nm}$ (in diesem Schichtdickenintervall diffundiert während des Tempers nahezu kein Mn) nimmt der relative MnO-Anteil durch das Tempern leicht zu. Ursache kann eine partielle Reduktion der angrenzenden Al_2O_3 -Barriere durch das Mn und Si sein, wie es bereits im CMS:Al-Keil bei $d_{\text{Al}} \geq 2,3 \text{ nm}$ gefunden wurde. Für dickere Kobalt-Schichten kehrt sich der Trend um. Der Metallizitätsgrad Υ nimmt verglichen mit dem *as-prepared*-Zustand bei dem Tempern zu, d.h. der relative Anteil von MnO nimmt ab. Das auch bei dickeren Co-Schichten ein Mn-Oxid zu finden ist, kann nur mit einer nachträglichen Reduktion des Al_2O_3 des an die angrenzenden Mn im Co_2MnSi erzielt werden. Zumindest bei $d_{\text{Co}} \approx 1,8 \text{ nm}$ ist eine direkte Oxidation des Co_2MnSi durch die darüberliegende Co und Al_2O_3 -Schicht ($d_{\text{Al}} = 2,5 \text{ nm}$) nahezu ausgeschlossen. Der Sauerstoff muss daher während des Tempers mit dem Mn reagieren.

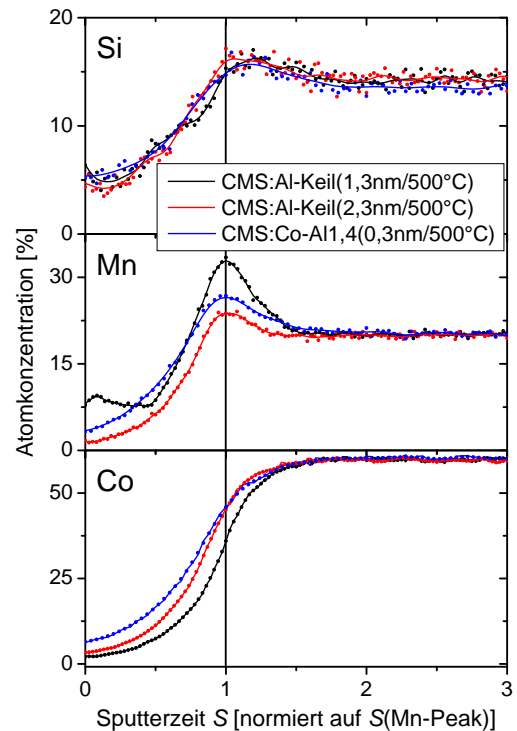


Abbildung 5.36: Tiefenprofil der Probe mit Co-Interkallationsschicht und einer Aluminiumschichtdicke von $1,4 \text{ nm}$. Als Referenz dargestellt sind CMS:Al-Keil ($1,4 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$) und CMS:Al-Keil ($2,3 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$). Die Probtiefe ist wie in Kapitel 5.2.1 auf die Sputterzeit mit maximalem Mn-Signal normiert.

³³Die charakteristische Multiplett-Struktur von Mn_2O_3 und Mn_3O_4 wird in den Spektren der Probe CMS:Co nicht gefunden, d.h. nur MnO und metallisches Mn überlagern.

Im Fall der überoxidierten Probe diffundiert während des Temperns ebenfalls metallisches Mn zur Barriere. Dadurch wird der Metallizitätsgrad erhöht, d.h. die relative MnO-Konzentration wird reduziert, bleibt aber größer als bei der unteroxidierten Probe.

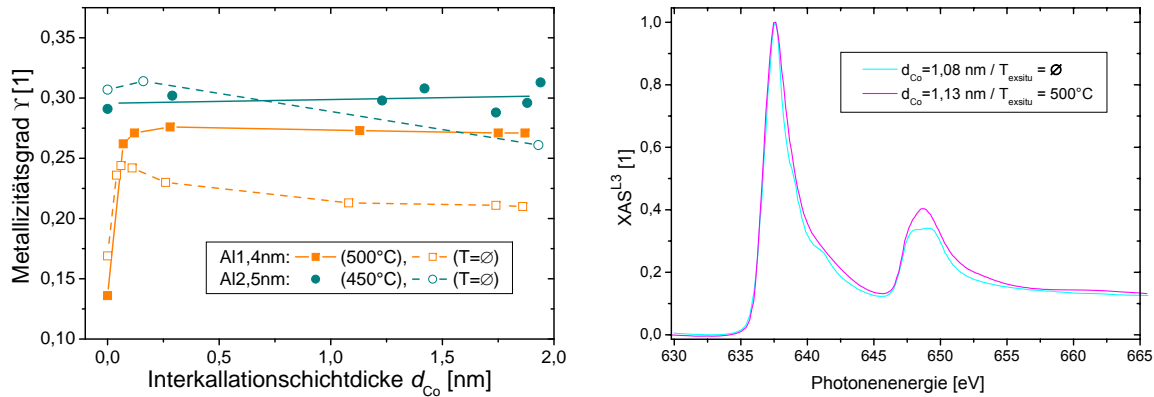


Abbildung 5.37: (LINKS) Intensitätsverhältnis von L_2 - zu L_3 -Resonanz Υ der Probe CMS:Co-A11,4 und CMS:Co-A12,5 in Abhängigkeit von der Co-Schichtdicke d_{Co} und Auslagerungszustand. (RECHTS) Ausgewählte Spektren der Probe CMS:Co-A11,4 mit $d_{Co} \approx 1,13$ nm vor und nach der Auslagerung. Das MnO wird während der Auslagerung reduziert.

Bereits eine wenige Monolagen dicke Kobalt-Schicht unterbindet die Oxidation der Elektroden-Atome. Eine Formation von CoO_x ist energetisch ungünstig (siehe Tabelle 7.2) und kann in den XAS-Spektren nicht nachgewiesen werden. Falls vorhanden, muss der CoO_x -Anteil sehr gering sein (vgl. Kap. 3.1.1).

Flächenwiderstand

Der Verlauf des in Abbildung 5.38 (LINKS) gezeigten Flächenwiderstandes der Proben CMS:Co-A11,4 ($d_{Co}/450^\circ C$) und CMS:Co-A12,5 ($d_{Co}/450^\circ C$) soll mit Hilfe der diskutierten Grenzflächeneigenschaften erklärt werden. Im Fall der unteroxidierten Probe fällt der Widerstand mit zunehmender Co-Schichtdicke von $10\text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ auf $8\text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$. Diese Abnahme ist korreliert mit der Abnahme der MnO-Konzentration an der Grenzfläche. Da die Al_2O_3 -Dicke unverändert ist, muss das MnO die Widerstandsänderung bedingen. Verglichen mit dem entsprechenden Widerstand in CoFe:Al-Keil ($1,4\text{nm}/275^\circ C$) ist R_A an der Position $d_{Co} = 1,8$ nm in CMS:Co-A11,4 etwa eine Größenordnung gesteigert. Bei der überoxidierten Probe nimmt in den ersten $0,25$ nm der Flächenwiderstand um einen Faktor 50 ab. Bei dickeren Co-Schichten fällt der Widerstand mit einer vergleichbaren Steigung wie bei der unteroxidierten Probe CMS:Co-A11,4 ($d_{Co}/450^\circ C$) ab. Mn-Konzentration und Flächenwiderstand weisen bei $d_{Co} \geq 0,5$ nm in der über- und unteroxidierten Probe einen identischen Verlauf in Abhängigkeit von d_{Co} auf, lediglich um einen konstanten Offset von etwa zwei Größenordnungen verschoben. Letzteres resultiert aus der dünneren Al_2O_3 -Barriere. Der Flächenwiderstand beträgt bei $d_{Co} \approx 1,7$ nm etwa $100\text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$. R_A ist damit ebenso wie der der unteroxidierten Probe um einen Faktor 10 größer als die Referenz-MTJ mit $3d$ -Elektrode (CoFe:Al-Keil ($1,4\text{nm}/275^\circ C$)). Der erhöhte Widerstand wird in beiden Proben durch die Konzentration des an der Grenzfläche befindlichen MnO_x bestimmt. Bei sehr dünnen Co-Schichten ist die Änderung des Widerstandes

besonders stark, da der MnO-Anteil stark zunimmt und die für den Tunnelprozess relevante Fläche reduziert wird (vgl. Diskussion CMS:Al-Keil).

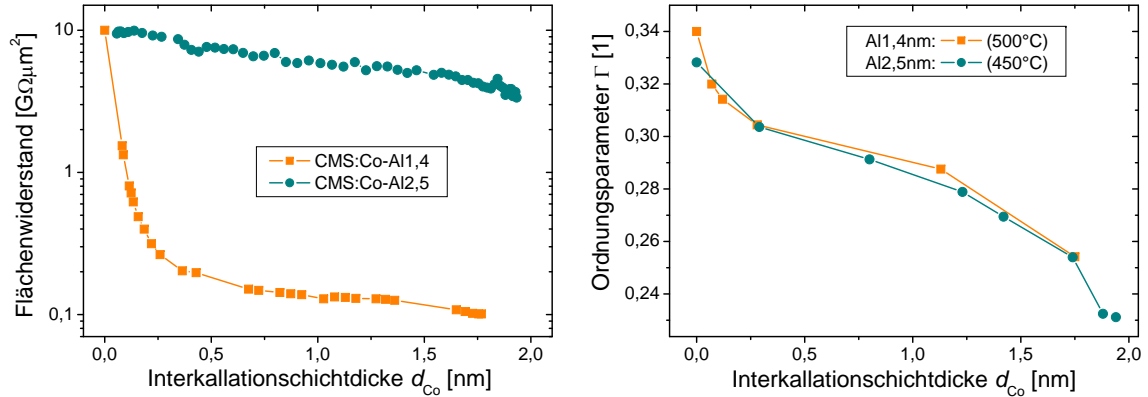


Abbildung 5.38: (LINKS) Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Dicke der Interkallationsschicht d_{Co} der Proben CMS:Co-Al1,4 ($d_{Co}/450^{\circ}\text{C}$) und CMS:Co-Al2,5 ($d_{Co}/380^{\circ}\text{C}$). Der um fast zwei Größenordnungen verschiedene Flächenwiderstand bei $d_{Co} \approx 1,7\text{ nm}$ resultiert aus der unterschiedlichen Barrierendicke. **(RECHTS)** Aus den Co-Absorptionsspektren gewonnene Intensität der Ordnungsschulter Γ der Proben CMS:Co-Al1,4 ($d_{Co}/500^{\circ}\text{C}$) und CMS:Co-Al2,5 ($d_{Co}/450^{\circ}\text{C}$). Beide Proben zeigen in Abhängigkeit von d_{Co} einen identischen Ordnungsparameter.

Ordnung

In Abbildung 5.38(RECHTS) ist die Auswertung der Ordnungsschultern der Co-Spektren, der Ordnungsparameter Γ , für die Proben CMS:Co-Al1,4 ($d_{Co}/500^{\circ}\text{C}$) und CMS:Co-Al2,5 ($d_{Co}/450^{\circ}\text{C}$) gezeigt.³⁴ Beide Proben weisen im untersuchten Schichtdickenintervall eine identische Grenzflächenordnung in Abhängigkeit von d_{Co} auf. Das korreliert mit der vergleichbaren Bildung von MnO, sowie einer defekthaltigen Co-Mn-Si-Legierung. Die gute Ordnung ($\Gamma = 0,34$) der Proben ohne Interkallationsschicht nimmt auf einen Wert von $\Gamma = 0,23$ ab. In den Spektren mit $d_{Co} \geq 1,8\text{ nm}$ ist nahezu keine Ordnungsschulter mehr vorhanden. Das sich in unbekannter Stöchiometrie bildende Co-Mn-Si rekristallisiert demnach nicht in L2₁-Struktur, bzw. die Co-Defekte verändern die atomare Ordnung des Co₂MnSi. An der Grenzfläche verbleibt eine Co-reiche Schicht.

Grenzflächenmagnetisierung

Zur Untersuchung des magnetischen Grenzflächenmomentes wird die auf die Intensität der L₃-Resonanz I^{L3} normierte maximale XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} diskutiert. ξ^{L3} von Mn und Co der Proben CMS:Mn-Al1,4 und CMS:Mn-Al2,5 sind in Abbildung 5.39 dargestellt. Im *as-prepared*-Zustand verschwindet das magnetische Moment der Referenzprobe CMS:Al-Keil(2,5nm/ $T=\emptyset$) (in Abb. 5.39 eingetragen bei $d_{Co} = 0\text{ nm}$) fast vollstän-

³⁴ Abweichend zu der Anpassung der Messungen aufgrund verschiedener Beamlines mittels der Korrekturfaktoren (siehe Tabelle 2.4) sind bei der Bestimmung des Ordnungsparameters aus Messungen an Beamline 6.3.1 (Probe CMS:Co-Al2,5 ($d_{Co}/450^{\circ}\text{C}$)) nur I^{L3} und I^{order} , nicht aber I^{min} korrigiert. Diese TEY-Messung ist durch Sättigungseffekte verändert.[170]

dig. Das Co_2MnSi ist ungeordnet. Das vorhandene geringe magnetische Moment bei $\text{CMS:Al-Keil}(1,4\text{nm}/T=\emptyset)$ resultiert aus einem Netzwerk von Co-Clustern, die auf Grund einer starken Mn- und Si-Verarmung agglomerieren. Unter dem Einfluss einer dünnen Co-Interkallationsschicht verschwindet die Cluster-Bildung vollständig und damit das Moment ($\text{CMS:Co-Al}1,4(0,1\text{nm}/T=\emptyset)$). Das ist korreliert mit der bereits diskutierten Abnahme der Mn-Segregation. Ab einer Schichtdicke $d_{\text{Co}} \geq 0,1 \text{ nm}$ steigt das Moment stark an und geht bei $d_{\text{Co}} \approx 1,0 \text{ nm}$ in Sättigung ($\xi^{\text{L}3} = 0,5$). Dieser Wert entspricht nach der Summenregel einem magnetischen Moment von $m_{\text{Co}} = 1,59 \mu_B$.³⁵ Reines Co hat ein magnetisches Moment von $1,72 \mu_B$.^[75] Das XMCD-Signal wird bei der Berechnung der Summenregel auf die gesamte detektierte Co-Konzentration im Absorptionsspektrum normiert. Durch mitgemessenes, nicht ferromagnetisches Co im ungeordneten Co_2MnSi wird m_{Co} reduziert, was die Abweichung zwischen Messwert und Theorie von etwa 10% erklären kann. Die Zunahme von $\xi^{\text{L}3}$ mit d_{Co} in der *as-prepared*-Probe resultiert also aus der Bildung einer dünnen ferromagnetischen Co-Schicht. Das Co ist noch nicht mit dem Co_2MnSi interdiffundiert. Die XMCD-Asymmetrie der nicht getemperten, unteroxidierten Probe ($\text{CMS:Co-Al}2,5(d_{\text{Co}}/T=\emptyset)$) nimmt ebenso wie bei $\text{CMS:Co-Al}1,4(1,7\text{nm}/450^\circ\text{C})$ auf einen Maximalwert von $\xi^{\text{L}3} = 0,49$ zu. Es kann bei dieser Probe auf Grund identischer Präparationsbedingungen der Co-Schicht (Al-Oxidation hat nur geringen Einfluss) auf dem ungeordneten Co_2MnSi eine vergleichbare Zunahme des Momentes mit d_{Co} angenommen werden (wegen der geringen Datendichte als gepunkteter Pfeil eingezeichnet).

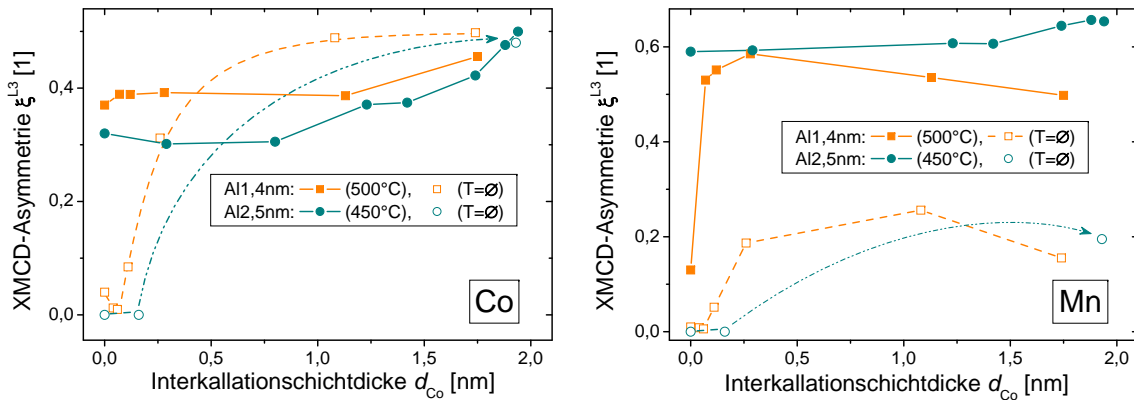


Abbildung 5.39: maximale Asymmetrie $\xi^{\text{L}3}$ der Proben CMS:Co an der Co- (LINKS) und Mn-L₃-Resonanz (RECHTS) als Funktion der Co-Schichtdicke d_{Co} für verschiedene Auslagerungstemperaturen T_{ex} und Al-Schichtdicken d_{Al} . Im *as-prepared*-Zustand ist durch das ansteigende $\xi^{\text{L}3}$ die Bildung einer Co-Schicht offensichtlich.

Nach dem Tempern bei 450°C bzw. 500°C ist das Co_2MnSi geordnet. Die Proben zeigen bei Schichtdicken $d_{\text{Co}} \leq 0,75 \text{ nm}$ ein nahezu konstantes Co-Moment von etwa $\xi^{\text{L}3}(d_{\text{Al}} = 1,4\text{nm}) \approx 0,3$ nm und $\xi^{\text{L}3}(d_{\text{Al}} = 2,5\text{nm}) \approx 0,38$ nm. Das einen Co-Überschuss aufweisende Co_2MnSi hat nach dem Ordnungsprozess ein magnetisches Moment, das ungefähr dem der Referenzproben ($d_{\text{Co}} = 0 \text{ nm}$) entspricht.

Nach der Auslagerung ist bei $d_{\text{Co}} \geq 1 \text{ nm}$ die Co-Asymmetrie $\xi^{\text{L}3}$ deutlich geringer als im *as-*

³⁵Bei der Berechnung wird eine Anzahl der 3d-Löcher von reinem Co ($n_{\text{h}}(\text{Co}) = 2,5$ [162]) angesetzt. Das ist gerechtfertigt, weil nach der Abscheidung und Oxidation noch keine Durchmischung von Co und Co_2MnSi detektiert wurde und das Co_2MnSi ungeordnet vorliegt und keinen Beitrag zum XMCD-Signal liefert.

prepared-Zustand.³⁶ Das Moment ist damit geringer als das der Co-Schicht im *as-prepared*-Zustand. Das Co_2MnSi ist rekristallisiert, so dass das Moment der im Co_2MnSi gebundenen Co-Atome zum Absolutmoment ξ^{abs} hinzukommt. Blicke die Co-Schicht wie vor dem Tempern erhalten, würde eine Zunahme im $\xi^{\text{L}3}$ erwartet werden, da dann $I^{\text{L}3}$ konstant ist und ξ^{abs} zunimmt. Da $\xi^{\text{L}3}$ verglichen mit dem Moment des *as-prepared*-Zustand aber nicht zu-, sondern abnimmt, muss das Moment der reinen Co-Schicht bzw. die Schichtdicke des Co abgenommen haben. Das Ergebnis bestätigt die bereits vermutete Interdiffusion von Co und Co_2MnSi und der Bildung einer Co-Mn-Si-Legierung mit großer Co-Defektkonzentration während der Auslagerung. Das magnetische Moment des $\text{Co}_{2+x}\text{MnSi}$ entspricht dem der idealen Schicht.

Bei dickeren Co-Schichten steigt die Asymmetrie auf maximal $\xi^{\text{L}3}(d_{\text{Co}} \approx 2 \text{ nm}) = 0,5$ an, entsprechend dem Moment einer reinen Co-Schicht. Dieser Wert wird für CMS:Co-Al1,4 nm ($d_{\text{Co}}/T=\emptyset$) bereits bei $d_{\text{Co}} \approx 1 \text{ nm}$ gefunden, d.h. etwa 1 nm der Co-Schicht interdiffundiert mit dem angrenzenden Co_2MnSi . Damit kann auf eine Grenzflächen-Defektkonzentration von mindestens 1% geschlossen werden (vgl. Tab.5.3).

In Abbildung 5.40 ist das simulierte magnetische Moment in Abhängigkeit von der Defektkonzentration gezeigt. Ist das Si-Untergitter mit Co-Atomen verunreinigt, ändert sich das magnetische Moment von Co bei kleinen Defektdichten nahezu gar nicht. Bei einer Besetzung der Mn-Gitterplätze mit einer Defektkonzentration von $\mathcal{C} = 6\%$ nimmt das Co-Moment um ca. 20% ab. In der Messung sind die Abnahme des Co-Momentes durch eine Verunreinigung des Co_2MnSi möglicherweise mit einer Zunahme der verbleibenden Co-Schichtdicke überlagert. Eine eindeutige Zuordnung zwischen Messung und Simulation alleine anhand des Co-Momentes kann nicht gewonnen werden.

Das Mangan in den Proben CMS:Co (Abb. 5.39(RECHTS)) mit Co-Interkallationsschicht weist im Unterschied zu den entsprechenden

Referenzproben ($d_{\text{Co}} = 0 \text{ nm}$) im ungeordneten Zustand ein signifikantes magnetisches Moment $\xi^{\text{L}3}(\text{Mn})$ auf. Der Verlauf der Co- und Mn-Momente in Abhängigkeit von d_{Co} stimmt mit Ausnahme des Abfalls bei großen Schichtdicken qualitativ überein. Ursache kann eine ferromagnetische Kopplung einiger Mn-Atome an die Co-Schicht sein. Das dichroische Mn-Signal resultiert dann von den unkompenzierten Mn-Spins. Nach der Auslagerung nimmt das magnetische Moment bei beiden Proben auf ein Maximum von $\xi^{\text{L}3}(\text{Mn}) = 0,6$ zu. Dieser Wert entspricht dem im CMS:Al-Keil bei optimaler Oxidation gefundenen maximalen $\xi^{\text{L}3}(\text{Mn})$. Sämtliches in der Probe enthaltenes Mn zeigt somit ein ferromagnetisches Signal und ist im Co_2MnSi ferromagnetisch gebunden. Wie schon beschrieben, ist jegliche Mn-Segregation bei $d_{\text{Co}} = 0,2 \text{ nm}$ unterbunden, so dass $\xi^{\text{L}3}$ nicht durch das XAS-Signal eines paramagnetischen MnO_x wie bei $d_{\text{Co}} \leq 0,2 \text{ nm}$ unterschätzt wird. Bei einer dickeren Co-Schicht nimmt das Mo-

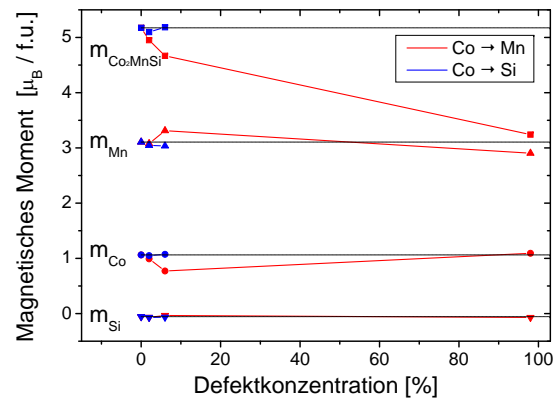


Abbildung 5.40: Simulation der magnetischen Momente pro Atom für Si, Co und Mn und des Gesamtmomentes des Co_2MnSi pro Formeleinheit als Funktion einer Co-Verunreinigung. Das Gesamtmoment wird besonders durch Co-Fremdatome auf Mn-Gitterplätzen reduziert.

³⁶Diese Aussage kann nur für die Probe CMS:Co-Al1,4 mit Messdaten belegt werden. Aus Analogie-Betrachtungen wird für die leicht unteroxidierte Probe aber ein ähnliches Verhalten erwartet.

ment der überoxidierten Probe leicht ab. Das ist korreliert mit der Abnahme des Ordnungsparameters und damit einer zunehmenden Defektkonzentration. Das simulierte Mn-Moment nimmt ab, falls in das Co_2MnSi diffundierende Kobalt Si-Gitterplätze besetzt. Im Gegensatz dazu ist bei der unteroxidierten Probe das Mn-Moment bis $d_{\text{Co}} \approx 1,5$ nm konstant und nimmt bei dickeren Schichten sogar zu. Auch bei dieser Probe nimmt die Ordnung des Co_2MnSi stetig abnimmt und die Defektkonzentration umgekehrt zu. Eine Zunahme des Mn-Momentes zeigt die Simulation im Fall der Besetzung des Mn-Untergitters mit Co-Atomen.

Magnetowiderstand

Auf Grundlage der chemischen und magnetischen Charakterisierung und der simulierten Spinpolarisation für verschiedene Defektkonzentrationen sollen die elektronischen Eigenschaften diskutiert werden.

In Abbildung 5.41(RECHTS) sind simulierte Spinpolarisationen für einige Defektdichten und Besetzung der Si- und Mn-Gitterplätze mit Co-Atomen gezeigt. Die Besetzung der Si-Untergitter führt zur Ausbildung einer schmalen Schulter in der Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Die Spinpolarisation bei E_F wird dadurch auf etwa 0,73 reduziert. Eine Co-Defektdichte von 6% im Mn-Untergitter führt zu einer Verschiebung der Bandstruktur bzw. der Fermi-Energie. Die Spinpolarisation an der Fermi-Kante wird stärker als bei der Besetzung der Si-Plätze unterdrückt. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Simulationen von Picozzi.[20] Bei einer Besetzung von 98% der Mn-Gitterplätze mit Co-Atomen verschwindet die Spinpolarisation bei nahezu sämtlichen Energien.

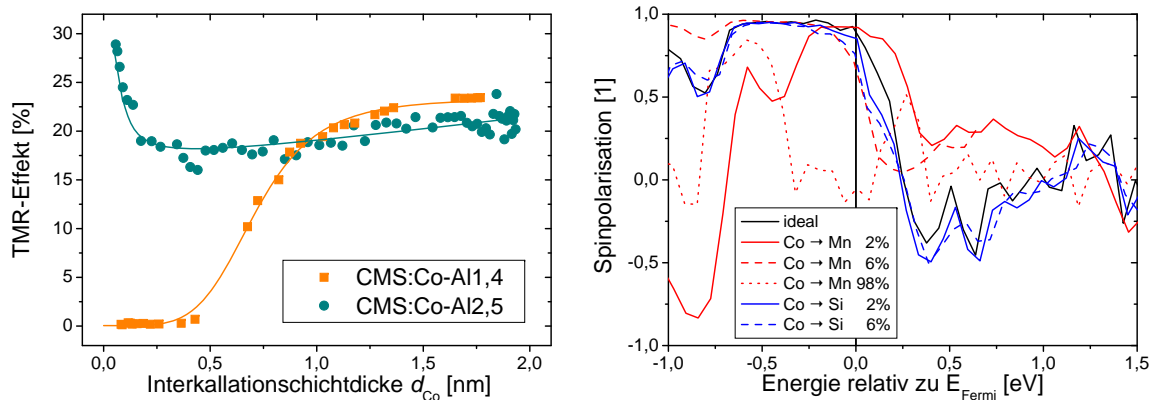


Abbildung 5.41: (LINKS) TMR-Effekt der Proben CMS:Co-Al1,4 ($d_{\text{Co}}/450^\circ\text{C}$) und CMS:Co-Al2,5 ($d_{\text{Co}}/380^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Co- und der Al-Schichtdicke. Sobald die Spinstreuung durch die MnO-Segregation entfällt, ist ein signifikanter TMR messbar. (RECHTS) Simulierte Spinpolarisation des Co_2MnSi in Abhängigkeit von einer Co-Defektdichte. Die Spinpolarisation zeigt unterschiedliche Modifikationen, je nachdem ob Mn- oder Si-Untergitter besetzt werden.

Der TMR-Effekt der Proben CMS:Co-Al1,4 und CMS:Co-Al2,5 ist als Funktion der Co-Schichtdicke in Abbildung 5.41(LINKS) dargestellt. Der TMR-Effekt der beiden Proben verhält sich für dünne Co-Schichtdicken $d_{\text{Co}} \leq 1,0$ nm grundsätzlich verschieden. Die überoxidierte Probe weist bei $d_{\text{Co}} \leq 0,4$ nm wie die entsprechende Referenzprobe maßgeblich wegen der großen Konzentration von Defektatomen (Mn-Si-O) an der Grenzfläche keinen TMR auf (vgl.

Diskussion in Kap. 5.2.7). Die Co-Interkallation verhindert mit zunehmender Konzentration die Mn-Segregation. Gleichzeitig interdiffundiert ein signifikanter Anteil der Co-Schicht mit dem angrenzenden Co_2MnSi . Die ursprüngliche Mn-Verarmung im Co_2MnSi geht in einen Co-Überschuss über. Bei einer Co-Schichtdicke von etwa 0,5 nm ist die MnO-Segregation unterdrückt und ein TMR wird messbar. Das Maximum von 23,5% wird erst bei $d_{\text{Co}} \geq 1,6$ nm erreicht. Das Maximum im magnetischen Mn-Moment wird bereits bei kleineren Schichtdicken erreicht. Die Transporteigenschaften sind wie erwartet sensitiver auf Defektatome an der Barrierengrenzfläche als das magnetische Moment (die Informationstiefe in TEY-Detektion beträgt einige Nanometer). Offensichtlich befinden sich in dem Intervall $d_{\text{Co}} = 0,5 \dots 1,0$ nm noch restliche MnO-Defekte an der Grenzfläche. Unter der Annahme der von Höink bestimmten Spinpolarisation der oberen Elektrode von 0,42 entspricht der maximale TMR von 23,5% einer Spinpolarisation von 0,25. Diese ist signifikant geringer als die einer idealen Co_2MnSi -Schicht, aber auch geringer als die einer reinen Co-Schicht ($P(\text{Co}) = 0,36$ [369]). Die simulierte Spinpolarisation einer verunreinigten Heusler-Elektrode (Abb. 5.41(RECHTS)) reduziert sich bereits bei einer Co-Defektdichte von 6%.³⁷ Der TMR bei $d_{\text{Co}} \approx 1,7$ nm resultiert somit aus einer Co-verunreinigten Co-Mn-Si-Legierung an der Grenzfläche.

Bei der unteroxidierten Probe CMS:Co-A12,5 sinkt der TMR von seinem Referenzwert (30%) auf ein Minimum von 18% bei $d_{\text{Co}} = 0,4 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ ab. Das spiegelt die Reduktion der Spinpolarisation des Co_2MnSi durch eine steigende Co-Defektkonzentration wieder. Mit zunehmender Co-Schichtdicke ($d_{\text{Co}} \geq 0,5$ nm) nimmt der TMR wieder zu. Nicht das gesamte Co interdiffundiert mit dem Co_2MnSi . Mit zunehmender Schichtdicke der Interkallation verbleibt an der Grenzfläche eine geschlossene Co-Schicht, die offensichtlich eine größere Spinpolarisation als die des verunreinigten Co-Mn-Si aufweist (TMR nimmt zu). Die unteroxidierte Probe weist bei $d_{\text{Co}} \geq 0,5$ nm einen kleineren mittleren TMR von nur $21 \pm 1\%$ und eine größere Streuung der Messwerte auf. Die ideale Al-Schichtdicke für MTJs mit $3d$ -Übergangsmetall-Elektroden beträgt etwa 1,4 nm. Die stärkere Streuung der TMR-Messwerte bei CMS:Co-A12,5 kann somit auf die Existenz paramagnetischer Streuzentren (unoxidiertes Al) an der Grenzfläche zurückgeführt werden. Außerdem resultiert daraus eine Reduktion des maximalen TMR-Effektes. In der Keilprobe CoFe:Al-Keil (Abb. 3.2) nimmt der maximale TMR von 50,5% ($d_{\text{Al}} = 1,4$ nm) um einen Faktor 0,74 auf 37,5% bei $d_{\text{Al}} = 2,5$ nm ab. Skaliert man den an CMS:Co:Al-2,5 (1,7 nm/380°C) bestimmten TMR-Effekt um diesen Faktor nach oben, erhält man einen TMR-Effekt von 28%. Der theoretische TMR-Effekt für eine Co/Al₂O₃/CoFe-Schichtsystem berechnet sich zu 36%. Auch bei $d_{\text{Co}} = 1,7$ nm wird der TMR daher von der defekthaltigen Co-Mn-Si-Legierung an der Grenzfläche und nicht von einer reinen Co-Schicht bestimmt.

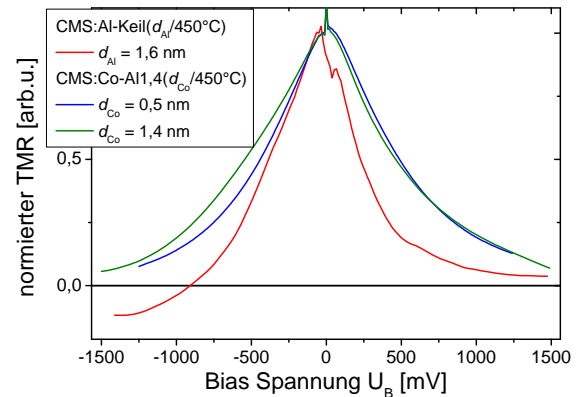


Abbildung 5.42: TMR in Abhängigkeit von der Biasspannung für ausgewählte Schichtdicken d_{Co} der Keilprobe CMS:Co-A11,4 TMR(U) zeigt bei keiner Defektkonzentration die charakteristische Inversion des TMR.

³⁷Aus der Untersuchung der magnetischen Momente wurde für diese Probe eine bevorzugte Besetzung der Si-Gitterplätze geschlossen. Das führt zu keiner nennenswerten Änderung der Spinpolarisation und kann die Änderung des TMR-Effektes nicht erklären. Eine Diskussion der Besetzung der Gitterplätze wird im Rahmen der Untersuchung von TMR(U) geführt.

Spannungsabhängigkeit

Der Einfluss der Co-Defekte auf die Bandstruktur kann experimentell anhand der Spannungsabhängigkeit des TMR untersucht werden. In Abbildung 5.42 ist exemplarisch der TMR(U) der Proben CMS:Co-A11,4 für ausgewählte Co-Schichtdicken dargestellt. Außerdem ist eine Referenz-Messung ohne Interkallationsschicht eingezeichnet.³⁸ Bei allen untersuchten Schichtdicken findet sich keine charakteristische Asymmetrie und keine Inversion des TMR. Unter dem Einfluss von Co-Defekten auf Mn-Plätzen weist in der Simulation das Minimum oberhalb von E_F bereits bei geringen Defektdichten keine negative Spinpolarisation mehr auf. Eine Verunreinigung der Si-Plätze modifiziert die Bandstruktur nur marginal. Die Inversion des TMR bleibt nahezu unverändert. Da die charakteristische TMR(U)-Abhängigkeit im Experiment nicht erhalten ist, werden maßgeblich die Mn-Plätze besetzt. Eine zusätzliche Besetzung des Si-Untergitters kann anhand dieser Messungen aber nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung

Die Co-Interkallation führt bereits bei einer geringen Co-Schichtdicke zur vollständigen Unterdrückung der durch eine Überoxidation induzierte Mn-Segregation mit einer Bildung von paramagnetischem MnO an der Grenzfläche. Dennoch oxidiert das an der Grenzfläche befindliche Mn während der Auslagerung durch Reduktion der angrenzenden Al_2O_3 -Barriere. Durch das Tempern interdiffundieren Co- und Co_2MnSi -Schicht miteinander. Es bildet sich an der Grenzfläche eine Co-Mn-Si-Phase, die einen Co-Überschuss aufweist. Mit zunehmender Co-Defekt-Konzentration nimmt der Ordnungsparameter des Co_2MnSi ab. Das Co besetzt bevorzugt Mn-Gitterplätze, die eine signifikante Änderung der Bandstruktur bereits bei einer Defektkonzentration von wenigen Prozent induziert. Dementsprechend beträgt der TMR bei größeren Co-Schichtdicken nur maximal 23%. Die TMR(U)-Abhängigkeit weist keine Inversion des TMR-Effektes auf. Eine Besetzung der Si-Gitterplätze geht aus der Untersuchung des magnetischen Momentes der Probe CMS:Co-A11,4 hervor. Insgesamt liegt eine überlagerte Verunreinigung der Si- und Mn-Untergitter vor. Warum in der Probe CMS:Co-A12,5 bevorzugt Mn-Gitterplätze und in CMS:Co-A11,4 beide Untergitter besetzt werden, ist bisher nicht verstanden. Die Auslagerungstemperaturen und die Oxidationstiefe (d_{Al}) unterscheiden sich. Vielleicht hat die um 50°C variierte Aktivierungsenergie einen Einfluss auf die Besetzung der verschiedenen Untergitter. Möglicherweise segregiert bei der Überoxidation Si an der Grenzfläche, so dass die Gitterplätze unbesetzt sind und die Diffusion auf solche Plätze begünstigt wird.

5.3.2 Mn-Interkallation

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Mn-Defektmaterial auf die Grenzflächeneigenschaften des Co_2MnSi untersucht. Es werden folgende ganze, sowie die zugehörigen halben Proben untersucht: CMS:Mn-A11,4 ($d_{\text{Mn}}/T=\emptyset$, 450°C) und CMS:Mn-A12,5 ($d_{\text{Mn}}/T=\emptyset$, 380°C). Bei diesen Proben wird zwischen der Abscheidung von Elektrode und Barriere ein Mn-Keil

³⁸Eine exakte Referenz zu der Probe CMS:Co-A11,4 existiert nicht, da der TMR bei CMS:A1-Keil(1,4nm/450°C) verschwindet. Daher ist die der Probe am nächsten kommende Kurve mit $d_{\text{Al}}=1,6\text{nm}$ dargestellt.

mit einer maximalen Schichtdicke von 1,9 nm aufgebracht. Die Sauerstoffdosis der überoxidierten Probe ist gegenüber allen anderen Proben dieses Kapitels um $\Delta t_{\text{Ox}} = 50$ s reduziert.³⁹ Wie im vorigen Kapitel werden zunächst die chemischen und magnetischen Eigenschaften untersucht und anschließend die elektronischen Eigenschaften diskutiert.

Chemische Grenzflächeneigenschaften

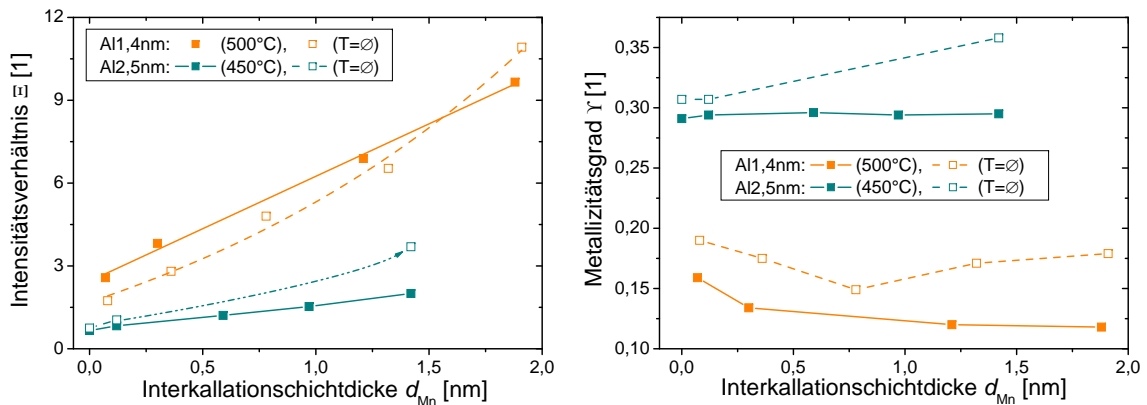


Abbildung 5.43: Relative Mn-Intensität Ξ (LINKS) und Metallizitätsgrad Υ (RECHTS) an der Oberfläche der halben Proben CMS:Mn in Abhängigkeit von der Mn-Schichtdicke. Im Fall der überoxidierten Probe findet sich eine gewaltige Mn-Segregation an der Grenzfläche. Die leicht unteroxidierte Probe weist bei allen Schichtdicken den gleichen Metallizitätsgrad auf wie bei $\text{CMS:Al-Keil}(2,3\text{nm}/450^\circ\text{C})$.

In Abbildung 5.43(RECHTS) ist der Metallizitätsgrad Υ der Proben CMS:Mn dargestellt. Wie erwartet ändert sich Υ weniger drastisch mit der Mn-Schichtdicke als im Fall von CMS:Co . Der Metallizitätsgrad der unteroxidierten Probe im *as-prepared*-Zustand steigt mit zunehmender Mn-Schichtdicke von 0,3 auf 0,36. Letzterer Wert entspricht exakt dem des simulierten Mn-Spektrums und repräsentiert ein vollständig unoxidiertes Mangan. Bei der *as-prepared*-Probe mit einer Al-Schichtdicke von 1,4 nm findet sich bei $d_{\text{Mn}} = 0,8$ nm ein Minimum im Metallizitätsgrad von $\Upsilon \approx 0,15$. Nahezu sämtliches Mn innerhalb der messbaren Informationstiefe ist oxidiert. Bei dünneren Mn-Schichtdicken $d_{\text{Mn}} \leq 0,8$ nm nimmt Υ zu. Der relative Anteil MnO nimmt ab und das XAS-Signal überlagert mit dem im Co_2MnSi gebundenen metallischen Mn. Für $d_{\text{Mn}} > 0,8$ nm nimmt der Metallizitätsgrad ebenfalls zu. Nicht die gesamte Mn-Interkallationsschicht ist oxidiert, sondern verbleibt zwischen MnO und Co_2MnSi als eine Schicht metallischen Mangans. Diese Mn-Schicht ($\text{CMS:Mn-Al11,4}(1,8\text{nm}/T=\emptyset)$) weist ein mehr als 11 Mal größeres Intensitätsverhältnis Ξ auf als die geordnete Heusler-Legierung ($\text{CMS:Mn-Al12,5}(0\text{nm}/450^\circ\text{C})$). Bei einer Überlagerung einer MnO- und Mn-Schicht hat das metallische Mn daher einen größeren Gesamt-Beitrag an Υ als bei einer Überlagerung von MnO mit einer Co_2MnSi -Schicht gleicher Dicke. Die absolute MnO-Schichtdicke muss sich auch bei einem variiertem Υ nicht ändern.

Mit steigender Mn-Schichtdicke weisen die beiden *as-prepared*-Proben der Serie CMS:Mn eine streng monotone Zunahme der Mn-Konzentration Ξ auf (siehe Abb. 5.43(LINKS)). Dabei ist die Steigung der Kurve als auch der Absolutwert bei $d_{\text{Mn}} \approx 0$ nm der überoxidierten Probe um etwa einen Faktor zwei größer als im Fall der optimalen Oxidation. Während die überoxidierte Probe einen Maximalwert von $\Xi^{\text{max}} = 10,3$ erreicht, weist CMS:Mn-Al12,5 nur ein Maximum

³⁹Die geringere Sauerstoffdosis ist in erster Näherung mit einer Zunahme der Al-Schichtdicke gleichzusetzen. Die Position der zugehörigen Referenz im CMS:Al-Keil verschiebt sich damit zu einer größeren Al-Schichtdicke und damit näher an die Plateau-Region mit signifikantem TMR heran. Da aber die genaue Transformation von t_{Ox} in eine Schichtdicke d_{Al} nicht bekannt ist, wird für diese Probe kein Referenzwert bei $d_{\text{Mn}} = 0$ nm angegeben.

von $\Xi^{\max} = 3,7$ auf. Die relative Mn-Konzentration ist trotz nominell gleicher Mn-Schichtdicke signifikant verschieden. Aufgrund der starken Überoxidation der Probe CMS:Mn-A11,4 diffundiert offensichtlich bereits während der Oxidation weiteres Mn zur Barriere. Dadurch nimmt die Gesamtdicke der Co_2MnSi -Abdeckschicht aus Mn, MnO und Al_2O_3 zu. Das Co-Signal (typischerweise $I^{L^3}(\text{Co}) \approx 1$) wird wegen der exponentiellen Abschwächung durch diese Deckschicht überproportional kleiner (Verdopplung der Deckschicht entspricht eine Änderung von Ξ um einen Faktor 0,37). Da Ξ auf $I^{L^3}(\text{Co})$ normiert ist, kommt es zu den derartig großen Unterschieden in der relativen Mn-Konzentration.

Nach dem Tempern der Probe CMS:Mn-A12,5 nimmt der Metallizitätsgrad auf einen konstanten Wert von 0,29 ab. Dieser entspricht dem der entsprechenden Referenzprobe. Der überwiegende Teil des Mn verbleibt metallisch, aber auch hier entsteht während der Auslagerung eine dünne MnO-Schicht an der Grenzfläche durch Reduktion der Al_2O_3 -Barriere. Die Mn-Konzentration Ξ nimmt bei der Rekristallisation bei allen Mn-Schichtdicken ab. Ein Großteil des als metallische Schicht verbliebenen Mn diffundiert während des Tempens in das Co_2MnSi . In der Heusler-Legierung entsteht somit ein Mn-Überschuss. Ξ ist bei $d_{\text{Mn}} \approx 1,4 \text{ nm}$ um einen Faktor 2,6 größer, als im Fall der optimal geordneten Co_2MnSi : $\Xi(\text{CMS:Al-Keil}(2,3 \text{ nm}/500^\circ\text{C})) = 0,75$. Diffundiert sämtliches Mn in das Co_2MnSi , muss demnach eine Grenzflächen-Defektkonzentration von über 100% entstehen. Wahrscheinlicher ist eine partielle Diffusion in das Co_2MnSi mit einer restlichen verbleibenden Mn-Schicht zwischen Barriere und Elektrode.

Im Fall der Überoxidation ($d_{\text{Al}} = 1,4 \text{ nm}$) und dicken Mn-Schichten ($d_{\text{Mn}} \geq 1,5 \text{ nm}$) nimmt die relative Manganintensität Ξ wie bei der Probe CMS:Mn-A12,5 durch das Tempern ab. Das nicht oxidierte, metallische Mn diffundiert in die Heusler-Elektrode und es kommt ebenfalls zu einem Mn-Überschuss. Bei dünneren Mn-Interkallationsschichten kehrt sich der Trend um. Die Mn-Konzentration nimmt leicht zu, d.h. Mn diffundiert aus der Elektrode zur Barriere und es entsteht eine Mn-Verarmung im Co_2MnSi . Der Metallizitätsgrad Υ nimmt bei allen Schichtdicken relativ zur nicht ausgelagerten Probe ab und fällt auf ein Minimum von ungefähr 0,125. Sämtliches detektiertes Mn ist oxidiert. Die im *as-prepared*-Zustand vorhandene Mn-Schicht ($d_{\text{Mn}} \geq 0,7 \text{ nm}$) ist während des Tempens mit dem Co_2MnSi interdiffundiert oder vollständig oxidiert.

Exemplarisch für die Serie CMS:Mn ist in Abbildung 5.44 ein Tiefenprofil der Position CMS:Mn-A11,4 ($0,28 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$) gezeigt. Zum Vergleich sind die Referenzproben ohne In-

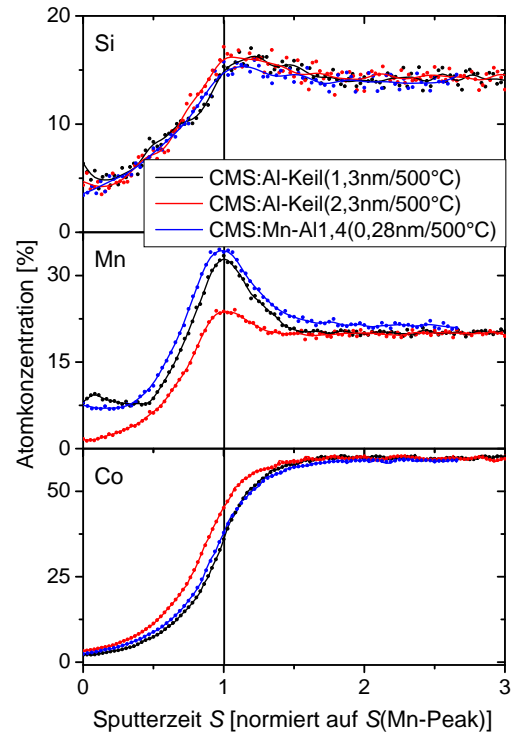


Abbildung 5.44: Tiefenprofil der Probe CMS:Mn-A11,4 ($0,28 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$) und der zugehörigen Referenzen, aufgeteilt für die einzelnen Elemente. Die Mn-Interkallation reduziert nicht den Stress in der Barriere, sie bricht während des Tempens auf. Eine Mn-Diffusion zur Barriere ist wahrscheinlich.

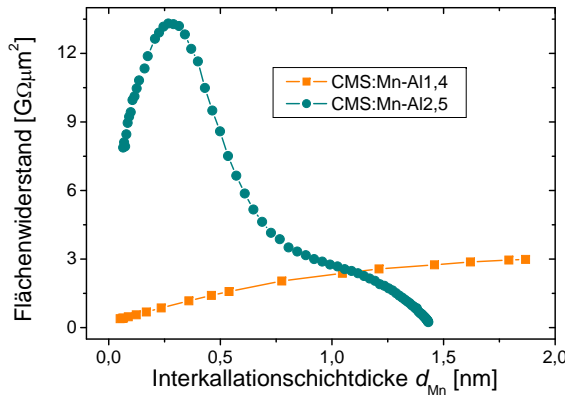


Abbildung 5.45: Flächenwiderstand der vollständigen Proben CMS:Mn-Al1,4 ($d_{\text{Mn}}/450^\circ\text{C}$) und CMS:Mn-Al2,5 ($d_{\text{Mn}}/380^\circ\text{C}$). Bei der überoxidierten Probe ist die Widerstandsänderung entlang des Keils gering. Bei der unteroxidierten Probe steigt der Widerstand auf maximal $R_A = 13\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$. Es bildet sich eine Mn-Si-O-Verbindung.

Material	E_{Gap} [eV]	Quelle
Si	1,1	[75]
MnO	3,6	[387]
Al_2O_3	9,6	[401]
Al_2SiO_5	9,1	[401]
SiO_2	8	[387]

Tabelle 5.4: Gap-Energie E_{Gap} einiger Halbleiter und Isolatoren.

terkallation $\text{CMS:Al-Keil}(1,4\text{nm}/500^\circ\text{C})$ und $\text{CMS:Al-Keil}(2,3\text{nm}/500^\circ\text{C})$ gezeigt. Das Co-Profil der Interkallationsprobe entspricht nahezu dem der überoxidierten Referenz. Die Si-Konzentration an der Barriere ist leicht reduziert. Die Mn-Schicht scheint eine Oxidation und Anreicherung von Si an der Barriere abzuschirmen. Somit ist die Bildung von $\text{Mn}_3\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ oder Mn_2SiO_4 unwahrscheinlich. Das Mangan-Profil zeigt aufgrund der zusätzlichen Mn-Schicht sowohl an der Grenzfläche (Peak) als auch im Bulk eine etwa 2 Prozentpunkte größere Mn-Konzentration. Außerdem ist Mangan an der Oberfläche der halben Probe zu finden. Die Mn-Interkallation verhindert das Aufbrechen der Al_2O_3 -Barriere nicht vollständig. Offensichtlich kommt es noch partiell zu einer Korngrenzendiffusion von Mn, die zum Aufbrechen der Barriere beiträgt. Es kann angenommen werden, dass mit zunehmender Schichtdicke der Mn-Interkallation ein Aufbrechen der Barriere verhindert wird.

Flächenwiderstand

Der Flächenwiderstand der beiden getemperten, vollständigen Proben CMS:Mn ist in Abbildung 5.3.2 gezeigt. Der Widerstand von CMS:Mn-Al1,4 nimmt in dem untersuchten Schichtdickenintervall von $R_A = 0,5\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ auf $3\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ zu. Durch die Überoxidation formiert sich an der Barriere eine MnO-Schicht (bei sehr dünnen d_{Mn} agglomeriert das MnO möglicherweise in Korngrenzen und bildet keine geschlossene Schicht), deren Dicke für $d_{\text{Mn}} \leq 1\text{nm}$ mit der Mn-Grenzflächenkonzentration ansteigt. Der Widerstand nimmt um einen Faktor vier zu. Bei $d_{\text{Mn}} \geq 1\text{nm}$ ist die maximale MnO-Schichtdicke (Knick in Υ) erreicht und ein Teil der Mn-Interkallation verbleibt als metallische Schicht und diffundiert in das Co_2MnSi . Die Dicke der isolierenden MnO-Schicht ist hier nicht mehr proportional zur Mn-Konzentration, sondern geht in Sättigung. Ebenso wird auch die Zunahme des Flächenwiderstandes geringer und R_A geht asymptotisch gegen den Maximalwert von $3\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$. Eine Si-Diffusion in das Manganoxid kann aufgrund der Diffusionsanalyse ausgeschlossen werden, so dass reines

MnO entsteht. MnO hat eine verglichen mit Al_2O_3 geringe Gap-Energie von 3,6 eV (siehe Tab. 5.3.2), [387] so dass die beträchtliche MnO-Zwischenschicht den Gesamtwiderstand nur um einen Faktor 6 ändert. Außerdem wird das Aufbrechen der Barriere und damit die Bildung von Pinholes mit zunehmender Mn-Schichtdicke verhindert. Auch dadurch steigt der Flächenwiderstand. Der im Vergleich zu CMS:Al-Keil(1,4nm/450°C) geringere Widerstand bei $d_{\text{Mn}} \approx 0$ nm resultiert aus der um 50 s verkürzten Oxidation.

Die unteroxidierte Probe CMS:Mn-Al2,5 hat bei $d_{\text{Mn}} = 0$ nm einen größeren Widerstand von $8 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$, resultierend aus der um 0,9 nm dickeren Al_2O_3 -Barriere. Der Widerstand steigt mit der Mangan-Konzentration bis $d_{\text{Mn}} = 0,3$ nm auf maximal $13 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ an. Möglicherweise bildet sich bei dieser Mn-Konzentration während des Temperns an der Grenzfläche eine spezielle Mn-(Al)-Si-O Legierung. Der Widerstand von Übergangsmetallen in Verbindung mit SiO_x kann abhängig von der SiO_x -Konzentration um bis zu 12 (!) Größenordnungen zunehmen. [402] Bei einer dickeren Mn-Interkallationsschicht ($d_{\text{Mn}} \geq 0,3$ nm) fällt der Widerstand auf $0,1 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ ab und ist damit in der typischen Größenordnung für MTJs mit 3d-Metall-Elektroden und einer Barrierendicke von $d_{\text{Al}} = 2,5$ nm (vgl. Kap. 3.1). Mit zunehmender Mn-Schichtdicke werden Co und Si von der Al_2O_3 -Barriere verdrängt, so dass die Bildung einer Si und O basierten Legierung unwahrscheinlich wird.

Ordnung

Der Ordnungsparameter der unteroxidierten Probe CMS:Mn-Al2,5 nimmt etwa linear mit der Mn-Schichtdicke ab (siehe Abb. 5.46). Das Maximum von $\Gamma = 0,33$ bei $d_{\text{Mn}} = 0$ nm spiegelt eine nahezu perfekte Ordnung wieder. Mit steigender Dicke der Mn-Interkallationsschicht nimmt der Ordnungsparameter auf einen Wert von 0,29 ab. Das belegt eine Mn-Diffusion in das Co_2MnSi , wie sie bereits aus Υ und Ξ geschlossen wurden. Mit zunehmender Mn-Defektdichte nimmt die Ordnung des Co_2MnSi ab.

Bei der überoxidierten Probe bleibt bis zu einer Schichtdicke von $d_{\text{Mn}} \approx 1,3$ nm der Metallizitätsgrad konstant auf $\Gamma \approx 0,31$. Bei $d_{\text{Mn}} = 0$ nm tritt durch die Mn-Diffusion zur Barriere eine Mn-Verarmung im Co_2MnSi auf und die Ordnung der Heusler-Elektrode ist nicht ideal. Mit zunehmender Mn-Schichtdicke kehrt sich die Mn-Verarmung im Co_2MnSi in einen Mn-Überschuss um, der ebenso die Ordnung stört. Zwischen den Messpunkten $d_{\text{Mn}} = 0,3$ nm und $d_{\text{Mn}} = 1,3$ nm kann ein Maximum im Ordnungsparameter an einer Schichtdicke erwartet werden, wo sich Mn-Überschuss und Mn-Verarmung gerade aufheben.

Dickere Mn-Schichten ($d_{\text{Mn}} \geq 1,3$ nm) resultieren in einer Abnahme der Ordnung ($\Gamma = 0,29$).

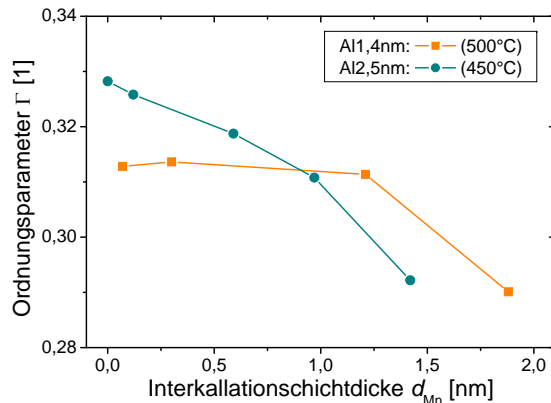


Abbildung 5.46: Aus Co-Absorptionsspektren der Proben CMS:Mn-Al1,4 ($d_{\text{Mn}}/500^\circ\text{C}$) und CMS:Mn-Al2,5 ($d_{\text{Mn}}/450^\circ\text{C}$) bestimmter Ordnungsparameter Γ . Sowohl bei der überoxidierten als auch bei der unteroxidierten Probe nimmt die Ordnung des Co_2MnSi aufgrund zunehmender Mn-Defektkonzentration ab.

Bei der überoxidierten Probe verbleibt auch nach der Rekristallisation ein signifikanter MnO-Anteil an der Grenzfläche und die absolute Mn-Menge, die bei der Auslagerung mit dem Co_2MnSi interdiffundiert, ist geringer. Die Mn-Defektkonzentration im Co_2MnSi ist daher für $d_{\text{Mn}} \geq 1,3 \text{ nm}$ bei gleicher nomineller Mn-Schichtdicke geringer als bei der unteroxidierten Probe und der Ordnungsparameter damit größer.

Verglichen mit CMS:Co ($\Gamma(\text{CMS:Co-Al1,4}(1,5\text{nm}/450^\circ\text{C})) = 0,27$) bleibt die Heusler-Legierung unter dem Einfluss von Mn-Defekten gut geordnet. Entweder die geschätzte hohe Mn-Defektkonzentration hat nur einen geringen Einfluss auf die Bandstruktur oder das Mn verbleibt zu einem größeren Teil als separate Schicht zwischen Barriere und Elektrode.

Grenzflächenmagnetisierung

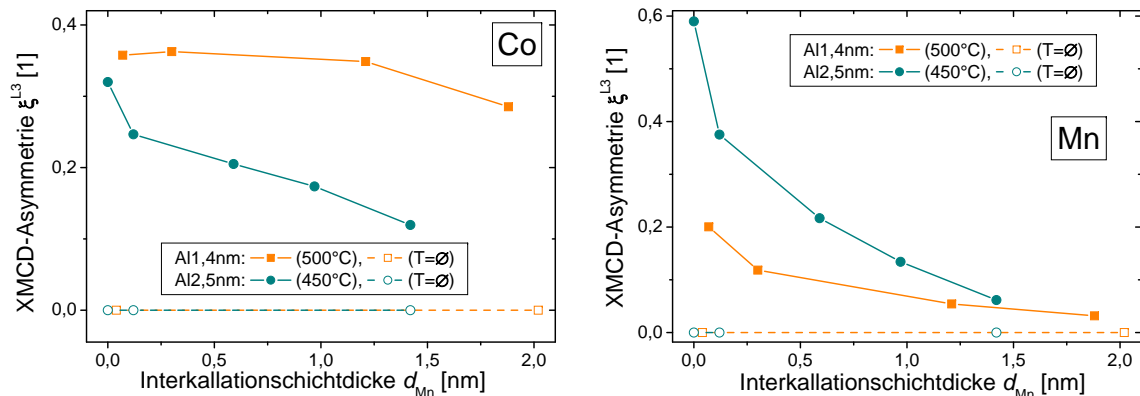


Abbildung 5.47: Co- und Mn-XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} der Proben CMS:Mn vor und nach der Auslagerung. Die Abnahme der Momente resultiert aus einer zunehmenden Defektkonzentration im Co_2MnSi .

In Abbildung 5.47 ist die maximale XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} von Mangan und Kobalt als Maß für das magnetische Moment an der Grenzfläche dargestellt. Die *as-prepared*-Proben CMS:Mn zeigen bei keiner Schichtdicke einen signifikanten Dichroismus. Die Heusler-Legierung ist ungeordnet und es bilden sich keine ferromagnetischen Cluster an oder in der Barriere.

Die unteroxidierte Probe $\text{CMS:Mn-Al12,5}(d_{\text{Mn}}/500^\circ\text{C})$ weist bei allen Schichtdicken ein signifikantes magnetisches Moment der Co- und Mn-Atome auf. Mit der Dicke der Mn-Interkallation nimmt das Moment von Co um einen Faktor drei ($\xi^{\text{L3}}(\text{Co}) = 0,32 \dots 0,12$) und das von Mn um einen Faktor 10 ($\xi^{\text{L3}}(\text{Mn}) = 0,59 \dots 0,06$) ab. In Abbildung 5.48 ist das simulierte magnetische Moment in Abhängigkeit von der Defektdichte gezeigt. Werden Si-Plätze mit Mn-Atomen verunreinigt, nimmt das Mn-Moment leicht ab, das Co-Moment hingegen zu. Eine Abnahme sowohl der Co- als auch der Mn-Momente wird für eine zunehmende Mn-Konzentration im Co-Untergitter gefunden. Bei der unteroxidierten Probe müssen daher überwiegend die Co-Untergitter mit dem interdiffundierenden Mn besetzt werden.

In der überoxidierten Probe bleibt die Kobalt-Asymmetrie bis zu einer Schichtdicke von etwa 1,2 nm auf einem konstanten Wert von $\xi^{\text{L3}}(\text{Co}) = 0,35$. Die Mn-Asymmetrie nimmt ebenso wie bei der unteroxidierten Probe ab. $\xi^{\text{L3}}(\text{Mn})$ ist bei allen Schichtdicken durch die paramagnetischen Mn-Atome der MnO-Schicht reduziert. Bei $d_{\text{Mn}} \approx 0 \text{ nm}$ liegt durch die Überoxidation

eine Mn-Verarmung im Co_2MnSi vor. Mit zunehmender Mn-Schichtdicke nimmt die Mn-Verarmung ab und geht in einen Mn-Überschuss über. Die Mn-Verarmung entspricht in erster Näherung einem Co-Überschuss im Co_2MnSi , da sich bevorzugt Mn_2SiO_4 bildet und somit Si möglicherweise ebenfalls zur Barriere diffundiert.⁴⁰ Die Abhängigkeit $\xi^{\text{L}^3}(\text{Co})$ von d_{Mn} muss daher qualitativ der Untersuchung der Co-Verunreinigung ($\text{CMS:Co-A11,4}(d_{\text{Co}}/500^\circ\text{C})$, Abb. 5.39) entsprechen. In einem Schichtdickenintervall von 0,2 bis 1,0 nm ist das Co-Moment bei beiden Proben nahezu konstant und von der Co-Defektkonzentration nahezu unabhängig. Das Mn-Moment nimmt mit abnehmender Co-Defektkonzentration leicht zu. Diese leichte Zunahme wird durch die viel stärkere Veränderung aufgrund von Mn-Defekten in CMS:Mn-A11,4 überlagert. Bei größeren Mn-Defektdichten ($\text{CMS:Mn-A11,4}(d_{\text{Mn}} \geq 1,2 \text{ nm}/450^\circ\text{C})$) nehmen Co- und Mn-Moment ab. Das magnetische Moment wird daher auch bei CMS:Mn-A11,4 maßgeblich wie in CMS:Mn-A12,5 von Mn-Defekten auf Co-Gitterplätzen beeinflusst.

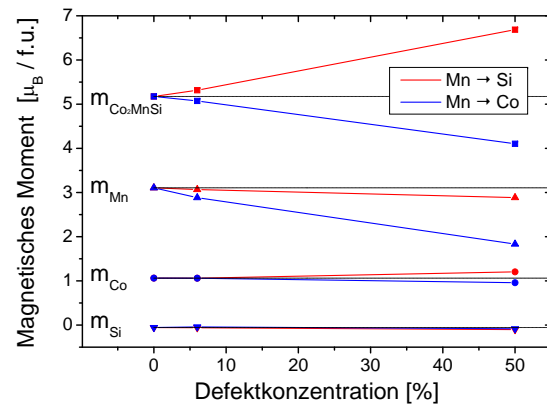


Abbildung 5.48: Simulation der magnetischen Momente unter dem Einfluss einer variablen Co-Defektkonzentration. Das Gesamtmoment kann durch Mn-Defekte je nach Besetzung des Untergitters signifikant vergrößert oder reduziert werden.

Magnetowiderstand

Die Abbildung 5.49 zeigt die TMR-Effektamplitude der getemperten Keilproben CMS:Mn . Die leicht unteroxidierte Probe zeigt eine steile Abnahme des TMR mit zunehmender Mn-Schichtdicke von dem Referenzwert ($\text{TMR} = 30\%$) auf null Prozent. Aus den Grenzflächeneigenschaften wurde eine zunehmende Mn-Defektkonzentration auf den Co-Gitterplätzen und/oder die Bildung einer Mn-Schicht an der Grenzfläche gefolgert. In Abbildung 5.50 (RECHTS) ist die simulierte Spinpolarisation für verschiedene Defektkonzentrationen jeweils für Si- und Co-Untergitter dargestellt. Bei Mn-Defektkonzentrationen $C \leq 50\%$ im Si- oder Co-Untergitter ist die Spinpolarisation an der Fermi-Energie nahezu unverändert. Es entsteht kein zusätzliches Band in der Energielücke. Das ist in Übereinstimmung mit den Simulationen von Picozzi.[20] Die Änderung des TMR ist daher nicht auf eine veränderte Bandstruktur des Co_2MnSi durch eine zunehmende Defektkonzentration zurückzuführen.

Die Existenz einer Mn-Schicht zwischen Barriere und Co_2MnSi kann anhand der Diffusionsanalyse nicht eindeutig belegt werden. Metallisches Mangan ist ein Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von $T_N = 100 \text{ K}$. [197] Bei Raumtemperatur ist die Schicht paramagnetisch. An den paramagnetischen Atomen kann ein Spinflip der tunnelnden Elektronen stattfinden. Mit zunehmender Mn-Schichtdicke bzw. flächiger Bedeckung erhöht sich die Streuwahrscheinlichkeit und der TMR nimmt ab. Nur mit der Mn-Schicht kann die Abnahme des TMR erklärt werden, was die Existenz dieser Schicht belegt.

⁴⁰Eine Si-Verarmung ist bisher nicht nachgewiesen. Möglicherweise kann aufgrund der geringen Atomgröße genug Si aus dem Bulk-Material diffundieren, so dass an der Grenzfläche keine nachweisbare Verarmung vorliegt.

In der Proben CMS:Mn-A11,4 befindet sich bei allen Dicken der Mn-Interkallation eine MnO-Schicht zwischen Co_2MnSi und Al_2O_3 . MnO ist ein Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von $T_N < 116\text{ K}$. [75] Durch Spinstreuung an paramagnetischen Mn-Atomen verschwindet der spinabhängige Magnetowiderstand für alle d_{Mn} .

Spannungsabhängigkeit

Die Spannungsabhängigkeit wird für die Probenposition CMS:Mn-A12,5 (0,6 nm/380°C) mit messbarer TMR-Amplitude untersucht. Der TMR(U) ist in Abbildung 5.50(LINKS) gezeigt und mit der entsprechenden Referenz verglichen. Bei der Interkallations-Probe ist U_{invert} um 160 meV verschoben. Die Asymmetrie der Kurve und die charakteristische Schulter bei $U_B \approx -300\text{ mV}$ sind nahezu verschwunden. Die simulierte Spinpolarisation (Abb. 5.50(RECHTS)) weist bei einer Besetzung der Co- und Si-Gitterplätze nur marginale Veränderung der Bandstruktur auf. Bei Defektdichten von 50% bzw. $2 \times 25\%$ ist die Feinstruktur der Zustandsdichte wie bei der vollständig ungeordneten Probe verschmiert, behält aber im Gegensatz dazu die wesentlichen Charakteristika (hohe Spinpolarisation bei E_F und das Minimum bei $E \approx 500\text{ eV}$). Bei einer Besetzung der Si-Plätze mit einer Defektdichte von 50% verschiebt sich zusätzlich die Bandstruktur um etwa 200 meV zu größeren Energien. Eine große Mn-Defektkonzentration im Si-Gitter kann ausgeschlossen werden, da die detektierte Änderung von U_{invert} der Verschiebung der simulierten Bandstruktur unter dem Einfluss von Si-Atomen widerspricht. Mit diesen Simulationen kann die Modifikation der Spannungsabhängigkeit und insbesondere der stark abnehmende TMR-Effekt nicht erklärt werden. Das Mn lagert sich daher als eine Schicht zwischen der Al_2O_3 -Barriere und dem Co_2MnSi an und interdiffundiert nur zu einem kleinen Teil mit dem benachbarten Co_2MnSi .

Zusammenfassung

Die Probenserie CMS:Mn mit einer Mn-Interkallationsschicht ist auf ihre chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften untersucht worden. Im Fall einer überoxidierten Barriere oxidiert die Mn-Interkallation und es bildet sich eine MnO_x -Schicht. Dennoch segregiert zusätzliches Mangan an der Barriere und es kommt zu einer Mn-Verarmung im Co_2MnSi . Das Aufbrechen der Barriere wird nicht unterbunden. Mit zunehmender Mn-Konzentration und im Fall der unteroxidierten Probe diffundiert metallisches, nicht oxidiertes Mangan teilweise in das Co_2MnSi und es kommt zu einem Mn-Überschuss im Co_2MnSi . Der andere

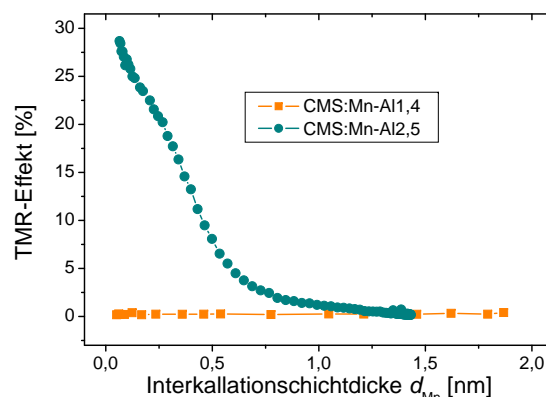


Abbildung 5.49: Magnetowiderstandseffekt der getemperten Proben CMS:Mn als Funktion der Schichtdicke der Mn-Interkallation. Die Probe CMS:Mn-A11,4 zeigt keinen messbaren Magnetowiderstand. Die MnO-Schicht an der Barrierengrenzfläche zerstört den spinabhängigen Tunneleffekt.

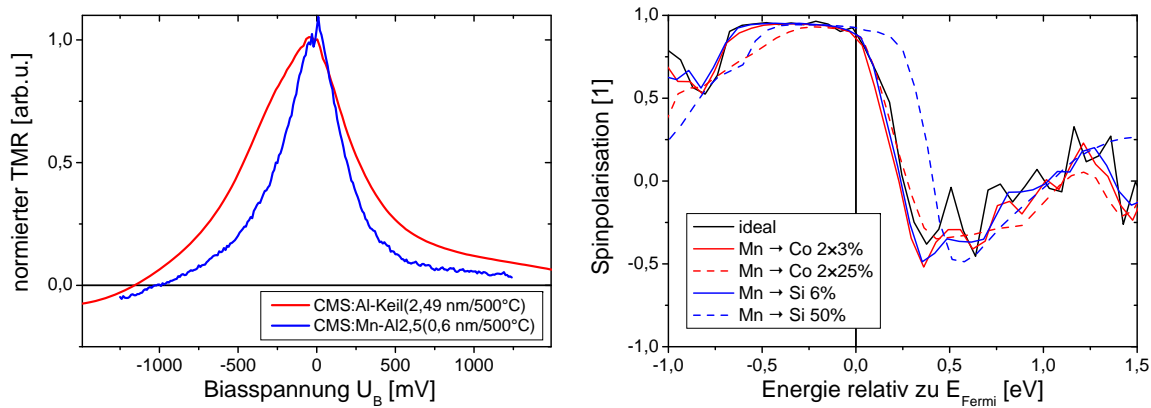


Abbildung 5.50: (LINKS) TMR in Abhängigkeit von der Biasspannung der Probe CMS:Mn-Al_{2,5}(0,6nm/450°C) und der zugehörigen Referenz. (RECHTS) Spinpolarisation in Abhängigkeit von der Wahl des Untergitters bei verschiedenen Mn-Defektkonzentrationen. Mn-Defekte bis 50% verändern die Bandstruktur nur marginal.

Teil verbleibt an der Grenzfläche als eine Schicht paramagnetischen Mangans. Durch die Mn-Zwischenschicht wird die Formation einer hochohmigen Siliziumoxid-Legierung an der Barriere verhindert und der Widerstand des Systems nimmt stark ab. Selbst bei der unteroxidierten Probe bildet sich während des Temperns durch Reduktion des Al₂O₃ eine dünne MnO_x-Schicht. Aus den magnetischen Eigenschaften folgt nach einem Vergleich mit simulierten Magnetisierungen eine überwiegende Besetzung der Co-Gitterplätze mit Mn-Atomen. Dadurch reduziert sich aber nicht die theoretische Spinpolarisation. Der abnehmende Magnetowiderstand kann daher nicht auf einen Verlust des halbmetallischen Charakters zurückgeführt werden. Die an der Grenzfläche gebildete paramagnetische Mn- bzw. MnO-Schicht erhöht die Spinflip-Wahrscheinlichkeit an paramagnetischen Ionen. Mit zunehmender Schichtdicke bzw. flächiger Anlagerung an der Grenzfläche fällt der TMR. Bei der überoxidierten Probe ist die MnO-Schicht für alle d_{Mn} derartig dick, dass der TMR überall verschwindet.

5.3.3 Si-Interkallation

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen der Probe mit einer Silizium-Interkallationsschicht vorgestellt. Wie in den vorangegangenen Abschnitten werden die magnetischen, chemischen und elektronischen Eigenschaften einer überoxidierten ($\text{CMS:Si-Al1,4}(d_{\text{Si}}/T=\emptyset, 500^\circ\text{C})$) mit denen einer unteroxidierten Probe ($\text{CMS:Si-Al2,5}(d_{\text{Si}}/450^\circ\text{C})$) verglichen.⁴¹

Chemische Grenzflächeneigenschaften

In Abbildung 5.51 sind die relative Mn-Konzentration Ξ (LINKS) sowie der Metallizitätsgrad des Mangans Υ (RECHTS) dargestellt. Bei der *as-prepared*-Probe CMS:Si-Al1,4 nimmt der Metallizitätsgrad bereits bei einer etwa 1 nm dicken Si-Schichtdicke von $\Upsilon = 0,17$ (überwiegende MnO-Formation) steil auf 0,28 zu. Bei weiterer Zunahme der Schichtdicke steigt Υ auf 0,34 an. Dieser Wert entspricht ungefähr dem aus der Simulation berechneten Wert für vollständig metallisches Mangan. Die Si-Interkallation schirmt das Mn vor einer Überoxidation ab. Das spiegelt sich auch in der Grenzflächenkonzentration des Mn wieder. Diese nimmt innerhalb von 1 nm auf $\Xi \approx 0,9$ ab und erreicht bei $d_{\text{Si}} = 2,9$ nm einen Wert von $\Xi \approx 0,65 \pm 0,1$. Dieser Wert liegt geringfügig unter der Mn-Konzentration wie sie im CMS:Al-Keil bei optimaler Oxidation gefunden wurde ($\Xi = 0,75$). Die Mn-Diffusion zur Barriere wird durch die Si-Schicht offensichtlich unterbunden. Möglicherweise bindet stattdessen das Si den bei der Überoxidation anfallenden Sauerstoff. Die Eindringtiefe der Sauerstoffionen ist bei einer Beschleunigungsspannung $U_{\text{Ox}} = -10$ V deutlich kleiner als die maximale Gesamtdicke der Aluminium- und Si-Interkallationsschicht von $d_{\text{Al}} + d_{\text{Si}} = 4,2$ nm. Die Sauerstoffatome können daher, sofern keine Atome diffundieren, nicht direkt mit dem Mn im Co_2MnSi reagieren. Außerdem bleibt das Si partiell unoxidiert.

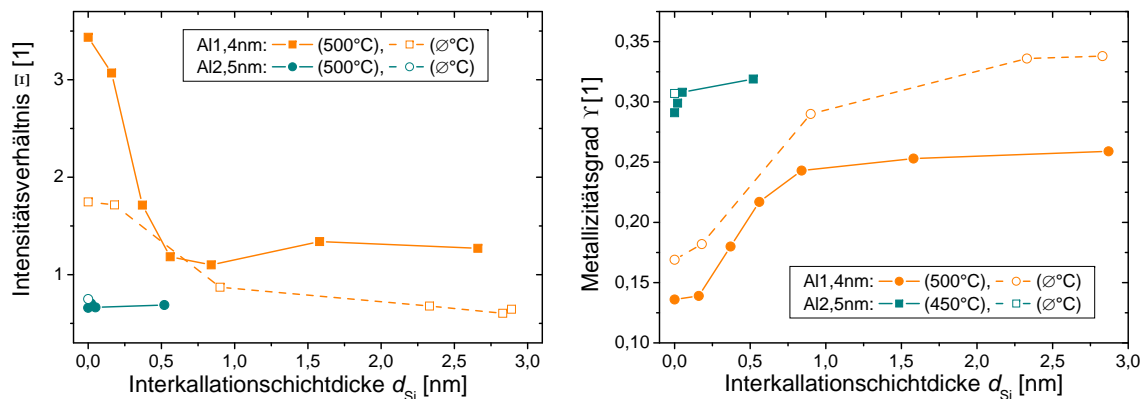


Abbildung 5.51: relative Mn-Intensität Ξ (LINKS) und Metallizitätsgrad Υ (RECHTS) der Proben CMS:Si in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Si-Interkallation. Bereits eine etwa 1 nm dicke Si-Schicht unterdrückt die Segregation und Oxidation von Mn an der Grenzfläche.

⁴¹ Aufgrund eines vorzeitigen Strahlzeit-Endes (Defekt im Speicherring) konnten die XAS-Messungen an der Probe $\text{CMS:Si-Al2,5}(d_{\text{Si}}/T=\emptyset)$ nicht mehr durchgeführt werden. Es wird stellvertretend nur die zugehörige Referenz $\text{CMS:Al-Keil}(2,5\text{nm}/T=\emptyset)$ jeweils bei $d_{\text{Si}} = 0$ nm gezeigt.

Die getemperte Probe CMS:Al-Keil1,4 zeigt keinen monotonen Zusammenhang zwischen Si-Schichtdicke und dem Konzentrationsverhältnis Ξ . Bis zu einer Si-Schichtdicke von etwa 0,7 nm nimmt die Mn-Konzentration auf $\Xi = 1,2$ steil ab und steigt bei größerer Schichtdicke auf einen konstanten Wert von $\Xi = 1,3 \pm 0,1$ wieder leicht an. Der Metallizitätsgrad nimmt wie im *as-prepared*-Zustand zunächst steil auf $\Upsilon = 0,24$ zu und erreicht bei $d_{\text{Si}} \geq 0,8$ ein Plateau, das näherungsweise unabhängig von der Si-Schichtdicke ist. Im Schichtdickenintervall $d_{\text{Si}} = 0 \dots 0,8$ nm wird mit zunehmender Dicke der Si-Interkallation die Überoxidation kompensiert. Das Si schirmt eine Mn-Oxidation und Diffusion zunehmend ab. Bei $d_{\text{Si}} \geq 0,8$ nm nimmt die Mn-Konzentration wieder leicht zu.

Im Folgenden soll die für die Kompensation der Überoxidation minimal benötigte Si-Schichtdicke abgeschätzt werden: In der Probe CMS:Al-Keil ist die Al_2O_3 -Barriere bei einer Al-Schichtdicke von 2,3 nm optimal oxidiert. Diese Al-Schicht ist $\Delta d_{\text{Al}} = 0,9$ nm dicker als bei der hier diskutierten Probe CMS:Si-A11,4. Die zur vollständigen Oxidation von $d_{\text{Al}} = 0,9$ nm zu Al_2O_3 notwendige Anzahl der Sauerstoff-Atome $N(\text{O})$ berechnet sich aus der Atom-Konzentration von Al ($\mathcal{N}(\text{Al}) = 60,2 \text{ 1/nm}^3$ [75]) zu $N(\text{O}) = 3/2 \cdot \mathcal{N}(\text{Al}) \cdot d_{\text{Al}} = 81 \text{ 1/nm}^2$. Diese Sauerstoff-Atome werden in CMS:Si-A11,4 in einer an die Barriere angrenzenden Schicht gebunden. Sollte sich ausschließlich eine SiO_2 - ($1/2 \cdot 81 \approx 40 \text{ Si-Atome/nm}^2$) bzw. Mn_2SiO_4 -Schicht ($1/4 \cdot 81 \approx 20 \text{ Si-Atome/nm}^2$) bilden, folgt unter Berücksichtigung der Atomkonzentration von reinem Si ($\mathcal{N}(\text{Si}) = 50 \text{ 1/nm}^3$ [75]) eine mindestens benötigte Si-Schichtdicke von 0,8 nm bzw. 0,4 nm. Die benötigte Si-Schichtdicke zur Kompensation des Sauerstoffs durch die Formation von SiO_2 stimmt mit der Si-Schichtdicke mit minimaler Mn-Konzentration gut überein. Der Großteil des Si formiert daher SiO_2 . Bei $d_{\text{Si}} \geq 0,8$ nm verbleibt umgekehrt ein Teil des Si unoxidiert. Die Zunahme der Mn-Konzentration in $\Xi(d_{\text{Si}})$ kann erklärt werden, wenn das nicht oxidierte Si während des Temprens in das Co_2MnSi diffundiert und dort ausschließlich Co-Untergitter besetzt.

Generell ist Υ gegenüber der *as-prepared*-Probe stark vergrößert und Ξ deutlich kleiner. Unabhängig von der Si-Schichtdicke nimmt die MnO-Konzentration während der Auslagerung zu, d.h. zusätzliches Mn diffundiert zur Grenzfläche und bildet mit dem anfänglichen SiO_x eine energetisch günstigere Mn_2SiO_4 -Legierung oder eine $\text{Mn}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ -Doppellage (siehe Tab. 7.2). Diese Mn_2SiO_4 -Schicht bleibt bei $d_{\text{Si}} \geq 0,8$ nm als konstanter Offset vorhanden, obwohl die Si-Schicht eine Oxidation des Mn zunächst abschirmt. Die Mn_2SiO_4 -Schichtdicke ist hier nahezu unabhängig von der ursprünglichen Si-Schichtdicke (Υ ist konstant).

Bei keiner gemessenen Keilposition der getemperten Probe CMS:Si-A11,4 ist aufgrund der Mn_2SiO_4 -Formation eine Mn-Konzentration entsprechend der optimalen Oxidation in CMS:Al-Keil zu finden. Ein weitere Reduktion von Ξ auf den Wert 0,75 ist zwischen den Datenpunkten $d_{\text{Si}} = 0,5$ nm und $d_{\text{Si}} = 0,7$ nm nicht ausgeschlossen. Möglicherweise kann an der Position mit passender Anzahl von Si- zu O-Atomen für eine Formation von perfektem SiO_2 die Bildung der Mn_2SiO_4 verhindert werden. Angenommen diese Formation trifft auch bei größeren Si-Schichtdicken zu, bliebe dann unoxidiertes Si an der Grenzfläche übrig, welches in das Co_2MnSi diffundieren oder als Schicht an der Barriere verbleiben kann.

Bei $d_{\text{Si}} = 0$ nm der unteroxidierten Probe CMS:Si-A12,5 beträgt im *as-prepared*-Zustand die relative Mn-Konzentration $\Xi = 0,8$ und der Metallizitätsgrad $\Upsilon = 0,31$. Die zugehörige getemperte Probe weist für alle Si-Schichtdicken nahezu unverändert eine relative Mangan-Intensität von $\Xi = 0,7 \pm 0,03$ auf. Das unoxidierte Si verbleibt somit als separate Schicht an

der Grenzfläche oder diffundiert unter gleichmäßiger Besetzung der Co- und Mn-Gitterplätze in das Co_2MnSi . Die Auslagerung bewirkt bei $d_{\text{Si}} = 0 \text{ nm}$ eine leichte Abnahme der Mn-Konzentration und des Metallizitätsgrades. Wie bereits bei sämtlichen zuvor diskutierten Proben scheint das Al_2O_3 partiell reduziert zu werden. Der Metallizitätsgrad steigt mit zunehmender Si-Schichtdicke auf $\Upsilon \geq 0,3$. Der Anteil von oxidiertem Mangan ist gegenüber der Referenzprobe ohne Si-Zwischenschicht wie bei der *as-prepared*-Probe signifikant geringer.

In Abbildung 5.52 sind Auger-Tiefenprofile der Probe CMS:Si-Al1,4 an ausgesuchten Keilpositionen ($d_{\text{Si}} = 0,25 \text{ nm}$, $0,56 \text{ nm}$, $1,58 \text{ nm}$) und die der entsprechenden Referenzproben gezeigt. Anhand der Co-Profile kann mit zunehmender Si-Schichtdicke eine Verlagerung der Co-Flanke zu kleinerer Probentiefe gefunden werden.⁴² Bereits bei $d_{\text{Si}} = 0,56 \text{ nm}$ entspricht die Position der Co-Flanke der aus Probe CMS:Al-Keil($2,3 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$) mit optimaler Oxidation. Die Mn-Segregation an der Grenzfläche wird unterdrückt. Die maximale Intensität im Mn-Profil nimmt mit zunehmender Si-Schichtdicke ab. Die Si-Interkallationsschicht unterdrückt die Mn-Diffusion zur Barriere. Bei $d_{\text{Si}} \geq 0,56 \text{ nm}$ befindet sich kein Mn an der Oberfläche der halben Probe. Die geringere Mn-Diffusion während des Temperns reduziert den Stress in der Barriere und die Barriere bricht nicht auf. Die Mn-Peak-Konzentration ist bei $d_{\text{Si}} \geq 0,56 \text{ nm}$ konstant auf einem Wert von etwa 26% und ist damit deutlich größer als bei der optimal oxidierten Probe CMS:Al-Keil($2,3 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$) von 23%. Unabhängig von der Si-Schichtdicke kommt es an der Grenzfläche, wie anhand der XAS-Untersuchung gezeigt, zur Bildung von Mn-Si-O.

Mit zunehmender Dicke der Si-Interkallationsschicht steigt die Si-Konzentration im Grenzflächenpeak um relativ 30% an. Das Si verbleibt somit (zumindest teilweise) zwischen Barriere und Co_2MnSi . Außerdem ist bereits bei kleinerer Probentiefe die Si-Konzentration vergrößert. Al und Si interdiffundieren während der Oxidation und/oder der Auslagerung. Die Formation von Al_2SiO_5 ist wahrscheinlich, da es die Legierung mit der kleinsten Formationsenthalpie dieser Arbeit ist (Tab. 7.2). Al_2SiO_5 ist eine stabile Tunnelbarriere, die den spinabhängigen Tunneleffekt nicht beeinflusst.[403] Die Verbreiterung des Si-Peaks in Richtung Bulk- Co_2MnSi bzw. die Zunahme der Bulk-Konzentration um bis zu 2,5 Prozentpunkte (relative 17%) zeigt die vermutete Diffusion von nicht oxidiertem Si in das Co_2MnSi . Diese Diffusion scheint in geringer Probentiefe auf Kosten der Co-Konzentration und in größerer Tiefe auf Kosten der Mn-Konzentration zu geschehen. Direkt unter der Grenzfläche kommt

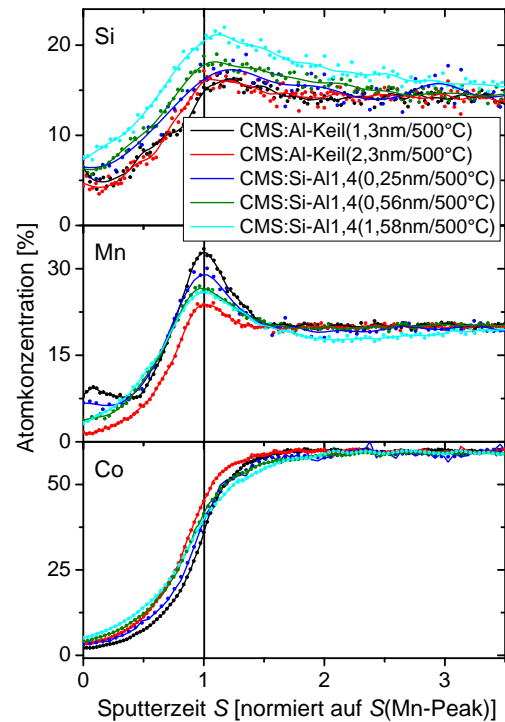


Abbildung 5.52: Auger-Tiefenprofil ausgewählter Proben der Serie CMS:Si-Al1,4 und zugehöriger Referenzen: CMS:Si-Al1,4 ($0,25 \text{ nm}$, $0,56 \text{ nm}$, $1,58 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$) und CMS:Al-Keil ($1,3 \text{ nm}$, $2,3 \text{ nm}/500^\circ\text{C}$). Die Si-Interkallation führt zu einer Si-Defektformation im Co_2MnSi und der Formation einer Al_2SiO_5 -Barriere.

⁴²Um eine unterschiedliche Tiefenaufösung nicht berücksichtigen zu müssen, wird die Position der Flanke bei etwa 50% Signalhöhe, d.h. etwa 30% Co-Atomkonzentration diskutiert.

es daher vermehrt zu einer Besetzung der Co-Untergitter mit Si-Atomen.

Flächenwiderstand

Die chemischen Eigenschaften werden nun mit dem in Abbildung 5.53 gezeigten Flächenwiderstand der getemperten Proben CMS:Si verglichen. Der Widerstand der unteroxidierten Probe CMS:Si-A12,5 ändert sich im vermessenen Schichtdickenintervall nur um 20% von $25 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ auf $20 \text{ G}\Omega\mu\text{m}^2$ und unterliegt somit der normalen Schwankung auf einer Probe. Diese Probe weist keine signifikante Änderung der Grenzflächenkonzentration oder des Metallizitätsgrades auf. Dementsprechend bleibt der Widerstand auf einem konstanten Niveau.

Die Probe CMS:Si-A11,4 weist bereits bei einer Interkallation von nur wenigen Si-Atomen/nm² eine Zunahme des Widerstandes um zwei Größenordnungen auf ($R_A^{\text{max}} \approx 1 \text{ T}\Omega\mu\text{m}^2$). Bei weiterer Zunahme der Si-Schichtdicke fällt der Widerstand wieder ab.

Die Untersuchungen der Proben mit Mn- und Co-Interkallation zeigen einen besonders großen Flächenwiderstand, wenn die SiO₂-Konzentration an bzw. in der Barriere groß ist.[402] Die alleinige Formation von SiO₂ und Al₂SiO₅ kann den außergewöhnlich hohen Widerstand bei $d_{\text{Si}} \approx 0 \text{ nm}$ nicht erklären, da R_A antiproportional zur SiO₂-Konzentration sinkt. Der Widerstand fällt, je weiter Mn und Co von der Barriere verdrängt werden. Ein großer Widerstand, d.h. eine große Gap-Energie ist daher nur für die Formation einer Mn-Al-Si-O-Legierung mit einer speziellen Stöchiometrie (z.B. Mn₃Al₄Si₃O₁₂ oder Mn₂Al₄Si₅O₁₈) zu finden. Mit abnehmender Mn-Konzentration ist die benötigte Stöchiometrie zur Bildung dieser Legierung nicht mehr vorhanden und der Widerstand sinkt. Bei etwa 0,7 nm ist das Minimum in der Mn-Konzentration zu finden. Anhand der theoretischen Sauerstoff-Konzentration ist für diese Schichtdicke eine vollständige Oxidation des Si berechnet worden. Es bildet sich aber zusätzlich an der Grenzfläche zum Co₂MnSi eine Mn₂SiO₄-Schicht mit konstanter Dicke. An dieser Position entspricht R_A dem der Referenzprobe ohne Interkallationsschicht (CMS:Al-Keil(1,4 nm/450°C)) und dem der leicht unteroxidierten Probe (CMS:Si-A12,5(0,7 nm/380°C)) mit Si-Interkallation. Die Al₂O₃/SiO₂/Mn₂SiO₄-Schicht bildet demnach eine Barriere mit vergleichbarem Widerstand wie die Probe mit optimaler Oxidation. Bei Schichtdicken $d_{\text{Si}} > 0,7 \text{ nm}$ nimmt der Widerstand bis auf etwa $350 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$ ab. In diesem Bereich bleibt nicht oxidiertes Si zurück, dass u.a. mit dem Al₂O₃ zu Al₂SiO₅ interdiffundieren kann. Letzteres hat eine etwa 5% geringere Gap-Energie als perfektes Aluminiumoxid (siehe Tabelle 5.3.2), so dass der Absolutwiderstand mit

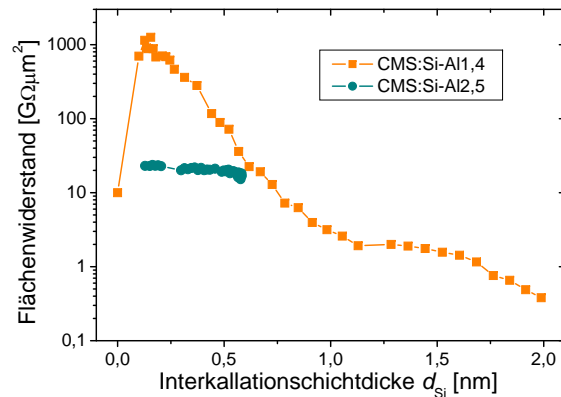


Abbildung 5.53: Flächenwiderstand der vollständigen Proben CMS:Si-A11,4 ($d_{\text{Mn}}/450^\circ\text{C}$) und CMS:Si-A12,5 ($d_{\text{Mn}}/380^\circ\text{C}$). Aufgrund der Bildung einer Mn-Si-O-Legierung nimmt der Widerstand der überoxidierten Probe zunächst drastisch zu und mit zunehmender Schichtdicke wieder ab, während er bei der unteroxidierten Probe auf einem mittleren Wert nahezu konstant bleibt.

zunehmender Si-Diffusion sinkt.

Ordnung

Der Ordnungsparameter Γ (siehe Abb. 5.54(LINKS)) nimmt in beiden getemperten Proben CMS:Si mit der Schichtdicke der Silizium-Interkallation zu. Es ergibt sich bei der unteroxidierten Probe ein maximaler Ordnungsparameter von $\Gamma = 0,45$. Dieser Wert ist signifikant größer als der anhand von CMS:Al-Keil als charakteristisch für ein gut geordnetes Material angegebene Ordnungsparameter ($\Gamma = 0,34$). Mit zunehmendem berechneten Ordnungsparameter Γ nimmt die Ausprägung bzw. die Peakbreite der Ordnungsschulter aber ab. Offensichtlich entspricht damit sowohl ein besonders großer ($\Gamma \geq 0,36$) als auch ein geringer Ordnungsparameter ($\Gamma \leq 0,3$) einer schlechten Ordnung. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5.54(RECHTS) ausgewählte Absorptionsspektren gezeigt. Die veränderte Peakform lässt auf eine Änderung der Zustandsdichte der unbesetzten $3d$ -Plätze schließen. Die Zunahme in Γ ist daher im Gegensatz zur Co- und Mn-Interkallation ein Indiz für eine steigende Si-Defektkonzentration im Co_2MnSi .

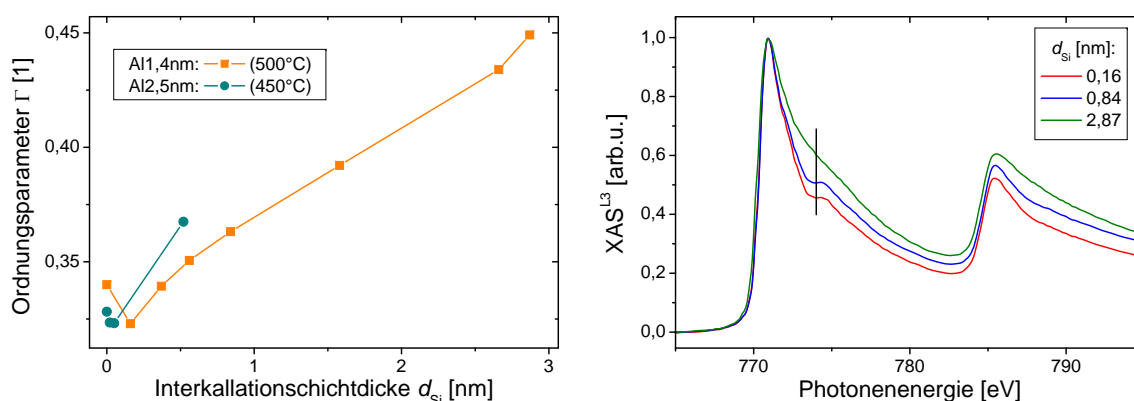


Abbildung 5.54: (LINKS) Ordnungsparameter Γ an der Grenzfläche der halben getemperten Proben CMS:Si in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke. (RECHTS) XAS^{L³}-Absorptionsspektren für ausgewählte Si-Schichtdicken der Probe CMS:Si-Al1,4 ($d_{\text{Si}}/500^\circ\text{C}$). Die Ordnungsschulter ist mit zunehmender Si-Interkallation weniger stark ausgeprägt. Die relative Intensität im Wendepunkt nimmt aber zu. Das deutet trotz des erhöhten Γ auf eine schlechtere Ordnung.

Eine signifikante Silizium-Diffusion in der Probe CMS:Si-Al1,4 ist in Ξ und Υ erst bei Schichtdicken $d_{\text{Si}} \geq 0,7$ nm detektiert worden. Der Ordnungsparameter ändert sich aber bereits bei kleineren Schichtdicken ($d_{\text{Si}} \leq 0,7$ nm). Es diffundiert demnach stets ein geringer Si-Anteil, der nicht zur SiO_2 - bzw. Mn_2SiO_4 -Formation beiträgt. Bei der überoxidierten Probe steigt der Ordnungsparameter, d.h. die Si-Defektkonzentration erst bei größeren Schichtdicken an. Das oxidierte Si trägt nicht zur Diffusion bei, weshalb bei der unteroxidierten Probe eine größere Anzahl Si-Atome diffundieren. Die Si-Defektdichte im Co_2MnSi ist daher bei nominell gleicher Schichtdicke der Si-Interkallation bei der unteroxidierten Probe geringfügig größer als bei der überoxidierten.

Eine mögliche Erklärung für die dennoch relativ ähnliche Grenzflächenordnung trotz der unterschiedlichen Menge zur Diffusion beitragender Si-Atome geht auf die Diffusionstiefe des Si

zurück. Möglicherweise wird durch das an der Grenzfläche formierte Mn-Si-Al-O die Diffusion vom Si behindert, so dass die Defektkonzentration entlang der Dicke der Co_2MnSi -Schicht bei CMS:Si-Al1,4 einen größeren Gradienten aufweist als in der unteroxidierten Probe. Daraus kann trotz unterschiedlicher zur Verfügung stehender Konzentration von nicht oxidiertem Silizium eine vergleichbare Grenzflächen-Defektkonzentration resultieren.

Bei sehr dünnen Si-Schichten ($d_{\text{Si}} \leq 0,4 \text{ nm}$) weist der Ordnungsparameter bei beiden Proben ein Minimum von $\Gamma = 0,32$ auf. Bei CMS:Si-Al1,4 fällt die Si-Schichtdicke, an der das Minimum zu finden ist, mit dem Maximum im Widerstand, d.h. mit der Formation der Al-Si-Mn-O-Legierung zusammen. Letzteres resultiert demnach in einer Reduktion der Grenzflächen-Ordnung. Möglicherweise wird aus dem direkt angrenzenden Co_2MnSi Mn abgezogen. Die Mn-Verarmung reduziert den Ordnungsparameter (vgl. Abb. 5.38(RECHTS)).

Grenzflächenmagnetisierung

In Abbildung 5.55 sind die maximalen XMCD-Asymmetrien $\xi^{\text{L}3}$ von Co und Mn als Funktion der Si-Schichtdicke der Serie CMS:Si gezeigt. Die *as-prepared*-Proben weisen bei keiner Schichtdicke ein messbares magnetisches Moment auf. Eine Clusterung von Co-Atomen (wie bei $\text{CMS:Al-Keil}(1,4\text{nm}/500^\circ\text{C})$, eingetragen bei $d_{\text{Si}} = 0 \text{ nm}$) oder eine initiale Ordnung der Proben kann ausgeschlossen werden.

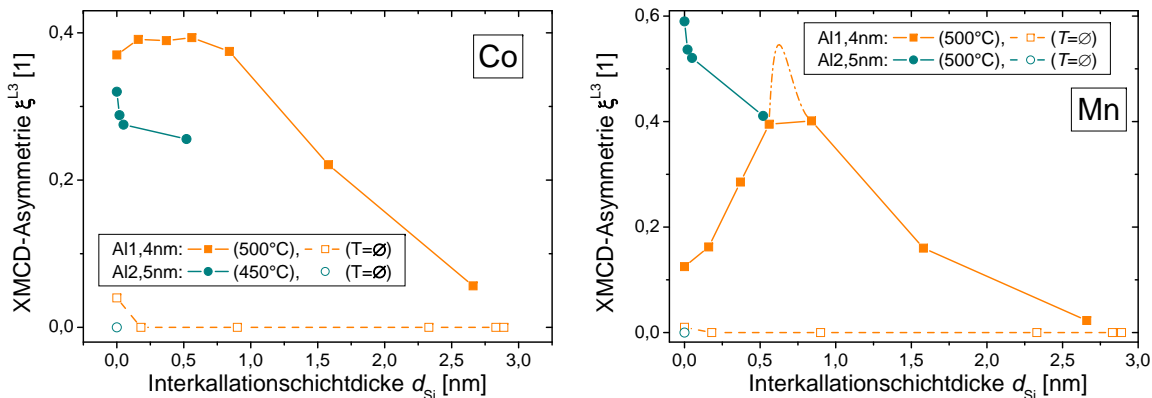


Abbildung 5.55: maximale XMCD-Asymmetrie an der Co- (LINKS) und Mn- $L_{2,3}$ -Kante (RECHTS) der Probenserie CMS:Si . Die gestrichelt eingezeichnete Linie zeigt einen möglichen Verlauf von $\xi^{\text{L}3}(\text{Mn})$ zwischen den Messpunkten $d_{\text{Si}} = 0,56 \text{ nm}$ und $d_{\text{Si}} = 0,84 \text{ nm}$, motiviert durch den maximalen TMR bei $0,65 \text{ nm}$. Darauf wird im Rahmen der Diskussion des TMR eingegangen.

Die getemperte Probe $\text{CMS:Si-Al1,4}(d_{\text{Si}}/500^\circ\text{C})$ weist bis zu einer Si-Schichtdicke von $0,8 \text{ nm}$ eine konstante Co-Asymmetrie $\xi^{\text{L}3}(\text{Co}) = 0,38 \pm 0,01$ auf. In diesem Schichtdickenintervall oxidiert das Si und es kommt nur zu einer marginalen Si-Diffusion in das Co_2MnSi . Umgekehrt nimmt die Mn-Verarmung im Co_2MnSi ab. Bei größeren Schichtdicken ($d_{\text{Si}} \geq 1,0 \text{ nm}$), d.h. mit zunehmender Defektkonzentration fällt die Co-Asymmetrie auf $0,06$ ab. Die Mn-Asymmetrie nimmt mit der Si-Schichtdicke vom Referenzwert auf $\xi(\text{Mn}) = 0,4$ bei $d_{\text{Si}} = 0,65 \pm 0,15 \text{ nm}$ zu. Durch die Abnahme der Grenzflächenkonzentration der paramagnetischen Mn-Ionen nimmt das Mn-Moment scheinbar zu. Die Reduktion des Moments durch Si-Diffusion überlagert mit einer Zunahme durch die abnehmende Konzentration von

paramagnetischem Mn. Tatsächlich wird das Moment bei $d_{\text{Si}} = 0$ nm dem der unteroxidierten Probe entsprechen ($\xi^{\text{L}3}(\text{Mn}) = 0,6$, vgl. Abb. 5.22) und bei $d_{\text{Si}} \geq 0$ nm sinken. Mit zunehmender Si-Schichtdicke nimmt das Mn-Moment ab und verschwindet bei $d_{\text{Si}} = 2,7$ nm nahezu vollständig ($\xi^{\text{L}3}(\text{Si}) = 0,02$). Die Si-Atome der angrenzenden, reinen Si-Schicht können keinen Einfluss auf die Mn- und Co-Magnetisierung haben. Es kommt lediglich zu einer exponentiellen Abschwächung des Absolutsignals $I^{\text{L}3}$ und ξ^{abs} , diese Abnahme kürzt sich bei der Berechnung von $\xi^{\text{L}3}$ wieder heraus. Die Reduktion der Momente muss daher mit einer Änderung der Co_2MnSi -Ordnung, d.h. mit zunehmender Defektdichte erklärt werden.

In Abbildung 5.56 sind simulierte Zustandsdichten in Abhängigkeit von der Si-Defektdichte und der Besetzung der Untergitter gezeigt. Das bereits im idealen Co_2MnSi verschwindende Moment des Siliziums ist unabhängig von der Defektdichte und Untergitterplatz konstant. Das Mn-Moment nimmt im Fall einer Si-Defektkonzentration von je 25% in den beiden Co-Untergittern um 17% ab. Bei Besetzung der Mn-Gitterplätze ist das Mn-Moment unverändert. Die Magnetisierung des Co sinkt in beiden Fällen, bei Besetzung des Mn-Untergitters nimmt das Moment schneller ab. Im Experiment kann eine Besetzung der Mn-Gitterplätze nicht ausgeschlossen werden, die gemessene Abnahme der Momente kann aber nur aus einer dominierenden Verunreinigung der Co-Untergitter resultieren. Das stimmt mit der Schlussfolgerung aus der Diffusionsanalyse überein.

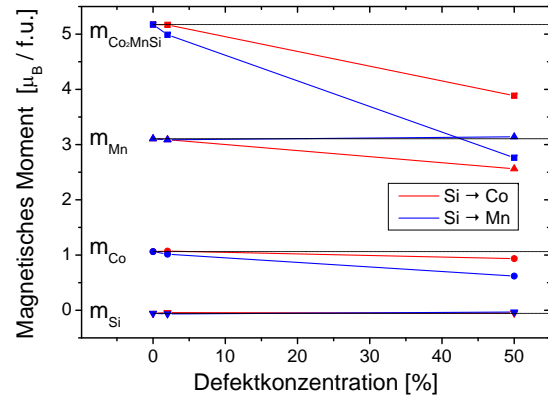


Abbildung 5.56: Simulation der magnetischen Momente unter dem Einfluss einer Si-Verunreinigung. Das Gesamtmoment kann durch Verunreinigung mit Fremdatomen signifikant vergrößert oder reduziert werden.

Das Co- und insbesondere das Mn-Moment der getemperten, unteroxidierten Probe weist eine steile Abnahme bei minimaler Si-Schichtdicke auf ($d_{\text{Si}} \leq 0,5$ nm). Bereits ein geringer Anteil Si führt zu einer Änderung des magnetischen Momentes. Diese Abnahme ist bei der überoxidierten Probe durch die Mn-Verarmung im Co_2MnSi maskiert. Das Co-Moment ist zusätzlich wegen der Formation von Co_2MnAl aufgrund der Unteroxidation der Barriere erniedrigt, das Mn wird durch letztere Modifikation nur geringfügig beeinflusst (vgl. Abb. 5.22). Auch bei dieser Probe kann die Änderung des magnetischen Momentes durch Si-Defekte im Co-Untergitter erklärt werden (Mn- und Co-Moment nehmen ab), eine Besetzung des Mn-Untergitters kann nicht ausgeschlossen werden.

Magnetowiderstand

Der Magnetowiderstandseffekt der Serie CMS:Si ist in Abbildung 5.57(LINKS) als Funktion der Si-Schichtdicke aufgetragen. Der TMR der überoxidierten Probe CMS:Si-A11,4 nimmt bis zur Si-Schichtdicke von 0,65 nm auf einen maximalen TMR von $36,5 \pm 0,5\%$ zu. Das korrespondiert mit einem Minimum in der Mn-Konzentration und einem Maximum im magnetischen Moment. Dieser Wert entspricht nahezu dem maximalen TMR der Keilprobe

CMS:Al-Keil(2,3nm/450°C) von 41%, obwohl der Metallizitätsgrad kleiner und die Mn-Konzentration größer ist. Das an der Grenzfläche befindliche Mn-Si-O hat daher entweder nur einen geringen Einfluss auf den TMR oder unterdrückt einen deutlich größeren Magnetowiderstandseffekt, wie er für eine MTJ mit halbmetallischer Elektrode erwartet werden kann. Mit zunehmender Schichtdicke fällt der TMR-Effekt ab und verschwindet bei $d_{\text{Si}} = 1,7$ nm vollständig. Diese Abnahme korreliert mit der Reduktion des magnetischen Momentes von Co und Mn auf nahezu null und mit der zunehmenden Si-Defektkonzentration. Insbesondere bei $d_{\text{Si}} \geq 0,8$ nm ist die Diffusion von Si-Atomen in das Co_2MnSi stark ausgeprägt. Mit abnehmender Grenzflächenmagnetisierung und -ordnung reduziert sich also auch die Spinpolarisation.

Der Kurvenverlauf von $\text{Mn-}\xi^{\text{L}^3}(d_{\text{Si}})$ und $\text{TMR}(d_{\text{Si}})$ zeigt eine enge Korrelation. Daher kann zwischen den Messwerten $d_{\text{Si}} = 0,5$ nm und $d_{\text{Si}} = 0,84$ nm eine weitere Steigerung von $\xi(\text{Mn})$ auf einen Wert wie bei CMS:Al-Keil ($\xi^{\text{L}^3} = 0,6$) erwartet werden (in Abb. 5.55 gestrichelt eingezeichnet). Das unterstreicht den engen Zusammenhang zwischen der magnetischen Grenzflächenordnung der Probe und dem Magnetowiderstand bzw. der effektiven Spinpolarisation.

Bei der Si-Schichtdicke mit maximalem TMR bildet sich während der Oxidation und Auslagerung eine Al_2SiO_5 -Tunnelbarriere. SiO_2 stört den spinabhängigen Tunnelprozess offensichtlich nicht. Das ist in guter Übereinstimmung mit Transportuntersuchungen an MTJs mit Co-Fe-B-Elektrode und Al-Si-O-Barriere.[403]

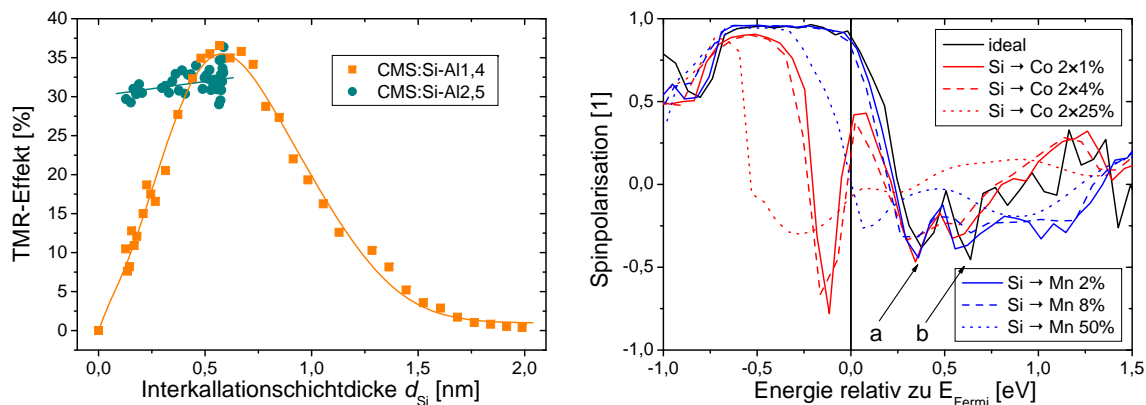


Abbildung 5.57: (LINKS) TMR in Abhängigkeit von der Si-Interkallation der Proben CMS:Si. Bei $d_{\text{Si}} = 0,65$ nm wird in der überoxidierten Probe ein maximaler TMR von 36% erreicht. (RECHTS) Spinpolarisation der s -Elektronen in Abhängigkeit von der Si-Defektdichte im Mn- bzw. Co-Untergitter des Co_2MnSi . Bereits bei geringen Defektdichten befinden sich zusätzliche Zustände in dem Gap.

In Abbildung 5.57(RECHTS) ist die aus der Simulation berechnete Spinpolarisation der s -Elektronen für verschiedene Defektkonzentrationen gezeigt. Keinen Einfluss auf die Zustandsdichte bei E_{F} haben Si-Defekte mit einer Konzentration kleiner gleich 8% im Mn-Untergitter. Mit stark zunehmender Defektdichte ($C \approx 50\%$) auf den Mn-Plätzen verschiebt sich das Minimum mit negativer Spinpolarisation von +300 eV zur Fermi-Kante. Die Spinpolarisation bei E_{F} nimmt auf 0,02 drastisch ab. Bei einer Besetzung der Co-Untergitter bildet sich bereits bei einer geringen Defektkonzentration $C = 2 \times 1\%$ etwa 120 meV unterhalb der Fermi-Kante im Gap ein zusätzliches Band, aus dem eine große negative Spinpolarisation von bis zu $-0,8$ resultiert. $P(E_{\text{F}})$ reduziert sich auf 0,11. Bei zunehmender Verunreinigung des Co-Gitters

verschiebt sich der Peak zu kleineren Energien und die Spinpolarisation an der Fermi-Kante verschwindet vollständig.

Aus der chemischen und magnetischen Untersuchung der halben Proben folgt, dass bei der überoxidierten Probe bevorzugt Co-Gitterplätze besetzt werden. Der verschwindende TMR kann daher in Übereinstimmung mit der Simulation mit einer geringen Si-Defektkonzentration in den Co-Gittern erklärt werden.

Der TMR der unteroxidierten Probe CMS:Si-A12,5 zeigt entlang des gesamten Keils eine mittlere Effektamplitude von $31,5 \pm 2\%$. Der TMR-Effekt nimmt bei dickeren Si-Schichten, d.h. mit zunehmender Si-Diffusion um etwa 1% zu. Die Effektamplitude ist damit wie der Flächenwiderstand und die chemischen Grenzflächeneigenschaften von dem Einfluss der Si-Interkallationsschicht nahezu unabhängig. Lediglich der Ordnungsparameter und die magnetischen Eigenschaften weisen auf eine Si-Verunreinigung im Co_2MnSi hin. Als eine geschlossene Schicht an der Grenzfläche kann das reine Si offensichtlich nicht verblieben sein, da es als Spin-streuendes Material den TMR drastisch reduzieren würde. Das Si muss daher in das Co_2MnSi diffundiert oder oxidiert als zusätzliche Barriere angelagert sein. Der konstante TMR der leicht unteroxidierten Probe kann im Rahmen der Simulationen nur erklärt werden, wenn ausschließlich Mn-Untergitter besetzt werden oder die Si-Defektdichte in den Co-Untergittern klein bleibt ($C \leq 1\%$). Eine Besetzung des Mn-Gitters ändert erst bei einer großen Defektkonzentration den TMR.

Spannungsabhängigkeit

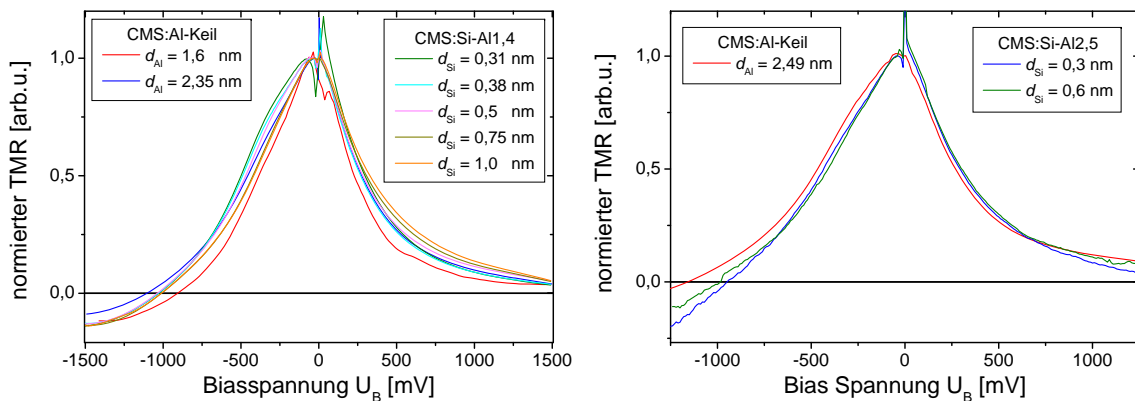


Abbildung 5.58: TMR in Abhängigkeit von der Biasspannung U_B für ausgewählte Si-Schichtdicken d_{Si} und die jeweils zugehörigen Referenzmessungen CMS:Al-Keil ($d_{Al}/450^\circ\text{C}$) ((LINKS): CMS:Si-A11,4 ($d_{Si}/450^\circ\text{C}$), (RECHTS): CMS:Si-A12,5 ($d_{Si}/380^\circ\text{C}$)). Bei beiden Systemen bleiben die charakteristischen Merkmale einer Heusler-Legierung erhalten.

Die Spannungsabhängigkeit des TMR für ausgewählte Positionen der beiden CMS:Si-Keile ist in Abbildung 5.58 gezeigt. Die überoxidierte Probe CMS:Si-A11,4 weist für alle untersuchten Schichtdicken eine vergleichbare TMR(U)-Abhängigkeit auf. Die Inversion findet konstant bei einer Biasspannung von $U_{\text{invert}} = -1025 \pm 15$ mV statt und liegt damit zwischen den Werten der beiden Referenzproben CMS:Al-Keil (1,6nm, 2,3nm/450°C). Die charakteristische Schulter bei etwa $U_B = -350$ mV ist bei $d_{Si} = 0,25$ nm mit geringer Si-Verunreinigung

besonders stark ausgeprägt und nimmt mit zunehmender Si-Schichtdicke kontinuierlich ab. Bei $d_{\text{Si}} \geq 0,75$ nm ist die Schulter wie bei CMS:Al-Keil (1,6nm/450°C) nahezu verschwunden. In der Simulation ändert sich bei sehr geringen Defektkonzentrationen ($C \leq 2\%$) sowohl auf den Co, als auch auf den Mn-Gitterplätzen die negative Spinpolarisation der beiden mit a und b gekennzeichneten Peaks (siehe Abb. 5.58). Peak a nimmt betragsmäßig leicht zu, Peak b ab. Bei größeren Defektkonzentrationen nehmen beide Peaks betragsmäßig ab. Diese bis etwa $C \approx 8\%$ geringen Modifikationen in der Spinpolarisation könnten die Ursache für die veränderte Ausprägung der Schulter mit zunehmender Si-Schichtdicke sein.

Die energetische Position der Peaks a und b verschiebt sich für $C \leq 8\%$ nur um einige meV. Das kann die bei allen Si-Schichtdicken konstante Inversionsspannung U_{invert} erklären.

Der TMR(U) der unteroxidierten Probe ist in Abbildung 5.58(RECHTS) dargestellt.⁴³ Der für Co_2MnSi charakteristische Verlauf ist bei allen d_{Si} erhalten. Lediglich U_{invert} verschiebt sich mit zunehmender Si-Schichtdicke um etwa 200 meV zu kleineren Energien. Durch eine starke Zunahme der Si-Defektkonzentration in den beiden Untergittern verschiebt sich in der Simulation das Minimum der Spinpolarisation um mehr als 300 mV, allerdings verschwindet damit einhergehend die Spinpolarisation an der Fermi-Kante. Der experimentelle Verlauf kann daher (unter Berücksichtigung der Ergebnisse von $\text{TMR}(d_{\text{Si}})$) nur mit einer moderaten Diffusion von Si auf Mn-Gitterplätze erklärt werden.

Temperaturabhängigkeit

Exemplarisch soll die Temperaturabhängigkeit des TMR der Position mit maximalem TMR CMS:Si-A11,4(0,65nm/450°C) untersucht und mit der Referenzprobe CMS:Si-A12,5(2,3nm/450°C) bei optimaler Oxidation verglichen werden. Bei CMS:Si-A11,4(0,65nm/450°C) ist das zusätzliche Silizium fast vollständig oxidiert (SiO_2). Ein Teil diffundiert in das Co_2MnSi auf Co-Untergitter. Der TMR wird dadurch leicht abgeschwächt. Weiterhin formiert sich ein geringer Anteil Mn_2SiO_4 zwischen Co_2MnSi und $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere. Die Probe mit Si-Interkallation erreicht bei $T_{\text{Kryo}} = 20$ K einen TMR von 95% ($\text{TMR}^{\text{RT}} = 37\%$), während die Referenzprobe mit optimaler Al-Schichtdicke einen TMR von 104% ($\text{TMR}^{\text{RT}} = 41\%$) aufweist. Damit nimmt der TMR in beiden Proben um einen Faktor 2,6 (entsprechend $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}} = 0,4$) ab.

Die normierten Kurven liegen nahezu deckungsgleich aufeinander, d.h. die Anteile an der totalen Leitfähigkeit stimmen in beiden Proben überein. Die Temperaturabhängigkeit von CMS:Al-Keil (2,3nm/450°C) resultiert

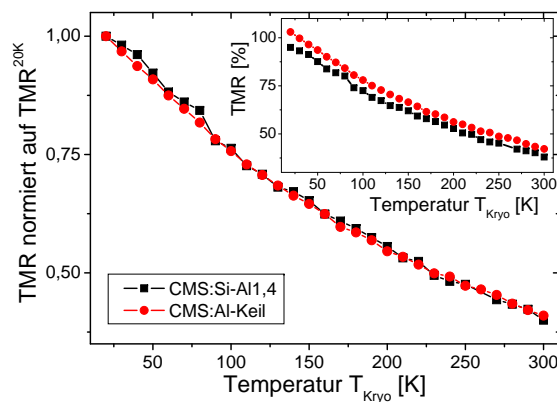


Abbildung 5.59: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des TMR-Effektes der beiden Probenpositionen mit maximalem TMR CMS:Si-A11,4(0,65nm/450°C) und CMS:Al-Keil(2,3nm/450°C). Der TMR ist normiert auf den TMR bei 20 K. Der Inset zeigt die absolute Effektamplitude. Beide Proben weisen (von einem konstanten Offset abgesehen) die gleiche Temperaturabhängigkeit mit der für Magnonenanregung charakteristischen konvexen Kurvenform auf.

⁴³Die Messung der Biasspannungs-Abhängigkeit der unteroxidierten Proben zeigt ein größeres Rauschen aufgrund von Al-Streuzentren an der Barriere.

maßgeblich aus einer Magnonenanregung. Charakteristisch dafür ist die konvexe TMR(T)-Kurvenform. Die Temperaturabhängigkeit von CMS:Si ist daher ebenfalls bestimmt durch die Magnonenstreuung. Zusätzliche temperaturabhängige Einflüsse (z.B. Spinstreuung) können ausgeschlossen werden. Die zum Tunnelprozess beitragenden Elektronen durchqueren demnach offensichtlich nicht das Mn_2SiO_4 . Letzteres muss sich daher beispielsweise wie in der Referenzprobe in Clustern angeordnet in den Korngrenzen befinden.⁴⁴ Außerdem kommt es nicht zu Hopping über verbliebene, nicht oxidierte Si-Atome, was zu einer Reduktion des $\text{TMR}_{20\text{K}}^{\text{RT}}$ führen müsste (siehe Kapitel 2.1.2). Reines Si diffundiert somit vollständig in das Co_2MnSi oder oxidiert. Die 0,65 nm dicke Si-Interkallationsschicht bildet zusammen mit der 1,4 nm dicken Al-Schicht eine ebenso gute Barriere, wie die 2,3 nm dicke reine Al-Schicht im CMS:Al-Keil. Als Erklärung für den leicht niedrigeren TMR mit gleicher Temperaturabhängigkeit kommt daher als wahrscheinlichster temperaturunabhängiger Prozess die Änderung der Bandstruktur durch eine Si-Diffusion in das Co_2MnSi in Frage. Das wird von der Simulation und der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit bestätigt.

Zusammenfassung

Die Transporteigenschaften der Probenserie CMS:Si mit einer Si-Interkallationsschicht zwischen Barriere und Co_2MnSi sind anhand ihrer chemischen und magnetischen Eigenschaften der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche diskutiert worden. Bei der leicht unteroxidierten Probe diffundiert während der Auslagerung sämtliches an der Barriere befindliches Si weit in das Co_2MnSi . Es bleibt nicht als reine Si-Schicht an der Grenzfläche zurück. Die Si-Grenzflächenkonzentration ist klein, so dass die chemischen Grenzflächeneigenschaften nahezu unabhängig von der Si-Schichtdicke sind. Lediglich der Ordnungsparameter und das magnetische Moment variieren. Anhand der elektronischen Eigenschaften kann eine Si-Diffusion auf Mn-Gitterplätze belegt werden. Die Spinpolarisation wird durch die Si-Verunreinigung nicht reduziert, sondern kann bei passender Konzentration sogar gesteigert werden.

In der überoxidierten Probe verhindert die Silizium-Interkallation nahezu vollständig eine durch Oxidation und Auslagerung induzierte Mn-Segregation, indem das Si den Sauerstoff bindet. Es entsteht eine $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barrieren-Doppellage, die während des Temperns möglicherweise zu einem stabilen Al_2SiO_5 interdiffundiert. Diese Schicht hat keinen Einfluss auf den TMR. Weiterhin bildet sich unabhängig von d_{Si} ein konstanter Anteil Mn_2SiO_4 . Diese ordnet sich in Clustern an und hat wie das MnO in der Referenzprobe wegen des großen Widerstandes nur einen verschwindenden Beitrag zum spinabhängigen Tunnelprozess.

Bis zu einer Schichtdicke von $d_{\text{Si}} = 0,65$ nm nimmt der verschwindende TMR aufgrund der Mn-Segregation auf ein Maximum zu, das nahezu den höchsten Wert in der Referenzprobe CMS:Al-Keil erreicht (37% vs. 41%). Wird mehr als die zur Kompensation der Überoxidation benötigte Si-Schichtdicke ($d_{\text{Si}} \geq 0,7$ nm) angeboten, fällt der TMR stark ab. Das nicht oxidierte Si diffundiert in das Co_2MnSi , besetzt im Unterschied zu der leicht unteroxidierten Probe aber bevorzugt die Co-Untergitter. Diese Si-Defekte zerstören bereits bei einer geringen Konzentration die Spinpolarisation. Die Temperaturabhängigkeit der Probe legt eine Änderung der Bandstruktur nahe und zeigt, dass das Magnonen unterstützte Tunneln nicht verändert wird.

Wie bereits bei der Probe mit Co-Interkallation besetzten die Si-Atome nicht einheitlich ein

⁴⁴Die Abnahme des TMR bei $d_{\text{Si}} \geq 0,65$ nm kann aber nicht wie bei der Referenzprobe mit einem Zusammenschluss der Mn_2SiO_4 -Cluster zu einer Schicht erklärt werden, da die Mn-Konzentration an der Grenzfläche konstant ist und der Widerstand fällt, statt zu zunehmen.

Untergitter, sondern wählen dieses in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke, also je nach Grad der Überoxidation. Durch die Überoxidation verstopfen zum einen die Korngrenzen des Co_2MnSi durch diffundierendes Mn. Die Korngrenzen-Diffusion wird bei der unteroxidierten Probe nicht behindert und das Si kann leichter in eine größere Probentiefe gelangen. Weiterhin unterscheiden sich die beiden Proben durch eine um 50°C abweichende Auslagerungstemperatur, die möglicherweise eine Besetzung der Mn-Gitterplätze zur Folge hat.

5.3.4 Zusammenfassung

Es wurden die Transporteigenschaften von CMS-MTJs unter dem Einfluss von modifizierten Co_2MnSi -Grenzflächen-Stöchiometrien und von Defektmaterial zwischen Elektrode und Barriere auf die Transporteigenschaften untersucht. Dazu wurden CMS-MTJs mit einer Zwischenschicht aus Mn, Co und Si präpariert, das in Abhängigkeit von der Barrierenschichtdicke entweder oxidiert oder als reine Schicht verbleibt. Bei der überoxidierten Probe kann zum Einen der Einfluss einer oxidischen Grenzflächenschicht studiert werden und zum Anderen die Möglichkeit der Unterdrückung der Überoxidation experimentell untersucht werden. Während der Auslagerung der Probe kann vorwiegend nicht oxidiertes Defektmaterial mit dem angrenzenden ungeordneten Co_2MnSi interdiffundieren. Die Grenzflächenstöchiometrie verändert sich zugunsten des an der Grenzfläche abgeschiedenen Elementes.

Durch Vergleich von Experiment und Simulation konnte die Korrelation zwischen Bandstruktur und Spannungsabhängigkeit des TMR-Effektes belegt werden. Die berechnete Spinpolarisation der *s*-Elektronen und Inversion des TMR zeigen eine signifikante Abhängigkeit von der Defektkonzentration, dem Defektmaterial, sowie den besetzten Gitterplätze. Durch diese Bandstrukturrechnungen kann die Spannungsabhängigkeit des TMR gut vorhergesagt werden. Ein Einfluss der Barrierenform auf den TMR(U) kann wegen der konstanten Barrierenschichtdicke vernachlässigt werden.⁴⁵

Zunächst wurden halbe Proben bezüglich ihrer chemischen und magnetischen Elektroden/Barrieren-Grenzflächeneigenschaften untersucht. Anhand dieser wurden die Transporteigenschaften, d.h. Leitfähigkeit, TMR-Effekt und Spannungsabhängigkeit des TMR diskutiert.

Die Ergebnisse der Untersuchung von chemischen, magnetischen und elektronischen Grenzflächeneigenschaften in Abhängigkeit von der Defektkonzentration sind im Folgenden zusammengefasst und bewertet:

CoO

In den Proben mit Co-Interkallationsschicht kann selbst bei einer starken Überoxidation der Barriere eine Formation von CoO_x nicht nachgewiesen werden. Das Co bleibt nahezu vollständig metallisch. Möglicherweise schirmt das Co eine Oxidation des Co_2MnSi ab oder Si diffundiert zur Grenzfläche und oxidiert mit dem anfallenden Sauerstoff zu SiO_2 . Eine Mn-Segregation mit Bildung von MnO_x wird bereits bei einer dünnen Co-Schicht verhindert.

⁴⁵Im Fall der Si-Interkallation kommt es durch die Bildung von SiO_2 zu einer zusätzlichen Barriere. Bei dieser Probe ist die Biasspannungs-Abhängigkeit des TMR von der Si-Schichtdicke und damit der Barrierenform (abgesehen von kleinsten Modifikationen) unabhängig. Insbesondere die Inversionsspannung ist konstant.

Co

Metallisches Co an der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche interdiffundiert während der Auslagerung mit dem Co_2MnSi und es entsteht ein Co-Überschuss. Die sich im Mn-Untergitter befindenden Co-Defektatome bestimmen maßgeblich die Transporteigenschaften. Die Spinpolarisation und der TMR-Effekt sinken mit zunehmender Defektkonzentration. Außerdem verschwindet die charakteristische Spannungsabhängigkeit, d.h. die Inversion des TMR und eine negative Spinpolarisation des Co_2MnSi . Co-Defekte im Si-Untergitter haben keinen Einfluss auf die Bandstruktur und die Transporteigenschaften, obwohl sie das magnetische Moment der Legierung beeinflussen können.

SiO₂

Die Formation einer SiO_2 -Schicht zwischen Barriere und Elektrode unterdrückt die Segregation von Mn an der Grenzfläche. Hierfür wird aber im Vergleich zum Co eine dickere Zwischenschicht benötigt. Möglicherweise interdiffundieren SiO_2 und Al_2O_3 zu Al_2SiO_5 . Nicht das gesamte Si oxidiert. Ein Rest nicht oxidierten Siliziums diffundiert auch dann in das Co_2MnSi , wenn die Si-Konzentration nicht zur Kompensation des vorhandenen Sauerstoffs ausreicht. Das SiO_2 an der Grenzfläche verändert nicht die Transporteigenschaften, sowohl Spannungsabhängigkeit als auch Temperaturabhängigkeit sind unverändert.

Si

Reines Si interdiffundiert in Abhängigkeit von der Grenzflächenbeschaffenheit bevorzugt auf Mn- oder Co-Gitterplätze. Werden die Co-Untergitter besetzt, nehmen Grenzflächenmagnetisierung und TMR-Effekt gleichermaßen mit zunehmender Defektkonzentration ab und verschwinden vollständig. An der Fermi-Kante im Gap der Minoritätselektronen bildet sich ein zusätzliches Band aus. Die Besetzung des Mn-Gitters mit einer geringen Defekt-Konzentration resultiert in einer leichten Zunahme des TMR-Effektes. Die Zustandsdichte ist fast unbeeinflusst durch die Besetzung der Mn-Plätze. Lediglich an der Fermi-Kante schließt sich ein kleiner Dip in der Spinpolarisation. Die Spannungsabhängigkeit des TMR ist in beiden Fällen nahezu unverändert, die Inversion der Spinpolarisation bleibt erhalten. Es bildet sich sowohl in der unteroxidierten, als auch in der überoxidierten Probe an der Grenzfläche stets eine Mn_2SiO_4 -Legierung. Der Einfluss dieser auf den TMR ist gering, so dass sich wahrscheinlich Mn_2SiO_4 -Cluster in den Korngrenzen bilden.

Mn

Metallisches Mn interdiffundiert während der Auslagerung mit dem Co_2MnSi nur unvollständig, d.h. es entsteht ein starker Konzentrationsgradient in der Co_2MnSi -Schicht. An der Grenzfläche bleibt möglicherweise eine reine Mn-Schicht zurück. Das bei RT paramagnetische Mn führt zu einer Spinstreuung und unterdrückt den TMR-Effekt vollständig. Eine Mn-Verunreinigung im Co_2MnSi ruft bis zu einer Defektkonzentration von 50% keine Änderung in der simulierten Zustandsdichte hervor. Sowohl Spinpolarisation als auch Inversion sind unverändert. Der TMR-Effekt wäre durch einen Mn-Überschuss unbeeinflusst. Leider wird diese vorteilhafte Eigenschaft durch folgenden Mechanismus zunichte gemacht.

MnO

Bei allen Proben findet sich nach der Auslagerung eine geringe MnO-Konzentration, selbst wenn eine Mn-Segregation im *as-prepared*-Zustand unterbunden ist und das Mn vollständig metallisch in der korrekten Stöchiometrie im Co_2MnSi vorliegt. Das der Barriere direkt be-

nachbarte Mn reduziert offensichtlich das Al_2O_3 . Das Mn diffundiert in den Proben **CoFe:Al-Keil** bereits bei einer Aktivierungsenergie von unter 400°C entlang von Korngrenzen durch die Elektrode zur Barriere, um einen eventuell vorhandenen Sauerstoffüberschuss im AlO_x zu reduzieren. Bei den CMS-MTJs ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion vergleichbar ($T_{\text{in}} = 380 \dots 450^\circ\text{C}$). Die Mn-Atome brauchen zudem nicht weit zu diffundieren, sondern können im Extremfall auf ihrem Gitterplatz an der Grenzfläche verharren, um eine Bindung mit dem angrenzenden Sauerstoff einzugehen. Möglicherweise ist das der Grund dafür, dass bei **CMS:Al-Keil** die optimale Al-Schichtdicke etwa $0,9\text{ nm}$ dicker ist als bei **CoFe:Al-Keil**. MnO ist bei RT paramagnetisch. Bildet sich eine geschlossene Schicht zwischen Barriere und Elektrode, kommt es zu einer Spinstreuung bei den tunnelnden Elektronen. Der TMR reduziert sich drastisch und verschwindet mit zunehmender MnO-Schichtdicke.

Schlussfolgerung

Insgesamt ist das Mangan eine ungünstige Komponente der Heusler-Legierungen. Es segregiert als Mn- und/oder MnO -Schicht an der Grenzfläche und reduziert den TMR teilweise vollständig. Der Flächenwiderstand ist insbesondere bei einer speziellen Mn-Si-O Stöchiometrie zu groß für die technische Anwendbarkeit von MTJs, beispielsweise im MRAM. Der Flächenwiderstand von reinem MnO und SiO_2 ist dagegen mehrere Größenordnungen geringer. Für eine niederohmige, ideale MTJ mit korrekter Stöchiometrie der Elektrode und perfekter Grenzfläche sollte daher auf das Mn des Co_2MnSi verzichtet werden. Im folgenden Kapitel wird das Mangan durch Eisen ersetzt und eine Co_2FeSi -Elektrode verwendet.

5.4 MTJs mit Co_2FeSi -Elektrode

Nach den Ergebnissen des vorigen Kapitels ist der Einfluss von Si- und Co-Defekten auf die Spinpolarisation der Heusler-Legierung gering. Die Sauerstoff-Affinität des Mangans führt bei nahezu allen Präparationsparametern zur Bildung einer MnO -Schicht an der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche, die eine Spinstreuung bewirkt und die effektive Spinpolarisation reduziert. Es wird daher das Mn des Co_2MnSi ausgetauscht und durch Fe ersetzt. Co_2FeSi ist die Heusler-Legierung mit dem größten magnetischen Moment ($6\mu_B$) und der höchsten Curie-Temperatur ($T_C = 1100^\circ\text{C}$).[177] Die mittels SPR-KKR simulierte Zustandsdichte des Co_2FeSi ist in Abbildung 5.60(LINKS) gezeigt. Es ergibt sich nach dieser Simulation kein halbmolekularer Charakter. Das Gap der Minoritätsladungsträger ist zu kleineren Energien verschoben. Der Peak mit negativer Spinpolarisation (ursächlich für den negativen TMR-Effekt in CMS-MTJs) schiebt sich an die Fermi-Kante, so dass sich für das Co_2FeSi auch bei E_F eine negative Spinpolarisation von $P = -0,18$ ergibt (siehe Abb. 5.60(LINKS)). Sargolzaei findet ebenfalls eine negative Spinpolarisation von $-0,72$. [345] Balke zeigt mittels LDA+U-Simulationen übereinstimmend eine Verschiebung des Gaps zu kleineren Energien, [404] obwohl die absoluten Energien zwischen den beiden Simulationen abweichen. Co_2FeSi ist nach seiner Simulation aber halbmolekular. [405] Tezuka hingegen zeigt einen TMR-Effekt von 30% mit in A2-Struktur⁴⁶ kristallisierten Co_2FeSi -Elektroden. [406] Inomata erreicht einen maxi-

⁴⁶Bei der A2-Struktur handelt es sich um eine $L2_1$ -Struktur mit willkürlich verteilten Fe- und Si-Atomen in ihren beiden Untergittern. Die Co-Atome bleiben unverändert und sortenrein in zwei fcc-Untergittern.

malen TMR von etwa 41% bei RT.[407]

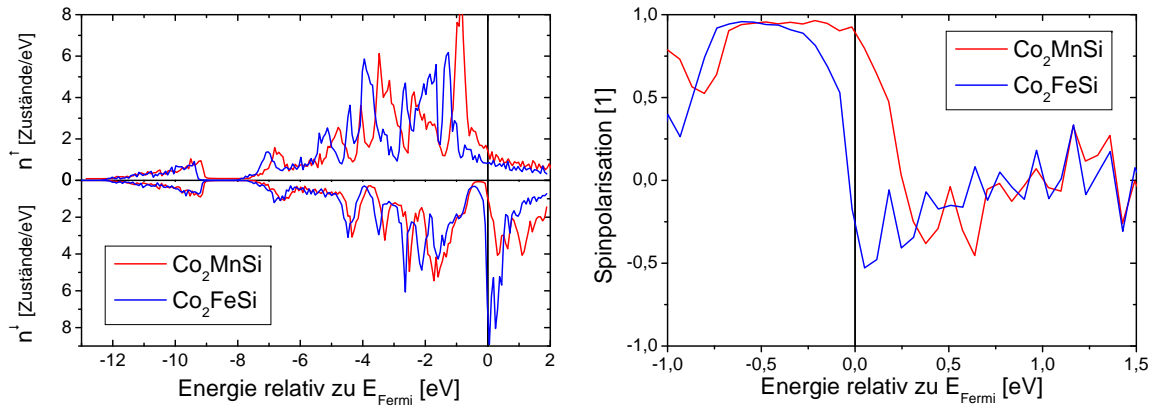


Abbildung 5.60: Aus der Bandstruktursimulation berechnete Zustandsdichte (**LINKS**) und Spinpolarisation der s -Elektronen (**RECHTS**) einer perfekt geordneten Co_2FeSi -Legierung. Das „Gap“ der Minoritäten bei E_F ist weniger stark ausgeprägt und verglichen mit dem der Co_2MnSi -Elektrode zu kleineren Energien verschoben.

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Implementation von Co_2FeSi in eine MTJ erläutert und die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst. Es werden wiederum die magnetischen und chemischen Grenzflächeneigenschaften diskutiert und mit den Transporteigenschaften verglichen. Besonderes Augenmerk liegt hier auf der Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften. Im ersten Abschnitt wird das Co_2FeSi wie zuvor das Co_2MnSi als Einzelelektrode auf einem Vanadium-Buffer abgeschieden. Es wird sich zeigen, dass für ein geordnetes Wachstum des Co_2FeSi eine Co_2MnSi -Buffer-Schicht als Rekristallisationskeim benötigt wird. Diese Proben werden zweiten Abschnitt diskutiert. Im dritten Abschnitt wird insbesondere auf die Spannungsabhängigkeit der Proben mit Co_2FeSi -Buffer fokussiert. An der Barriere entsteht durch die Herstellungsmethode eine Co-Mn-Fe-Si-Legierung mit variabler Stöchiometrie, die einen signifikanten Einfluss auf die Bandstruktur hat.

5.4.1 Co_2FeSi -Einzelschicht

Es wird eine der CMS-MTJ äquivalente vollständige Probe $\text{CFS:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/380^\circ\text{C})$ mit einer keilförmigen Al-Schicht ($d_{\text{Al}} = 0 \dots 2,5 \text{ nm}$) und einer *in-situ*-Temperatur von 380°C hergestellt. Außerdem werden entsprechende halbe Proben $\text{CFS:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/\varnothing, 300^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}, 550^\circ\text{C})$ untersucht. Es werden zunächst die Transporteigenschaften der Probe diskutiert. An ausgewählten Positionen werden anschließend die chemischen und magnetischen Bulk- und Grenzflächeneigenschaften in Abhängigkeit von der *in-situ*-Temperatur untersucht.

Transporteigenschaften

In Abbildung 5.61 (**LINKS**) ist der TMR^{RT} der Keilprobe $\text{CFS:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/380^\circ\text{C})$ in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke gezeigt. Die Majorloops zeigen keine Besonderheiten und sind vergleichbar mit denen der CMS-MTJs. Der maximale TMR-Effekt wird bei einer Schichtdicke

von $d_{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,1$ nm erreicht, was gut der optimalen Al-Schichtdicke der Probe CoFe:Al-Keil entspricht. Es ergibt sich ein maximaler TMR^{RT} von 25,5%, der bei $T_{\text{Kryo}} = 20$ K auf 52% zunimmt. Die Spinpolarisation berechnet sich zu $P^{20\text{K}} = 0,44$ und ist damit deutlich geringer als die des Co₂MnSi. Das hergestellte Co₂FeSi ist zwar nicht halbmetallisch, aber im Gegensatz zum Ergebnis der SPR-KKR-Simulation (Abb. 5.60(RECHTS)) und der Vorhersage von Sargolzaei ergibt sich eine positive Spinpolarisation. Obwohl im Vergleich zur MTJ mit Co₂MnSi-Elektrode der maximale TMR-Effekt geringer ausfällt, ist in einem großen Schichtdickenintervall ein Magnetowiderstand messbar. Die Co₂FeSi-Elektrode ist damit unempfindlicher gegen eine Über- oder Unteroxidation der Barriere als das Co₂MnSi. Das spiegelt sich auch in der geringen minimalen Al-Schichtdicke $d_{\text{Al}} \geq 1,1$ nm mit einem signifikanten TMR wieder (bei CMS:Al-Keil verschwindet der TMR bei $d_{\text{Al}} \leq 1,5$ nm). Die charakteristische TMR(d_{Al})-Abhängigkeit (Plateau und schmales Maximum) ist nur noch ansatzweise zu erahnen und zu kleineren Schichtdicken verschoben. Der Flächenwiderstand von CFS:Al-Keil liegt typischerweise im Bereich 0,1–1 $\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ (nicht gezeigt) und ist damit mindestens eine Größenordnung geringer ist als bei den CMS-MTJs und bis zu vier Größenordnungen geringer als bei der Probe CMS:Si-Al1,4(0,65nm/450°C). Das kann auf eine durch den Wechsel der Elemente verhinderte Mn-Si-O-Formation zurückgeführt werden.

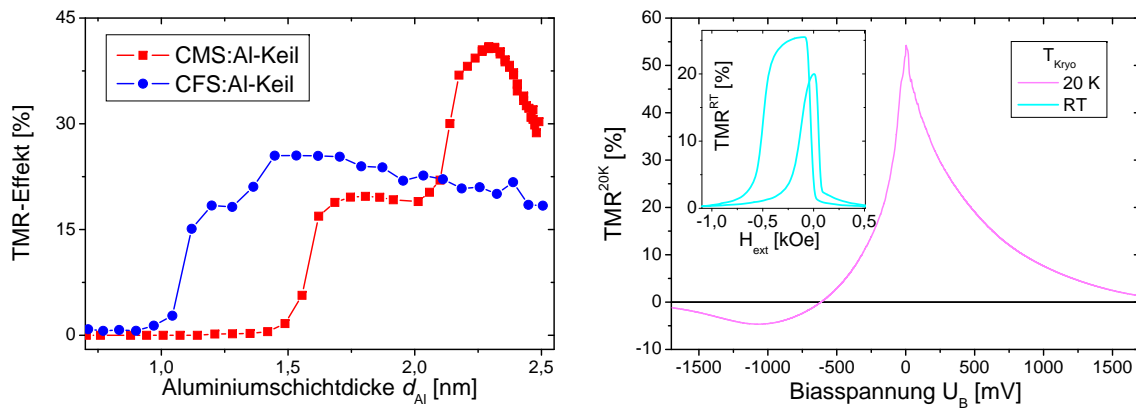


Abbildung 5.61: (LINKS) TMR-Effektamplitude der Proben CFS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/380^\circ\text{C}$) und CMS:Al-Keil($d_{\text{Al}}/450^\circ\text{C}$) als Funktion der Aluminiumschichtdicke. Bei der Probe mit Co₂FeSi-Elektrode wird bereits bei $d_{\text{Al}} = 1,5 \pm 1$ nm der maximale TMR-Effekt von 25,5% erreicht. (RECHTS) typischer Majorloop bei RT ($U_{\text{B}} = 10$ mV) und Spannungsabhängigkeit des TMR bei tiefen Temperaturen der Probenposition CFS:Al-Keil(1,5nm/380°C). Wie bei den CMS-MTJs sind ein Nulldurchgang und eine Inversion des TMR zu finden.

Die Spannungsabhängigkeit ist exemplarisch an der Probenposition mit maximalem TMR CFS:Al-Keil(1,5nm/380°C) gezeigt (Abb. 5.61(RECHTS)). Der TMR nimmt mit positiver Biasspannung monoton ab, bei negativen Spannungen kommt es zur Inversion des TMR-Effektes. Die Inversionsspannung beträgt $U_{\text{invert}} = -590$ mV und ist damit betragsmäßig geringer als bei Verwendung von Co₂MnSi-Elektroden ($U_{\text{invert}} \approx 1100$ mV). Außerdem ist die charakteristische Schulter bei $U_{\text{B}} = -300$ mV verschwunden. Diese experimentellen Befunde stimmen qualitativ mit den Simulationsrechnungen überein, die eine Verschiebung der unbesetzten Zustände zur Fermi-Kante zeigen. Damit wandert neben den Bandkanten auch das Minimum der negativen Spinpolarisation zu kleineren Energien. Übertragen auf das Experiment kann die charakteristische Schulter sowie der Nulldurchgang damit bei geringeren Spannungen erwartet werden. Im Experiment verschwindet die Schulter im Peak bei $U_{\text{B}} \approx 0$ mV.

Dieses Ergebnis belegt, dass die Spannungsabhängigkeit des TMR aus der Bandstruktur des Materials resultiert. In Abschnitt 5.4.3 komme ich auf die Abhängigkeit von U_{invert} der Heusler-Legierung.

Bulk-Eigenschaften

Zur Bestimmung des magnetischen Momentes in Abhängigkeit von T_{ex} wird die Probe abwechselnd für 1 h bei stetig zunehmender Temperatur ausgelagert und im AGM vermessen. Wie bei den CMS-MTJs wird angenommen, dass das Moment entlang des Keils konstant ist. In Abbildung 5.62 ist das Bulkmoment der Probenposition CFS:Al-Keil ($1,4\text{nm}/T_{\text{ex}}$) nach *ex-situ*-Auslagerung für 1 h bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Das Moment im *as-prepared*-Zustand beträgt $540 \pm 40 \text{ emu/cm}^3$. Die Heusler-Legierung ist somit bereits nach der Abscheidung partiell geordnet oder es bilden sich ferromagnetische Fe-, Co- oder Fe-Co-Cluster. Bei $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$ ist das magnetische Moment auf den Maximalwert von $900 \pm 100 \text{ emu/cm}^3$ angewachsen. Dieser Wert ist deutlich geringer als das theoretisch berechnete Bulkmoment von 1241 emu/cm^3 eines idealen Co_2FeSi -Kristalls.[177] Die Co_2FeSi -Elektrode scheint demnach nicht perfekt geordnet zu sein. Das korreliert mit der geringen Spinpolarisation und dem niedrigen TMR-Effekt. Möglicherweise benötigt die Co_2FeSi -Elektrode im Vergleich zu Co_2MnSi eine größere thermische Aktivierungsenergie für den Ordnungsprozess.[408] Eine Auslagerung bei höheren Temperaturen ($T_{\text{ex}} \geq 400^\circ\text{C}$) führt aber zu einer Reduktion des Momentes. Diese Degradierung der Co_2FeSi -Elektrode mit zunehmender Temperatur wird anhand der folgenden Untersuchungen diskutiert.

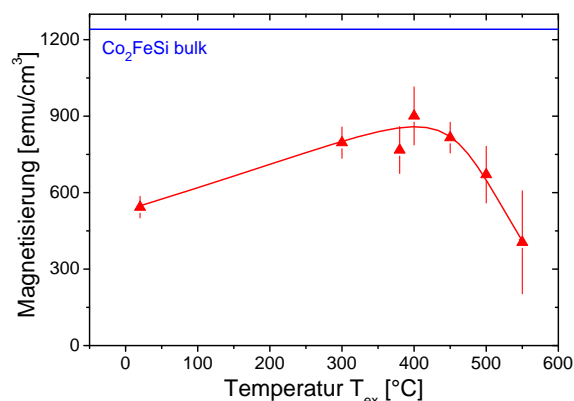


Abbildung 5.62: Co_2FeSi -Bulkmoment der Probe CFS:Al-Keil ($1,4\text{nm}/T_{\text{ex}}$) gemessen im AGM. Das maximale magnetische Moment beträgt nur etwa 70% des theoretisch berechneten.

XRD-Messungen zeigen eine (110)-Textur des getemperten Co_2FeSi mit einem Gitterparameter von $5,65 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem in der Literatur angegebenen überein.[177]

Chemische Grenzflächeneigenschaften

Die Ursachen für das geringe Moment und die Degradierung bei höheren Temperaturen werden mittels oberflächensensitiven XAS-Messungen der halben Proben CFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) für drei Al-Schichtdicken ($d_{\text{Al}} = 0,8 \text{ nm}$, $1,5 \text{ nm}$, $2,3 \text{ nm}$ entsprechend über-, optimal und unteroxidierter Al-Schicht) untersucht. Aufgrund der schwachen Abhängigkeit des TMR von d_{Al} wird hier insbesondere auf die Temperaturabhängigkeit fokussiert.

In Abbildung 5.63 sind Spektren an der Co- und Fe- $L_{2,3}$ -Kante für ausgewählte Proben gezeigt. Die deutliche Multiplettstruktur im Eisenspektrum der überoxidierten Probe ($d_{\text{Al}} = 0,76 \text{ nm}$) im *as-prepared*-Zustand belegt eine Bildung von FeO_x an der Grenzfläche

(vgl. Abb. 4.13). Bei der optimal oxidierten Probenposition mit maximalem TMR ist im *as-prepared*-Zustand nur eine kleine Schulter zu finden. Bei $d_{\text{Al}} = 2,3 \text{ nm}$ (nicht gezeigt) findet sich kein Hinweis auf eine partielle Oxidation der Barriere. Während des Temperns wird das FeO_x wieder reduziert: Bei $d_{\text{Al}} = 1,52 \text{ nm}$ verschwindet die zusätzliche Schulter vollständig. Bei der überoxidierten Probe nimmt der Grad der Überoxidation zwar ab (Intensitäten der Peaks an der L_3 -Kante tauschen, d.h. metallisches Fe dominiert), das Eisen wird aber nicht vollständig reduziert. Das Co bleibt wie in den CMS-MTJs bei allen Schichtdicken und Temperaturen metallisch (in Abb. 5.63 ist die Probenposition mit größter Überoxidation gezeigt). Damit entspricht dieses Ergebnis der für CoFe-MTJs (vgl. Kapitel 3.1) gefundenen bevorzugten Oxidation des Eisens. Der Einfluss einer Überoxidation, d.h. eine Segregation oder Oxidation eines Elementes, kann bei $d_{\text{Al}} = 1,5 \text{ nm}$ (bereits im *as-prepared*-Zustand nur gering oxidiert) als Ursache für den geringeren maximalen TMR als in CMS:Al-Keil ausgeschlossen werden. Wie bei den CMS-MTJs kann eine Formation und Segregation von Siliziumoxid an der Grenzfläche nicht ausgeschlossen werden. Für die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften ist dieser Einfluss irrelevant, da SiO_x den Magnetowiderstand und das magnetische Moment nicht reduziert (vgl. Kapitel 5.3.3).

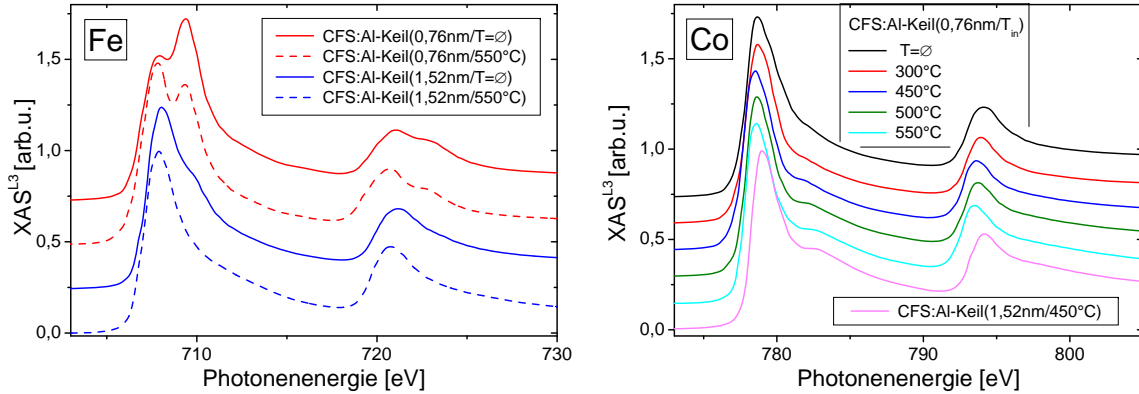


Abbildung 5.63: normierte XAS der Fe- (LINKS) und Co- $L_{2,3}$ -Kanten (RECHTS) für verschiedene Auslagerungszustände und Al-Schichtdicken. Das Eisen ist im *as-prepared*-Zustand partiell oxidiert und wird während des Temperns teilweise reduziert. Co ist dagegen vollständig metallisch. In den Co-Spektren sind nach Auslagerung die typischen Ordnungsschultern vorhanden.

In Abbildung 5.64(LINKS) ist die gemessene Intensität an der L_3 -Resonanz I^{L_3} von Co und Fe in Abhängigkeit von T_{ex} dargestellt. Die abweichenden Intensitäten $I^{L_3}(\text{Co})$ und $I^{L_3}(\text{Fe})$ bei den drei verschiedenen Al-Schichtdicken resultieren aus einer unterschiedlichen Signalabschwächung aufgrund der verschiedenen Al-Schichtdicke (das relative Intensitätsverhältnis Ξ ist konstant).⁴⁷ Die Änderung der Fe- und Co-Konzentration ist mit zunehmender Temperatur bis $T_{\text{ex}} = 450^\circ\text{C}$ gering. Außerdem ist keine Korrelation zwischen der Oxidationstiefe und Grenzflächenkonzentration erkennbar. Selbst bei starker Überoxidation kommt es während des Temperns zu keiner signifikanten Segregation eines der beteiligten Elemente des Co_2FeSi an der Grenzfläche. Durch das Austauschen des Mn und der Verwendung einer Co_2FeSi -Elektrode wird jegliche Segregation unterbunden. Oberhalb von 450°C nehmen die L_3 -Intensitäten von Co und Fe unabhängig von dem Oxidationsgrad gleichermaßen

⁴⁷Da der Fokus hier auf der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit liegt, wird auf die Angabe der relativen Konzentration Ξ zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Signalabschwächung verzichtet.

ab. Scheinbar diffundiert ein zusätzliches Material zur Barriere und schwächt das Fe- und Co-Signal ab.

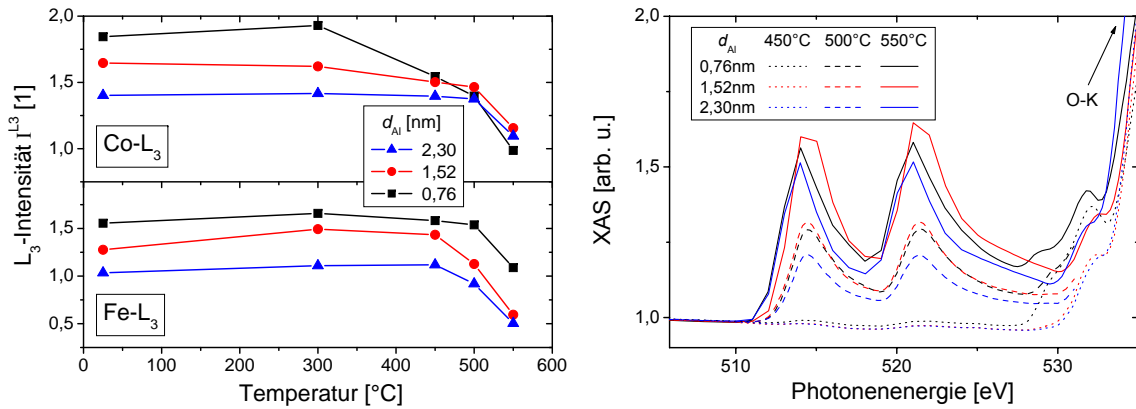


Abbildung 5.64: (LINKS) maximale Intensität an der Co- und Fe- L_3 -Kante als Maß für die Grenzflächenkonzentration in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke und der Temperatur. Die Intensitäten bei RT variieren aufgrund einer Abschwächung durch die unterschiedliche Barrierendicke. (RECHTS) Spektren der Vanadium- $L_{2,3}$ -Kanten bei verschiedenen Temperaturen T_{ex} und Al-Schichtdicken d_{Al} . Das Vanadium diffundiert durch das Co_2FeSi entlang von Korngrenzen zur Barriere.

In Abbildung 5.64(RECHTS) ist das energetisch direkt vor der O-K-Kante liegende Spektrum der Vanadium- $L_{2,3}$ -Kante gezeigt. Die oberflächensensitive TEY-Messung zeigt nach Auslagerung der Probe bei $T_{\text{ex}} \geq 450^{\circ}\text{C}$ ein mit der Temperatur zunehmendes Vanadium-Signal. Bis $T_{\text{ex}} \leq 400^{\circ}\text{C}$ sind keine Peaks zu beobachten. Oberhalb von $T_{\text{ex}} = 400^{\circ}\text{C}$ diffundiert offensichtlich Vanadium an die Grenzfläche und segregiert dort. Die V-Konzentration ist nahezu unabhängig von d_{Al} , d.h. vom Grad der Überoxidation. Außerdem zeigen die V-Spektren keine auf eine Oxidation hinweisende Multiplettstruktur. Die treibende Kraft der Diffusion ist daher nicht ein Sauerstoffüberschuss an der Grenzfläche. Umgekehrt wird das FeO_x demnach nicht durch das V reduziert werden, sondern möglicherweise durch das angrenzende Al_2O_3 . Ein solcher Reduktionsprozess wurde bereits im Kapitel 4 für Eisenoxid/ Al_2O_3 -Grenzflächen gefunden.

Grenzflächenordnung

Die Co-Spektren weisen insbesondere nach der Auslagerung bei 450°C einige eV oberhalb der L-Kanten Schultern auf (siehe Abb. 5.63(RECHTS)). Diese sind ebenso wie beim Co_2MnSi charakteristisch für eine gute L_{21} -Ordnung des Co_2FeSi . [177, 405] Den Spektren der bei $T_{\text{ex}} \geq 450^{\circ}\text{C}$ getemperten Proben ist die Ausprägung der Ordnungsschulter Γ entnommen und in Abbildung 5.65 als Funktion der Temperatur für verschiedene Al-Schichtdicken aufgetragen.⁴⁸ Bei $T_{\text{ex}} = 450^{\circ}\text{C}$ verbessert sich die Ordnung mit abnehmender Überoxidation der Co_2FeSi -Elektrode von minimal $\Gamma = 0,26$ auf maximal $\Gamma = 0,33$ und entspricht dem

⁴⁸Die Fe-Spektren weisen ebenso diese Ordnungspeaks auf, werden aber oftmals von einer Multiplettstruktur überlagert. Daher wird in diesem Kapitel der Ordnungsparameter wie zuvor ausschließlich an den Co-Spektren abgelesen.

Ordnungsparameter der CMS-MTJs.⁴⁹ Das sich bildende FeO_x ($d_{\text{Al}} \leq 1,5 \text{ nm}$) behindert die $L2_1$ -Grenzflächenordnung. Der relativ geringe TMR-Effekt der CFS-MTJ kann daher mit einer unzureichenden Ordnung erklärt werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Ordnungsparameter bei $d_{\text{Al}} = 1,5 \text{ nm}$ und $2,3 \text{ nm}$ ausgehend vom Niveau bei 450°C ab. Bei $d_{\text{Al}} = 0,76 \text{ nm}$ nimmt die Ordnung bis zu einer Temperatur von $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ zu (Reduktion des FeO_x an der Grenzfläche) und erst darüber ab. Diese Reduktion korreliert mit der zunehmenden V-Diffusion zur Grenzfläche, die offensichtlich die Grenzflächen-Ordnung hindert bzw. zerstört.

Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Grenzflächenmoment in Abhängigkeit von der Oxidationstiefe und Auslagerungstemperatur ist in Abbildung 5.66 gezeigt. Entsprechend der bereits im *as-prepared*-Zustand vorhandenen Bulk-Magnetisierung findet sich ein relativ großes Fe- und Co-Grenzflächen-Moment, da die Legierung partiell geordnet ist. Durch Auslagerung bis 450°C kann die maximale Asymmetrie bei allen Al-Schichtdicken identisch um etwa 0,1 gesteigert werden. Diese Steigerung ist auf eine Verbesserung der Ordnung der Co_2FeSi -Elektrode zurückzuführen, die durch die Existenz der Ordnungsschultern bestätigt wird. Im Fall der partiell oxidierten Co_2FeSi -Elektrode ($d_{\text{Al}} = 0,76 \text{ nm}$) sind bei allen Temperaturen die Grenzflächenmomente von Fe und Co gegenüber $d_{\text{Al}} = 1,52 \text{ nm}$ und $2,3 \text{ nm}$ vergleichbar reduziert. Das kann auf die schlechtere magnetische Ordnung aufgrund der geringeren Grenzflächenordnung durch die Formation von FeO_x zurückgeführt werden. Oberhalb von $T_{\text{ex}} \geq 450^\circ\text{C}$ nimmt das Moment, ebenso wie die Ordnung und die Bulk-Magnetisierung steil ab. Das diffundierende V zerstört offensichtlich die magnetische Ordnung des Co_2FeSi . Möglicherweise würde das magnetische Moment weiter ansteigen, wenn die V-Diffusion unterbunden werden könnte.

Für die Barrierendicke mit maximalem TMR ($d_{\text{Al}} = 1,5 \text{ nm}$) ergibt sich bei $T_{\text{ex}} = 450^\circ\text{C}$ (keine V-Segregation und relativ gute Ordnung) nach der Summenregel (Anzahl der $3d$ -Löcher: $n_{\text{h}}(\text{Co}) = 2,28$ und $n_{\text{h}}(\text{Fe}) = 3,48$ [177]) ein maximales Grenzflächen-Moment von $m_{\text{Co}} = 1,6 \mu_B$ und $m_{\text{Fe}} = 3,0 \mu_B$ sowie ein Verhältnis der beiden von $m_{\text{Fe}}/m_{\text{Co}} = 1,93$. Die magnetischen Momente liegen ebenso wie die bei der Probe CMS:Al-Keil leicht oberhalb der theoretischen Erwartung ($m_{\text{Co}} = 1,2 \pm 0,1 \mu_B$, $m_{\text{Fe}} = 2,6 \pm 0,1 \mu_B$). Das relative Moment ist hingegen etwa 10% zu gering ($m_{\text{Fe}}/m_{\text{Co}} = 2,17$ [177]). Das kann mit der nicht perfekten

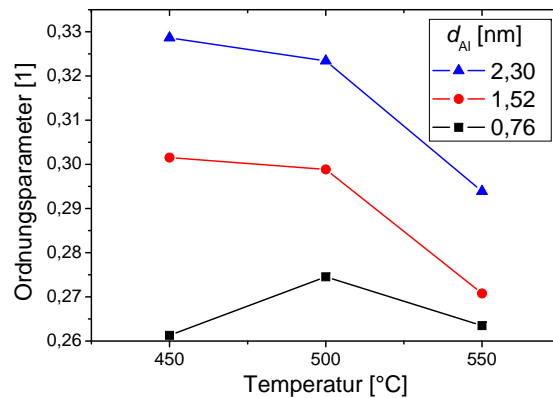


Abbildung 5.65: Ordnungsparameter der Probe CFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) für ausgewählte Al-Schichtdicken und Temperaturen (unterhalb von 450°C kann Γ nicht ausgewertet werden, da keine ausgeprägten Schultern vorhanden sind). Die Überoxidation bei $d_{\text{Al}} \leq 1,52 \text{ nm}$ und die Vanadium-Diffusion bei $T_{\text{ex}} \geq 450^\circ\text{C}$ reduzieren die Ordnung.

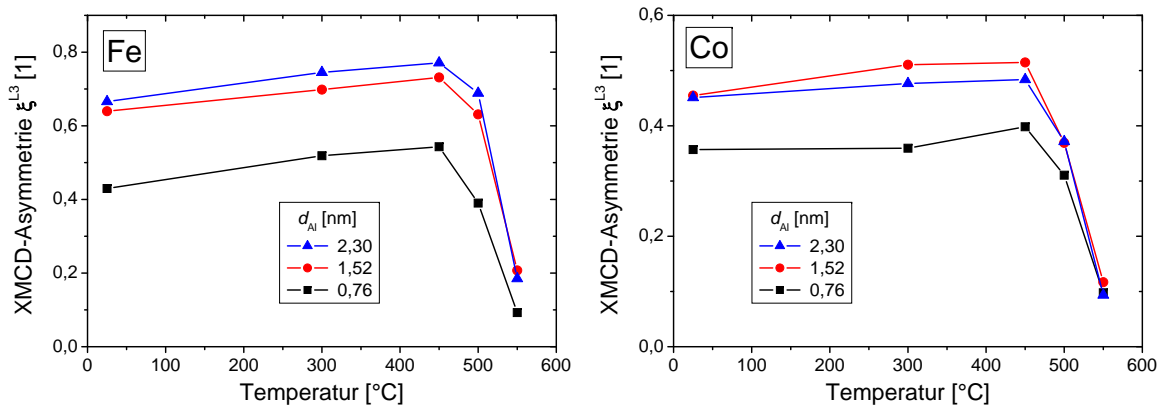


Abbildung 5.66: maximale XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} an der Fe- (LINKS) und Co- L_3 -Kante (RECHTS) der Proben CFS:Al-Keil (d_{Al}/T_{ex}) für verschiedene Temperaturen und Al-Schichtdicken. Das Moment nimmt bis 450°C zu und fällt danach stark ab.

Ordnung des Co_2FeSi erklärt werden.

Zusammenfassung

Die MTJs mit Co_2FeSi -Elektrode weisen bei einer Auslagerungstemperatur von $T_{in} = 380^\circ\text{C}$ einen maximalen TMR von lediglich 52% bei 20 K auf ($P = 0,44$). Damit sind die CFS-MTJs deutlich schlechter als die CMS-MTJs. Die Co_2FeSi -Elektrode kristallisiert in (110)-Textur, ist aber nicht perfekt geordnet. Die theoretisch erwartete Bulk magnetisierung wird nicht erreicht. Die Grenzflächenstöchiometrie des Co_2FeSi ändert sich durch eine thermisch induzierte Diffusion nicht. Eine Segregation einer der Komponenten des Co_2FeSi aufgrund der Überoxidation wird durch die Verwendung von Fe statt Mn verhindert. Der Flächenwiderstand ist gering und die Barriere ist für geringere Al-Schichtdicken stabil. Dennoch oxidiert das Fe partiell und behindert eine gute Grenzflächenordnung. Trotz der nicht optimalen Eigenschaften der verwendeten Elektrode kann bei $d_{Al} = 1,5\text{ nm}$ eine Inversion des TMR-Effektes beobachtet werden. Die Bandstruktur von Co_2FeSi ist damit wie die des Co_2MnSi robust gegen eine nicht perfekte Ordnung. Bei $T_{ex} \geq 450^\circ\text{C}$ diffundieren Vanadium-Atome der Bufferschicht zur Barriere. Die Grenzflächenordnung und -magnetisierung wird dadurch zerstört. Zwei Prozesse (Vanadium-Diffusion und eine schlechte Ordnung durch Überoxidation) verhindern bei den CFS-MTJ eine hohe Spinpolarisation an der Grenzfläche.

5.4.2 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilagen

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass Co_2FeSi nicht perfekt ordnet und zusätzlich eine V-Diffusion die Bulk- und Grenzflächenmagnetisierung reduziert. In diesem Abschnitt soll

⁴⁹Dieser Wert kann aber nicht direkt mit dem Ordnungsparameter der CMS-MTJs verglichen werden, da hier Fe statt Mn in der Legierung enthalten ist. Der für diese Ordnungsschulter ursächliche, zusätzliche Peak in der Bandstruktur kann durch den Austausch der Heusler-Komponenten (Fe statt Mn) in der Intensität verändert sein. Wie sich anhand der folgenden Proben zeigen wird, ist die Ordnung dieser Probe nicht optimal.

das Wachstum bzw. die Ordnung der Co_2FeSi -Elektrode durch die gut ordnende Co_2MnSi -Legierung unterstützt werden. Möglicherweise unterdrückt das Co_2MnSi gleichzeitig die Vanadium-Diffusion zur Barriere, da bei den reinen CMS-MTJs keine V-Verunreinigung an der Grenzfläche detektiert wird. Die Elektrode der Probe **CMFS:Al-Keil** ($d_{\text{Al}}/T_{\text{in}}$) wird als $([\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}]_{\times 10})$ -Multilage abgeschieden, d.h. 10 Doppellagen mit abwechselnd einer flächigen Co_2FeSi - und Co_2MnSi -Schicht mit Schichtdicken von $d_{\text{CFS}} = d_{\text{CMS}} = 5 \text{ nm}$.⁵⁰ Die Barriere besteht aus einer keilförmigen Al-Schicht, die entsprechend der Proben CMS-MTJ und CFS-MTJ homogen oxidiert wird. Die Transport- und Grenzflächeneigenschaften werden in Abhängigkeit von d_{Al} und der Auslagerungstemperatur T_{ex} charakterisiert.

Transporteigenschaften

In Abbildung 5.67 ist der TMR-Effekt bei RT der Probe **CMFS:Al-Keil** ($d_{\text{Al}}/380^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke gezeigt. Im Vergleich zu den reinen Co_2FeSi -Systemen kann der TMR-Effekt durch die $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilagenstruktur deutlich gesteigert werden. Bei $d_{\text{Al}} = 1,6 \text{ nm}$ wird ein maximaler TMR-Effekt von 42% gemessen, der bei 20 K auf 114% zunimmt. Das entspricht einer Spinpolarisation der Co_2FeSi -Elektrode von 0,77 und ist damit die höchste in CFS-MTJs gefundene Spinpolarisation des Co_2FeSi und die höchste an Heusler-Systemen mit Al_2O_3 -Barriere gefundene Spinpolarisation. Die Abhängigkeit des TMR von der Al-Schichtdicke bzw. der Oxidation ist gering. Es stellt sich ein sehr breites Plateau mit hohem TMR-Effekt ein. Erst unterhalb von $d_{\text{Al}} = 0,8 \text{ nm}$ verschwindet der TMR vollständig. Diese minimal mögliche Barrierendicke ist geringer als im Fall der Co_2FeSi - und Co_2MnSi -Elektroden. In $\text{TMR}(d_{\text{Al}})$ ist keine Stufe mit einem TMR-Effekt auf niedrigerem Niveau zu finden, wie es bei Co_2MnSi -Elektroden und ansatzweise bei Co_2FeSi -MTJs zu erkennen ist. **CMFS:Al-Keil** ($d_{\text{Al}}/380^\circ\text{C}$) hat einen Flächenwiderstand zwischen $0,2\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ und $1\text{G}\Omega\mu\text{m}^2$ und entspricht damit dem Wert der reinen Co_2FeSi -Elektrode.

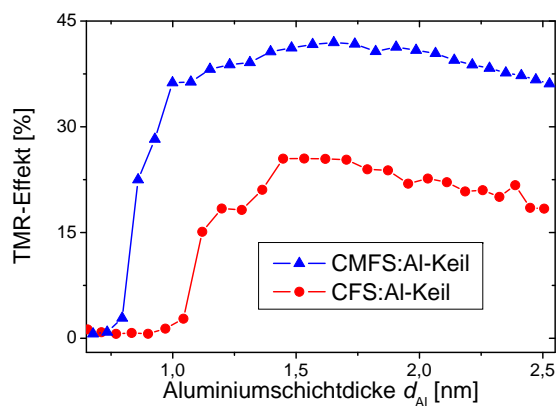


Abbildung 5.67: TMR-Effekt der Probe **CMFS:Al-Keil** ($d_{\text{Al}}/380^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke. Zum Vergleich ist die Messung der reinen Co_2FeSi -MTJ (**CFS:Al-Keil** ($d_{\text{Al}}/380^\circ\text{C}$)) dargestellt.

Bulk-Eigenschaften

Die Bulk-Magnetisierung der Probe **CMFS:Al-Keil** ($1,6\text{nm}/T_{\text{ex}}$) (siehe Abb. 5.68) beträgt im *as-prepared*-Zustand $450 \text{ emu}/\text{cm}^3$ und kann durch Tempern bei $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$ auf $1225 \text{ emu}/\text{cm}^3$ gesteigert werden. Das theoretisch zu erwartende Moment berechnet sich anteilig (wegen identischer Co_2MnSi - und Co_2FeSi -Schichtdicke jeweils zur Hälfte) aus den Bulk-Momenten von Co_2MnSi und Co_2FeSi zu $1130 \text{ emu}/\text{cm}^3$. Damit entspricht der gemessene Wert im Rahmen des für AGM-Messungen typischen Fehlers gut der theoretischen Erwartung. Durch die zusätzlichen Co_2MnSi -Schichten wird offensichtlich der Ordnungsprozess des Co_2FeSi in L_{21} -

⁵⁰Mit einer einzigen $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ -Doppellage statt der hier verwendeten Multilagen-Elektrode kann der TMR-Effekt nur in geringerem Maß gesteigert werden.[143]

Struktur unterstützt. Bei höheren Temperaturen nimmt die Magnetisierung wie bei der reinen Co_2FeSi -Elektrode wieder ab.

XRD-Messungen der getemperten Probe zeigen eine deutliche (110)-Textur der Multilagenschicht, wie sie schon bei dem auf Vanadium aufgewachsenen Co_2MnSi gefunden wurde. Die Gitterkonstante berechnet sich aus diesen Messungen zu $5,64 \text{ \AA}$ und entspricht damit gut den in vorigen Kapiteln untersuchten reinen Co_2FeSi - und Co_2MnSi -Elektroden.

In Abbildung 5.69 ist ein mittels Transmissionmikroskopie aufgenommenes Querschnitts-Profil der getemperten Probe $\text{CMFS:Al-Keil}(1,6\text{nm}/380^\circ\text{C})$ gezeigt. Nebenstehend sind mittels Elektronenverlust-Spektroskopie gewonnene elementenspezifische Abbildungen der Mn-, Fe-, Co- und Sauerstoff-Konzentration dargestellt. Die Farbkodierung entspricht hier im Gegensatz zur TEM-Aufnahme nicht der Material-Dichte, sondern einer willkürlichen Atomkonzentration (hell: große Konzentration, dunkel: kleine Konzentration). Die Barriere wird symbolisiert durch den hellen Streifen im Sauerstoff-Bild. Fe und Mn zeigen im Bereich der $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilage abwechselnde Konzentrationsmaxima. Co ist in beiden Legierungen enthalten und daher homogen verteilt. Eine Multilagen-Schichtung von Co_2FeSi und Co_2MnSi unterhalb der Barriere ist auch nach der Auslagerung erhalten. Es kommt nicht zu einer vollständigen Durchmischung der Schichten.

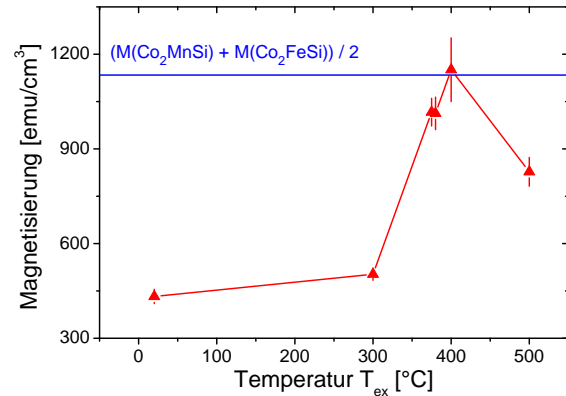


Abbildung 5.68: Im AGM gemessenes Bulkmoment der Probe CMFS:Al-Keil ohne Al-Abdeckschicht und Oxidation. Bei $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$ entspricht der Messwert der theoretischen Erwartung. Bei höherer Auslagerung nimmt das Moment wieder ab.

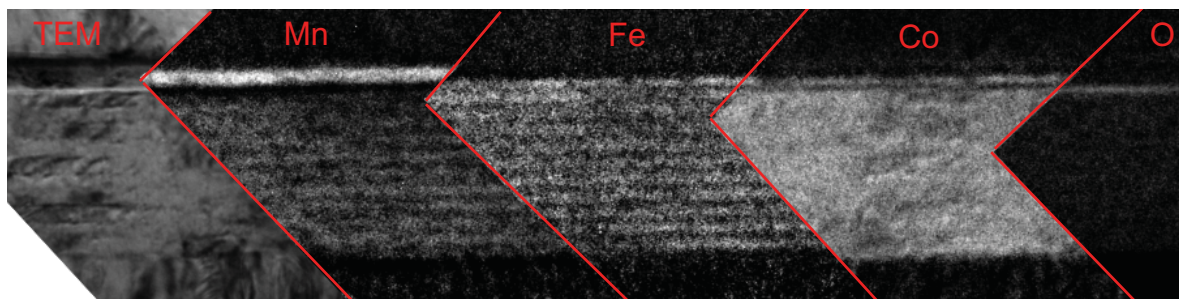


Abbildung 5.69: TEM-Aufnahme (LINKS) der Probe $\text{CMFS:Al-Keil}(1,6\text{nm}/380^\circ\text{C})$ und elementenspezifische Darstellung der Atomkonzentration mittels EELS für Mn, Fe, Co und Sauerstoff jeweils des selben Ausschnitts. Der schwarze untere Bereich stellt den V-Buffer dar. Darauf aufgebracht ist die $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilagenschicht. Das Co (in beiden Materialien enthalten) zeigt eine homogene Struktur, die Multilagenstruktur ist gut am alternierenden Eisen- und Mangan-Signal zu erkennen. Die Multilage bleibt also auch nach dem Tempern erhalten. Auf diese Schicht folgen die Al_2O_3 -Barriere (erkennbar an dem hellen Strich im Sauerstoff-Bild) und die $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Gegenelektrode (oberster heller Streifen in Co und Fe), inklusive des $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ -Antiferromagneten (hohe Konzentration im Mn-Bild).[409]

Chemische Grenzflächeneigenschaften

In Abbildung 5.70(LINKS) sind Absorptionsspektren an der V-L_{2,3}- sowie O-K-Kante für ausgewählte Al-Schichtdicken der getemperten Probe CMFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/500^\circ\text{C}$) dargestellt. Der Inset zeigt vergrößert die V-Kante. Die Pfeile weisen auf die zu erwartenden energetischen Positionen der V-L_{2,3}-Resonanzen.⁵¹ Im Gegensatz zu den reinen Co₂FeSi-Elektroden diffundiert nahezu kein Vanadium an die Grenzfläche. Bei der roten ($d_{\text{Al}} = 0,1$ nm, minimal erhöhte Intensität an den V-L_{2,3}-Kanten) und blauen Kurve ($d_{\text{Al}} = 0,39$ nm) kann der veränderte Kurvenverlauf auf eine geringste V-Konzentration hinweisen. Verglichen mit der V-Diffusion in der reinen Co₂FeSi-Elektrode ist die Konzentration hier zwei Größenordnungen geringer. Das zusätzlich eingebaute Co₂MnSi verhindert die V-Diffusion. Damit ist das erste Ziel, welches durch die Verwendung von Co₂MnSi/Co₂FeSi-Multilagen erreicht werden sollte, erfüllt.

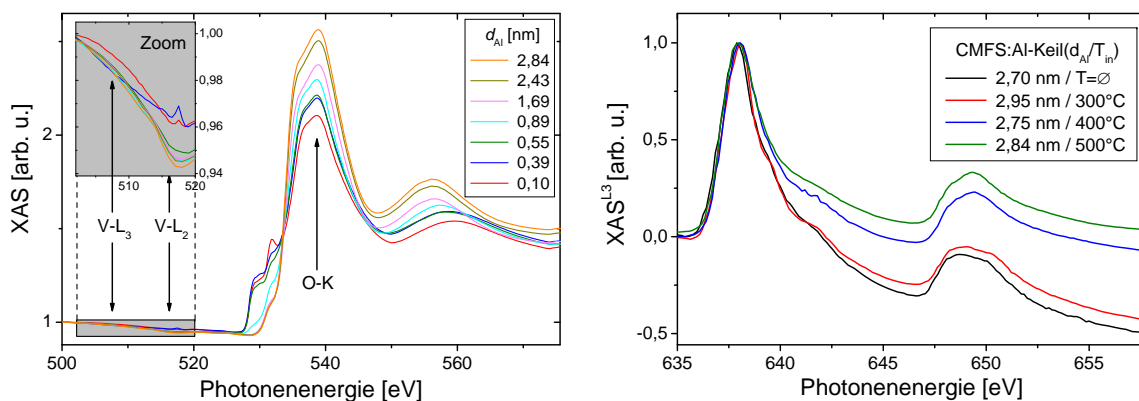


Abbildung 5.70: (LINKS) XAS der O-K und V-L_{2,3}-Kante der 500°C getemperten Probe CMFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/500^\circ\text{C}$). An den mit Pfeilen gekennzeichneten Positionen wären die Vanadium-Resonanzen zu erwarten (die Vanadium-Peaks liegen bei $-23,3$ eV und -31 eV relativ zum Maximum der O-K-Resonanz [147]). (RECHTS) Mn-Spektren der Probe CMFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) bei großer Al-Schichtdicke ($d_{\text{Al}} \approx 2,8$ nm), d.h. verschwindender Überoxidation, in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T_{ex} . Bei $T_{\text{ex}} \geq 400^\circ\text{C}$ ist das Mn metallisch.

Eine Untersuchung der XAS-Peakformen der *as-prepared*-Proben (Abb. 5.71) zeigt wie bei den bereits diskutierten Heusler-Systemen eine Formation von Eisenoxid im Fall einer stark überoxidierten Barriere. Das Co sowie das durch die oberste Co₂FeSi-Schicht bedeckte Mn bleiben metallisch. Während des Temperns kommt es zur Reduktion des FeO_x und zur Bildung von MnO_x (vgl. CoFe-MTJ). Damit ist eine Diffusion von Mn zur Barriere aufgrund dieser Redox-Reaktion wahrscheinlich. Außerdem verbleibt bei der stark überoxidierten Probenposition nach dem Tempern SiO₂ an der Grenzfläche.

Zur Diskussion der Diffusionsprozesse sind in Abbildung 5.72 die relativen Atomkonzentrationen für verschiedene Al-Schichtdicken und vier ausgewählte Temperaturen der Probe CMFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) gezeigt. Um die Abschwächung der L₃-Peakintensitäten durch die variable Al-Schichtdicke herauszurechnen, sind die L₃-Intensitäten auf die jeweilige Gesamtintensität von Fe, Co und Mn normiert. Für die normierte Peakintensität $I^{\text{norm}}(X)$

⁵¹Die markierten Werte entsprechen nicht dem Literaturwert, sondern sind relativ zu der Sauerstoff-K-Kante eingezeichnet, da bei den XAS-Messungen an BL 7.3.1.1 die Photonenergie um einige eV schwanken kann.

der Materialien $X \in \{\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}\}$ gilt: $I^{\text{norm}}(X) = I(X)/(I(\text{Mn})+I(\text{Fe})+I(\text{Co}))$. Im *as-prepared*-Zustand ist die Mn-Konzentration gering, da das Mangan von der 5 nm dicken Co_2FeSi -Schicht und der Al_2O_3 -Barriere abgedeckt ist. Die Fe-Konzentration nimmt mit abnehmender Al-Schichtdicke zu. Je stärker die Überoxidation, desto mehr Fe diffundiert zur Barriere. Dementsprechend nimmt die Co-Konzentration ab. Bei $d_{\text{Al}} = 3,0$ nm kann eine Oxidation der Multilagen-Elektrode ausgeschlossen werden. Dieses Intensitätsverhältnis entspricht demnach der unmodifizierten Grenzflächenkonzentration des initialen Schichtsystems direkt nach der Schichtabscheidung.

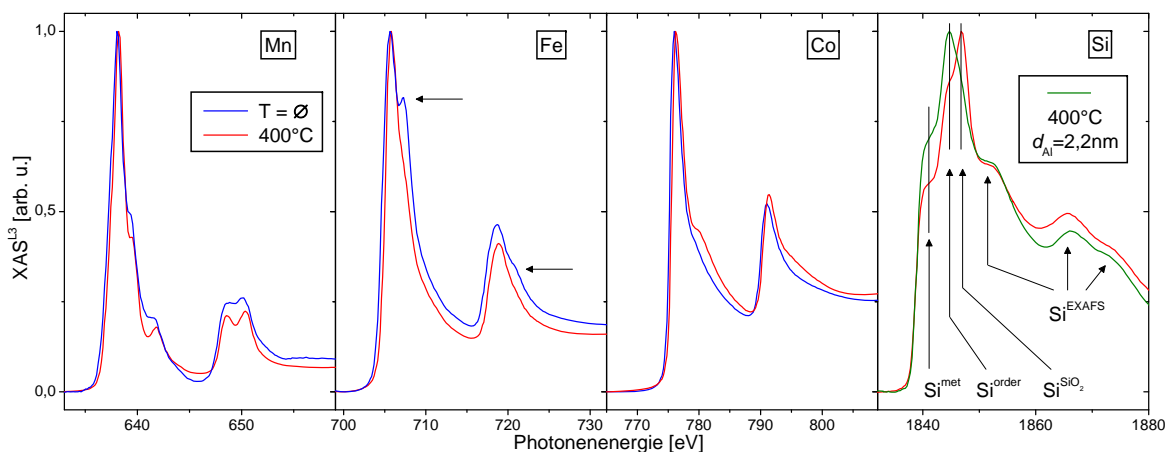


Abbildung 5.71: Auf $I^{\text{L}3}$ normierte Absorptionsspektren an der Mn-, Fe- und Co- $L_{2,3}$ -, sowie Si-K-Kante der Probe $\text{CMFS:Al-Keil}(0,8\text{nm}/T_{\text{ex}})$ nach Auslagerung bei 400°C und im *as-prepared*-Zustand. Das in der *as-prepared*-Probe vorhandene FeO_x wird auf Kosten einer Formation von MnO_x vollständig reduziert. In der stark überoxidierten Probe ist zusätzlich SiO_2 an der Grenzfläche zu finden.

Bei der unteroxidierten Position ($d_{\text{Al}} \approx 3,0$ nm) und einer Temperatur von 500°C bleibt die relative Co-Konzentration im Vergleich zum *as-prepared*-Zustand unverändert. Die Grenzflächenkonzentration von Fe und Mn ist hingegen stark verändert und bei $T_{\text{ex}} = 500^\circ\text{C}$ ungefähr gleich groß. Die Zunahme der Mn-Konzentration ist zwischen 400°C und 500°C maximal. Eine Diffusion aufgrund einer überoxidierten Grenzfläche ist typischerweise bereits bei etwa 200°C abgeschlossen (vgl. CMS:Al-Keil) und kann daher ausgeschlossen werden. Bei dieser Diffusion ist Mn im metallischen Zustand (siehe Abb. 5.70(RECHTS)), ebenso Fe, Co und Si (diese sind bereits bei $d_{\text{Al}} = 0,8$ nm und $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$ metallisch, vgl. Abb. 5.71). Die treibende Kraft ist hier kein Redox-Prozess, sondern eine Interdiffusion angrenzender Schichten mit vergleichbarer Gitterstruktur. Das Mn formiert weder eine geschlossene Segregationsschicht an der Grenzfläche noch befindet es sich ausschließlich in den Korngrenzen, da in diesen Fällen das Fe- und Co-Signal gleichermaßen beeinflusst wäre. Wahrscheinlicher ist eine Homogenisierung der Mn- und Fe-Konzentration zumindest in der letzten $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ -Doppelschicht an der Grenzfläche. Mn und Fe interdiffundieren zu einer $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Schicht. Die Homogenisierung der Grenzflächenkonzentration findet hauptsächlich zwischen 400°C und 500°C statt. Bei der für die vollständigen MTJs verwendeten *in-situ*-Temperatur von 380°C kann eine umfassende Vermischung selbst bei starker Unteroxidation ausgeschlossen werden. Das wird von der EELS-Messung bestätigt, die bei $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$ eine Multilagenstruktur zeigt (diese muss nicht notwendigerweise mit der Multilagenstruktur im *as-prepared*-Zustand übereinstimmen).

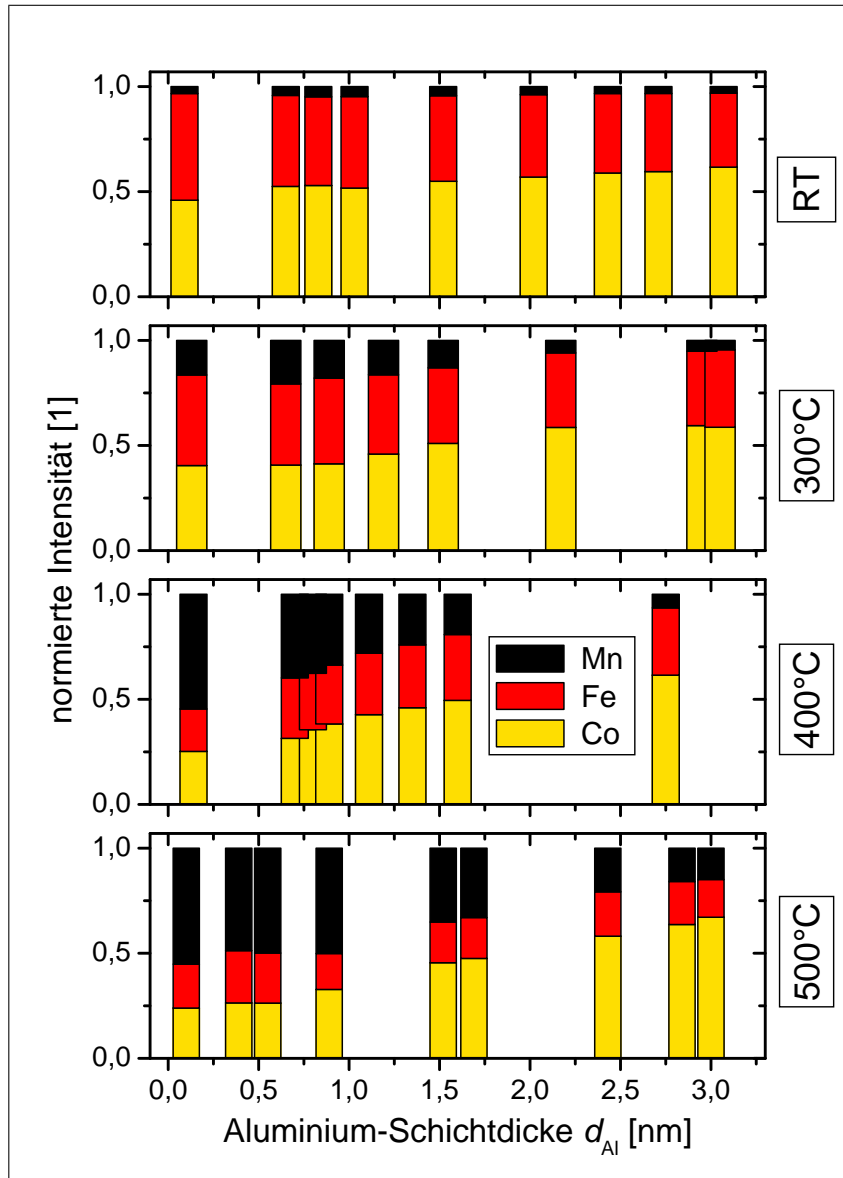


Abbildung 5.72: I^{norm} von Mn, Fe und Co in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke und der Auslagerungstemperatur T_{ex} . Im Fall der Überoxidation diffundiert während der Oxidation Fe zur Barriere. Dieses wird durch diffundierendes Mn reduziert. (Gestaltung ist eine Hommage an das allgegenwärtige Flaggenmeer bei der Fußball-WM 2006, während der die Auswertung dieser Messdaten erfolgte.)

Im Fall der überoxidierten Barriere ($d_{\text{Al}} = 0,1 \text{ nm}$) nimmt die Mn-Grenzflächenkonzentration bis 300°C leicht und bis 400°C stark zu. Insgesamt ändert sich die relative Mn-Intensität um eine Größenordnung von $0,04\%$ auf $0,55\%$. Umgekehrt nimmt die Fe- und Co-Konzentration gleichermaßen ab. Diese Konzentrationsänderung resultiert aus einer Überlagerung der auch bei dicker Al-Schicht gefundenen Diffusion zur Angleichung der Mn- und Fe-Konzentration der benachbarten Schichten als auch der Anlagerung einer MnO_x -Schicht zwischen Barriere und Elektrode aufgrund der Reduktion der vorhandenen Fe- und/oder Si-Oxide. Insgesamt befindet sich durch die abwechselnde Abscheidung der beiden Heusler-Legierungen und die Mn-Diffusion während der Auslagerung entlang des gesamten Keils keine reine Co_2FeSi -Legierung an der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche, sondern es formiert sich eine $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Legierung.

Die Diffusion des Mn zur Barriere aufgrund einer Reduktion vorhandener Oxide (bei diesen Temperaturen handelt es sich typischerweise um eine Korngrenzen-Diffusion) und Formation von MnO_x verstopft die Korngrenzen, wie bereits bei den überoxidierten CMS-MTJs gezeigt wurde. Die MnO_x -Cluster dienen dann als zusätzliche Diffusionssperre für das bei CFS-MTJs zur Oberfläche diffundierende Vanadium aus der Bufferschicht (vgl. Cu-Diffusion in Kap. 3.1).

Grenzflächenordnung

Das zweite Ziel bei der Verwendung von zusätzlichen Co_2MnSi -Schichten ist eine Unterstützung des Ordnungsprozesses vom Co_2FeSi . Die Ordnungspeaks der Proben mit überoxidierten Al-Schichten sind deutlich erkennbar (siehe Abb. 5.71). In Abbildung 5.73 (RECHTS) ist der Ordnungsparameter der Probe $\text{CMFS:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}})$ in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke und Auslagerungstemperatur gezeigt. Der Ordnungsparameter Γ dieser Probe ist für die beiden Auslagerungstemperaturen $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$ bei jeweils gleichen d_{Al} identisch (eine gemeinsame Führungslinie ist eingezeichnet). Bei 400°C ist die Rekristallisation demnach abgeschlossen. Der Ordnungsparameter ist im Fall einer starken Überoxidation ($d_{\text{Al}} \leq 1,1 \text{ nm}$) gering, d.h. das Co_2FeSi ist an der Grenzfläche schlecht geordnet. Die Ordnung wird wie bei den CMS-MTJs durch die Mn-Segregation zerstört. Der Ordnungsparameter verbessert sich mit zunehmender Al-Schichtdicke, d.h. mit abnehmender MnO-Konzentration. In dem Intervall $d_{\text{Al}} = 1,1 \dots 2,4 \text{ nm}$ ist die Zunahme des Ordnungsparameters geringer. In diesem Schichtdickenbereich ist der TMR-Effekt nahezu unverändert. Bei der unteroxidierten Barriere ($d_{\text{Al}} \geq 2,5 \text{ nm}$) nimmt der Ordnungsparameter stark zu. Wie bei CMS:Al-Keil gezeigt,

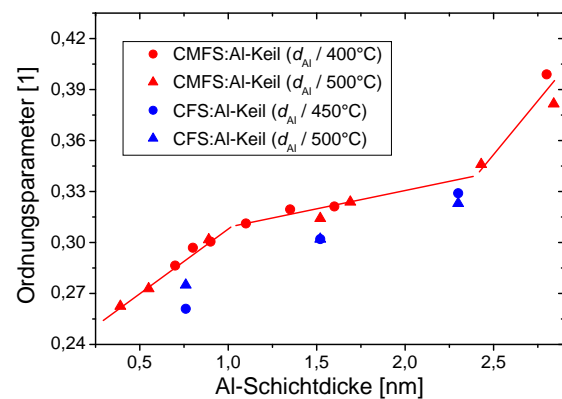


Abbildung 5.73: Ordnungsparameter der Probe $\text{CMFS:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}})$ in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke und der Auslagerungstemperatur ($T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$). Der Ordnungsparameter der Co_2FeSi -Elektrode ändert sich bei den beiden untersuchten Temperaturen nicht signifikant, so dass in der Abbildung eine gemeinsame Führungslinie eingezeichnet ist. Zum Vergleich eingetragen sind die Daten der Probe $\text{CFS:Al-Keil}(d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}})$. Die Ordnung ist geringfügig schlechter.

verbleibt in diesem Schichtdickenbereich metallisches Al an der Grenzfläche und es bildet sich eine Co-Mn-Al-Legierung. Bei den Proben CoFe:Al-Keil wurde im Fall der Formation einer Co-Fe-Al-Legierung ein zusätzlicher ausgeprägter Peak an der energetischen Position der Ordnungsschulter gefunden. Möglicherweise resultiert die starke Zunahme des Ordnungsparameters bei $d_{\text{Al}} \geq 2,5$ nm daher aus einer Interdiffusion von Co_2FeSi , Co_2MnSi und Al bzw. der Bildung einer Aluminium enthaltenden Legierung.

Zum Vergleich ist der Ordnungsparameter der Probe mit reiner Co_2FeSi -Elektrode CFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$) in die Abbildung eingetragen. Bei sämtlichen Schichtdicken ist der Ordnungsparameter der zusätzlich Co_2MnSi enthaltenen Probe CMFS:Al-Keil gegenüber CFS:Al-Keil um etwa $\Delta\Gamma \approx 0,2$ signifikant verbessert. Ursache kann die durch das Co_2MnSi unterdrückte V-Diffusion sowie eine verbesserte Rekristallisation der Co_2FeSi -Schicht in der $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilage sein. Der entlang des *gesamten* Keils gesteigerte TMR-Effekt der Probe CMFS:Al-Keil kann somit auf die verbesserte Grenzflächenordnung des Co_2FeSi zurückgeführt werden.

Magnetische Grenzflächeneigenschaften

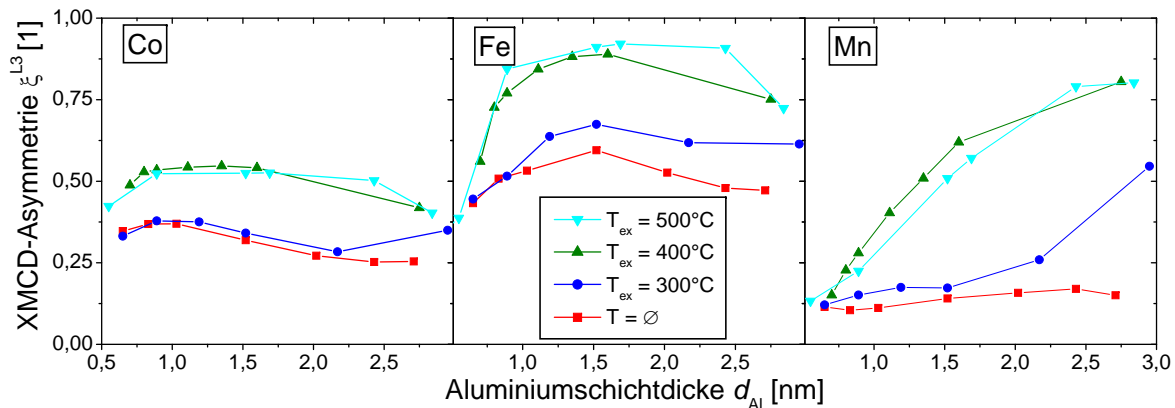


Abbildung 5.74: normierte maximale XMCD-Asymmetrien $\xi^{\text{L}3}$ der Elemente Co (LINKS), Fe (MITTE) und Mn (RECHTS) in Abhängigkeit von d_{Al} und T_{ex} . Der Verlauf von Fe- und Co- $\xi^{\text{L}3}(d_{\text{Al}})$ entspricht qualitativ dem von $\text{TMR}(d_{\text{Al}})$. Der größte TMR-Effekt wird bei maximalem magnetischem Moment gefunden.

In diesem Abschnitt werden die elementspezifischen magnetischen Momente von Fe, Co und Mn untersucht. In Abbildung 5.74 ist die normierte XMCD-Asymmetrie $\xi^{\text{L}3}$ in Abhängigkeit von der Al-Schichtdicke und der Auslagerungstemperatur gezeigt. Die Co-Asymmetrie erreicht bei $d_{\text{Al}} = 1,5$ nm einen Maximalwert von 0,5 und ist somit identisch mit dem Moment der Probe CFS:Al-Keil. $\xi^{\text{L}3}(\text{Fe})$ beträgt 0,9. Das Moment des Fe ist damit etwa 20% größer als das in der CFS-MTJ. Das resultiert aus der verbesserten Ordnung der Elektrode. Mn weist eine Asymmetrie von 0,6 auf und entspricht damit dem bei der Probe CMS:Al-Keil gefundenen Mn-Moment im Fall einer nahezu perfekten L_{21} -Ordnung. Das gegenüber der CFS-MTJ verbesserte Grenzflächenmoment der Probe CMFS:Al-Keil korreliert mit dem ebenfalls verbesserten Bulk-Moment, welches nahezu exakt mit der theoretischen Vorhersage übereinstimmt. Eine Berechnung der Momente mittels der Summenregeln ist nicht möglich, da die absoluten Löcherzahlen n_{h} für die an der Grenzfläche entstandene $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$

Stöchiometrie unbekannt sind.

Während der qualitative Verlauf von $\xi^{L3}(\text{Fe})$ und $\xi^{L3}(\text{Co})$ vergleichbar ist, nimmt die Mn-Asymmetrie mit zunehmender Al-Schichtdicke monoton zu. Das kann auf die mit d_{Al} abnehmende Konzentration des paramagnetischen MnO_x zurückgeführt werden und ist somit ein Artefakt. Die magnetischen Momente im *as-prepared*-Zustand sowie nach der Auslagerung bei 300°C stimmen jeweils für d_{Al} gut überein. Ebenso liegen die Messwerte für $T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$ und 500°C gut übereinander. Zwischen $T_{\text{ex}} = 300^\circ\text{C}$ und 400°C nehmen Co-, Mn- und Fe-Moment bei allen Al-Schichtdicken deutlich zu. Diese Steigerung ist auf den Ordnungsprozess der Heusler-Legierung zurückzuführen. Die thermische Aktivierungsenergie liegt also übereinstimmend mit der Untersuchung der Ordnungsschulter zwischen 300°C und 400°C . Qualitativ stimmt der Verlauf der Co- und Fe-Momente als Funktion der Al-Schichtdicke mit der TMR(d_{Al})-Abhängigkeit überein. Sowohl Zunahme bei geringen Schichtdicken, als auch Abnahme bei großen Schichtdicken wird entsprechend wiedergegeben. Bei den nicht überoxidierten Probenpositionen ($d_{\text{Al}} \geq 2,4 \text{ nm}$) resultiert die Durchmischung von Co_2MnSi , Co_2FeSi und dem metallisch verbliebenem Al wie bei der Probe CMS:Al-Keil in einer partiellen Formation von Co-Mn-Fe-Al. Das korreliert mit dem geringeren magnetischen Moment der Al enthaltenen Heusler-Legierung (siehe Abb. 5.2). Die thermische Aktivierungsenergie für den Ordnungsprozess ist in diesem Schichtdickenintervall ($d_{\text{Al}} \geq 2,0 \text{ nm}$) geringer als im übrigen Keil. Die blaue Kurve ($T_{\text{ex}} = 300^\circ\text{C}$) steigt hier stärker an als bei den übrigen Al-Schichtdicken. Je geringer die Überoxidation bzw. Mn-Segregation, desto kleiner ist also die benötigte thermische Energie für die Ordnung. Bei $d_{\text{Al}} \leq 0,8 \text{ nm}$ (hier wird kein TMR gemessen) ist die Steigerung des magnetischen Momentes des Fe gering, der Heusler bleibt ungeordnet. Die Segregation von MnO_x in den Korngrenzen behindert den Ordnungsprozess.

Zusammenfassung

Die Elektrode wird als $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilage auf Vanadium abgeschieden. Die Bulk-Magnetisierung stimmt nach Auslagerung bei 400°C gut mit der theoretischen Berechnung überein. Die Elektrode kristallisiert wie das reine Co_2FeSi und Co_2MnSi in (110)-Textur. Auch nach der Auslagerung ist eine Multilagenstruktur erhalten. Im Fall der Überoxidation bilden sich an der Barriere Eisenoxid. Dieses wird während des Temperns durch zur Barriere diffundierendes Mn teilweise reduziert. Das dabei formierte MnO_x befindet sich in den Korngrenzen. Außerdem ist SiO_2 an der Grenzfläche enthalten. Bei der unteroxidierten Probe kommt es zu keiner Oxidation der Elektrodenatome. Dennoch interdiffundieren metallisches Mn des Co_2MnSi und Fe der Co_2FeSi -Schicht an der Grenzfläche zu einer $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Legierung mit unbekannter Stöchiometrie. An keiner Position diffundiert Vanadium zur Barriere. Möglicherweise sind die Diffusionspfade durch Mn verstopft oder die Co_2MnSi -Schicht wirkt als Diffusionssperre. Die Grenzflächenordnung ist aufgrund unterbundener V-Diffusion und der zusätzlichen Co_2MnSi -Schicht gegenüber der reinen CFS-Elektrode signifikant verbessert. An stark überoxidierten Probenpositionen ist der Ordnungsparameter aber gering (MnO_x behindert Ordnungsprozess) und nimmt im Fall einer deutlichen Unteroxidation zu (Artefakt aufgrund der Formation einer Co-Fe-Mn-Al-Legierung). Die Schichtdickenabhängigkeit des Ordnungsparameters spiegelt sich in der XMCD-Asymmetrie, d.h. im magnetischen Grenzflächenmoment wieder. Das magnetische Moment ist bei einer stark über- und unteroxidierten Al-Schicht reduziert. Das maximale Grenzflächenmoment hat wegen der ver-

besserten Ordnung gegenüber der CFS-MTJ zugenommen. Auch die Verläufe von $\text{TMR}(d_{\text{Al}})$ und $\xi^{\text{L}3}(d_{\text{Al}})$ stimmen qualitativ überein. Beide zeigen ein breites Plateau mit hohem magnetischen Moment und TMR-Effekt bei einer mittleren Al-Schichtdicke. Insgesamt ist die MTJ mit Multilagen-Elektrode unempfindlich auf eine nicht exakt angepasste Oxidation der Al-Barriere. Der maximale TMR-Effekt konnte durch die Abscheidung der Elektrode als $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilage deutlich verbessert werden. Bei $d_{\text{Al}} = 1,6 \text{ nm}$ wird ein TMR von 114% bei 20 K, entsprechend einer Spinpolarisation von 0,77 erreicht. Die Ursache für den gegenüber der Co_2FeSi -Einzelschicht erhöhten TMR kann auf eine verbesserte Grenzflächenordnung und die verhinderte V-Diffusion zurückgeführt werden. Eine weitere mögliche Erklärung liegt ursächlich in der Interdiffusion des metallischen Mn des Co_2MnSi und Fe des Co_2FeSi bzw. der Formation einer $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie an der Grenzfläche. Die Spinpolarisation der $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Legierung könnte durch die Änderung der Bandstruktur aufgrund der veränderten Grenzflächenstöchiometrie steigen. Das setzt voraus, dass das diffundierende Mn mit der Co_2FeSi -Elektrode zu einer geordneten $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Elektrode rekristallisiert. Diese These soll im folgenden Kapitel anhand einer speziellen Probe mit konstanter Barrierendicke und variabler $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie untersucht werden.

5.4.3 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie

In diesem Abschnitt soll der TMR und dessen Spannungsabhängigkeit in Abhängigkeit von der Grenzflächenstöchiometrie des $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$, d.h. der Mn-Konzentration in der an die Barriere angrenzenden Co_2FeSi -Elektrode untersucht werden. Insbesondere sollen die Messungen mit Bandstruktur-Simulationen verglichen werden. Die mittels SPR-KKR berechneten Bandstrukturen von Co_2FeSi und Co_2MnSi unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Spinpolarisation an der Fermi-Kante. Während Co_2MnSi ein Halbmetall ist, wird für Co_2FeSi eine nicht vollständige, negative Spinpolarisation vorhergesagt (Abb. 5.60). Für den TMR kann in Abhängigkeit von der Stöchiometrie eine große Schwankung erwartet werden. Balke zeigt in qualitativer Übereinstimmung,[404] dass die Bandstruktur stark von der Mn-Konzentration im $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ abhängt (siehe Abb. 5.75) und sich die energetische Position des Gaps der Minoritätselektronen ändert. Die Fermi-Kante verschiebt sich mit zunehmender Fe-

Konzentration von der Valenzbandkante ($C = 0\%$, also reines Co_2MnSi) zur Leitungsbandkante ($C = 100\%$, reines Co_2FeSi). Im Unterschied zu den hier durchgeführten SPR-KKR-Simulationen ist das $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ unabhängig von der Mn-Konzentration halbmetallisch. An der Fermi-Kante findet sich stets ein Gap in den Minoritätselektronen. In diesem Fall wäre ein nahezu unveränderter TMR-Effekt für alle $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrien zu erwarten. Weiterhin verschiebt sich sowohl in der SPR-KKR- als auch in Balkes Simulation die energetische Position der unbesetzten Zustände mit maximaler negativer Spinpolarisation,

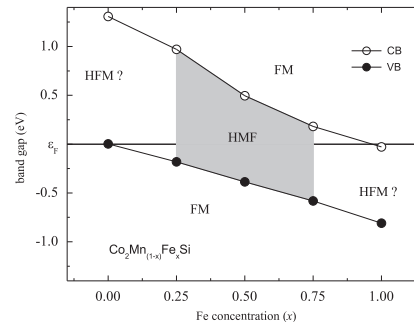


Abbildung 5.75: energetische Position der Valenz- (gefüllte Symbole) und Leitungsbandkante (offene Symbole) der Minoritätselektronen bezüglich der Fermi-Energie in Abhängigkeit von der Mn- und Fe-Konzentration in $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$. Grau hinterlegt ist das Konzentrationsintervall, in dem ein halbmetallischer Charakter (HMF) erwartet wird. (aus [404])

aus der die Inversion des TMR resultiert. Es soll daher insbesondere die Korrelation zwischen Mn-Konzentration und der Inversionsspannung des TMR U_{invert} diskutiert werden.

Wie anhand der Probenserie **CMFS:Al-Keil** gezeigt, interdiffundieren in der Multilagen-Elektrode Mn und Fe und es bildet sich an der Grenzfläche eine $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Legierung. Eine gezielt unterschiedliche Grenzflächenstöchiometrie soll durch eine Variation der Co_2FeSi -Schichtdicke in der Multilage erzielt werden. Dazu wird das Co_2FeSi der Probe **CMFS:CFS-Keil** ($d_{\text{CMS}}/T_{\text{ex}}$) jeweils als Keilschicht mit $d_{\text{CFS}} = 0 \dots 10$ nm aufgebracht. Das Co_2MnSi wird flächig abgeschieden.⁵² Es kann aufgrund der variierenden Flächenkonzentration von Fe und Mn entlang des Keils und einer durch das Tempern aktivierten Interdiffusion von Mn und Fe eine von d_{CFS} abhängige Grenzflächenstöchiometrie $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ mit variablem x erwartet werden. Um den Einfluss einer verschieden starken Überoxidation und einer daraus resultierenden unterschiedlichen Grenzflächenordnung der Elektrode bzw. Diffusion der einzelnen Komponenten auszuschließen, werden die Proben **CMFS:CFS-Keil** mit einer konstanten Al-Schichtdicke von $d_{\text{Al}} = 2,5$ nm (maximaler TMR in **CMFS:Al-Keil**) hergestellt.⁵³ Alle Modifikationen in TMR und TMR(U) können daher ausschließlich als Ursache der Stöchiometrie diskutiert werden. Zunächst wird die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften zur Abschätzung der Grenzflächenstöchiometrie dargestellt. Anschließend werden die elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Co_2FeSi -Schichtdicke diskutiert.

Chemische Eigenschaften

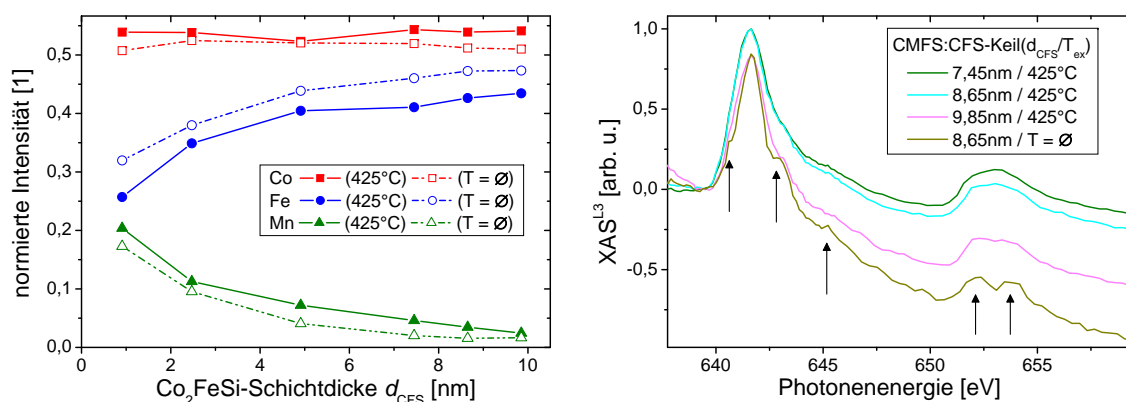


Abbildung 5.76: Intensität der Co-, Mn- und Fe- L_3 -Resonanz der *as-prepared* und der bei 425°C getemperten Probe **CMFS:CFS-Keil** (d_{CMS}/\emptyset , 425°C) als Funktion der Co_2FeSi -Schichtdicke. Mit zunehmender d_{CFS} nimmt die Mn-Konzentration ab und $I^{L_3}(\text{Fe})$ zu. Die Co-Grenzflächenkonzentration ist näherungsweise konstant, da es zu gleichen Teilen in Co_2MnSi und Co_2FeSi enthalten ist.

Anhand von Röntgen-Absorptionsspektren wird die Grenzflächenstöchiometrie in Abhängigkeit von d_{CFS} charakterisiert. Bis auf eine Ausnahme (geringste MnO-Formation bei dicker

⁵²Durch Verwendung von Co_2FeSi -Keilschichten mit jeweils $0 \dots 10$ nm im Multilagensystem variiert die Gesamtschichtdicke der Heusler-Elektrode zwischen 50 und 150 nm.

⁵³Die nominell gewählte Schichtdicke betrug 1,6 nm. Die tatsächliche Schichtdicke scheint aber 2,5 nm zu betragen, da die chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften perfekt mit denen der Probenposition **CMFS:Al-Keil** ($2,5 \text{ nm}/T_{\text{ex}}$) übereinstimmen. Die exakte Al-Schichtdicke ist für diese Untersuchung unerheblich. d_{Al} wird daher auf 2,5 nm gesetzt.

Co₂FeSi-Schicht) sind alle Heusler-Komponenten vor und nach der Auslagerung metallisch. In Abbildung 5.76(LINKS) sind die normierten Intensitäten I^{norm} der Co-, Fe- und Mn-L₃-Resonanzen der Probe CMFS:CFS-Keil ($d_{\text{CFS}}/T_{\text{ex}}$) vor und nach der Auslagerung aufgetragen. Die Co-Intensität ist entlang des Keils konstant und beträgt $I^{\text{norm}}(\text{Co}) = 0,52 \pm 0,02$. Wie erwartet, wird durch die Auslagerung die Co-Konzentration nur marginal verändert ($\Delta I^{\text{norm}}(\text{Co}) \approx 0,01$), da in beiden Heusler-Legierungen ein identischer relativer Co-Anteil enthalten ist. Da es während des Temperns insbesondere zu keiner Reduktion der Co-Atomkonzentration kommt, kann eine Segregation von MnO_x an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Barriere ausgeschlossen werden.

Im *as-prepared*-Zustand nimmt das Mn-Signal mit zunehmender, das Co₂MnSi bedeckender Co₂FeSi-Schichtdicke ab und die Fe-Konzentration zu. Diese Änderung resultiert aus der zunehmenden Bedeckung des Co₂MnSi durch die dicker werdende Co₂FeSi-Schicht. Das Mn-Signal fällt auch bei der größten untersuchten Schichtdicke ($d_{\text{CFS}} \approx 10$ nm) nicht auf null ab. Die verbliebenen Mn-Atome zeigen vor und nach dem Tempern ein für MnO charakteristisches Absorptionsspektrum (Abb. 5.76(RECHTS)). Da eine Oxidation des unter der Co₂FeSi-Schicht verborgenen Mangans unwahrscheinlich ist, bleibt bei der Abscheidung der Co₂FeSi-Schicht offensichtlich eine verschwindende Mn-Konzentration an der Oberfläche der Elektrode zurück. Das Mn schwimmt auf dem abgeschiedenen Co₂FeSi auf und oxidiert. Die MnO Konzentration ist derartig gering, dass die charakteristische Peakform bei dünneren Co₂FeSi-Schichtdicken von metallischem Mn überlagert wird.

Nach dem Tempern bleibt die qualitative Abhängigkeit der Fe- und Mn-Konzentration von d_{CFS} erhalten. Die Fe-Intensität wird leicht reduziert, während $I^{\text{norm}}(\text{Mn})$ zunimmt. Das weist auf einen Ausgleich der Mn- und Fe-Konzentration in der Co₂FeSi/Co₂MnSi-Multilagen-Elektrode hin. Die für $d_{\text{CFS}} = 5$ nm vor und nach dem Tempern gefundenen Werte stimmen sehr gut mit der Probenposition CMFS:Al-Keil (2,5 nm/∅, 400°C) überein. Bereits bei der Diskussion dieser Probe CMFS:Al-Keil wurde eine Interdiffusion der Fe- und Mn-Anteile der beiden Heusler-Legierungen während des Tempern gefunden. Für diese Probe kann angenommen werden, dass die Mn-Konzentration an der Grenzfläche nach der Auslagerung bei einer dicken Co₂FeSi-Schicht an der Barrieren-Grenzfläche geringer ist, als bei $d_{\text{CFS}} \rightsquigarrow 0$ nm. Da diese Annahme nicht direkt aus den in Abb. 5.76(LINKS) aufgetragenen Intensitäten folgt, wird das XAS-Signal resultierend aus dem Multilagen-Schichtsystem berechnet und die Mn- und Fe-Intensitäten daran abgeschätzt.

In Abbildung 5.77(LINKS) ist das Co₂FeSi/Co₂MnSi-Multilagen-Schichtsystem exemplarisch für eine Co₂FeSi-Schichtdicke von $d_{\text{CFS}} = 2$ nm und der konstanten Schichtdicke $d_{\text{CMS}} = 5$ nm gezeigt. Mittels einer Stufenfunktion wird die Fe- und Mn-Atomkonzentration \mathcal{A} eines idealen Systems mit perfekter Grenzfläche angenähert. Zur Beschreibung des interdiffundierten Schichtsystems bzw. der Atomkonzentration in der Multilage nach der Auslagerung wird die Stufenfunktion durch eine Gauß-Verteilung ersetzt. Das Maximum liegt jeweils in der Mitte der ursprünglichen Schicht.⁵⁴ Bei der obersten Co₂FeSi-Schicht wird das Maximum der Gaußkurve abweichend direkt an der Oberfläche der Probe gewählt und nur eine Halbseite der Kurve betrachtet. Eine Interdiffusion mit der angrenzenden Al₂O₃-Barriere wird damit vernachlässigt. Die Fe- und Mn-Konzentration wird so gewählt, dass an jeder Position eine Gesamtkonzentration von 1 vorliegt. Die Halbwertsbreite der Gauß-Kurven beschreibt den

⁵⁴Durch Überlagerung verschiedener benachbarter Peaks kann sich das Maximum in der berechneten Gesamtkonzentration aus der Mitte verschieben.

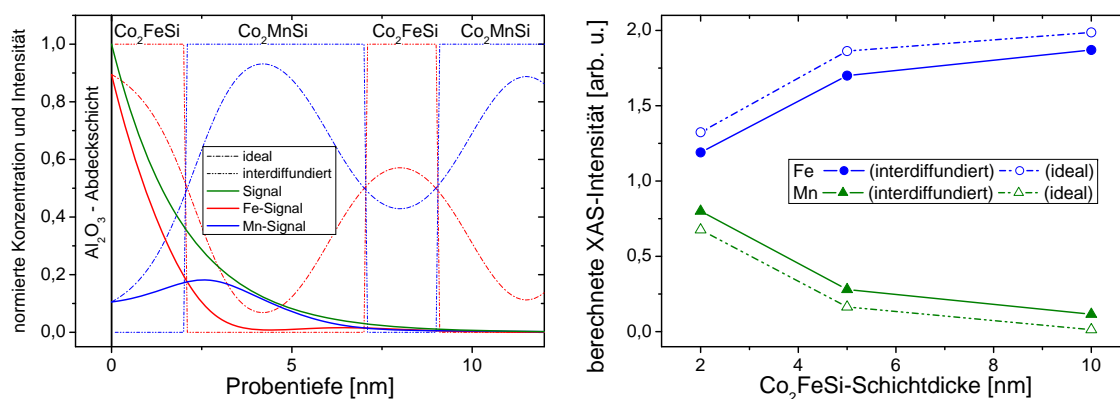


Abbildung 5.77: (LINKS) Simuliertes Schichtsystem mit abwechselnd einer 2 nm dicken Co₂FeSi- und 5 nm dicken Co₂MnSi-Schicht für den Idealfall ohne jegliche Interdiffusion und nach einer Durchmischung der Schichten. Die Interdiffusion (FWHM der Gauß-Funktion) kann so angepasst werden, dass die in der Abb. 5.76 gezeigt Messung reproduziert wird. Es ergeben sich Mn-Grenzflächenkonzentrationen zwischen 1,7% ($d_{\text{CFS}} = 10$ nm) und 10,5% ($d_{\text{CFS}} = 2$ nm). Bei sehr dünnen Co₂FeSi-Schichtdicken wird die Mn-Konzentration deutlich größer sein.

Grad der Interdiffusion. In die Abbildung eingezeichnet ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der detektierten Sekundär-Elektronen mit einer Austrittstiefe λ von etwa 2 nm^{55} und das XAS-Signal für Element $X \in \{\text{Mn}, \text{Fe}\}$. Letzteres ergibt sich unter Vernachlässigung der tatsächlichen Eindringtiefe der Photonen (diese ist groß gegenüber der Austrittstiefe der Elektronen) und der Anzahl der tatsächlich ausgelösten Auger-Elektronen pro einfallendem Photon zu:

$$I(X) = \int_0^{\infty} \mathcal{A}(X) \cdot e^{-z/\lambda} dz$$

Die Mn- und Co-Intensität wurde exemplarisch für ideale und interdiffundierte Multilagen mit Co₂FeSi-Schichtdicken von $d_{\text{CFS}} = 2$ nm, 5 nm, 10 nm berechnet (siehe Abb. 5.77(RECHTS)). Die Halbwertsbreite wurde jeweils so angepasst, dass die erhaltene $I(d_{\text{CFS}})$ -Abhängigkeit der gemessenen Kurve (Abb. 5.76) entspricht. Qualitativ wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messungen und der Berechnung erzielt. Es ergeben sich bei den gewählten FWHM Mn-Grenzflächenkonzentrationen zwischen 1,7% ($d_{\text{CFS}} = 10$ nm) und 10,5% ($d_{\text{CFS}} = 2$ nm). Bei $d_{\text{CFS}} \leq 2$ nm können weitaus größere Mn-Konzentrationen entstehen.

In Abhängigkeit von der Co₂FeSi-Schichtdicke ändert sich damit die Stöchiometrie der an der Grenzfläche entstehenden Heusler-Legierung Co₂Fe_xMn_{1-x}Si. Bei kleiner (großer) Co₂FeSi-Schichtdicke ist die Mn-Grenzflächenkonzentration im Co₂Fe_xMn_{1-x}Si groß (gering). Es sei abschließend noch einmal darauf hingewiesen, dass die Al-Schichtdicke lateral konstant ist, eine Oxid-Bildung vernachlässigt werden kann und die Oxidation damit nicht Ursache für die Variation der Mn-Grenzflächen-Konzentration sein kann.

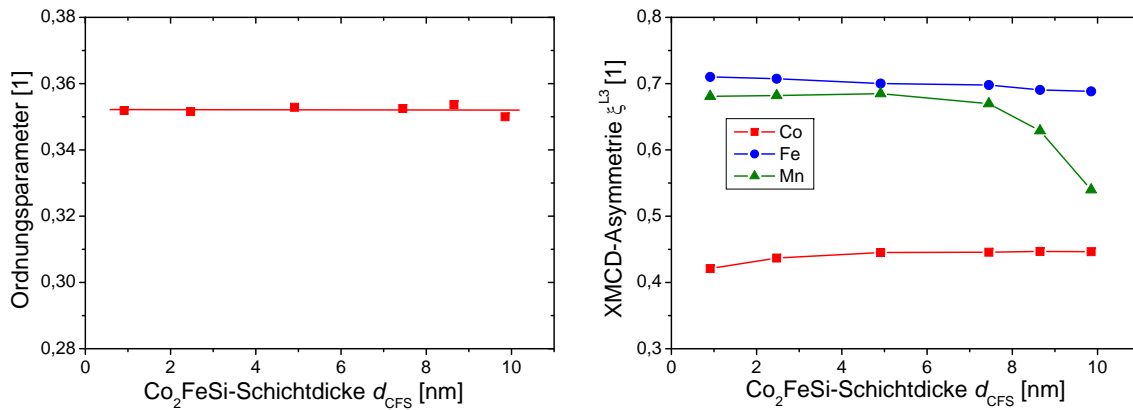


Abbildung 5.78: Ordnungsparemter (LINKS) der getemperten Probe CMFS:CFS-Keil ($d_{\text{CMS}}/425^\circ\text{C}$), sowie die XMCD-Asymmetrie ξ^{L3} vor und nach der Auslagerung als Funktion von d_{CFS} (RECHTS). Die Ordnung des $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ und die dem magnetische Moment pro Atom proportionale Größe ξ^{L3} ist unabhängig von der Grenzflächenstöchiometrie. Lediglich bei sehr geringer Mn-Konzentration ($d_{\text{CFS}} \geq 7,5$ nm) nimmt das Moment leicht ab (Artefakt aufgrund eines geringen MnO_x -Anteil).

Ordnung und Magnetisierung

In Abbildung 5.78(LINKS) ist der anhand der Co-Spektren ausgewertete Ordnungsparemter gezeigt. Γ zeigt keinen Zusammenhang mit der Co_2FeSi -Schichtdicke. Die $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Ordnung ist damit von der jeweiligen Grenzflächenkonzentration vollständig unbeeinflusst und die Rekristallisation von dem Grad der Interdiffusion unabhängig. Ebenso wie die Grenzflächenstöchiometrie entspricht der Ordnungsparemter gut dem der entsprechenden Referenz CMFS:Al-Keil ($2,5\text{nm}/400^\circ\text{C}$).

Die dem magnetischen Moment pro Atom proportionale XMCD-Asymmetrie (siehe Abb. 5.78(RECHTS)) zeigt nur eine leichte Abhängigkeit von der Co_2FeSi -Schichtdicke bzw. der Grenzflächenstöchiometrie. Das Co-Moment nimmt mit d_{CFS} um etwa $\Delta\xi^{L3}(\text{Co}) = 0,2$ ab. Das entspricht der Erwartung, da sich durch die veränderte Grenzflächenstöchiometrie zwar die Konzentration stark, das Moment pro Atom aber nur leicht verändert. Beispielsweise weist im Co_2MnSi gebundenes Co ein Moment von $1,02 \mu_B$ [17] auf, während es in Co_2FeSi $1,2 \mu_B$ [177] beträgt. Das Moment wird mit zunehmender Mn- bzw. Fe-Konzentration stetig zwischen den beiden Extremwerten variieren. Eine vergleichbare Abhängigkeit kann auch für das Fe erwartet werden. Tatsächlich nimmt das Fe-Moment mit d_{CFS} nur sehr schwach ab ($\Delta\xi^{L3}(\text{Fe}) = 0,2$). Das Mn-Moment ist bis $d_{\text{CFS}} \approx 7,5$ nm nahezu konstant und zeigt bei größeren Co_2FeSi -Schichtdicken eine deutliche Abnahme. In diesem Intervall wird neben dem metallischen, in der $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Legierung magnetisch geordneten Mn auch noch eine geringe Menge MnO_x detektiert. Das auf die gesamte Mn-Konzentration normierte Mn-Moment wird durch das Manganoxid reduziert. An der Position $d_{\text{CFS}} = 5$ nm ergeben sich folgende Momente $\xi^{L3}(\text{Co}) = 0,47$ und $\xi^{L3}(\text{Fe}) = 0,75$ und $\xi^{L3}(\text{Mn}) = 0,73$. Diese stimmen mit den Werten der entsprechenden Referenzposition in Probe CMFS:Al-Keil gut überein.

⁵⁵Die Austrittstiefe von Mn und Fe variieren in der Literatur stark, z.B. $\lambda(\text{Co}) = 1,7 \dots 2,5$ nm. Zur Vereinfachung wurde ein Mittelwert von 2 nm verwendet.

Transporteigenschaften

Der in Abbildung 5.79 gezeigte TMR-Effekt der Probe CMFS:CFS-Keil ($d_{\text{CFS}}/380^\circ\text{C}$) ist bei der kleinsten vermessenen Co_2FeSi -Schichtdicke maximal und erreicht einen Magnetowiderstand von $\text{TMR}^{\text{RT}} = 50\%$. Bei 20 K erhöht sich der Wert auf $\text{TMR}^{20\text{K}} = 125\%$. Das entspricht einer Spinpolarisation von 0,82 und ist damit die höchste jemals erzielte Spinpolarisation einer Co_2FeSi -Elektrode. Mit zunehmender Co_2FeSi -Schichtdicke nimmt der TMR von 50% auf 30% ab. Die Effektamplitude ist maximal (minimal) bei der Probenposition mit maximaler Mn- (Fe)-Konzentration an der Grenzfläche. Das ist in qualitativer Übereinstimmung mit der gezeigten SPR-KKR-Simulation (vgl. Abb. 5.60(RECHTS)), die für Co_2FeSi eine Verschiebung der Leitungsbandkante zur Fermi-Energie, sowie eine starke Reduktion der Spinpolarisation an der Fermi-Kante vorhersagt. Der abnehmende TMR kann ein Hinweis auf die sich verschiebenden Bandkanten und die veränderte Spinpolarisation sein.

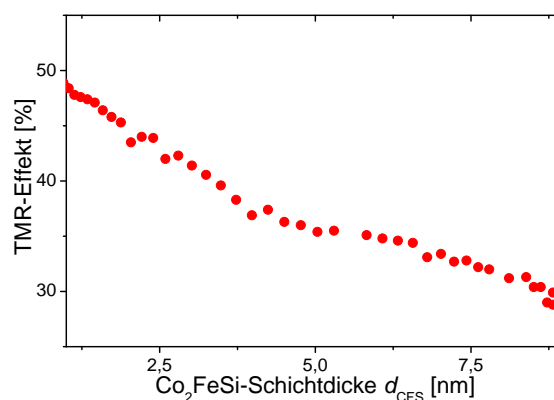


Abbildung 5.79: TMR-Effekt der Probe CMFS:CFS-Keil ($d_{\text{CFS}}/380^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Co_2FeSi -Schichtdicke. Der TMR sinkt mit abnehmender Mn-Konzentration.

Die Mn- L_3 -Intensität der entsprechend getemperten halben Probe ($T_{\text{ex}} = 400^\circ\text{C}$) ist in der gesamten Keilprobe kleiner als $I^{L_3}(\text{Fe})$ (vgl. Abb. 5.76(LINKS)), für die Grenzflächenkonzentration von $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ gilt daher $x \geq 0,5$. Entsprechend der oben gezeigten Simulation von Balke liegt die Fermi-Energie bei $x = 0,5$ genau mittig in dem Gap der Minoritätselektronen zwischen Valenz- und Leitungsbandkante und verschiebt sich mit abnehmender Mn-Konzentration zur Leitungsbandkante. Hier ist die Halbmetallizität besonders robust gegen eine leichte Verschiebung der Bandkanten zueinander durch angelegte Spannungen, hohe Temperaturen oder Defekte. Mit zunehmender d_{CFS} und x nimmt die Mn-Konzentration auf einen geringen Prozentsatz ab und die Fermi-Energie schiebt sich zur Leitungsbandkante. Bei RT kann die theoretische Spinpolarisation wegen einer Verschmierung der Fermikante und somit einer Mittelung über verschiedene Elektronenenergien abnehmen. Die Stöchiometrie liegt in einem Bereich, der laut Balke nicht notwendigerweise eine vollständige Spinpolarisation aufweist.

In Abbildung 5.80(LINKS) ist die Spannungsabhängigkeit des TMR für einige Probenpositionen mit verschiedener Co_2FeSi -Schichtdicke gezeigt.⁵⁶ Der qualitative Verlauf des $\text{TMR}(U_{\text{B}})$ ist bei allen Schichtdicken vergleichbar. Die Inversion des TMR-Effektes findet aber in Abhängigkeit von d_{CFS} bei verschiedenen Biasspannungen U_{invert} statt. In Abbildung 5.80(RECHTS) ist die Inversionsspannung gegen die Co_2FeSi -Schichtdicke aufgetragen. U_{invert} nimmt betragsmäßig mit d_{CFS} , d.h. einer zunehmenden Fe-Konzentration

⁵⁶ U_{invert} wird hier aus RT-Messungen entnommen. Da die Inversion des TMR erst bei großen Spannungen ($U_{\text{B}} \approx 1\text{V}$) auftritt, deren Energie deutlich oberhalb der thermischen Energie bei RT liegt, kann auf eine Tieftemperaturuntersuchung verzichtet werden.

ab. Das entspricht sehr gut den Bandstruktur-Simulationen, die übereinstimmend eine kontinuierliche Verschiebung der Fermi-Energie, bzw. der minimalen Spinpolarisation mit zunehmender Mn-Konzentration zeigen. $U_{\text{invert}}(d_{\text{CFS}})$ spiegelt diese Verschiebung gut wieder. Eine relative Verschiebung von U_{invert} zu betragsmäßig kleineren Energien ist bereits bei den Proben mit reiner Co_2FeSi -Elektrode im Vergleich zu MTJs mit reiner Co_2MnSi -Elektrode gefunden worden: $U_{\text{invert}}(\text{CFS:Al-Keil}(1,5\text{nm}/380^\circ\text{C})) = -590\text{ mV}$, $U_{\text{invert}}(\text{CMS:Al-Keil}(2,3\text{nm}/450^\circ\text{C})) = -1000\text{ mV}$.⁵⁷

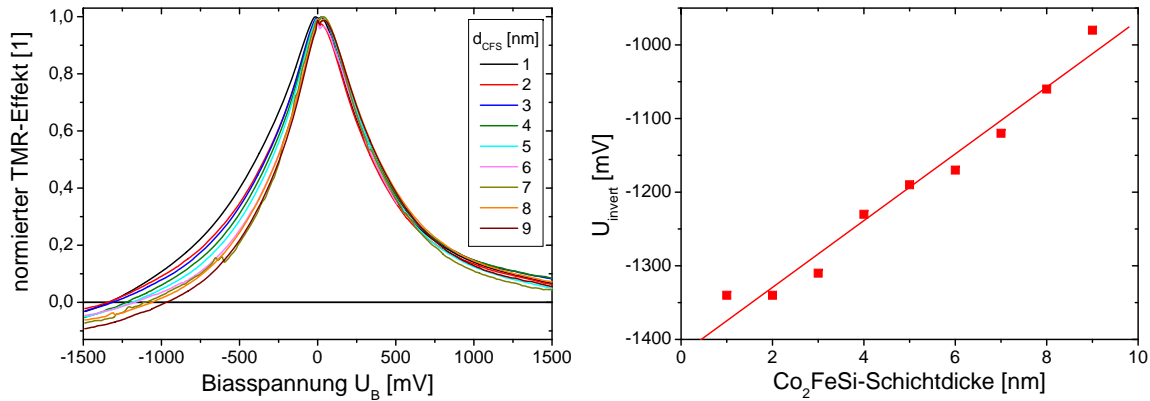


Abbildung 5.80: (LINKS) Spannungsabhängigkeit des auf das Maximum normierten TMR für Proben mit verschiedener Co_2FeSi -Schichtdicke. (RECHTS) Inversionsspannung (U_{invert}) in Abhängigkeit von d_{CFS} . U_{invert} nimmt linear mit der Mn-Konzentration zu.

Die Diskussion der magnetischen und chemischen Eigenschaften belegt, dass die Modifikationen im TMR und $\text{TMR}(U_B)$ nicht aufgrund einer abweichenden Oxidation der Barriere resultiert, sondern ausschließlich auf die Grenzflächenstöchiometrie zurückgeführt werden kann. Insgesamt bestätigt die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Keil-Probe CMFS:CFS-Keil mit variabler Mn-Grenzflächenkonzentration erstmals auch experimentell den theoretisch vorhergesagten Zusammenhang zwischen Bandstruktur und der $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie. Insbesondere die Inversionsspannung U_{invert} weist klar eine Abhängigkeit von der Mn-Konzentration auf.

5.4.4 Zusammenfassung

Durch die Verwendung von Co_2FeSi -Elektroden kann die den TMR-Effekt limitierende Mn-Segregation unterbunden werden. Der Flächenwiderstand ist dementsprechend geringer. Es kommt aber im Fall einer Überoxidation zur Bildung von FeO_x , das die Grenzflächenordnung behindert. Die elektronischen Eigenschaften sind unempfindlich auf eine nicht optimale Oxidation, der TMR-Effekt ist aber gering. Bei Temperaturen größer 450°C kommt es zur

⁵⁷Die Inversionsspannungen der Proben mit reinen Heusler-Elektroden (CMS-MTJ bzw. CFS-MTJ) sind betragsmäßig geringer als U_{invert} an den entsprechenden Positionen in CMFS:CFS-Keil ($d_{\text{CFS}} = 1\text{ nm}$ bzw. 9 nm). Das korreliert mit dem geringeren Ordnungsparameter der Proben mit reinen Elektroden. Die MTJ mit Co_2FeSi -Keil wurde nach einer Modifizierung der Oxidationskammer und insbesondere des *in-situ*-Heizers (veränderte Temperaturrampe für Aufheizen und Abkühlen) hergestellt. Das könnte die verbesserte Ordnung, einhergehend mit einer veränderten Bandstruktur und damit eine verschobene Inversionsspannung erklären.

Vanadium-Diffusion an die Grenzfläche entlang von Korngrenzen. Die magnetische und atomare Ordnung wird dadurch zerstört.

Durch die Abscheidung der Heusler-Elektrode als $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilagenschicht kann die Grenzflächenordnung und insbesondere das magnetische Moment stark verbessert werden. Außerdem wird die V-Diffusion vollständig unterbunden. Allerdings diffundiert Mn der unter dem Co_2FeSi liegenden Co_2MnSi -Schicht in Abhängigkeit von dem Grad der Überoxidation und der Co_2FeSi -Schichtdicke zur Barriere und es kommt zur Bildung von MnO_x in den Korngrenzen. Aber auch im Fall der unteroxidierten Barriere interdiffundieren Mn- und Fe-Atome im metallischen Zustand. Die Mn-Konzentration an der Grenzfläche nimmt zu. Dadurch verändert sich die Grenzflächenstöchiometrie und die Bandstruktur der Grenzflächenschicht. Der TMR-Effekt kann im Vergleich zur reinen Co_2FeSi -Elektrode um mehr als einen Faktor zwei auf 114% gesteigert werden, entsprechend einer Spinpolarisation von 0,77. Ursache dafür ist eine durch das Co_2MnSi induzierte bessere L_{21} -Ordnung der Elektrode. Als weiterer Grund für die Steigerung kann eine Erhöhung der Mn-Grenzflächenkonzentration in der Heusler-Elektrode aufgrund der Mn-Diffusion angeführt werden.

Der Zusammenhang zwischen Bandstruktur und TMR-Effekt kann durch eine Keilprobe mit modifizierter Grenzflächenstöchiometrie $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ bei konstanter Al-Schichtdicke bzw. Oxidation, magnetischen Eigenschaften und Grenzflächenordnung belegt werden. Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften zeigt wie in der zuvor diskutierten Probe eine Diffusion von metallischem Mn während der Auslagerung. Mittels einer Simulation kann eine unterschiedliche Grenzflächenstöchiometrie entlang der Keilprobe gezeigt werden. Magnetisches Moment und Ordnungsparameter sind in dieser Probe unverändert und zeigen eine entlang des Keils konstante Ordnung der Heusler-Legierung. TMR und die Inversionsspannung sind korreliert mit der Mn-Grenzflächenkonzentration im $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$. Der TMR-Effekt bei RT kann bei einer mittleren $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie ($x \approx 0,5$) auf etwa 50% deutlich gesteigert werden. Mit zunehmender Fe-Konzentration nimmt der TMR ab und U_{invert} betragsmäßig zu. Übereinstimmend zeigen Experiment und Simulationen eine Verschiebung der Bandkanten zu niedrigeren Energien mit zunehmender Fe-Konzentration. Der negative TMR kann zweifelsfrei als Ursache einer speziellen Bandstruktur der Heusler-Elektrode entschlüsselt werden. Unabhängig von der Grenzflächenstöchiometrie zeigen bei guter Ordnung und geringer Überoxidation die MTJs mit Heusler-Elektroden eine übereinstimmende Temperaturabhängigkeit. Diese ist in gleichem Maße von einer Magnonenanregung dominiert und gegenüber den MTJs mit $3d$ -Ferromagnet-Elektroden deutlich stärker.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden MTJs mit einer Heusler-Elektrode untersucht. Eine stöchiometrische Abscheidung dieser ternären Legierung bis an die Grenzfläche ist für eine hohe Spinpolarisation bzw. für den halbmetallischen Charakter zwingend erforderlich. Bei der Implementation der Elektrode in ein Tunnelelement kommt es durch die Oxidation der angrenzenden Barriere und der Auslagerung der Probe zu einer Modifikation der Grenzflächeneigenschaften. Es kann eine bevorzugten Oxidation und/oder Diffusion einer oder mehrerer Komponenten dieser ternären Heusler-Legierungen auftreten. Bereits bei einer leichten Modifikation der Grenzflächenstöchiometrie kann die theoretisch vorhergesagte Spinpolarisation stark ab-

weichen. MTJs mit reinen Co_2MnSi - und Co_2FeSi -Elektroden sowie Elektroden mit variabler $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie wurden bezüglich chemischer, magnetischer und elektronischer Eigenschaften untersucht. Im Fokus dieses Kapitels stand die Charakterisierung des Einflusses der Barrierenoxidation, der Probenauslagerung und einer gezielten Modifikation der Grenzflächenstöchiometrie auf die resultierenden chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften.

Begonnen wurde mit dem Einfluss der Barrierenoxidation auf die Elektrodeneigenschaften des Co_2MnSi . Dazu wurde eine Probe mit variabler Al-Schichtdicke und homogener Oxidationsparametern hergestellt. Durch eine Überoxidation der Al-Schicht kommt es zu einer MnO_x -Segregation an der Barrierengrenzfläche. Diese bildet bei starker Überoxidation eine geschlossene Schicht bzw. eine Mn-Si-Al-O-Mischphase mit der Barriere. Der TMR-Effekt wird durch verstärkte Spinflip-Streuung und Kurzschlüsse reduziert. Ansonsten lagert sich das MnO_x in Korngrenzen an und behindert die Ordnung des Co_2MnSi . Durch die Mn-Diffusion kommt es im Co_2MnSi zu einer Mn-Verarmung und einer veränderten Bandstruktur, d.h. insbesondere einer reduzierten Spinpolarisation. Für MTJs mit Co_2MnSi -Elektrode wird selbst bei optimaler Barrierenoxidation nach dem Tempern eine geringe Änderung der Grenzflächenstöchiometrie gefunden. Das direkt an die Barriere angrenzende im Co_2MnSi gebundene Mn reduziert partiell das Al_2O_3 , so dass eine geringe MnO-Konzentration unabhängig von den Oxidationsparametern zu beobachten ist. Die maximale Spinpolarisation der Co_2MnSi -Elektrode beträgt 0,7. Die Co_2MnSi -Legierung ist im Gegensatz zu den $3d$ -Metall-Elektroden auf eine Überoxidation besonders sensitiv. Bei tiefen Temperaturen zeigen diese MTJs einen größeren TMR-Effekt als die Proben mit $3d$ -Elektroden. Die Effektamplitude nimmt mit zunehmender Temperatur aber stark ab und ist bei RT geringer als die der Proben mit $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Elektroden. Das kann mit einer verstärkten Magnonenanregung bei RT aufgrund eines größeren Spinwellenparameters der Heusler-Elektrode an der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche zurück geführt werden.

Für ein detailliertes Verständnis des Einflusses einzelner Defekte an der Elektroden/Barrieren-Grenzfläche wurde das Co_2MnSi an der Grenzflächen absichtlich und systematisch mit Co-, Mn- und Si-Defektatomen verunreinigt. Durch einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Bandstruktur-Simulationen konnte der Einfluss der Defekte auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften entschlüsselt werden. Der Einfluss der Defektatome ist neben der Defektdichte aber auch von der Besetzung der Untergitter im Co_2MnSi abhängig. Co-Defekte im Si-Untergitter sowie Si-Defekte auf Mn-Plätzen und generell ein Mn-Überschuss reduzieren die Spinpolarisation nicht. Umgekehrt nimmt der TMR bei einer Si-Besetzung der Co-Untergitter stark ab. Diese Änderung ist jeweils korreliert mit dem magnetischen Grenzflächenmoment. Weiterhin wurde der Einfluss von den Oxiden SiO_x und MnO_x an der Grenzfläche untersucht. Das SiO_2 reduziert den TMR nicht und interdiffundiert möglicherweise mit dem angrenzenden Al_2O_3 zu einer Al_2SiO_5 -Schicht. Das MnO_x ist bei RT paramagnetisch, es kommt zur Spinstreuung an den Mn^{2+} -Ionen und der TMR verschwindet. Insgesamt entsteht ein sehr großer und für die kommerzielle Verwendung von MTJs im MRAM inakzeptabler Flächenwiderstand bei der Formation von Mn-Si-O. Der limitierende Faktor in den CMS-MTJ ist das Element Mangan, da es bevorzugt aus dem Co_2MnSi zur Grenzfläche diffundiert. Sowohl eine Mn-Verarmung im Co_2MnSi als auch Mn und/oder MnO_x an der Grenzfläche reduziert die effektive Spinpolarisation und den TMR-Effekt.

Für eine weitere Optimierung der MTJ mit Heusler-Elektrode wurde daher das Mn durch Fe

ersetzt und eine Co_2FeSi -Elektrode verwendet. Bei diesem Material wird keine Diffusion einer Komponente der Heusler-Legierung zur Barriere aufgrund einer Überoxidation gefunden. Der Widerstand ist um bis zu vier Größenordnungen reduziert. Statt des Mn oxidiert in diesen MTJs das an der Grenzfläche vorhandene Fe und es entsteht eine Fe-Verarmung im Co_2FeSi . Das FeO_x kann bei einer starken Überoxidation durch eine Auslagerung nicht vollständig reduziert werden. Die Ordnung dieser Elektroden ist nicht ideal, das magnetische Bulk- und Grenzflächenmoment ist zu gering. Bei Temperaturen größer 450°C diffundiert Vanadium zur Barriere und die Grenzflächenordnung wird reduziert. Der TMR-Effekt der bei 380°C getemperten Proben ist schlechter als bei den MTJs mit Co_2MnSi -Elektrode.

Der TMR-Effekt kann durch die Verwendung einer $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Multilagen-Elektrode auf 125% bei 20 K gesteigert werden. Das entspricht einer Spinpolarisation des Co_2FeSi von 0,82 und ist der beste jemals in MTJs für eine Co_2FeSi -Heusler-Legierung gemessene Wert. Der Multilagen-Aufbau unterbindet die V-Diffusion und unterstützt den Rekristallisationsprozess. Die Ordnung und das magnetische Moment im Bulk und an der Grenzfläche sind stark verbessert. Dennoch kommt es zu einer Interdiffusion von Mn und Fe. Bei überoxidierter Barriere wird bei der Oxidation entstehendes FeO_x während der Auslagerung durch diffundierendes Mn, einhergehend mit einer Formation von MnO_x , partiell reduziert. Aber auch bei unter- und optimal oxidierten Barrieren kommt es zu einer Diffusion von metallischem Mn. An der Grenzfläche stellt sich dadurch eine variable $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Stöchiometrie ein. Mit zunehmender Mn-Konzentration und der daraus resultierenden Modifikation der Bandstruktur nimmt der TMR zu und die charakteristische Spannungsabhängigkeit des TMR ändert sich. Bei sämtlichen geordneten MTJs mit Heusler-Elektrode ist bei negativen Biasspannungen erstmals reproduzierbar eine Inversion des TMR-Effektes zu finden. Es kann an den MTJs mit $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Elektrode eine Abhängigkeit der Inversionsspannung, bei der der TMR invertiert, von der Mn-Grenzflächenkonzentration $1 - x$ in guter Übereinstimmung mit Bandstruktursimulationen belegt werden. Die charakteristische Spannungsabhängigkeit des TMR-Effektes ist damit zweifelsfrei mit der Bandstruktur der Heusler-Legierung korreliert.

Kapitel 6

Resümee und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften von magnetischen Tunnelementen mit verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Im Tunnelement wird neben der Ladung eines Elektrons auch dessen Spin als Informationsträger ausgenutzt. Eine typische auf MTJs basierende Anwendung ist der MRAM (magnetic random access memory), der zukünftig als nichtflüchtiger Datenspeicher verwendet werden soll.

Das magnetische Tunnelement besteht im Wesentlichen aus zwei ferromagnetischen, spinpolarisierten Elektroden, die durch eine Tunnelbarriere voneinander getrennt sind. Je nach relativer Orientierung der Elektrodenmagnetisierung ändert sich der Widerstand der Tunnelbarriere. Die relative Widerstandsänderung wird durch den TMR-Effekt angegeben. In erster Näherung hängt dieser von der Spinpolarisation der ferromagnetischen Elektroden ab. Werden Halbmetalle, d.h. vollständig spinpolarisierte Elektroden, verwendet, kann im Idealfall eine unendlich hohe TMR-Effektamplitude und damit ein elektronischer Festkörperschalter realisiert werden.

Im realen System hängt der Magnetowiderstandseffekt essentiell von der Qualität der Elektroden, der Barriere und deren Grenzflächen ab. Bei der Probenpräparation, die die Schichtabscheidung, die Oxidation der Al-Schicht zur isolierenden Al_2O_3 -Barriere sowie die Auslagerung der Probe umfasst, kann es zu Abweichungen vom idealen Schichtsystem mit scharfen Grenzflächen kommen. Der Magnetowiderstand wird von den wenigen Monolagen-dicken Elektrodenschichten dominiert, die direkt an die Barriere angrenzen. An der Grenzfläche vorhandene einzelne Defektatome, Cluster oder dünne Schichten können die effektive Spinpolarisation mindern. Durch eine partielle Interdiffusion von Barriere und Elektrode kann es zu einer Modifikation der Elektroden- oder Barrieren-Stöchiometrie sowie der Nah- oder Fernordnung kommen. Bei der Oxidation der Barriere auftretende Redox-Prozesse sind ein weiterer Grund für eine mögliche Abweichung von einer idealen Grenzfläche. Durch die genannten Modifikationen kann insbesondere die vollständige Spinpolarisation der Halbmetalle zerstört werden.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf einer systematischen Untersuchung der Barrieren/Elektroden-Grenzfläche von MTJs mit Al_2O_3 -Barrieren und verschiedenen halbmetallischen Elektroden. Neben den Heusler-Legierungen Co_2MnSi und Co_2FeSi , sowie dem magnetischen Oxid Fe_3O_4 wurden als Referenz die bereits umfassend studierten klassischen $3d$ -Ferromagneten

untersucht. Es wurden jeweils verschiedene Prozessparameter variiert und die chemischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Elektrode an der Grenzfläche charakterisiert und optimiert. Insbesondere wurde der Einfluss der Barrierenoxidation und Probenauslagerung, aber auch einer gezielten Veränderung der Elektrodenstöchiometrie auf die Grenzflächeneigenschaften untersucht.

Zur Charakterisierung der Grenzflächeneigenschaften mittels Röntgen-Absorptionsspektroskopie wurden neben den vollständig präparierten MTJs äquivalente halbe MTJs hergestellt, die lediglich bis einschließlich der Barriere abgeschieden wurden. Um einen möglichst großen Parameterraum abzudecken, wurden einzelne Schichten (z.B. die Barriere oder Zwischenschichten an der Grenzfläche als gezielte Verunreinigung) als etwa 3 cm langer und bis zu wenige Nanometer dicker Keil abgeschieden.

Die Grenzflächeneigenschaften von MTJs mit klassischen 3d-Ferromagnet-Elektroden ($\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) wurden in Abhängigkeit von den Oxidationsparametern sowie der Auslagerungstemperatur untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der TMR nur bei optimal angepasster Oxidation der Al-Schicht maximal ist. Wird nicht das gesamte Al oxidiert (Unteroxidation), verursacht das an der Grenzfläche verbleibende metallische Al eine Spinstreuung und damit eine Reduktion des TMR. Ist die Sauerstoffdosis oder die -eindringtiefe zu groß, wird die Elektrode partiell oxidiert. Durch diese Überoxidation kommt es zu einer bevorzugten Oxidation des in der Co-Fe-Legierung enthaltendem Fe. Das Co bleibt weitgehend metallisch und oxidiert nur bei sehr starkem Sauerstoff-Überschuss.

Durch Tempern der abgeschiedenen Probe kann der TMR-Effekt auch im Fall einer nicht exakt angepassten Oxidation gesteigert werden. Der TMR-Effekt erreicht den Maximalwert von 50% bei etwa 275°C und fällt bei höheren Temperaturen wieder stark ab. Bei den MTJs mit überoxidierter Al-Schicht resultiert die Zunahme des TMR aus einer Aktivierung des Exchange-Bias und einer Reduktion des entstandenen FeO_x . Mn des unter dem $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ befindlichen Antiferromagneten $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$ diffundiert durch Korngrenzen zur Grenzfläche und reduziert dort unter Formation von MnO_x das vorhandene Eisenoxid. In unteroxidierten Proben führt das Tempern zu einer Vermischung des metallisch verbliebenen Al mit dem $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$. Bei der entstandenen Mischphase könnte es sich um die Heusler-Legierung Co_2FeAl handeln. Deren hohe Spinpolarisation kann die Zunahme des TMR erklären.

Bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur über 275°C diffundieren zusätzlich zum Mangan Cu-Atome aus der unteren Zuleitungsschicht an die Grenzfläche. Spinstreuung an diesen Atomen reduziert den TMR stark. Je mehr MnO_x bereits bei geringeren Temperaturen in den Korngrenzen an der Grenzfläche segregiert, desto weniger Cu kann durch diese verstopften Korngrenzen zur Barriere diffundieren. Der TMR zeigt daher bei den stärker überoxidierten Proben eine schwächere Abnahme.

Der Einfluss eines leichten Intermixings an der unteren Grenzfläche auf die Transporteigenschaften von $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ -MTJs wurde mittels einer niederenergetischen Ar^+ - und He^+ -Ionenbestrahlung simuliert. Die Ar^+ -Bestrahlung erzeugt keine nachweisbaren Änderungen der chemischen und magnetischen Grenzflächeneigenschaften. Es wird hauptsächlich die Nahordnung der amorphen Al_2O_3 -Barriere modifiziert. Die Barriere wird aufgeweitet. Außerdem werden auf der Oberfläche adsorbierte Defektatome implantiert. Der TMR nimmt aufgrund von Spinstreuung an den Defektzuständen ab, der Widerstand nimmt um mehr als zwei Größenordnungen zu. Die Bestrahlung mit den leichteren und tiefer in die Barriere eindringenden

He-Ionen erzeugt an der unteren Grenzfläche ein Intermixing, welches die effektive Spinpolarisation reduziert. Durch eine Auslagerung kann die Barrierenaufweitung partiell wieder rückgängig gemacht werden, Barrierendefekte heilen aus. Der Widerstand reduziert sich fast auf den Wert der unbestrahlten Referenz, der TMR verbessert sich leicht. Ausgenommen von dieser Verbesserung sind die Proben, bei denen nach der Bestrahlung Hinweise auf ein Intermixing an der unteren Grenzfläche gefunden werden. Solch eine Durchmischung ist erwartungsgemäß nicht reversibel.

Zur Verwendung des halbmetallischen Fe_3O_4 als Elektrode wurde zunächst eine Präparationsmethode für stöchiometrisches Magnetit als dünne Schicht entwickelt. Für eine typischerweise verwendete etwa 70 nm dicke Magnetit-Elektrode wurden abwechselnd etwa dünnste Fe-Schichten abgeschieden und oxidiert. Dieses Multilagenschichtsystem rekristallisiert während einer anschließenden Auslagerung bei etwa 450°C zu einer homogenen, stöchiometrischen Fe_3O_4 -Elektrode, die u.a. den charakteristischen Verwey-Übergang zeigt. Bei der Abscheidung der angrenzenden Al_2O_3 -Barriere wurde ein Wettbewerb der angrenzenden AlO_x - und FeO_x -Schichten um den vorhandenen Sauerstoff gefunden. Weist die Al-Schicht ein Sauerstoff-Defizit auf, reduziert es partiell das FeO_x . Bei zu großer Eindringtiefe des Sauerstoffs kann das Fe_3O_4 überoxidiert werden. In beiden Fällen verschwindet der gemessene TMR, d.h. die theoretisch vorhergesagte, vollständige Spinpolarisation des Magnetits wird durch diese Effekte zerstört. Es wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die Redox-Prozesse zu verhindern: gemeinsame Rekristallisation von FeO_x und Al_2O_3 , Al-Abscheidung auf geordnetes Magnetit sowie ein gezielter Sauerstoff-Überschuss an der Grenzfläche zum Al. Die Reduktion des Fe_3O_4 konnte aber nicht vollständig verhindert werden. Bei Verwendung von MgO als Barrierenmaterial belegen die chemischen und magnetischen Grenzflächeneigenschaften, dass das Fe_3O_4 nicht modifiziert wird und somit gut geordnet vorliegt. Eine erste MTJ (ohne eingehende Optimierung der Präparationsparameter) mit Fe_3O_4 -Elektrode und MgO-Barriere sowie einer Co-Fe-B-Gegenelektrode zeigt einen negativen TMR-Effekt, dessen Schaltfelder perfekt mit denen der verwendeten Elektroden übereinstimmen. Der negative TMR-Effekt stimmt mit der für Fe_3O_4 erwarteten negativen Spinpolarisation überein. Diese Voruntersuchungen bilden einen erfolgreichen und vielversprechenden Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen an MTJs mit Magnetit-Elektrode(n) in Verbindung mit MgO-Barrieren.

Weiterhin wurden als halbmetallische Elektroden die Heusler-Legierungen Co_2MnSi und Co_2FeSi sowie Mischphasen dieser untersucht. Eine stöchiometrische Abscheidung dieser Legierungen ist für eine hohe Spinpolarisation erforderlich. Bei einer leichten Überoxidation der Barriere kommt es zu einer bevorzugten Oxidation der Mn-Komponente des Co_2MnSi . Verbunden damit ist eine Segregation von MnO_x in den Korngrenzen des Co_2MnSi an der Barrierengrenzfläche. Durch Tempern der Probe sowie bei besonders starker Überoxidation wird die MnO_x -Segregation verstärkt. Im Extremfall interdiffundieren MnO_x und die Barriere miteinander. Während bei etwa 200°C die Diffusions- und Redox-Prozesse bereits gesättigt sind, rekristallisiert das Co_2MnSi erst bei etwa 350 – 400°C . Im Fall einer Überoxidation verhindert das in den Korngrenzen befindliche MnO_x eine perfekte Rekristallisation des Co_2MnSi . Das an die Barriere angrenzende Co_2MnSi weist wegen der Mn-Diffusion eine Mn-Verarmung und damit eine modifizierte Bandstruktur auf. Dieses führt zusammen mit der gestörten Ordnung der Legierung und Spinflip-Streuung an MnO_x -Defektzuständen zu einer Reduktion des TMR. Selbst bei optimal oxidiertem Barriere reduziert im Co_2MnSi gebundenes Mn das angrenzende AlO_x . Diese zusätzliche Mn-Verarmung verhindert u.a. einen

beliebig hohen TMR-Effekt.

Für ein detailliertes Verständnis des Einflusses einzelner Defekte an der Elektroden/Barrierengrenzfläche wurde das Co_2MnSi gezielt mit Co-, Mn- und Si-Defektatomen systematisch verunreinigt. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit Bandstruktur-Simulationen verglichen. Abhängig von der exakten Verunreinigung (Defektatom vs. Untergitter dieses Atoms) kann die Spinpolarisation stark variieren oder unverändert bleiben. Beispielsweise reduzieren Co-Atome auf Si-Gitterplätzen die Spinpolarisation nicht. Umgekehrt nimmt der TMR bei einer Besetzung der Co-Untergitter mit Si-Atomen stark ab. Mn-Verunreinigungen zerstören den TMR unabhängig vom Gitterplatz. Weiterhin wurde der Einfluss der Oxide SiO_x und MnO_x an der Grenzfläche untersucht. Während SiO_2 mit dem angrenzenden Al_2O_3 eine gemeinsame Tunnelbarriere bildet und der TMR konstant bleibt, kommt es am MnO_x zur Spinstreuung und der TMR verschwindet.

Das Mangan limitiert sowohl bei Verarmung als auch bei Überschuss im Co_2MnSi sowie als MnO_x oder metallisches Mn an der Grenzfläche den TMR-Effekt der MTJ. Daher wurde diese Komponente durch Fe ersetzt und die Heusler-Legierung Co_2FeSi verwendet. Hier wird keine Diffusion einer Komponente zur Barriere gefunden, obgleich das Fe bei starker Überoxidation ebenfalls oxidiert. Dieses wird beim Tempern der MTJ teilweise reduziert. Das Co_2FeSi rekristallisiert nicht mit perfekter Ordnung; das Bulk- und Grenzflächenmoment ist geringer als theoretisch vorhergesagt. Weiterhin diffundieren bei hohen Temperaturen Atome der V-Bufferschicht zur Grenzfläche. Diese reduzieren die Ordnung des Co_2FeSi zusätzlich. Der TMR-Effekt ist signifikant geringer als bei der MTJ mit Co_2MnSi -Elektrode.

Zur Unterstützung des Ordnungsprozesses des Co_2FeSi wurde die Elektrode als Multilage bestehend aus abwechselnd abgeschiedenen Co_2MnSi - und Co_2FeSi -Lagen präpariert. Dieser Aufbau unterbindet die V-Diffusion und unterstützt den Rekristallisationsprozess. Beim Tempern interdiffundieren aber Fe und Mn. Dieser Diffusionsprozess führt bei überoxidierten Proben zur Reduktion des FeO_x und zur Bildung von MnO_x . Auch bei optimal und unteroxidiertter Barriere findet sich nach dem Tempern eine erhöhte Mn-Konzentration an der Barrierengrenzfläche (das Mn verbleibt metallisch) und es bildet sich eine $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ -Mischphase. Durch Modifikation der Co_2FeSi -Schichtdicke in der Multilage und somit durch Änderung der Mn-Grenzflächen-Konzentration im $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ kann der höchste in dieser Arbeit gefundene TMR-Effekt mit Heusler-Elektrode von knapp 50% bei RT und 125% bei 20 K erzielt werden. Dieser Magnetowiderstand entspricht einer Spinpolarisation des Co_2FeSi von etwa 0,82 und ist damit der höchste jemals für Co_2FeSi gefundene Wert in magnetischen Tunnelementen. Der RT-Effekt stimmt mit dem von MTJs mit klassischen 3d-Elektroden gut überein. Bei tiefen Temperaturen zeigen die MTJs mit Heusler-Legierung aber einen deutlich größeren TMR-Effekt ($\text{TMR}^{20\text{K}}(\text{CoFe-MTJ}) \approx 75\%$). Der TMR der Heusler-MTJs nimmt aufgrund einer verstärkten Magnonenanregung bei zunehmender Temperatur wegen eines erhöhten Spinwellenparameters der Heusler-Elektroden stärker ab als bei den klassischen 3d-Elektroden.

Sämtliche geordneten MTJs mit Heusler-Elektrode zeigen bei negativen Biasspannungen erstmals reproduzierbar eine Inversion des TMR-Effektes bei höheren Biasspannungen. Der Majorloop steht „auf dem Kopf“. Insbesondere unter Verwendung einer Elektrode mit variabler Grenzflächenstöchiometrie $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ konnte eine Abhängigkeit der Biasspannung, bei der der TMR invertiert, von der Mn-Grenzflächenkonzentration in guter Übereinstim-

mung mit Bandstruktur-Simulationen belegt werden. Diese charakteristische Spannungsabhängigkeit des TMR-Effektes resultiert damit zweifelsfrei aus der Bandstruktur der Heusler-Legierung.

Ausblick

Eine weitere Verbesserung der TMR-Effektamplitude kann durch die Abscheidung einer zweiten halbmetallischen Schicht als Gegenelektrode erzielt werden. Unter der Annahme der hier maximal erzielten Spinpolarisation der Heusler-Legierung $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ von $P = 0,82$ kann damit eine maximale TMR-Effektamplitude von 410% bei 20 K erwartet werden.

Für die Präparation einer atomar und magnetisch geordneten Heusler-Legierung als Gegenelektrode muss die Tunnelbarriere für die obere Elektrode als Wachstumsschicht dienen, die amorphe Al_2O_3 -Barriere scheidet damit aus. Co_2FeSi und MgO weisen einen vergleichbaren Gitterabstand mit einer Gitterfehlpassung kleiner 5% auf.[116, 407] MgO kristallisiert während einer Auslagerung. Außerdem eignen sich MgO -Barrieren, wie in den Grundlagen und bei der Untersuchung der FeO_x -MTJs beschrieben, gut als Tunnelbarrieren. Damit kann eine (poly)-kristalline MgO -Barriere gleichzeitig als gute Isolator- und als Wachstumsschicht für die darauf aufzubringende Gegenelektrode dienen und den Ordnungsprozess der Heusler-Legierung unterstützen.

MgO wird direkt von einem stöchiometrischen Target abgeschieden,[341, 116] so dass der Oxidationsschritt entfällt. Vorteilhaft dabei ist, dass eine mögliche Über- oder Unteroxidation aufgrund nicht angepasster Eindringtiefen oder Ionendosen des Sauerstoffs unwahrscheinlich sind. Ein Nachteil ist, dass die Sauerstoffdosis nur indirekt über die Prozessparameter bei der Abscheidung eingestellt und nicht separat kontrolliert werden kann. Einige Proben mit MgO -Tunnelbarriere konnten während der letzten eigenen Strahlzeit bereits mittels XAS und XMCD untersucht werden. Veröffentlichungen dazu stehen noch aus.

Durch die Verwendung einer MgO -Barriere kann neben einem verbesserten Wachstum der oberen Elektrode die TMR-Effektamplitude deutlich erhöht werden. So konnte der TMR-Effekt bei MTJs mit klassischen $3d$ -Elektroden in Verbindung mit MgO -Barrieren inzwischen um fast eine Größenordnung verbessert werden.[118] Ein Vorteil dieser klassischen $3d$ -Elektroden ist, dass sie einen kleineren Spinwellenparameter und damit eine geringere Temperaturabhängigkeit aufweisen. Hingegen zeigen MTJs mit zwei Heusler-Elektroden (großer Spinwellenparameter) eine verstärkte Temperaturabhängigkeit des TMR. Bei RT kann daher trotz des hohen TMR-Effektes bei tiefen Temperaturen nur ein moderater TMR^{RT} erzielt werden.[366] Möglicherweise kann durch einen gezielten Austausch der Komponenten der Heusler-Legierung der Spinwellenparameter reduziert und damit der TMR-Effekt bei RT vergrößert werden.

Bislang weisen aber die MTJs mit $3d$ -Elektroden in Verbindung mit MgO -Barrieren bei RT einen deutlich größeren Magnetowiderstandseffekt auf als die mit Heusler-Legierungen und eignen sich daher besser als Basis für den MRAM.

Für die MTJs mit Heusler-Legierungen eröffnet sich aber aufgrund der außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften mit einer Inversion des Magnetowiderstandes ein interessantes Anwendungspotenzial als Basis-Element in Logik-Gattern. Die logische Null bzw. Eins eines

magnetischen Tunnелеlementes wird über die relative Orientierung der Elektrodenmagnetisierung (parallel bzw. antiparallel) definiert. Ausgelesen wird die Information über den durch die Isolatorbarriere fließenden spinabhängigen Tunnelstrom (großer Widerstand: „1“, geringer Widerstand: „0“). Werden MTJs mit einer Heusler-Elektrode verwendet, kann die Zuordnung zwischen Widerstand und gespeicherter Information durch eine Änderung der Biasspannung invertiert werden.

Herkömmliche Logikelemente sind i.A. während der Laufzeit nicht rekonfigurierbar. Daher sind im Computer für jede Rechenoperation feste ICs vorgesehen. Die Anzahl solcher ICs könnte reduziert bzw. die Rechengeschwindigkeit deutlich gesteigert werden, wenn alle vorhandenen Elemente die jeweils gewünschte Operation zeitgleich durchführen würden.

Mit Hilfe zweier identischer MTJs mit Heusler-Elektrode (eine Sensor-MTJ und eine Referenz-MTJ) kann eine solche rekonfigurierbare Logik realisiert werden. Über die initiale Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung und die an die Referenz-MTJ angelegte Biasspannung wird die gewünschte Rechenoperation OR, NOR, AND oder NAND vorab gewählt. Die zu verrechnenden Eingangssignale werden auf zwei oberhalb der freien Elektrode der Sensor-MTJ installierten Leiterbahnen gelegt. Die freie Elektrode darf dabei nur ummagnetisiert werden, wenn in beiden Leiterbahnen dieselbe Information, d.h. die gleiche Strom- und damit Streufeldrichtung vorliegt. Das Ergebnis der Booleschen Operation ergibt sich aus einem Vergleich des Widerstandes der beiden MTJs. Ist der Widerstand des Referenz-Elementes größer als der der Sensor-MTJ, entspricht das einer logischen 1 und umgekehrt. Nach jeder Operation muss die freie Elektrode der Sensor-MTJ wieder in den Ausgangszustand zurückgeschaltet werden. Die Realisierbarkeit eines solchen Logikgatters unter Verwendung der in Kapitel 5.4.1 vorgestellten MTJs mit Co_2FeSi -Elektrode konnte von Dirk Meyners bereits demonstriert werden. Die Ergebnisse sind in Ref. [410] veröffentlicht.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Tabellen

Material	Millerindex <i>hkl</i>	Winkelposition 2θ [°]	Intensität [%]
Fe	110	$44,7 \pm 0,3$	100
	200	$64,8 \pm 0,2$	46
	211	$82,6 \pm 1$	54
FeO	111	$36,1 \pm 0,1$	67
	200	$41,9 \pm 0,1$	100
	220	$60,8 \pm 0,1$	46
	311	$72,9 \pm 0,2$	16
α-Fe₂O₃	104	33,1	100
	110	35,6	70
	024	49,4	31
	116	54,0	36
	214	62,4	22
	300	64,0	21
γ-Fe₂O₃	220	30,2	34
	311	35,6	100
	400	43,4	24
	511	$57,2 \pm 0,1$	33
	440	$62,8 \pm 0,1$	53
Fe₃O₄	111	18,3	10
	220	30,1	30
	311	35,4	100
	400	43,0	20
	511	56,9	26
	440	62,5	34

Tabelle 7.1: Röntgen-Beugungspeaks der Eisenoxide FeO, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ und γ -Fe₂O₃, sowie von metallischem Fe. Angegeben sind die Millerindizes, die Winkelposition des Beugungspeaks und die relative Intensität (normiert auf den größten Peak) für die stärksten Reflexe.[304] Mit Ausnahme des rhomboedrischen Hämatits (α -Fe₂O₃) weisen alle Eisenoxide eine kubische Symmetrie auf.

	Material	ΔH_{For} [kcal/mol]
Aluminium	AlO	+ 22
	Al ₂ O ₃	- 400
	Al ₂ SiO ₅	- 656
Eisen	FeO	- 65
	Fe ₂ O ₃	- 197
	Fe ₃ O ₄	- 267
	FeAl ₂ O ₄	- 470
	FeSi	- 18
	Fe ₃ Si	- 22
Kobalt	CoO	- 57
	Co ₃ O ₄	- 213
	CoSi	- 24
	CoSiO ₃	- 2,9 [411]
	Co ₂ SiO ₄	- 353
	CoAl	- 60 [246]
	Co ₂ Al ₅	- 42 [246]
	CoAl ₃	- 38 [246]
	Co ₄ Al ₁₃	- 32 [246]
	Co ₂ Al ₉	- 30 [246]
Kupfer	CuO ₂	- 40
	CuFeO ₂	- 127
	CuFe ₂ O ₄	- 231
Magnesium	MgO	- 144
	MgO ₂	- 149
Mangan	MnO	- 92
	MnO ₂	- 124
	Mn ₂ O ₃	- 229
	Mn ₃ O ₄	- 332
	MnSiO ₃	- 316
	Mn ₂ SiO ₄	- 414
Silizium	SiO ₂	- 218
Tantal	Ta ₂ O ₅	- 489

Tabelle 7.2: Formationsenthalpie ΔH_{For} bei 295 K einiger Oxide und Legierungen. Alle Werte sind der Ref. [400] entnommen, sofern nicht abweichend eine andere Quelle angegeben ist.

- Grundlagen (Kapitel 2)

Fe:Ref

//Cu^{25nm}/Fe^{30nm}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}

- MTJs mit 3d-Ferromagnet-Elektroden (Kapitel 3)

- O⁺-Ionenbestrahlung

CoFe:Al-Keil (d_{Al}/t_{Ox})

//Cu^{30nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{15nm}/Co₇₀Fe₃₀^{3nm}/Al^{0...2nm}/O^{100s,-10V}/Ni₈₀Fe₂₀^{nm}/Ta^{3nm}/Cu^{55nm}/ T_{fc} ∅, 1h@100°C...500°C/Au^{20nm}

CoFe:Al-Keil (d_{Al}/t_{Ox})

//Cu^{30nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{15nm}/Co₇₀Fe₃₀^{3nm}/Al^{0...5nm}/O^{999s,-10V}/ T_{fc} ∅, 1h@350°C

CoFe:Al-flat (d_{Al}/t_{Ox})

//Cu^{30nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{15nm}/Co₇₀Fe₃₀^{3nm}/Al^{1,4nm}/O^{10...1998s,-10V}/ T_{fc} ∅, 1h@100°C...500°C

CoFe:Al-flat (d_{Al}/t_{Ox})

//Cu^{30nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{15nm}/Co₇₀Fe₃₀^{3nm}/Al^{1,0...1,8nm}/O^{100s,-10V}/Ni₈₀Fe₂₀^{nm}/Ta^{3nm}/Cu^{55nm}/ T_{fc} ∅, 1h@100°C...500°C/Au^{20nm}

- Edelgas-Bestrahlung

Co:Single

//Cu^{30nm}/Py^{1,7nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Co^{6nm}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}/Co^{6nm}/Ta^{3nm}/Cu^{30nm}/Ta^{1,5nm}/Au^{20nm}

Co:Doppel

//Cu^{30nm}/Py^{1,7nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Co^{6nm}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}/Co^{6nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Ta^{3nm}/Cu^{30nm}/Ta^{1,5nm}/Au^{20nm}

Co:0 (-100V/100s)

//Cu^{30nm}/Py^{1,7nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Co^{6nm}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-100V}/Co^{6nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Ta^{3nm}/Cu^{30nm}/Ta^{1,5nm}/Au^{20nm}

Co:ohne (-100V/1000s)

//Cu^{30nm}/Py^{1,7nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Co^{6nm}/Al^{1,4nm}/Ar^{999s,-100V}/Co^{6nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Ta^{3nm}/Cu^{30nm}/Ta^{1,5nm}/Au^{20nm}

Co:invers (U_{Ir}/t_{Ir})

//Cu^{30nm}/Py^{1,7nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Co^{6nm}/Al^{1,4nm}/Ar^{0...500s,0...-100V}/O^{100s,-10V}/Co^{6nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Ta^{3nm}/Cu^{30nm}/Ta^{1,5nm}/Au^{20nm}

Co:Ar⁺ (U_{Ir}/t_{Ir})

//Cu^{30nm}/Py^{1,7nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Co^{6nm}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}/Ar^{0...500s,0...-100V}/Co^{6nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Ta^{3nm}/Cu^{30nm}/Ta^{1,5nm}/Au^{20nm}

Co:He⁺ (U_{Ir}/t_{Ir})

//Cu^{30nm}/Py^{1,7nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Co^{6nm}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}/He^{0...500s,0...-100V}/Co^{6nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{12nm}/Ta^{3nm}/Cu^{30nm}/Ta^{1,5nm}/Au^{20nm}

• MTJs mit Magnetit-Elektroden (Kapitel 4)

– Präparation dünner Magnetitschichten

FeOx: ohne- $n_{Fe} \times d_{Fe}$ (t_{Ox}/U_{Ox})

//[Fe^{0...5nm}/O^{10...200s,-10...-70V}] \times 5...18/ T_{ex} ^{1h@0...700°C}

FeOx: X- $n_{Fe} \times d_{Fe}$ (t_{Ox}/U_{Ox})

//X ∈ {Cu, MgO, Saphir, Ta, Ru}/[Fe^{0...5nm}/O^{10...200s,-10...-70V}] \times 5...18/ T_{ex} ^{1h@0...700°C}

– Magnetit/Al₂O₃-Grenzfläche

FeOx: Al/O/ T_{ex} -Scan (d_{Al}/T_{ex})

//Cu^{25nm}/[Fe^{2nm}/O^{10s,-25V}] \times 18/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}/ T_{ex} ^{1h@0...550°C}

FeOx: T_{in} /Al-Keil/O (d_{Al}/T_{in})

//Cu^{25nm}/[Fe^{2nm}/O^{10s,-25V}] \times 18/ T_{in} ^{∅, 1h@450°C}/Al^{0...2,5nm}/O^{100s,-10V}

FeOx: T_{in} /O-Scan/Al/O (U_{Ox}/t_{Ox})

//Cu^{25nm}/[Fe^{2nm}/O^{10s,-25V}] \times 18/ T_{in} ^{1h@450°C}/O^{10...200s,-10...-30V}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}

FeOx: O-Scan/ T_{in} /Al/O (U_{Ox}/t_{Ox})

//Cu^{25nm}/[Fe^{2nm}/O^{200s,-5V...-60V}] \times 18/ T_{in} ^{1h@380°C}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}

– Magnetit/MgO-Grenzfläche

FeOx: Mg/MgO/ T_{ex} (d_{Mg}/T_{ex})

//Cu^{25nm}/[Fe^{2nm}/O^{10s,-25V}] \times 17/Mg^{0,5nm}/MgO^{1,5nm}/ T_{ex} [∅]

FeOx: T_{in} /Mg/MgO (d_{Mg}/T_{in})

//Cu^{25nm}/[Fe^{2nm}/O^{10s,-25V}] \times 17/ T_{in} ^{1h@380°C}/Mg^{0,5nm}/MgO^{1,5nm}

FeOx: T_{in} /Mg-Keil/MgO (d_{Mg}/T_{ex})

//Cu^{25nm}/[Fe^{2nm}/O^{10s,-25V}] \times 17/ T_{in} ^{1h@380°C}/Mg^{0...1nm}/MgO^{1,5nm}/CoFeB^{4,5nm}/Ta^{10nm}/Cu^{30nm}/Ta¹⁰/Au^{30nm}/ T_{ex} ^{1h@250...350°C}

• MTJs mit Heusler-Elektroden (Kapitel 5)

– CMS-MTJs: Al-Schichtdicke

CMS:Al-Keil (d_{Al}/T_{in})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Al^{0...2,5nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} \emptyset , 40min@450°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Al-Keil (d_{Al}/T_{ex})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Al^{0...2,5nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} \emptyset , 40min@200°C, 500°C

CMS:Al-flat (1,8nm/ T_{in})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Al^{1,8nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} \emptyset , 40min@450°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Al-flat (1,8nm/ T_{in})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Al^{1,8nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} \emptyset , 40min@500°C

– CMS-MTJs: Defektatome

CMS:Co-Al1,4 (d_{Co}/T_{in})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Co^{0...1,8nm}/Al^{1,4nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} 40min@450°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Co-Al1,4 (d_{Co}/T_{ex})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Co^{0...1,8nm}/Al^{1,4nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} \emptyset , 40min@500°C

CMS:Co-Al2,4 (d_{Co}/T_{in})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Co^{0...1,9nm}/Al^{2,4nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} 40min@400°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Co-Al2,4 (d_{Co}/T_{ex})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Co^{0...1,9nm}/Al^{2,4nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} \emptyset , 40min@450°C

CMS:Mn-Al1,4 (d_{Mn}/T_{in})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Mn^{0...1,9nm}/Al^{1,4nm}/O^{100s,-10V}/ T_{in} 40min@450°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Mn-Al1,4 (d_{Mn}/T_{ex})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Mn^{0...1,9nm}/Al^{1,4nm}/O^{150s,-10V}/ T_{ex} \emptyset , 40min@500°C

CMS:Mn-Al2,4 (d_{Mn}/T_{in})

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Mn^{0...1,4nm}/Al^{2,4nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} 40min@400°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Mn-Al2,4 ($d_{\text{Mn}}/T_{\text{ex}}$)

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Mn^{0...1,4nm}/Al^{2,4nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} ∅, 40min@450°C

CMS:Si-Al1,4 ($d_{\text{Si}}/T_{\text{in}}$)

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Si^{0...2,9nm}/Al^{1,4nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} 40min@450°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Si-Al1,4 ($d_{\text{Si}}/T_{\text{ex}}$)

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Si^{0...2,9nm}/Al^{1,4nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} ∅, 40min@500°C

CMS:Si-Al2,4 ($d_{\text{Si}}/T_{\text{in}}$)

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Si^{0...0,6nm}/Al^{2,4nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} 40min@400°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMS:Si-Al2,4 ($d_{\text{Si}}/T_{\text{ex}}$)

//V^{42nm}/Co₂MnSi^{100nm}/Si^{0...0,6nm}/Al^{2,4nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} ∅, 40min@500°C

– CFS-MTJs

CFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{in}}$)

//V^{42nm}/Co₂FeSi^{100nm}/Al^{0...3nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} ∅, 40min@380°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$)

//V^{42nm}/Co₂FeSi^{100nm}/Al^{0...3nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} ∅, 40min@300°C, 400°C, 500°C

CMFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{in}}$)

//V^{42nm}/[Co₂MnSi^{5nm}/Co₂FeSi^{5nm}]_{×10}/Al^{0...3nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} ∅, 40min@380°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMFS:Al-Keil ($d_{\text{Al}}/T_{\text{ex}}$)

//V^{42nm}/[Co₂MnSi^{5nm}/Co₂FeSi^{5nm}]_{×10}/Al^{0...3nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} ∅, 40min@300°C, 400°C, 500°C

CMFS:CFS-Keil ($d_{\text{CFS}}/T_{\text{in}}$)

//V^{42nm}/[Co₂MnSi^{5nm}/Co₂FeSi^{0...10nm}]_{×10}/Al^{1,6nm}/O^{150s,-10V}/ T_{in} ∅, 40min@380°C/O^{50s,-10V}/Co₇₀Fe₃₀^{5nm}/Mn₈₃Ir₁₇^{10nm}/Ta^{6nm}/Cu^{40nm}/Ta^{6nm}/Au^{20nm}/ T_{fc} 1h@275°C

CMFS:CFS-Keil ($d_{\text{CFS}}/T_{\text{ex}}$)

//V^{42nm}/[Co₂MnSi^{5nm}/Co₂FeSi^{0...10nm}]_{×10}/Al^{1,6nm}/O^{200s,-10V}/ T_{ex} ∅, 40min@300°C, 400°C, 500°C

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] Zitieren von Internetquellen. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 14. Dezember 2006, 16:50 UTC. URL: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Zitieren_von_Internetquellen&oldid=25127289 [Online; 20. Januar 2007, 12:40 UTC].
- [2] Y. Soda, Discharge current from coated wire to GMR head, *IEEE Transactions On Industry Applications* **43**, 219 (2007).
- [3] D. Robbes, Highly sensitive magnetometers: a review, *Sensors And Actuators A-Physical* **129**, 86 (2006).
- [4] M. Pannetier, C. Fermon, G. Le Goff und E. Kerr, Ultra-sensitive mixed sensors – Design and performance, *Sensors And Actuators A-Physical* **129**, 247 (2006).
- [5] S. Mao, Tunneling Magnetoresistive Heads for Magnetic Data Storage, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 1 (January 2007).
- [6] Freescale Semiconductor, Inc., Magnetoresistive Random Access Memory, erschienen am 23.06.2006 zur Markteinführung des MR2A16A, http://www.freescale.com/files/memory/doc/white_paper/MRAMWP.pdf, [Online; 21. Februar 2007, 23:34 UTC].
- [7] M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [8] M. Tsunoda, K. Nishikawa, S. Ogata und M. Takahashi, 60% magnetoresistance at room temperature in Co–Fe/Al–O/Co–Fe tunnel junctions oxidized with Kr–O₂ plasma, *Applied Physics Letters* **80**, 3135 (2002).
- [9] A. Thomas, H. Brückl, M. D. Sacher, J. Schmalhorst und G. Reiss, Aluminum oxidation by a remote electron cyclotron resonance plasma in magnetic tunnel junctions, *J. Vac. Sci. Techn. B* **21**, 2120 (2003).
- [10] P. Morrall, F. Schedin, G. S. Case, M. F. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan und G. Thornton, Stoichiometry of Fe_{3–δ}O₄(111) ultrathin films on Pt(111), *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **67**, 214408 (2003).
- [11] M. Ziese, Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides, *Reports on Progress in Physics* **65**, 143 (2002).
- [12] C. M. Fang, G. A. de Wijs und R. A. de Groot, Spin-polarization in half-metals (invited), *J. Appl. Phys.* **91**, 8340 (2002).
- [13] J. M. D. Coey und M. Venkatesan, Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited), *J. Appl. Phys.* **91**, 8345 (2002).
- [14] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen und K. H. J. Buschow, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [15] F. Heusler, W. Starck und E. Haupt, Magnetic-chemical studies, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 219 (1903).

- [16] R. A. de Groot und K. H. J. Buschow, Recent developments in half-metallic magnetism, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **54-57**, 1377 (1986).
- [17] I. Galanakis, P. H. Dederichs und N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
- [18] P. A. Dowben und R. Skomski, Are half-metallic ferromagnets half metals? (invited), *J. Appl. Phys.* **95**, 7453 (2004).
- [19] D. J. Monsma und S. S. P. Parkin, Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/ Al_2O_3 interfaces using copper-doped aluminum superconducting films, *Applied Physics Letters* **77**, 720 (2000).
- [20] S. Picozzi, A. Continenza und A. J. Freeman, Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **69**, 094423 (2004).
- [21] N. Berdunov, S. Murphy, G. Mariotto und I. V. Shvets, Atomically Resolved Spin-Dependent Tunneling on the Oxygen-Terminated $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, *Physical Review Letters* **93**, 057201 (2004).
- [22] P. M. Tedrow und R. Meservey, Critical thickness for ferromagnetism and the range of spin-polarized electrons tunneling into Co, *Solid State Communications* **16**, 71 (1975).
- [23] E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov und P. R. LeClair, Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R109 (2003).
- [24] E. Tsymbal, K. Belashchenko, J. Velev, S. Jaswal, M. van Schilfhaarde, I. Oleynik und D. Stewart, Interface effects in spin-dependent tunneling, *Progress in Materials Science* **52**, 401 (2007).
- [25] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor und A. Vaurès, Inverse Tunnel Magnetoresistance in $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: New Ideas on Spin-Polarized Tunneling, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4288 (1999).
- [26] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. M. Lee, R. Sasaki, T. Meguro, F. Matsukura und H. Ohno, Dependence of Tunnel Magnetoresistance in MgO Based Magnetic Tunnel Junctions on Ar Pressure during MgO Sputtering, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**, L1442 (2005).
- [27] F. Montaigne, M. Hehn und A. Schuhl, Tunnel barrier parameters and magnetoresistance in the parabolic band model, *Phys. Rev. B* **64**, 144402 (2001).
- [28] A. Thomas, J. S. Moodera und B. Satpati, Evidence for positive spin polarization in Co with SrTiO_3 barriers, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C908 (2005).
- [29] J. Hayakawa, S. Ikeda, Y. M. Lee, F. Matsukura und H. Ohno, Effect of high annealing temperature on giant tunnel magnetoresistance ratio of $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* **89**, 232510 (2006).
- [30] Y. M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura und H. Ohno, Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier, *Applied Physics Letters* **90**, 212507 (2007).

- [31] M. Penicaud, B. Siberchicot, C. B. Sommers und J. Kubler, Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **103**, 212 (1992).
- [32] P. M. Tedrow und R. Meservey, Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 192 (1971).
- [33] P. M. Tedrow und R. Meservey, Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd, *Phys. Rev. B* **7**, 318 (1973).
- [34] J. S. Moodera und G. Mathon, Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 248 (1999).
- [35] J. S. Moodera, J. Nassar und G. Mathon, Spin-Tunneling In Ferromagnetic Junctions, *Annual Review of Materials Science* **29**, 381 (1999).
- [36] E. Y. Tsymbal und D. G. Pettifor, Modelling of spin-polarized electron tunnelling from 3d ferromagnets, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, L411 (1997).
- [37] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen und J. S. Moodera, Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions, *Phys. Rev. B* **58**, R2917 (1998).
- [38] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley und S. S. P. Parkin, Quenching of Magnetoresistance by Hot Electrons in Magnetic Tunnel Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744 (1997).
- [39] M. Beth Stearns, Simple explanation of tunneling spin-polarization of Fe, Co, Ni and its alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **5**, 167 (1977).
- [40] J. C. Slonczewski, Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier, *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).
- [41] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang und W. H. Butler, Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling, *Phys. Rev. B* **56**, 11827 (1997).
- [42] R. Landauer, Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 306 (1988).
- [43] M. Büttiker, Symmetry of electrical conduction, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 317 (1988).
- [44] I. Turek, J. Kudrnovský, V. Drchal und P. Weinberger, Itinerant magnetism of disordered Fe-Co and Ni-Cu alloys in two and three dimensions, *Phys. Rev. B* **49**, 3352 (1994).
- [45] J. S. Moodera, M. E. Taylor und R. Meservey, Exchange-induced spin polarization of conduction electrons in paramagnetic metals, *Phys. Rev. B* **40**, 11980 (1989).
- [46] J. J. Sun und P. P. Freitas, Dependence of tunneling magnetoresistance on ferromagnetic electrode thickness and on the thickness of a Cu layer inserted at the Al₂O₃/CoFe interface, *J. Appl. Phys.* **85**, 5264 (1999).
- [47] P. LeClair, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten und W. J. M. de Jonge, Interfacial Density of States in Magnetic Tunnel Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1066 (2001).
- [48] R. Behrisch und K. Wittmaack, *Sputtering by Particle Bombardment III* (Springer-Verlag, Berlin, 1991).

- [49] R. Behrisch, *Sputtering by Particle Bombardment I* (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [50] C. T. Campbell, Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: Structural, electronic and chemisorptive properties, *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1 (1997).
- [51] M. Justus, *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an magnetischen Tunnelementen*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1999.
- [52] M. Masuda, T. Utsunomiya, T. Fujii und S. Uchiyama, Magnetic Coupling between Two Ni-Fe Layers Separated by SiO Intermediate Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 1783 (1972).
- [53] H. Kubota, T. Watabe, Y. Fukumoto und T. Miyazaki, Magnetoresistance of Single and Double Tunnel Junctions Formed by Direct Sputtering Using Al₂O₃ Target, *Journal of Magnetism Society of Japan* **23**, 67 (1999).
- [54] Y. Saito, M. Amano, K. Nakajima, S. Takahashi und M. Sagoi, Bias voltage and annealing-temperature dependences of magnetoresistance ratio in Ir-Mn exchange-biased double tunnel junctions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **223**, 293 (2001).
- [55] T. Tsunoda und D. Mauri, Magnetic tunnel junctions using reactively sputtered Al₂O₃ barriers, *Ieee Transactions On Magnetism* **41**, 2658 (2005).
- [56] X.-F. Han, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando und T. Miyazaki, Fabrication of high-magnetoresistance tunnel junctions using Co₇₅Fe₂₅ ferromagnetic electrodes, *Applied Physics Letters* **77**, 283 (2000).
- [57] J. H. Lee, K. I. Lee, W. L. Lee, K.-H. Shin, J. S. Lee, K. Rhie und B. C. Lee, Temperature dependence of tunneling magnetoresistance: Double-barrier versus single-barrier junctions, *J. Appl. Phys.* **91**, 7956 (2002).
- [58] U. May, K. Samm, H. Kittur, J. Hauch, R. Calarco, U. Rudiger und G. Guntherodt, Temperature-dependent magnetoresistance of magnetic tunnel junctions with ultraviolet light-assisted oxidized barriers, *Applied Physics Letters* **78**, 2026 (2001).
- [59] N. Cabrera und N. F. Mott, Theory of the Oxidation of Metals, *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163 (1948).
- [60] S. S. P. Parkin *et al.*, Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory (invited), *J. Appl. Phys.* **85**, 5828 (1999).
- [61] H. Boeve, J. D. Boeck und G. Borghs, Low-resistance magnetic tunnel junctions by in situ natural oxidation, *Journal of Applied Physics* **89**, 482 (2001).
- [62] Z. G. Zhang, P. P. Freitas, A. R. Ramos, N. P. Barradas und J. C. Soares, Effect of natural oxidation conditions on low resistance spin tunnel junctions, *J. Appl. Phys.* **91**, 8786 (2002).
- [63] L. Bergmann und C. Schaefer, *Festkörper* (de Gruyter, 1992).
- [64] G. L. Hunt und I. M. Ritchie, The effect of an applied electric field on the oxidation of aluminum in the temperature range 50–400°C, *Oxidation of Metals* **2**, 361 (1970).
- [65] N. Cabrera und J. Hamon, *Chimie Physique - Sur L'oxydation De L'aluminium A Haute Temperature*, *C. R. Acad. Sci., Paris* **224**, 1713 (1947).

- [66] B. F. P. Roos, Ultradünne Metalloxid-Barrierenschichten hergestellt mit ionisierter Atomstrahl-Oxidation für magnetische Tunnel-Widerstandsschichtsysteme, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2001.
- [67] A. Atkinson, Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 437 (1985).
- [68] Z. Zhang, S. Cardoso, P. P. Freitas, P. Wei, N. Barradas und J. C. Soares, Annealing effect of magnetic tunnel junctions with one FeO_x layer inserted at the $\text{A}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ interface, *Applied Physics Letters* **78**, 2911 (2001).
- [69] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten und G. Reiss, Co_2MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* **85**, 79 (2004).
- [70] M. Sato, H. Kikuchi und K. Kobayashi, Ferromagnetic tunnel junctions with plasma-oxidized Al barriers and their annealing effects, *J. Appl. Phys.* **83**, 6691 (1998).
- [71] H. Brückl, J. Schmalhorst, G. Reiss, G. Gieres und J. Wecker, Evolution of barrier asymmetry in magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* **78**, 1113 (2001).
- [72] J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, G. Gieres und J. Wecker, Magnetotransport and microstructure of annealed magnetic tunnel junctions, *Journal of Applied Physics* **91**, 6617 (2002).
- [73] J. Wingbermhühle, S. Stein und H. Kohlstedt, Magnon scattering and tunneling through localized states in magnetic tunnel junctions, *Journal of Applied Physics* **92**, 7261 (2002).
- [74] J. Schmalhorst und G. Reiss, Temperature and bias-voltage dependent transport in magnetic tunnel junctions with low energy Ar-ion irradiated barriers, *Phys. Rev. B* **68**, 224437 (2003).
- [75] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 12. Auflage (Oldenbourg, 1996).
- [76] R. W. Cahn, *Physical Metallurgy*, Chapter 8 (Diffusion) (North-Holland Publishing Company, 1970).
- [77] J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, M. Vieth, G. Gieres und J. Wecker, Temperature Stability of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ junctions, *J. Appl. Phys.* **87**, 5191 (2000).
- [78] A. M. Bratkovsky, Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magnetoresistance, *Phys. Rev. B* **56**, 2344 (1997).
- [79] R. Meservey, P. M. Tedrow und J. S. Brooks, Tunneling characteristics of amorphous Si barriers, *Journal of Applied Physics* **53**, 1563 (1982).
- [80] N. F. Mott und E. A. Davis *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials Vol. 2.* (Oxford University Press, New York, 1979).
- [81] Y. Xu, D. Ephron und M. R. Beasley, Directed inelastic hopping of electrons through metal-insulator-metal tunnel junctions, *Phys. Rev. B* **52**, 2843 (1995).
- [82] R. Jansen und J. S. Moodera, Influence of barrier impurities on the magnetoresistance in ferromagnetic tunnel junctions, *J. Appl. Phys.* **83**, 6682 (1998).

- [83] R. Jansen und J. S. Moodera, Magnetoresistance in doped magnetic tunnel junctions: Effect of spin scattering and impurity-assisted transport, *Phys. Rev. B* **61**, 9047 (2000).
- [84] J. Inoue, N. Nishimura und H. Itoh, Influence on tunnel magnetoresistance of spin configurations localized within insulators, *Phys. Rev. B* **65**, 104433 (2002).
- [85] P. W. Anderson, Localized Magnetic States and Fermi-Surface Anomalies in Tunneling, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 95 (1966).
- [86] F. Guinea, Spin-flip scattering in magnetic junctions, *Phys. Rev. B* **58**, 9212 (1998).
- [87] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey und R. F. Willis, Magnetic nanostructures, *Advances in Physics* **47**, 511 (1998).
- [88] R. Meservey und P. M. Tedrow, Spin-polarized electron tunneling, *Physics Reports* **238**, 173 (1994).
- [89] R. Meservey, D. Paraskevopoulos und P. M. Tedrow, Correlation between Spin Polarization of Tunnel Currents from 3d Ferromagnets and Their Magnetic Moments, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 858 (1976).
- [90] A. H. MacDonald, T. Jungwirth und M. Kasner, Temperature Dependence of Itinerant Electron Junction Magnetoresistance, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 705 (1998).
- [91] J. Mathon und S. B. Ahmad, Quasi-two-dimensional behavior of the surface magnetization in a ferromagnet with softened surface exchange, *Phys. Rev. B* **37**, 660 (1988).
- [92] D. Scholl, M. Donath, D. Mauri, E. Kay, J. Mathon, R. B. Muniz und H. C. Siegmann, Exchange interactions at the surface of a ferromagnet, *Phys. Rev. B* **43**, 13309 (1991).
- [93] F. Bloch, Zur Theorie des Ferromagnetismus, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **61**, 206 (1930).
- [94] D. Mauri, D. Scholl, H. C. Siegmann und E. Kay, Observation of the Exchange Interaction at the Surface of a Ferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 758 (1988).
- [95] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, New York, 2000), Seite 100.
- [96] A. M. Bratkovsky, Assisted tunneling in ferromagnetic junctions and half-metallic oxides, *Applied Physics Letters* **72**, 2334 (1998).
- [97] X.-F. Han, A. C. C. Yu, M. Oogane, J. Murai, T. Daibou und T. Miyazaki, Analyses of intrinsic magnetoelectric properties in spin-valve-type tunnel junctions with high magnetoresistance and low resistance, *Phys. Rev. B* **63**, 224404 (2001).
- [98] J. S. Moodera, J. Nowak und R. J. M. van de Veerdonk, Interface Magnetism and Spin Wave Scattering in Ferromagnet-Insulator-Ferromagnet Tunnel Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2941 (1998).
- [99] E. L. Wolf, *Principles of electron tunneling spectroscopy* (Oxford University Press, 1989).
- [100] M. Justus, *Magnetische Tunnелеlemente mit Puls-Plasma oxidierten Barrieren und Elektroden aus Kobalt-Chrom-Legierungen*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2003.

- [101] N. Wiese, T. Dimopoulos, M. Rühlig, J. Wecker, H. Brückl und G. Reiss, Antiferromagnetically coupled CoFeB/Ru/CoFeB trilayers, *Applied Physics Letters* **85**, 2020 (2004).
- [102] J. Nogues und I. K. Schuller, Exchange bias, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **192**, 203 (1999).
- [103] M. D. Sacher, J. Sauerwald, J. Schmalhorst und G. Reiss, Influence of noble-gas ion irradiation on alumina barrier of magnetic tunnel junctions, *Journal of Applied Physics* **98**, 103532 (2005).
- [104] V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, D. Junk und A. Ehresmann, Postannealing of magnetic tunnel junctions with ion-bombardment-modified exchange bias, *Applied Physics Letters* **86**, 152102 (2005).
- [105] K. Inomata, Y. Saito, K. Nakajima und M. Sagoi, Double tunnel junctions for magnetic random access memory devices, *J. Appl. Phys.* **87**, 6064 (2000).
- [106] M. D. Sacher, Präparation und Charakterisierung von Mehrfachbarrieren für magnetische Tunnелеlemente, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2002.
- [107] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong und R. Meservey, Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [108] T. Miyazaki und N. Tezuka, Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **139**, L231 (1995).
- [109] J. S. Moodera, E. F. Gallagher, K. Robinson und J. Nowak, Optimum tunnel barrier in ferromagnetic–insulator–ferromagnetic tunneling structures, *Applied Physics Letters* **70**, 3050 (1997).
- [110] J. J. Sun, V. Soares und P. P. Freitas, Low resistance spin-dependent tunnel junctions deposited with a vacuum break and radio frequency plasma oxidized, *Applied Physics Letters* **74**, 448 (1999).
- [111] T. Hagler, R. Kinder und G. Bayreuther, Temperature dependence of tunnel magnetoresistance, *J. Appl. Phys.* **89**, 7570 (2001).
- [112] L. Seve, W. Zhu, B. Sinkovic, J. W. Freeland, I. Coulthard, W. J. Antel jr und S. S. P. Parkin, Observation of change in the oxidation state at ferromagnet/insulator interface upon thermal annealing, *Europhys. Lett.* **55**, 439 (2001).
- [113] J. D. R. Buchanan, T. P. A. Hase, B. K. Tanner, N. D. Hughes und R. J. Hicken, Determination of the thickness of Al₂O₃ barriers in magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* **81**, 751 (2002).
- [114] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess und J. M. MacLaren, Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches, *Phys. Rev. B* **63**, 054416 (2001).
- [115] J. Mathon und A. Umerski, Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction, *Phys. Rev. B* **63**, 220403 (2001).

- [116] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki und K. Ando, Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions, *Nat Mater* **3**, 868 (2004).
- [117] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando und Y. Suzuki, High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, L588 (2004).
- [118] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki und K. Ando, Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes, *Applied Physics Letters* **89**, 042505 (2006).
- [119] V. Drewello, Untersuchung der Spinpolarisation von 3d-Ferromagneten in MgO Tunnelsystemen, Diplomarbeit, Uni Bielefeld, 2006.
- [120] T. S. Santos, J. S. Lee, P. Migdal, I. C. Lekshmi, B. Satpati und J. S. Moodera, Room-Temperature Tunnel Magnetoresistance and Spin-Polarized Tunneling through an Organic Semiconductor Barrier, *Physical Review Letters* **98**, 016601 (2007).
- [121] C. L. Platt, B. Dieny und A. E. Berkowitz, Spin polarized tunneling in reactively sputtered tunnel junctions, *The 41st annual conference on magnetism and magnetic materials* **81**, 5523 (1997).
- [122] M. F. Gillies, A. E. T. Kuiper, J. B. A. van Zon und J. M. Sturm, Magnetic tunnel junctions with tantalum oxide barriers displaying a magnetoresistance ratio of up to 10% at room temperature, *Applied Physics Letters* **78**, 3496 (2001).
- [123] M. Sharma, J. H. Nickel, T. C. Anthony und S. X. Wang, Spin-dependent tunneling junctions with AlN and AlON barriers, *Applied Physics Letters* **77**, 2219 (2000).
- [124] Z. Li, C. de Groot und J. H. Moodera, Gallium oxide as an insulating barrier for spin-dependent tunneling junctions, *Applied Physics Letters* **77**, 3630 (2000).
- [125] J. Wang, P. P. Freitas, E. Snoeck, P. Wei und J. C. Soares, Spin-dependent tunnel junctions with ZrO_x barriers, *Applied Physics Letters* **79**, 4387 (2001).
- [126] J. Wang, P. P. Freitas und E. Snoeck, Low-resistance spin-dependent tunnel junctions with ZrAlO_x barriers, *Applied Physics Letters* **79**, 4553 (2001).
- [127] S. U. Jen, Y. D. Yao, Y. T. Chen, J. M. Wu, C. C. Lee, T. L. Tsai und Y. C. Chang, Magnetic and electrical properties of amorphous CoFeB films, *Journal of Applied Physics* **99**, 053701 (2006).
- [128] D. Wang, C. Nordman, J. Daughton, Z. Qian und J. Fink, 70% TMR at room temperature for SDT sandwich junctions with CoFeB as free and reference Layers, *IEEE Transactions on Magnetics* **40**, 2269 (2004).
- [129] Y. M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura und H. Ohno, Giant tunnel magnetoresistance and high annealing stability in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions with synthetic pinned layer, *Applied Physics Letters* **89**, 042506 (2006).

- [130] D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki und K. Ando, 230% room-temperature magnetoresistance in Co-FeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* **86**, 092502 (2005).
- [131] K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki und K. Ando, Giant tunneling magnetoresistance effect in low-resistance CoFeB/MgO(001)/CoFeB magnetic tunnel junctions for read-head applications, *Applied Physics Letters* **87**, 072503 (2005).
- [132] A. Yanase und K. Siratori, Band Structure in the High Temperature Phase of Fe_3O_4 , *Journal of the Physical Society of Japan* **53**, 312 (1984).
- [133] Z. Zhang und S. Satpathy, Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite, *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
- [134] K. Schwarz, CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet, *Journal of Physics F: Metal Physics* **16**, L211 (1986).
- [135] S. F. Alvarado, M. Erbudak und P. Munz, Final-state effects in the 3d photoelectron spectrum of Fe_3O_4 and comparison with Fe_xO , *Phys. Rev. B* **14**, 2740 (1976).
- [136] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima und Y. Tokura, Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- [137] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh und R. P. Vasquez, Tunneling Evidence of Half-Metallic Ferromagnetism in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5150 (1997).
- [138] I. I. Mazin, Robust half metallicity in $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$, *Applied Physics Letters* **77**, 3000 (2000).
- [139] M. Oogane, Y. Sakuraba, J. Nakata, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma und T. Miyazaki, Large tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using Co_2MnX ($X = \text{Al}, \text{Si}$) Heusler alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 834 (2006).
- [140] D. Sudfeld, Hochaufösende Mikrostrukturanalyse von magnetischen FeCoPt-Nanopartikeln, Dissertation, Universität Bielefeld, 2005.
- [141] D. Meyners, Domänenuntersuchungen an nanostrukturierten magnetischen Tunnelelementen, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2001.
- [142] S. D. Johnson, M. M. El-Gomati und L. Enloe, High-resolution retarding field analyzer, *Papers from the 14th International Vacuum Microelectronics Conference* **21**, 350 (2003).
- [143] D. Ebke, Magnetische Tunnelelemente mit ferromagnetischen Heusler-Elektroden, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2007.
- [144] I. Ennen, Charakterisierung und Anwendungen magnetischer Co und FeCo Nanopartikel, Dissertation, Uni Bielefeld, in Vorbereitung.
- [145] M. Urbaniak, J. Schmalhorst, A. Thomas, H. Brückl, G. Reiss, T. Lucieski und F. Stobiecki, Unidirectional anisotropy in $\text{MnIr}/\text{CoFe}/\text{Al} + \text{O}_x/\text{NiFe}$ TMR multilayer systems, *physica status solidi (a)* **199**, 284 (2003).

- [146] J. Schmalhorst, *Magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2001.
- [147] A. C. Thompson *et al.*, *X-Ray Data Booklet*, 2. Auflage (Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, USA, 2001).
- [148] S. R. Bare, *EXAFS Data Collection and Analysis Course* (UOP LLC, Des Plaines, IL, 2005), Kap. XANES Measurements and Interpretation.
- [149] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan, X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [150] G. van der Laan und B. T. Thole, Strong magnetic x-ray dichroism in *2p* absorption spectra of *3d* transition-metal ions, *Phys. Rev. B* **43**, 13401 (1991).
- [151] B. T. Thole und G. van der Laan, Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **38**, 3158 (1988).
- [152] T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang und S. P. Cramer, X-ray magnetic circular dichroism—a high energy probe of magnetic properties, *Coordination Chemistry Reviews* **249**, 3 (2005).
- [153] T. J. Regan, *X-Ray Absorption Spectroscopy And Microscopy Study Of Ferro- And Antiferromagnetic Thin Films, With Applications To Exchange Anisotropy*, Dissertation, Stanford University, USA, 2001.
- [154] *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in Chemical Analysis 92*, D. C. Koningsberger and R. Prins, ed., John Wiley & Sons, 1988.
- [155] U. Döbler, *Halbleitersysteme: EXAFS und NEXAFS in Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1992), Kap. 25.
- [156] S. R. Bare, *XANES Measurements and Interpretation*, UOP LLC, Des Plaines, IL, 2005, http://cars9.uchicago.edu/xafs/APS_2005/Bare_XANES.pdf, [Online; 7. Juni 2006, 22:24 UTC].
- [157] U. Fano, Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light, *Phys. Rev.* **178**, 131 (1969).
- [158] A. Scherz, *Spin-dependent X-ray Absorptions Spectroscopy of 3d Transition Metals: Systematics and Applications*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003.
- [159] M. Altarelli, Orbital-magnetization sum rule for x-ray circular dichroism: A simple proof, *Phys. Rev. B* **47**, 597 (1993).
- [160] A. Ankudinov und J. J. Rehr, Sum rules for polarization-dependent x-ray absorption, *Phys. Rev. B* **51**, 1282 (1995).
- [161] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang, X-ray circular dichroism and local magnetic fields, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).

- [162] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette, Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [163] R. Wu, D. Wang und A. J. Freeman, First principles investigation of the validity and range of applicability of the x-ray magnetic circular dichroism sum rule, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3581 (1993).
- [164] R. Wu und A. J. Freeman, Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1994 (1994).
- [165] L. Meitner, Das β -Strahlenspektrum von UX1 und seine Deutung, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **17**, 54 (1923).
- [166] P. Auger, *J. Physique Radium* **6**, 205 (1925).
- [167] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2. Auflage (John Wiley & Sons, 1990).
- [168] J. Stöhr, *Springer Series in Surface Science Vol. 25* (Springer, New York, 1992), Kap. NEXAFS Spectroscopy.
- [169] Y. U. Idzerda, C. T. Chen, H. J. Lin, G. Meigs, G. H. Ho und C. C. Kao, Soft X-ray magnetic circular dichroism and magnetic films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **347**, 134 (1994).
- [170] R. Nakajima, J. Stöhr und Y. U. Idzerda, Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni, *Phys. Rev. B* **59**, 6421 (1999).
- [171] A. Scholl, *Advanced Light Source*, Lawrence Berkeley National Laboratory, unveröffentlicht, 2004.
- [172] BESSY II, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H., Berlin, Deutschland, <http://www.bessy.de/>.
- [173] Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA, <http://www-als.lbl.gov/>.
- [174] M. Ziese, R. Hohne, H. C. Semmelhack, H. Reckentin, N. H. Hong und P. Esquinazi, Mechanism of grain-boundary magnetoresistance in Fe_3O_4 films, *European Physical Journal B* **28**, 415 (2002).
- [175] P. Webster, Magnetic And Chemical Order In Heusler Alloys Containing Cobalt And Manganese, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1221 (1971).
- [176] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster und K. R. A. Ziebeck, The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, 1827 (2000).
- [177] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin und J. Morais, Geometric, electronic and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature

- and magnetic moment measurements and calculations, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**, 184434 (2005).
- [178] K. J. S. Sawhney, F. Senf, M. Scheer, F. Schäfers, J. Bahrtdt, A. Gaupp und W. Gudat, A novel undulator-based PGM beamline for circularly polarised synchrotron radiation at BESSY II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **390**, 395 (1997).
- [179] M. R. Weiss *et al.*, The elliptically polarized undulator beamlines at BESSY II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **467-468**, 449 (2001).
- [180] Beamline 7.3.1.1 – Photoemission Electron Microscopy, <http://www-als.lbl.gov/als/techspecs/b17.3.1.1.html>, [Online; 19. Juli 2007, 20:18 UTC].
- [181] Beamline 6.3.1 – Magnetic Spectroscopy, <http://www-als.lbl.gov/als/techspecs/b16.3.1.html>, [Online; 19. Juli 2007, 20:23 UTC].
- [182] Beamline 4.0.2 – Magnetic spectroscopy, <http://www-als.lbl.gov/als/techspecs/b14.0.2.html>, [Online; 12. Juni 2007, 0:12 UTC].
- [183] J. Grabis, A. Nefedov und H. Zabel, Diffractometer for soft x-ray resonant magnetic scattering, *Review of Scientific Instruments* **74**, 4048 (2003).
- [184] F. Schäfers *et al.*, Soft-X-Ray Polarimeter with Multilayer Optics: Complete Analysis of the Polarization State of Light, *Appl. Opt.* **38**, 4074 (1999).
- [185] Photoemission Electron Microscopy Ultrafast Dynamics, <http://xraysweb.lbl.gov/peem2/webpage/Home.shtml>, [Online; 19. Juli 2007, 20:20 UTC].
- [186] E. Ahrenholz, First Experiments with the minimagnet at Beamline 6.3.1, 2006, persönliche Mitteilung.
- [187] A. Scholl, Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, persönliche Mitteilung, 2006.
- [188] Z. Q. Qiu und S. D. Bader, Surface magneto-optic Kerr effect, *Review of Scientific Instruments* **71**, 1243 (2000).
- [189] R. Volmer, Lineare und nichtlineare Magnetooptik an ultradünnen ferromagnetischen Schichten und Vielschichten in *Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999), Kap. C7.
- [190] P. S. Bechthold, *Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999), Kap. C8 Magnetooptische Effekte: Phänomenologische Beschreibung und Anwendung.
- [191] N. Wiese, Coupling phenomena and scalability of CoFeB/Ru/CoFeB sandwiches, Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.
- [192] D. Sudfeld, Aufbau eines Meßplatzes für magnetfeldabhängige Messungen der Magnetisierung und des Magnetowiderstands dünner Schichten, Examensarbeit, Universität Bielefeld, 2000.

- [193] A. Thomas, Tunnelmagnetowiderstand in Co/Al₂O₃/Co/Al₂O₃/Co Doppelbarrieren, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2000.
- [194] R. J. Pedersen und J. F. L. Vernon, Effect Of Film Resistance On Low-Impedance Tunneling Measurements, *Applied Physics Letters* **10**, 29 (1967).
- [195] W. F. Brinkman, R. C. Dynes und J. M. Rowell, Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers, *Journal of Applied Physics* **41**, 1915 (1970).
- [196] W. A. Harrison, Tunneling from an Independent-Particle Point of View, *Phys. Rev.* **123**, 85 (1961).
- [197] F. Cardarelli, *Materials Handbook* (Springer-Verlag, London, 2000).
- [198] B. Cullity und S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction* (Prentice Hall, London, 2001).
- [199] B. Warren, *X-Ray Diffraction* (Dover Publications, New York, 1990).
- [200] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **2**, 98 (1918).
- [201] S. Heitmann, Cobalt/Copper Multilayers: Interplay of Microstructure and GMR and Recrystallization as the Key Towards Temperature Stability, Dissertation, Universität Bielefeld, 2004.
- [202] I. F. Ferguson, *Auger Microprobe Analysis* (Adam Hilger, 1990).
- [203] E. Meyer und H. Heinzelmann, *Scanning Tunneling Microscopy II* (2. Edition) (Springer Verlag, 1995), Kap. 4.
- [204] D. Meyners, Herstellung und Charakterisierung von Logikarrays mit ultrakleinen magnetischen Tunnelementen, Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.
- [205] J. F. Ziegler und J. P. Biersack, SRIM-2003.26: The Stopping and the Range of Ions in Matter.
- [206] H. Ebert *et. al*, The Munich SPR-KKR package, version 2.1.3, H. Ebert, Fully relativistic band structure calculations for magnetic solids - Formalism and Application, in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, editor: H. Dreysse, *Lecture Notes in Physics*, vol. 535, p. 191, Springer Berlin.
- [207] P. Hohenberg und W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [208] W. Kohn und L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [209] R. O. Jones und O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [210] J. Stöhr und S. H., *Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (Springer, 2006).
- [211] R. Zeller, *Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich, 1999), Kap. A3 Bandmagnetismus.

- [212] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [213] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A. I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 767 (1997).
- [214] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka und J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [215] T. Yaoi, S. Ishio und T. Miyazaki, Dependence of magnetoresistance on temperature and applied voltage in a 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co tunneling junction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **126**, 430 (1993).
- [216] I. I. Oleinik, E. Y. Tsymbal und D. G. Pettifor, Structural and electronic properties of Co/Al₂O₃/Co magnetic tunnel junction from first principles, *Phys. Rev. B* **62**, 3952 (2000).
- [217] Y. M. Lee, O. Song, C. S. Yoon, C. K. Kim, Y. Ando, H. Kubota und T. Miyazaki, Magnetic tunnel junctions with doubly-plasma oxidized AlO_x insulation layer, *Microelectronics Journal* **34**, 805 (2003).
- [218] R. C. Sousa, J. J. Sun, V. Soares, P. P. Freitas, A. Kling, M. F. da Silva und J. C. Soares, Large tunneling magnetoresistance enhancement by thermal anneal, *Applied Physics Letters* **73**, 3288 (1998).
- [219] Y. Ando, H. Kubota, M. Kamijo, K. Yaoita, A. C. C. Yu, X.-F. Han und T. Miyazaki, Annealing Effect on Low-Resistance Ferromagnetic Tunnel Junctions, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5832 (2000).
- [220] M. Sato und K. Kobayashi, Spin-valve-like properties and annealing effect in ferromagnetic tunnel junctions, *IEEE Trans. Magn.* **33**, 3553 (1997).
- [221] S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, P. Wei und J. C. Soares, Spin-tunnel-junction thermal stability and interface interdiffusion above 300°C, *Applied Physics Letters* **76**, 610 (2000).
- [222] M. G. Samant, J. Lünig, J. Stöhr und S. S. P. Parkin, Thermal stability of IrMn and FeMn exchange-biased magnetic tunnel junctions, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3097 (2000).
- [223] J. H. Lee, S. J. Kim, C. S. Yoon, C. K. Kim, B. G. Park und T. D. Lee, Thermal stability of the exchanged biased CoFe/IrMn electrode for the magnetic tunnel junction as a function of CoFe thickness, *J. Appl. Phys.* **92**, 6241 (2002).
- [224] P. R. LeClair, *Fundamental Aspects Of Spin Polarized Tunneling*, Dissertation, Eindhoven University of Technology, Netherlands, 2002,
- [225] B. T. Thole, R. D. Cowan, G. A. Sawatzky, J. Fink und J. C. Fuggle, New probe for the ground-state electronic structure of narrow-band and impurity systems, *Phys. Rev. B* **31**, 6856 (1985).

- [226] S. Andrieu, E. Foy, H. Fischer, M. Alnot, F. Chevrier, G. Krill und M. Piecuch, Effect of O contamination on magnetic properties of ultrathin Mn films grown on (001) Fe, *Phys. Rev. B* **58**, 8210 (1998).
- [227] Y. Yonamoto, T. Yokoyama, K. Amemiya, D. Matsumura und T. Ohta, Magnetism of an ultrathin Mn film on Co(100) and the effect of oxidation studied by x-ray magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. B* **63**, 214406 (2001).
- [228] L. Stichauer *et al.*, X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism of the Mn-ferrite nanocrystalline thin films, *Journal of Applied Physics* **90**, 2511 (2001).
- [229] H. Kurata und C. Colliex, Electron-energy-loss core-edge structures in manganese oxides, *Phys. Rev. B* **48**, 2102 (1993).
- [230] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr und R. L. White, Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **64**, 214422 (2001).
- [231] G. A. Botton, G. Y. Guo, W. M. Temmerman und C. J. Humphreys, Experimental and theoretical study of the electronic structure of Fe, Co, and Ni aluminides with the B2 structure, *Phys. Rev. B* **54**, 1682 (1996).
- [232] R. Hsiao, D. Miller und A. Kellock, Response surface study of resist etching in high density oxygen plasma and interactions of O₂ plasma with NiFe, Cu, Ta, and Al₂O₃, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1028 (1996).
- [233] J. H. Lee, H. D. Jeong, C. S. Yoon, C. K. Kim, B. G. Park und T. D. Lee, Interdiffusion in antiferromagnetic/ferromagnetic exchange coupled NiFe/IrMn/CoFe multilayer, *Journal of Applied Physics* **91**, 1431 (2002).
- [234] C. S. Yoon, J. H. Lee, H. D. Jeong, C. K. Kim, J. H. Yuh und R. Haasch, Diffusion study of the exchange-biased NiFe/MnIr/CoFe electrode in magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* **80**, 3976 (2002).
- [235] T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland und A. K. Ganguli, Nanorods of manganese oxalate: a single source precursor to different manganese oxide nanoparticles (MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄), *Journal of Materials Chemistry* **14**, 3406 (2004).
- [236] N. Yamamoto, T. Endo, M. Shimada und T. Takada, Single Crystal Growth of α -MnO₂, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 723 (1974).
- [237] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey und J. Stöhr, Correlation between Exchange Bias and Pinned Interfacial Spins, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017203 (2003).
- [238] J. Sauerwald, Herstellung und Charakterisierung von magnetischen Tunnелеlementen mit ionenstrahlmodifizierten Barrieren, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2003.
- [239] J. Schmalhorst, V. Höink, G. Reiss, D. Engel, D. Junk, A. Schindler, A. Ehresmann und H. Schmoranzner, Influence of ion bombardment on transport properties and exchange bias in magnetic tunnel junctions, *Journal of Applied Physics* **94**, 5556 (2003).

- [240] V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, T. Weis und A. Ehresmann, Switchable resonant x-ray Bragg scattering on a magnetic grating patterned by ion bombardment, *Journal of Applied Physics* **100**, 063903 (2006).
- [241] V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, T. Weis und A. Ehresmann, Thermal stability of magnetic nanostructures in ion-bombardment-modified exchange-bias systems, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **73**, 224428 (2006).
- [242] J. Schmalhorst, M. Sacher, V. Höink, G. Reiss, D. Engel und A. Ehresmann, X-ray absorption and magnetic circular dichroism studies of ion-bombarded ferromagnet-antiferromagnet bilayers, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **70**, 184403 (2004).
- [243] S. Anders *et al.*, Photoemission electron microscope for the study of magnetic materials, *Review of Scientific Instruments* **70**, 3973 (1999).
- [244] Linde Gas, Argon 5.0, Produktdatenblatt, 2007, http://www.linde-spezialgase.de/datenblatt/db_argon_5.0.pdf, [Online; 13. März 2007, 10:24 UTC].
- [245] Linde Gas, Helium 4.6, Produktdatenblatt, 2007, http://www.linde-spezialgase.de/datenblatt/db_helium_4.6.pdf, [Online; 13. März 2007, 10:22 UTC].
- [246] A. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. De Boer und R. Boom, Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals IV: Alloys of cobalt, *Physica B* **151**, 401 (1988).
- [247] Gaius Plinius Secundus, *Naturalis historia* (79 n. Chr.).
- [248] J. P. Wright, J. P. Attfield und P. G. Radaelli, Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition, *Phys. Rev. B* **66**, 214422 (2002).
- [249] K. H. Ludwig und V. Schmidtchen, *Metalle und Macht. 1000 bis 1600. (Bd. 2)* (Propyläen Verlag, Berlin, Frankfurt/Main, 1992).
- [250] C. Röhr, Vorlesung Chemie der Metalle, Kap. 4.4. Oxide und Hydroxide, Abb. 4.4.4., Universität Freiburg, 2007, http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_4_4.html, [Online; 10. Oktober 2006, 20:12 UTC].
- [251] M. Opel, Magnetismus, Kap.1, Einleitung: Magnetit, Walther-Meissner-Institut, Vorlesungsmanuskripte Lehrstuhl E23, 2005, Bearbeitungsstand: 25. Juli 2005, <http://www.wmi.badw.de/E23/lehre/skript/> [Online; 13. September 2006, 13:52 UTC].
- [252] Magnetit. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 9. Februar 2007, 13:41 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Magnetit&oldid=27586120> [Online; 15. Februar 2007, 22:24 UTC].
- [253] D. Schrupp, Hoch- und Niederenergie-Photoelektronenspektroskopie an Fe_3O_4 : Polaronische Physik und Verwey-Übergang, Dissertation, Universität Augsburg, 2005.
- [254] W. H. Bragg und F. R. S. Cavendish, The Structure of the Spinel Group of Crystals, *Phil. Mag.* **30**, 305 (1915).

- [255] L. Neel, Proprietes Magnetiques Desferrites Ferrimagnetisme Et Antiferromagnetisme, Annales De Physique **3**, 137 (1948).
- [256] P. Weiss und R. Forrer, Annales de physique **12**, 279 (1929).
- [257] E. Goering, S. Gold, M. Lafkioti und G. Schütz, Vanishing Fe 3dorbital moments in single-crystalline magnetite, Europhys. Lett. **73**, 97 (2006).
- [258] S. F. Alvarado, W. Eib, F. Meier, D. T. Pierce, K. Sattler, H. C. Siegmann und J. P. Remeika, Observation of Spin-Polarized Electron Levels in Ferrites, Phys. Rev. Lett. **34**, 319 (1975).
- [259] D. J. Huang *et al.*, Spin-resolved photoemission studies of epitaxial Fe₃O₄(100) thin films, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **239**, 261 (2002).
- [260] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger und G. Güntherodt, Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe₃O₄ by spin-resolved photoelectron spectroscopy, Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002).
- [261] J. J. Versluijs und J. M. D. Coey, Magnetotransport properties of Fe₃O₄ nanocontacts, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226-230**, 688 (2001).
- [262] N.-K. Lee und T. Vilgis, Single chain force spectroscopy - Reading the sequence of HP protein models, The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems **V28**, 451 (2002).
- [263] P. J. van der Zaag, P. J. H. Bloemen, J. M. Gaines, R. M. Wolf, P. A. A. van der Heijden, R. J. M. van de Veerdonk und W. J. M. de Jonge, On the construction of an Fe₃O₄-based all-oxide spin valve, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211**, 301 (2000).
- [264] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian und V. P. Dravid, Fabrication and properties of heteroepitaxial magnetite (Fe₃O₄) tunnel junctions, Applied Physics Letters **73**, 3282 (1998).
- [265] K. S. Yoon, J. H. Koo, Y. H. Do, K. W. Kim, C. O. Kim und J. P. Hong, Performance of Fe₃O₄/AlO_x/CoFe magnetic tunnel junctions based on half-metallic Fe₃O₄ electrodes, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **285**, 125 (2005).
- [266] N. Berdunov, S. Murphy, G. Mariotto und I. V. Shvets, Room temperature study of a strain-induced electronic superstructure on a magnetite (111) surface, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **70**, 085404 (2004).
- [267] D. Tripathy, A. O. Adeyeye, C. B. Boothroyd und S. N. Piramanayagam, Magnetic and transport properties of Co-doped Fe₃O₄ films, Journal of Applied Physics **101**, 013904 (2007).
- [268] C. K. Yang *et al.*, Electronic structure and magnetic properties of Al-doped Fe₃O₄ films studied by x-ray absorption and magnetic circular dichroism, Applied Physics Letters **86**, 062504 (2005).
- [269] Y. K. Kim und M. Oliveria, Magnetic properties of reactively sputtered Fe_{1-x}O and Fe₃O₄ thin films, Journal of Applied Physics **75**, 431 (1994).

- [270] S. Jain, A. O. Adeyeye und C. B. Boothroyd, Effects of buffer layer on the electronic properties of half-metallic Fe_3O_4 , *J. Appl. Phys.* **97**, 10C312 (2005).
- [271] F. Qin, Y. Nozaki und K. Matsuyama, CPP transport properties of polycrystalline Fe_3O_4 thin films sputtered on Cu underlayers, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C315 (2005).
- [272] P. Seneor, A. Fert, J.-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff und A. Vaures, Large magnetoresistance in tunnel junctions with an iron oxide electrode, *Applied Physics Letters* **74**, 4017 (1999).
- [273] Y. Peng, C. Park und D. E. Laughlin, Fe_3O_4 thin films sputter deposited from iron oxide targets, *Journal of Applied Physics* **93**, 7957 (2003).
- [274] M. Uotani, T. Taniyama und Y. Yamazaki, Magnetic and magneto-transport properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -grain-embedded Fe_3O_4 thin films, *J. Appl. Phys.* **87**, 5585 (2000).
- [275] M. Fonin, Y. S. Dedkov, J. Mayer, U. Rüdiger und G. Güntherodt, Preparation, structure and electronic properties of Fe_3O_4 films on the $\text{Fe}(110)/\text{Mo}(110)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ substrate, *Phys. Rev. B* **68**, 045414 (2003).
- [276] C. Park, J.-G. Zhu, Y. Peng, D. E. Laughlin und R. M. White, Inverse magnetoresistance in magnetic tunnel junction with a plasma-oxidized Fe electrode and the effect of annealing on its transport properties, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C907 (2005), und Referenzen darin.
- [277] H.-J. Kim, J.-H. Park und E. Vescovo, Oxidation of the $\text{Fe}(110)$ surface: An $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Fe}(110)$ bilayer, *Phys. Rev. B* **61**, 15284 (2000).
- [278] C. Park, Y. Peng, J.-G. Zhu, D. E. Laughlin und R. M. White, Magnetoresistance of polycrystalline Fe_3O_4 films prepared by reactive sputtering at room temperature, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C303 (2005).
- [279] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells, F. F. Putris und F. T. Parker, Magnetoresistance of magnetite, *Applied Physics Letters* **72**, 734 (1998).
- [280] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair und A. E. Berkowitz, Anomalous moment and anisotropy behavior in Fe_3O_4 films, *Phys. Rev. B* **53**, 9175 (1996).
- [281] T. Furubayashi, Magnetoresistance of magnetite films prepared by reactive evaporation, *Journal of Applied Physics* **93**, 8026 (2003).
- [282] D. M. Lind, S. D. Berry, G. Chern, H. Mathias und L. R. Testardi, Growth and structural characterization of Fe_3O_4 and NiO thin films and superlattices grown by oxygen-plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Phys. Rev. B* **45**, 1838 (1992).
- [283] S. Gota, J. B. Moussy, M. Henriot, M. J. Guittet und M. Gautier-Soyer, Atomic-oxygen-assisted MBE growth of $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, *Surface Science* **482-485**, 809 (2001).
- [284] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao und G. Q. Gong, Transport and magnetic properties of epitaxial and polycrystalline magnetite thin films, *J. Appl. Phys.* **83**, 7049 (1998).
- [285] M. G. Chapline und S. X. Wang, Observation of the Verwey transition in thin magnetite films, *Journal of Applied Physics* **97**, 123901 (2005).

- [286] K. Nishimura, Y. Kohara, Y. Kitamoto und M. Abe, Magnetoresistance in magnetite films prepared from aqueous solution at room temperature, *J. Appl. Phys.* **87**, 7127 (2000).
- [287] E. Snoeck, V. Serin, R. Fourmeaux, Z. Zhang und P.P. Freitas, Transmission Electron Microscopy evidence of the growth of a magnetite layer acting as a spin filter in CoFe/Al₂O₃/CoFe magnetic tunnel junctions, *Journal of Applied Physics* **96**, 3307 (2004).
- [288] M. Naoe, Y. Hoshi und S. Yamanaka, A reactive sputtering method for preparation of berthollide type of iron oxide films, *Journal of Applied Physics* **53**, 2748 (1982).
- [289] F. DeBoer und P. Selwood, The Activation Energy for the Solid State Reaction γ -Fe₂O₃→ α -Fe₂O₃, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3365 (1954).
- [290] K. P. S. G. I. Finch, An Electron-Diffraction Study of the Transformation α -Fe₂O₃ to γ -Fe₂O₃, Series A, *Mathematical and Physical Sciences* **241**, 1 (1957).
- [291] Eisen. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 12. Februar 2007, 07:45 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Eisen&oldid=27708547> [Online; 15. Februar 2007, 22:18 UTC].
- [292] Eisen(II)-oxid. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 9. Februar 2007, 13:38 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Eisen%28II%29-oxid&oldid=27585946> [Online; 15. Februar 2007, 22:19 UTC].
- [293] Eisen(III)-oxid. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 4. Februar 2007, 21:31 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Eisen%28III%29-oxid&oldid=27367954> [Online; 15. Februar 2007, 22:25 UTC].
- [294] Maghemit. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 16. März 2007, 07:24 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Maghemit&oldid=29210352>, [Online; 19. Juli 2007, 23:34 UTC].
- [295] A. H. Committee, *Metals Handbook, Vol.8, Metallography, Structures and Phase Diagrams* (American Society For Metals, 1973).
- [296] A. Martínez Steele, *Magnetite Growth by Magnetron Sputtering*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2004, Praktikumsarbeit.
- [297] Y. Peng, C. Park, J.-G. Zhu, R.M. White und D.E. Laughlin, Characterization of interfacial reactions in magnetite tunnel junctions with transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.* **95**, 6798 (2004).
- [298] W.F. McClune, *Powder Diffraction File: Inorganic Phases* (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1989).
- [299] F. Schedin, P. Morrall, V. N. Petrov, S. Case, M. F. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan und G. Thornton, Magnetic properties of ultrathin epitaxial Fe₃O₄ films on Pt(111), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **211**, 266 (2000).
- [300] X. Ye, D. Lin, Z. Jiao und L. Zhang, The thermal stability of nanocrystalline maghemite, *Journal of Physics D: Applied Physics* **31**, 2739 (1998).
- [301] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Wiley-IEEE Press, 1993).

- [302] T. Tepper, F. Ilievski, C. A. Ross, T. R. Zaman, R. J. Ram, S. Y. Sung und B. J. H. Stadler, Magneto-optical properties of iron oxide films, *Journal of Applied Physics* **93**, 6948 (2003).
- [303] G.-J. You, D. P. Winters, Z.-J. Zhou, Y. Mei und H. L. Luo, Magneto-optic Kerr effect hysteresis loop measurements on rf-sputtered iron oxide thin films, *Journal of Applied Physics* **61**, 3819 (1987).
- [304] Reference database (International Centre for Diffraction Data, 1999).
- [305] Z. Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. Gautier-Soyer und C. R. Natoli, Characterization of iron oxides by x-ray absorption at the oxygen K edge using a full multiple-scattering approach, *Phys. Rev. B* **55**, 2570 (1997).
- [306] F. Schedin, E. W. Hill, G. van der Laan und G. Thornton, Magnetic properties of stoichiometric and nonstoichiometric ultrathin $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ films on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, *Journal of Applied Physics* **96**, 1165 (2004).
- [307] F. Schedin, L. Hewitt, P. Morrall, V. N. Petrov, G. Thornton, S. Case, M. F. Thomas und V. M. Uzdin, In-plane magnetization of an ultrathin film of $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ grown epitaxially on Pt(111), *Phys. Rev. B* **58**, R11861 (1998).
- [308] P. Morrall, F. Schedin, S. Langridge, J. Bland, M. F. Thomas und G. Thornton, Magnetic moment in an ultrathin magnetite film, *Journal of Applied Physics* **93**, 7960 (2003).
- [309] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa und A. Fujimori, Systematic variation of the electronic structure of $3d$ transition-metal compounds, *Phys. Rev. B* **52**, 7934 (1995).
- [310] D. J. Huang *et al.*, Spin and Orbital Magnetic Moments of Fe_3O_4 , *Physical Review Letters* **93**, 077204 (2004).
- [311] H.-T. Jeng und G. Y. Guo, First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe_3O_4 , *Phys. Rev. B* **65**, 094429 (2002).
- [312] V. A. M. Brabers, Chapter 3, progress in spinel ferrite research, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow Vol. 8, Seiten 189 – 324, Elsevier, 1995.
- [313] Kupfer. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 14. Februar 2007, 22:52 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Kupfer&oldid=27841042> [Online; 16. Februar 2007, 13:52 UTC].
- [314] R. W. Millar, The Heat Capacities At Low Temperatures Of Ferrous Oxide, Magnetite And Cuprous And Cupric Oxides, *Journal of the American Chemical Society* **51**, 215 (1929).
- [315] T. Okamura, Transformation of magnetite at a low temperature, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Ser. 1*, 231 (1932).
- [316] L. R. Bickford, The Low Temperature Transformation In Ferrites, *Reviews Of Modern Physics* **25**, 75 (1953).
- [317] F. Walz, The Verwey transition – a topical review, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, R285 (2002).

- [318] Comsol 3, Multiphysics Modelling, FEMLAB GmbH, Göttingen, <http://www.femlab.de/>.
- [319] A. V. Ramos, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, A. M. Bataille, M. Gautier-Soyer, M. Viret, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud und E. Snoeck, Magnetotransport properties of Fe_3O_4 epitaxial thin films: Thickness effects driven by antiphase boundaries, *Journal of Applied Physics* **100**, 103902 (2006).
- [320] J. E. W. Verwey, Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperature, *Nature* **144**, 327 (1939).
- [321] D. Ihle und B. Lorenz, Electron Correlation Theory Of Fe_3O_4 , *Philosophical Magazine B-Physics Of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical And Magnetic Properties* **42**, 337 (1980).
- [322] D. Ihle und B. Lorenz, Small-Polaron Conduction And Short-Range Order In Fe_3O_4 , *Journal Of Physics C-Solid State Physics* **19**, 5239 (1986).
- [323] N. F. Mott, The Basis Of The Electron Theory Of Metals, With Special Reference To The Transition Metals, *Proceedings Of The Physical Society Of London Section A* **62**, 416 (1949).
- [324] E. Verwey und P. Haayman, Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe_3O_4), *Physica* **8**, 979 (1941).
- [325] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Isozumi und Y. Bando, Surface and interface properties of epitaxial Fe_3O_4 films studied by Mössbauer spectroscopy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **130**, 267 (1994).
- [326] C. A. Kleint, H. C. Semmelhack, M. Lorenz und M. K. Krause, Structural and magnetic properties of epitaxial magnetite thin films prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **140-144**, 725 (1995).
- [327] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison und A. E. Berkowitz, Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal Fe_3O_4 Films, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5162 (1997).
- [328] W. Weiss, A. Barbieri, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, Surface structure determination of an oxide film grown on a foreign substrate: Fe_3O_4 multilayer on Pt(111) identified by low energy electron diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1848 (1993).
- [329] Y. J. Kim, C. Westphal, R. X. Ynzunza, H. C. Galloway, M. Salmeron, M. A. Van Hove und C. S. Fadley, Interlayer interactions in epitaxial oxide growth: FeO on Pt(111), *Phys. Rev. B* **55**, R13448 (1997).
- [330] H. Matsuda, S. Okamura, T. Shiosaki, H. Adachi und H. Sakakima, Magnetic and magnetoresistance properties of spin valves using epitaxial Fe_3O_4 (110) as the pinning layer, *Journal of Applied Physics* **98**, 063903 (2005).
- [331] R. J. M. Van De Veerdonk, M. A. M. Gijs, P. A. A. Van Der Heijden, R. M. Wolf und W. J. M. D. JongeMater. Res. Soc. Symp. Proc. 401 Vol. 401 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1996), Kap. Epitaxial Oxide Thin Films II, Seite 455.

- [332] S. P. Mitoff, Electrical Conductivity of Single Crystals of MgO, *The Journal of Chemical Physics* **31**, 1261 (1959).
- [333] A. Lempicki, The Electrical Conductivity of MgO Single Crystals at High Temperatures, *Proceedings of the Physical Society. Section B* **66**, 281 (1953).
- [334] F. G. Will, H. G. Delorenzi und K. H. Janora, Conduction Mechanism Of Single-Crystal Alumina, *Journal Of The American Ceramic Society* **75**, 295 (1992).
- [335] J. F. Shackelford und W. Alexander, editors, *CRC Materials Science and Engineering Handbook* (CRC press, Florida, 2000).
- [336] Platin. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 14. Februar 2007, 22:52 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Platin&oldid=27841021> [Online; 15. Februar 2007, 22:29 UTC].
- [337] R. Boom, F. R. De Boer, A. K. Niessen und A. R. Miedema, Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals III: Alloys of iron, *Physica B* **115**, 285 (1983).
- [338] A. M. Bataille *et al.*, Negative spin polarization of the Fe₃O₄/ gamma-Al₂O₃ interface measured by spin-resolved photoemission, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **73**, 172201 (2006).
- [339] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Auflage (Teubner Studienbücher, 1994).
- [340] S. Kämmerer, The Heusler alloy Co₂MnSi in thin films, Dissertation, Universität Bielefeld, 2004.
- [341] X. Kou, J. Schmalhorst, A. Thomas und G. Reiss, Temperature dependence of the resistance of magnetic tunnel junctions with MgO barrier, *Applied Physics Letters* **88**, 212115 (2006).
- [342] N. Berdunov, S. Murphy, G. Mariotto, I. V. Shvets und Y. M. Mykovskiy, Spin-polarized tunneling effects observed on the oxygen-terminated Fe₃O₄(111) surface, *J. Appl. Phys.* **95**, 6891 (2004).
- [343] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra und M. A. Kouacou, Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 1013 (1998).
- [344] I. Galanakis, P. H. Dederichs und N. Papanikolaou, Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys, *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002).
- [345] M. Sargolzaei, M. Richter, K. Koepernik, I. Opahle, H. Eschrig und I. Chaplygin, Spin and orbital magnetism in full Heusler alloys: A density functional theory study of Co₂YZ (Y = Mn, Fe; Z = Al, Si, Ga, Ge), *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **74**, 224410 (2006).
- [346] M. P. Raphael *et al.*, Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co₂MnSi, *Phys. Rev. B* **66**, 104429 (2002).

- [347] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess und W. H. Butler, First-principles calculation of the effect of atomic disorder on the electronic structure of the half-metallic ferromagnet NiMnSb, *Phys. Rev. B* **60**, 13237 (1999).
- [348] D. P. Morris, C. D. Price und J. L. Hughes, The Heusler structure of Au₂MnAl, *Acta Crystallographica* **16**, 839 (1963).
- [349] S. Jha, H. M. Seyoum, G. M. Julian, R. A. Dunlap, A. Vasquez, J. G. M. da Cunha und S. M. M. Ramos, Hyperfine fields at sp sites in the Heusler alloys Rb₂MnZ (Z=Ge,Sn,Pb), *Phys. Rev. B* **32**, 3279 (1985).
- [350] M. A. Ruderman und C. Kittel, Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [351] C. Zener und R. R. Heikes, Exchange Interactions, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 191 (1953).
- [352] P. J. Webster, Magnetic phase transitions in the Pd_{2-x}Cu_xMnIn system, *Journal of Applied Physics* **52**, 2040 (1981).
- [353] J. Kübler, A. R. William und C. B. Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys. Rev. B* **28**, 1745 (1983).
- [354] J. Tobola und J. Pierre, Electronic phase diagram of the XTZ (X=Fe, Co, Ni; T=Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z=Sn, Sb) semi-Heusler compounds, *Journal of Alloys and Compounds* **296**, 243 (2000).
- [355] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii und S. Asano, Theoretical search for half-metallic films of Co₂MnZ (Z = Si, Ge), *Physica B* **245**, 1 (1998).
- [356] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko und R. M. Nieminen, Structural properties of magnetic Heusler alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 2017 (1999).
- [357] A. Deb und Y. Sakurai, Electronic structure of the Cu₂MnAl Heusler alloy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, 2997 (2000).
- [358] K. Inomata, N. Tezuka, S. Okamura, H. Kurebayashi und A. Hirohata, Magnetoresistance in tunnel junctions using Co₂(Cr,Fe)Al full Heusler alloys, *J. Appl. Phys.* **95**, 7234 (2004).
- [359] S. Kämmerer, S. Heitmann, D. Meyners, D. Sudfeld, A. Thomas, A. Hütten und G. Reiss, Room-temperature preparation and magnetic behavior of Co₂MnSi thin films, *Journal of Applied Physics* **93**, 7945 (2003).
- [360] M. Kallmayer, H. J. Elmers, B. Balke, S. Wurmehl, F. Emmerling, G. H. Fecher und C. Felser, Magnetic properties of Co₂Mn_{1-x}Fe_xSi Heusler alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 786 (2006).
- [361] Y. Miura, K. Nagao und M. Shirai, Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al: A first-principles study, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **69**, 144413 (2004).
- [362] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten und A. Scholl, Interface structure and magnetism of magnetic tunnel junctions with a Co₂MnSi electrode, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **70**, 024426 (2004).

- [363] M. P. Raphael, B. Ravel, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen und V. G. Harris, Magnetic, structural and transport properties of thin film and single crystal Co_2MnSi , *Applied Physics Letters* **79**, 4396 (2001).
- [364] U. Geiersbach, A. Bergmann und K. Westerholt, Structural, magnetic and magnetotransport properties of thin films of the Heusler alloys Cu_2MnAl , Co_2MnSi , Co_2MnGe and Co_2MnSn , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **240**, 546 (2002).
- [365] U. Geiersbach, A. Bergmann und K. Westerholt, Preparation and structural properties of thin films and multilayers of the Heusler compounds Cu_2MnAl , Co_2MnSn , Co_2MnSi and Co_2MnGe , *Thin Solid Films* **425**, 225 (2003).
- [366] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki und H. Kubota, Giant tunneling magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* **88**, 192508 (2006).
- [367] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto und K. Inomata, 175% tunnel magnetoresistance at room temperature and high thermal stability using $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ full-Heusler alloy electrodes, *Applied Physics Letters* **89**, 252508 (2006).
- [368] V. Höink, Universität Bielefeld, unveröffentlichtes Ergebnis, 2007.
- [369] A. Thomas, Preparation and characterisation of magnetic single and double barrier junctions, Dissertation, Bielefeld University, Germany, 2004.
- [370] J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne und P. Seneor, Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions, *Science* **286**, 507 (1999).
- [371] H. Nalwa, editor *Handbook of thin film materials Vol. 1* (Academic Press, San Diego, 2002), Kap. 9, Deposition and processing of thin films, Seite 455.
- [372] S. P. Cramer *et al.*, Ligand field strengths and oxidation states from manganese L-edge spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* **113**, 7937 (1991).
- [373] J. H. Rask, B. A. Miner und P. R. Buseck, Determination of manganese oxidation states in solids by electron energy-loss spectroscopy, *Ultramicroscopy* **21**, 321 (1987).
- [374] J. H. Paterson und O. L. Krivanek, ELNES of 3d transition-metal oxides II. Variations with oxidation state and crystal structure, *Ultramicrosc.* **32**, 319 (1990).
- [375] C. N. R. Rao, T. G. Sparrow, J. M. Thomas und B. G. Williams, Electronic structures of solids by electron-energy-loss spectroscopy carried out using an electron microscope: oxygen-K and metal-L edges of transition metal oxides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **18**, 1238 (1984).
- [376] C. N. R. Rao, D. D. Sarma, S. Vasudevan und M. S. Hegde, Study of Transition Metal Oxides by Photoelectron Spectroscopy, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **367**, 239 (1979).
- [377] S. Voss, M. Fonin, U. Rudiger, M. Burgert, U. Groth und Y. S. Dedkov, Electronic structure of Mn_{12} derivatives on the clean and functionalized Au surface, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**, 045102 (2007).

- [378] R. D. Leapman und L. A. Grunes, Anomalous L_3/L_2 White-Line Ratios in the $3d$ Transition Metals, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 397 (1980).
- [379] R. D. Leapman, L. A. Grunes und P. L. Fejes, Study of the $L_{2,3}$ edges in the $3d$ transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory, *Phys. Rev. B* **26**, 614 (1982).
- [380] T. G. Sparrow, B. G. Williams, C. N. R. Rao und J. M. Thomas, L_3/L_2 white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of $3d$ transition-metal oxides, *Chemical Physics Letters* **108**, 547 (1984).
- [381] W. G. Waddington, P. Rez, I. P. Grant und C. J. Humphreys, White lines in the $L_{2,3}$ electron-energy-loss and x-ray absorption spectra of $3d$ transition metals, *Phys. Rev. B* **34**, 1467 (1986).
- [382] S. Schuppler *et al.*, Dimensions of luminescent oxidized and porous silicon structures, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2648 (1994).
- [383] L. T. Tsykoza, Z. R. Ismagilov, V. A. Ushakov, V. V. Kuznetsov und I. A. Ovsyannikova, Fuel Combustion Reactions and Catalysts: XXI. Synthesis and Characterization of Modified Mn-Al-O Catalysts for High-Temperature Oxidation, *Kinetics and Catalysis* **44**, 806 (2003).
- [384] W. L. O'Brien und B. P. Tonner, Magnetic properties of Mn/Cu(001) and Mn/Ni(001) $c(2 \times 2)$ surface alloys, *Phys. Rev. B* **51**, 617 (1995).
- [385] J. Grabis, A. Bergmann, A. Nefedov, K. Westerholt und H. Zabel, Element-specific characterization of the interface magnetism in $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Au}]_n$ multilayers by x-ray resonant magnetic scattering, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**, 024438 (2005).
- [386] W. H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. I. Chelaru, J. Wang, Y. F. Lu, J. Barthel, H. L. Meyerheim und J. Kirschner, Magnetic properties and spin polarization of Co_2MnSi Heusler alloy thin films epitaxially grown on GaAs(001), *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **71**, 144416 (2005).
- [387] P. A. Cox, Transition metal oxides, Table 3.6 (Clarendon Press, Oxford, 1992).
- [388] L. Ritchie *et al.*, Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb , *Phys. Rev. B* **68**, 104430 (2003).
- [389] K.-S. Moon, J. R. E. Fontana und S. S. P. Parkin, Exchange-biased magnetic tunnel junctions: Dependence of offset field on junction width, *Applied Physics Letters* **74**, 3690 (1999).
- [390] T. Marukame, T. Ishikawa, K. ichi Matsuda, T. Uemura und M. Yamamoto, Tunnel magnetoresistance in epitaxial magnetic tunnel junctions using full-Heusler alloy Co_2MnGe thin film and MgO tunnel barrier, *J. Appl. Phys.* **99**, 08A904 (2006).
- [391] M. Sharma, S. X. Wang und J. H. Nickel, Inversion of Spin Polarization and Tunneling Magnetoresistance in Spin-Dependent Tunneling Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 616 (1999).

- [392] C. Tiusan, J. Faure-Vincent, C. Bellouard, M. Hehn, E. Jouguelet und A. Schuhl, Interfacial Resonance State Probed by Spin-Polarized Tunneling in Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions, *Physical Review Letters* **93**, 106602 (2004).
- [393] J. A. Hertz und K. Aoi, Spin-Dependent Tunnelling from Transition-Metal Ferromagnets, *Phys. Rev. B* **8**, 3252 (1973).
- [394] B. Ravel, J. O. Cross, M. P. Raphael, V. G. Harris, R. Ramesh und V. Saraf, Atomic disorder in Heusler Co_2MnGe measured by anomalous x-ray diffraction, *Applied Physics Letters* **81**, 2812 (2002).
- [395] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess und W. H. Butler, Disorder dependence of the magnetic moment of the half-metallic ferromagnet NiMnSb from first principles, *J. Appl. Phys.* **87**, 5870 (2000).
- [396] I. Galanakis, Surface properties of the half-and full-Heusler alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 6329 (2002).
- [397] B. Ravel, M. P. Raphael, V. G. Harris und Q. Huang, EXAFS and neutron diffraction study of the Heusler alloy Co_2MnSi , *Phys. Rev. B* **65**, 184431 (2002).
- [398] A. Fick, Über Diffusion, *Poggendorff's Annalen der Physik* **94**, 59 (1855).
- [399] A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik* **17**, 549 (1905).
- [400] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry* (McGraw-Hill Book Company, 1973).
- [401] F. S. Ohuchi, S. Ghose, M. H. Engelhard und D. R. Baer, Chemical bonding and electronic structures of the Al_2SiO_5 polymorphs, andalusite, sillimanite, and kyanite: X-ray photoelectron- and electron energy loss spectroscopy studies, *American Mineralogist* **91**, 740 (2006).
- [402] K. Rajanna, S. Srinivasulu, M. M. Nayak und S. Mohan, Suitability of Mn-SiO₂ cermet films for strain gauge application, *Journal of Materials Science Letters* **12**, 37 (1993).
- [403] O. Schebaum und A. Thomas, Universität Bielefeld, unveröffentlichtes Ergebnis, 2006.
- [404] B. Balke, H. C. Kandpal, G. H. Fecher und C. Felser, The half-metallic ferromagnet $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 1823 (2007).
- [405] H. Schneider *et al.*, Epitaxial film growth and magnetic properties of Co_2FeSi , *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **74**, 174426 (2006).
- [406] N. Tezuka, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi und K. Inomata, Structural dependence of the tunnel magnetoresistance for magnetic tunnel junctions with a full-Heusler $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$ electrode, *J. Appl. Phys.* **99**, 08T314 (2006).
- [407] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik und E. Jedryka, Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr},\text{Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 816 (2006).

- [408] D. Ebke, J. Schmalhorst, N.-N. Liu, A. Thomas, G. Reiss und A. Hütten, Large tunnel magnetoresistance in tunnel junctions with $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ multilayer electrode, *Applied Physics Letters* **89**, 162506 (2006).
- [409] A. Hütten, Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichtes Ergebnis, 2006.
- [410] A. Thomas, D. Meyners, D. Ebke, N.-N. Liu, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, H. Ebert und A. Hütten, Inverted spin polarization of Heusler alloys for spintronic devices, *Applied Physics Letters* **89**, 012502 (2006).
- [411] S. R. Bohlen und A. L. Boettcher, High-Pressure Stability and Thermodynamic Properties of CoSiO_3 , *Geophysical Research Letters* **8**, 575 (1981).

7.4 Danksagung

Zur Erstellung dieser Arbeit wurden einige hundert Proben präpariert, viele tausend Messungen durchgeführt und unendlich lange über die experimentellen Ergebnisse nachgedacht und diskutiert. All' dies war nur mit der Hilfe vieler lieber Kollegen möglich. Allen, die so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken:

Mein Doktorvater Günter Reiss hat mit väterlichem Einfühlungsvermögen stets ein offenes Ohr für alle physikalischen und nicht-physikalischen Fragestellungen. Darüberhinaus hat Günter mich und meine Ideen bzw. Wünsche jederzeit unterstützt. Vielen Dank dafür!

Andreas Hütten danke ich für die Möglichkeit, an den Untersuchungen der Heusler-Legierungen mit eigenen Messungen partizipieren und beitragen zu können. Außerdem haben mich seine besonderen physikalischen Lehrstunden z.B. zur „Physik des Baumfällens“ für die Zukunft inspiriert...

Insbesondere möchte ich „meinem Doktor“ Jan Schmalhorst für seine umfassende Betreuung während der Erstellung dieser Arbeit danken. Es war stets eine große Freude mit ihm zu diskutieren und sich gemeinsam über erreichte Ziele zu freuen! Auch in vermeintlich ausgewogenen Situationen (wenn die Physik mal wieder nicht so wollte, wie ich es mir vorgestellt hatte) hat Jan mich immer wieder motivieren können. Gerne erinnere ich mich an unsere gemeinsamen Messreisen nach Berkeley zur Advanced Light Source. Die dort vorgefundenen Apparaturen und durchgeführten Experimente waren ebenso beeindruckend, wie der traumhafte Ausblick über die Bucht von San Francisco mit der Golden Gate Bridge im Hintergrund.

Ein dickes Dankeschön geht an Volker Höink für die fantastische Zusammenarbeit in Bielefeld und bei den Strahlzeiten in Berlin und Berkeley, während derer wir zahlreiche Tage und Nächte gemeinsam an der Beamline verbracht haben. Neben vielen hilfreichen Diskussionen seien auch Volkers kritische Anmerkungen beim Korrekturlesen dieser Arbeit erwähnt.

Daniel Ebke sei für die Präparation und TMR-Messung zahlreicher MTJs gedankt. Außerdem ein herzliches Dankeschön dafür, dass Daniel, dem ich die Verantwortung für die mir ans Herz gewachsene Leybold-Sputteranlage übergeben habe, die Betreuung dieser sensiblen Maschine so fürsorglich fortsetzt.

Ein weiterer Dank geht an die folgenden Bielefelder Kollegen, die viele kleine oder große Dinge zu dieser Arbeit beigetragen haben: Alejandro „Alex“ Martínez Steele (Präparation von Magnetit, AGM und XRD), Jan „JanSa“ Sauerwald (TMR-Messungen an Co-MTJs), Andy Thomas (SPR-KKR-Simulationen), Ning Ning Liu (TMR-Messungen an Heusler-MTJs), Markus Meinert (XRD, Tieftemperaturmessungen an Fe_3O_4), Alex „Lexi“ Weddemann (Simulationsrechnungen), Inga Ennen (AGM, Höchst-Temperatur-Auslagerungen), Nils Wiese (Nano-MOKE), Karsten Rott (Elektronenstrahl-Lithographie, REM), Andreas „Karl“ Stabaginski (Doppel-Pinning in Doppelbarrieren), Felix Keseberg (Vakuumstaubsauger), Michael Panhorst (1001-Nacht-Kammerbeschwerung), Michael Schilling (REM, Lichtmikroskope), Volker Drewello (MgO-Tunnelbarrieren) und Sven Kämmerer (Einführung in die Co_2MnSi -Probenpräparation).

Erwähnen möchte noch ich meinen lieben Freund, Bürokollegen, Lego- und Skatpartner Jupp „Dirk“ Brinkmann (XRD, REM, Wedge-Bonden, Apfelpunsch-Zubereitung) und ihm für die schöne gemeinsame Zeit während und außerhalb der Arbeit danken.

Der ganzen Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Nanostrukturen“ gebührt ein großer Dank für die moralische Unterstützung und die nette Atmosphäre. Insbesondere unsere legendäre Kanutour auf der Werre und die netten Spieleabende unter der Zockerlampe werden mir immer in Erinnerung bleiben!

Nicht unterschlagen möchte ich die umgehende technische Hilfe aus der Elektronik- und Mechanikwerkstatt, ohne die es oftmals nicht weiter gegangen wäre.

Während der teils langen Nächte vor den Apparaturen an den Elektronen-Speicherringen standen mir zahlreiche Personen mit Rat und Tat zur Seite oder haben mir einfach mit einem aufmunterndem Wort geholfen, die Nacht zu überstehen. Das sind Andreas Scholl (ALS, Berkeley), Andrew Doran (ALS, Berkeley), Elke Ahrenholz (ALS, Berkeley), Andreas Gaupp (BESSY, Berlin), Franz Schäfers (BESSY, Berlin), Arno Ehresmann (Uni Kassel), Dieter Engel (Uni Kassel), Arndt Remhoff (Ruhr-Uni Bochum) und Stefan Cramm (FZ Jülich).

Zu Danken habe ich auch für die Finanzierung meiner Messreisen zum BESSY durch das BMBF (05 ES3XBA/5) und zur ALS durch die DFG.

Weiterhin danke ich meinem neuen Chef Ulrich Heinzmann, dafür dass er mir trotz noch nicht vollständig abgeschlossener Promotion eine Habilitationsstelle angeboten hat und für sein Verständnis während der Fertigstellung meiner Dissertation. Allen neuen Kollegen sei ganz lieb gedankt für die freundliche Aufnahme in die Abteilung und die nette Atmosphäre!

Walter Pfeiffer gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Abschließend möchte ich noch meinen Eltern für ihre unermüdliche Unterstützung während der Erstellung der Doktorarbeit und meines gesamten Studiums danken. Erwähnenswert ist außerdem ihr tapferes Korrekturlesen meiner Doktorarbeit auf orthographische und grammatikalische Fehler.

Der größte Dank aber gilt meiner Freundin Anja, dafür dass sie mich zu jeder Tages- und Nachtzeit unterstützt hat und ich sie auch noch spät in der Nacht mit meiner Physik belästigen durfte. Außerdem hat meine kleine Bauzeichnerin das schöne Strukturmodell (Abb. 5.31) nach meinen wilden Skizzen zu Papier gebracht. Ohne Anjas liebevolle Unterstützung wäre die Erstellung dieser Arbeit wohl nicht möglich gewesen!