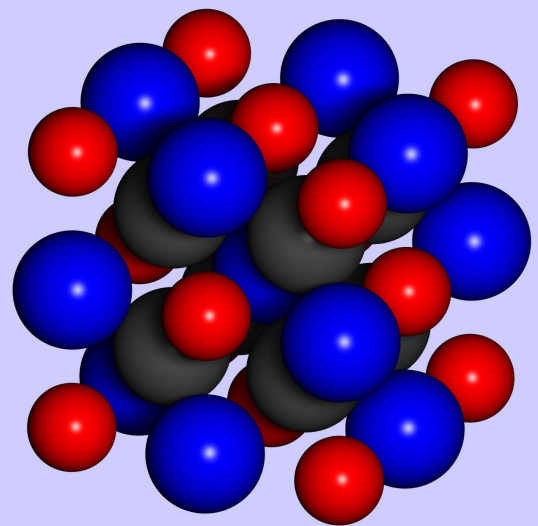
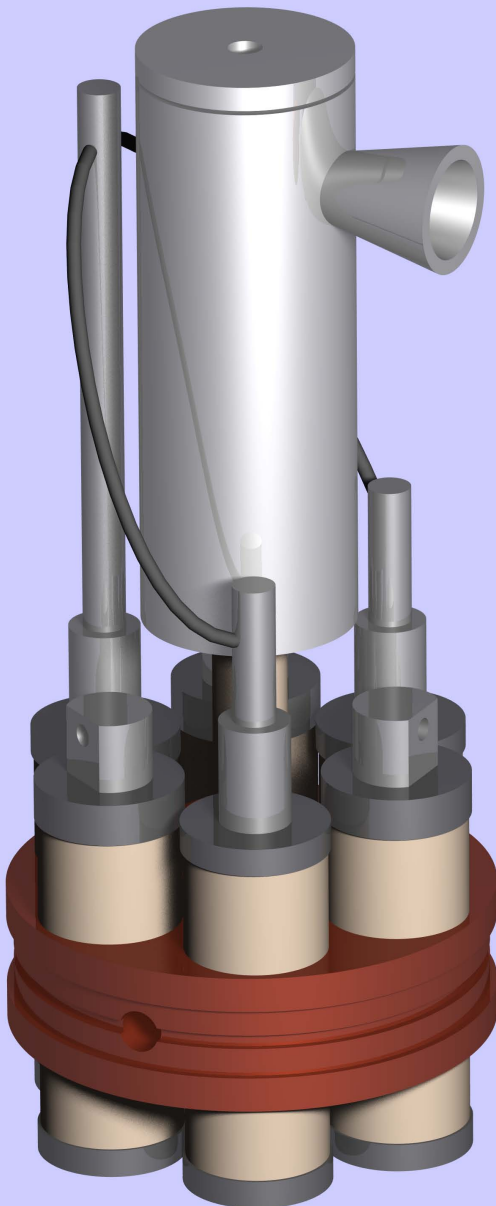


Malte A. Kurfiß

**Präparation und
Charakterisierung
von Ni_2MnIn -Filmen**



Cuvillier Verlag Göttingen

Präparation und Charakterisierung von
 Ni_2MnIn -Filmen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Malte A. Kurfiß
aus Hamburg

Hamburg
2005

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 2005
ISBN 3-86537-423-9

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. R. Anton Prof. Dr. U. Merkt
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. U. Merkt Prof. Dr. D. Heitmann
Datum der Disputation:	17. März 2005
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. K. Petermann
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr. G. Huber

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-423-9

Inhaltsangabe

Seit dem Vorschlag von S. Datta und B. Das, einen *Spintransistor* zu entwickeln, besteht ein großes Interesse an elektronischen Bauteilen, die als Informationsträger die Spin-Ausrichtung der Elektronen und nicht nur deren Ladung verwenden. Eine Herausforderung bei der Entwicklung solcher Bauteile ist es, einen spinpolarisierten Strom in einen Halbleiter zu injizieren. Ein vielversprechendes Material für eine spinpolarisierte Elektrode ist die Heusler-Legierung Ni_2MnIn .

Einige Heusler-Legierungen gehören zu der Materialklasse der sogenannten halbmagnetischen Ferromagnete. Bei diesen Materialien ist das Valenzband der „spin-up“-Elektronen teilweise besetzt, so daß diese Elektronen zum Ladungstransport beitragen, während das Valenzband der „spin-down“-Elektronen unterhalb der Fermi-Kante liegt und folglich nicht zum Ladungstransport beitragen kann. Halbmetallisches Verhalten ist für Ni_2MnIn an der Grenzfläche zu Indiumarsenid vorhergesagt.

Dünne Ni_2MnIn -Schichten wurden durch Verdampfen der Komponenten hergestellt. Dabei sind ein Drei-Quellen- und ein Zwei-Quellen-Verdampfer zum Einsatz gekommen. Die Verwendung von nur zwei Verdampferquellen ist möglich, da die Dampfdrücke von Mangan und Indium dicht beieinander liegen.

Die hergestellten Schichten wurden mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopen auf ihre Morphologie, Kristallstruktur und Stöchiometrie hin untersucht. Der Bereich der Substrattemperatur von 200 °C bis 300 °C, bei der sich die Legierung zur $L2_1$ -Struktur der Heusler-Legierungen ordnet, wurde ermittelt. Diese Ordnung ist für die magnetischen Eigenschaften und damit für die Spinpolarisation der Leitungselektronen entscheidend.

Mit einem SQUID-Magnetometer wurden an den Proben die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung, die Curie-Temperatur und die Sättigungsmagnetisierung gemessen. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur für Volumenmaterial. Die Spinpolarisation der Ni_2MnIn -Schichten wurde mit dem Verfahren der Punktkontakt-Andreev-Reflexion gemessen. Der Polarisationsgrad der Ni_2MnIn -Schichten ist deutlich höher als der konventioneller ferromagnetischer Spininjektoren.

Auf der Basis der vielversprechenden Ergebnisse werden die Ni_2MnIn -Schichten weiter für spin-elektronische Bauelemente optimiert.

Abstract

Since S. Datta and B. Das proposed to develop the *spin transistor*, there is great interest in devices which use the orientation of the electron spin instead of the charge to store and manipulate information. The injection of spin polarized electrons into a semiconductor is challenging. A promising material for this task is the Heusler alloy Ni_2MnIn .

Some Heusler alloys belong to the class of so called half-magnetic ferromagnets. In these materials the valence band of the spin-up electrons is partially occupied, i.e. these electrons take part in the charge transport. The valence band of the spin-down electrons is well beyond the Fermi-level, i.e. it shows insulating behavior. Half-metallic properties are predicted for the Ni_2MnIn - indium arsenide interface.

Thin films of Ni_2MnIn were grown by vapor deposition. For the preparation two methods were used, one with three evaporation sources for nickel, manganese and indium and one with two sources. In the latter case manganese and indium were alloyed and evaporated from the same crucible because of their nearly identical vapor pressures.

The Ni_2MnIn -films were investigated by scanning- and transmission-electron-microscopy in order to determine their morphology, structure and stoichiometry. The optimum temperature of 200 °C - 300 °C for growing the ordered L_{21} -structure of Heusler alloys has been determined. The ordered structure is essential for the magnetic properties of the Heusler alloy and therefore important for the spin polarized behavior of the conduction electrons.

The temperature dependence of the magnetization, the Curie-temperature, and the saturation magnetization have been measured by SQUID-magnetometry. Their values correspond well with the data of bulk material obtained from the literature. Deviations of the magnetic properties from bulk values are due to the morphology of the layers.

The spin polarization of the Ni_2MnIn -films has been measured by point contact Andreev reflection spectroscopy. The detected degree of polarization is well above the polarization of conventional ferromagnetic electrodes.

Based on the promising results, Ni_2MnIn -films will be optimized for spintronic applications.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsangabe	i
Abstract	i
1 Einleitung	1
2 Heusler-Legierungen	5
2.1 Halbmimetallische Ferromagnete	5
2.2 Eigenschaften von Heusler-Legierungen	6
2.2.1 Kristallstruktur	7
2.2.2 Magnetismus	9
2.3 Ni_2MnIn	13
2.3.1 Magnetische Eigenschaften	14
2.3.2 Bandstruktur und Spininjektion in InAs	15
3 Präparation der Proben	17
3.1 Aufdampfkammer	18
3.2 Dreifach-Verdampfer	19
3.3 Zweifach-Verdampfer	23
3.3.1 Vorversuche	23
3.3.2 Aufbau	25
3.3.3 Mangan-Indium-Verhältnis	30
3.4 Substrate	33
3.4.1 Glas	33
3.4.2 Amorpher Kohlenstoff	33
3.4.3 Silizium	34
3.4.4 Indiumarsenid	35
4 Schichtdickenmessung	37
4.1 Interferometrie	37
4.2 Rasterkraftmikroskopie	39

5	Morphologie, Kristallstruktur und Stöchiometrie	43
5.1	Transmissionselektronenmikroskopie	43
5.2	Substrattemperatur	52
5.3	Rasterelektronenmikroskopie	53
6	Magnetische Charakterisierung	59
6.1	Ni ₂ MnIn-Schicht auf Silizium Si#2	60
6.2	Ni ₂ MnIn-Schicht auf Silizium Si#22	62
6.2.1	Abkühlkurve	62
6.2.2	Suszeptibilität	64
6.2.3	Hysteresis	65
7	Elektrische Charakterisierung	69
7.1	Transportexperimente	69
7.2	Andreev-Reflexion	73
8	Zusammenfassung und Ausblick	77
9	Veröffentlichungen	81
	Literaturverzeichnis	102
	Danksagung	107

Kapitel 1

Einleitung

In herkömmlichen elektronischen Bauteilen ist der Träger der Information die Ladung. Ein neuer Ansatz in der Elektronik nutzt den Spin der Elektronen anstelle der Ladung als Informationsträger. Dieser neue Bereich der Elektronik wird *Spintronic* genannt [Wol01, Gru02, Win04].

Der Elektronen-Spin, als Ursache des Ferromagnetismus, wird schon seit langer Zeit zum Speichern von Information auf magnetischen Medien genutzt. Spinpolarisierte Ströme als Informationsträger werden erst seit relativ kurzer Zeit verwendet. Die ersten Spintronic-Bauelemente basieren auf dem 1988 entdeckten Riesenmagnetowiderstandseffekt (*giant magnetoresistance*, GMR) [Bai88]. In einem GMR-Bauelement werden ferromagnetische Schichten aufeinander aufgebracht. Ist die in der Ebene liegende Magnetisierung der Schichten parallel zueinander, ist der Widerstand senkrecht zum Schichtsystem klein. Ist die Magnetisierung der Schichten antiparallel, erhöht sich der Widerstand durch spinabhängige Streuung. Der GMR-Effekt beziehungsweise der verwandte Tunnelmagnetowiderstand (TMR) werden seit einigen Jahren in Festplattenleseköpfen und seit neuestem in magnetischen Speicherzellen, den *MRAMs* (*magnetic random access memory*), eingesetzt.

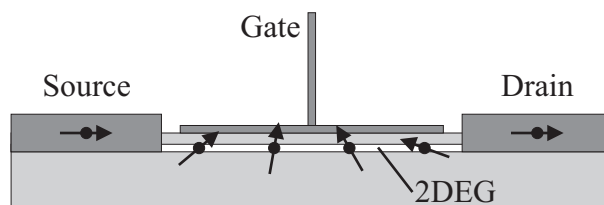


Abbildung 1.1: Im Spintransistor [Dat90] fließt ein spinpolarisierter Strom von der *Source*-Elektrode durch ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) zur *Drain*-Elektrode. Mit einer *Gate*-Elektrode wird die Präzession der Elektronen im Halbleiter gesteuert. Abhängig von der Spinausrichtung der Elektronen an der Grenzfläche zur *Drain*-Elektrode verändert sich die Leitfähigkeit des Transistors.

Mit dem Spin-Transistor haben S. Datta und B. Das 1990 [Dat90] eine Kombination aus ferromagnetischen Materialien und Halbleitern vorgeschlagen (siehe Abbildung 1.1). Der Strom wird im Spin-Transistor von einer ferromagnetischen, spinpolarisierten *Source*-Elektrode in ein zweidimensionales Elektronengas in den Halbleiter injiziert. Ist die Spinrichtung parallel beziehungsweise antiparallel zum Strom, so präzediert der Spin durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Präzessionsfrequenz kann über eine *Gate*-Elektrode beeinflusst werden. Da die *Drain*-Elektrode ebenfalls aus einem Material mit spinpolarisierten Ladungsträgern besteht, hängt die Transmissionswahrscheinlichkeit vom Halbleiter in die ferromagnetische Elektrode von der Ausrichtung des Spins ab. Ist der transportierte Spin parallel zum Spin in der *Drain*-Elektrode ausgerichtet, so ist die Transmissivität maximal, ist der Spin antiparallel ausgerichtet, ist sie minimal.

Ein vielversprechendes Halbleitermaterial für die Realisierung des Spin-Transistors ist Indiumarsenid, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung und damit die Spinpräzession groß ist. Als spinpolarisiertes Elektrodenmaterial für die Spininjektion in InAs wurde von Kilian et al. die Heusler-Legierung Ni_2MnIn vorgeschlagen [Kil00]. Die Gitterkonstante von Ni_2MnIn weicht nur 0,2 % von der Gitterkonstante von Indiumarsenid ab [Wea89, Web69], so daß gitterangepaßtes Wachstum möglich ist. Berechnungen der Bandstruktur an der Grenzfläche zu InAs sagen eine Spinpolarisation von 100 % voraus [Kil00, Kil01].

In meiner Doktorarbeit habe ich mich mit der Präparation und der Charakterisierung von Ni_2MnIn Schichten befaßt. Im zweiten Kapitel werden die Eigenschaften von Heusler-Legierungen im allgemeinen und Ni_2MnIn im Besonderen beschrieben. Dabei wird auf die magnetischen Eigenschaften und die damit

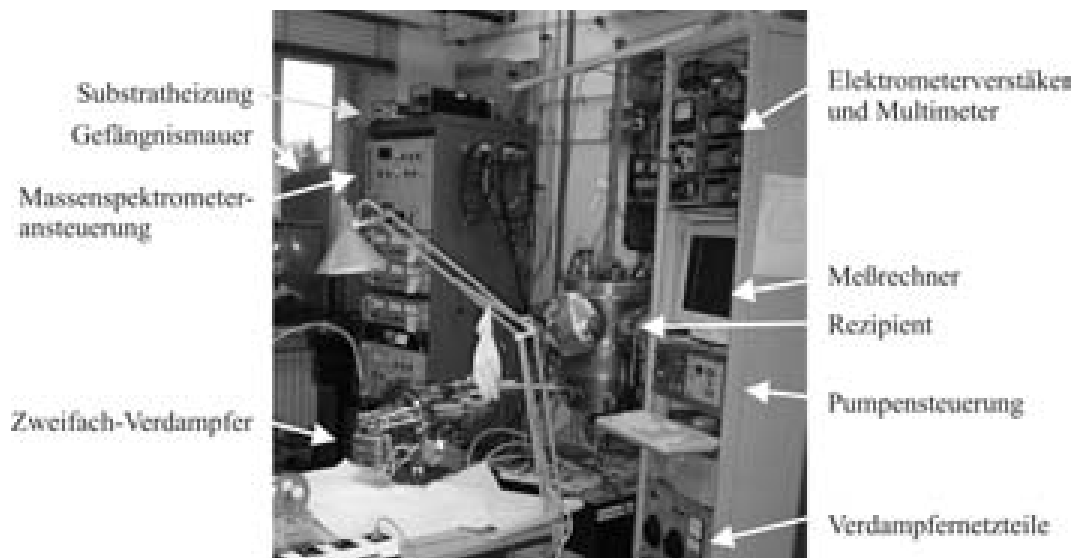


Abbildung 1.2: Aufdampfanlage für magnetische Legierungen am Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg, im März 2004.

verbundene Spinpolarisation der Leitungselektronen eingegangen. Die Präparation der Schichten durch Verdampfen der Ausgangsmaterialien wird im dritten Kapitel erläutert. Zum Einsatz sind zwei verschiedene Verdampfertechniken gekommen, ein Elektronenstoß-Dreifach-Verdampfer und ein indirekt durch Elektronenstoß geheizter Zweifach-Verdampfer. Im Kapitel 5 werden die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigt. Mit Hilfe von Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie wurde die Morphologie, die kristalline Struktur und mittels der Röntgen-Spektroskopie die Stöchiometrie der Proben untersucht. Das Kapitel 6 befaßt sich mit den magnetischen Eigenschaften der Heusler-Proben. Die magnetischen Eigenschaften der Proben dienen als Kontrolldaten für die Präparation. Im siebten Kapitel werden Transportmessungen an Ni_2MnIn -Filmen gezeigt. Mit der Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie wird die Spinpolarisation der Schichten gemessen. Die Auswertung der Meßdaten ergeben einen hohen Spinpolarisationsgrad, der deutlich über dem konventioneller Ferromagnete liegt.

Kapitel 2

Heusler-Legierungen

2.1 Halbmetallische Ferromagnete

1983 stellten R. A. de Groot et al. am Beispiel von Bandstruktur-Rechnungen der Halb-Heusler-Legierung NiMnSb eine neue Klasse von Materialien vor, die sie „halbmetallische Ferromagnete“ nannten [dG83]. Halbmetallische Ferromagnete zeichnen sich dadurch aus, daß nur die Elektronen einer Spin-Ausrichtung metallisches Verhalten zeigen, die Elektronen mit umgekehrtem Spin hingegen eine Bandlücke aufweisen. In einem nicht magnetischen Metall, wie zum Beispiel Aluminium oder Gold, sind die „Spin-up“ und „Spin-down“ Zustände identisch. In einem Ferromagneten hebt die Austauschwechselwirkung die Entartung der Spin-up und Spin-down Elektronen in der Energie auf [Pic01]. Ist für die eine Spin-Richtung das Band teilweise gefüllt und liegt für die andere Spin-Richtung das Band vollständig unterhalb der Fermi-Kante, so spricht man von einem halbmetallischen Ferromagneten (siehe Abbildung 2.1). Die Ladungsträger des nicht vollständig gefüllten Bandes sind in der Minderzahl und werden folglich Minoritätsladungsträger genannt, die des gefüllten Bandes Majoritätsladungsträger. Den Minoritätsträgern die Spin-up und den Majoritätsträgern die Spin-down Elektronen zuzuordnen ist eine Konvention.

Das magnetische Moment der Einheitszelle von halbmetallischen Ferromagneten ist ein nahezu ganzzahliges Vielfaches des Bohrschen Magnetons μ_B . Das Spin-down Band ist mit N_\downarrow Zuständen voll besetzt, zum Beispiel einem Elektron pro Einheitszelle. Da es pro Einheitszelle eine ganzzahlige Anzahl an Valenzelektronen $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ gibt, ist die Anzahl an besetzten Zuständen im teilweise gefüllten Spin-up Band $N_\uparrow = N - N_\downarrow$ ebenfalls ganzzahlig. Da das magnetische Moment M aus der Differenz der besetzten Zustände mit entgegengesetztem Spin entsteht, ist es ein ganzzahliges Vielfaches des Bohrschen Magnetons μ_B [Pic01]

$$M = (N_\uparrow - N_\downarrow)\mu_B. \quad (2.1)$$

Eine geringe Abweichung vom ganzzahligen Vielfachen von μ_B entsteht durch die

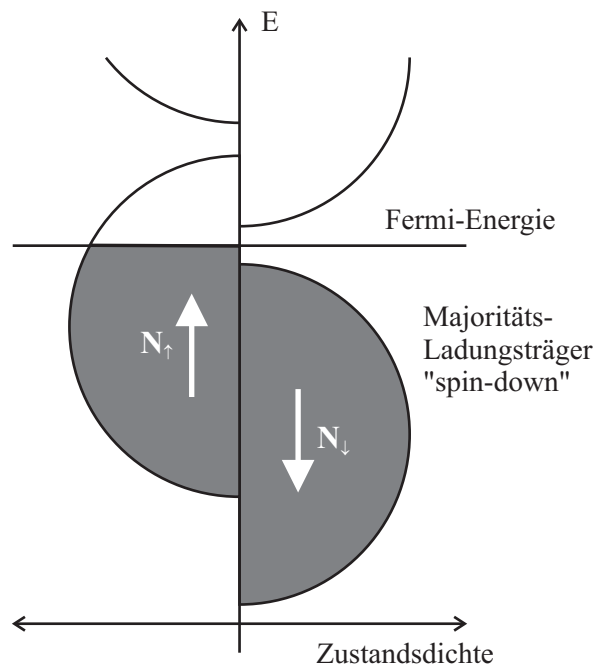


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Zustandsdichte eines halbmetallischen Ferromagneten unterteilt in Spin-up und Spin-down Ladungsträger. Das Valenzband der Majoritätsträger ist vollständig besetzt. Der Ladungstransport findet nur über das teilweise gefüllte Band der Minoritätsträger statt.

Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die durch den Bahndrehimpuls erzeugten Momente sind bei $3d$ -Elementen jedoch klein.

Da die Bandstruktur von Festkörpern aus ihrer Kristallstruktur und den Atombindungen entsteht, haben halbmetallische Ferromagnete häufig einen entsprechend komplexen Aufbau. Eine Ausnahme bildet der halbmetallische Ferromagnet CrO_2 [Coe02]. Häufig untersuchte andere halbmetallische Ferromagnete haben kompliziertere Strukturen wie Spinelle, zum Beispiel CuCr_2O_4 , oder das Doppel-Perovskit Sr_2CrWO_6 [Phi03]. Halbmetallische Ferromagnete finden sich insbesondere auch unter den Heusler- beziehungsweise Halb-Heusler-Legierungen (siehe μ_G in Tabelle 2.2, Seite 10). Prominente Beispiele sind NiMnSn [dG83, Bac03] oder CoMnSi [Kä04].

2.2 Eigenschaften von Heusler-Legierungen

Im Jahr 1903 wurde von F. Heusler eine Arbeit „über magnetische Mangan-Legierungen“ veröffentlicht [Heu03]. In dieser Arbeit beschreibt er seine Entdeckung aus dem Jahr 1901, daß man aus nicht magnetischem Mangankupfer durch Legierung mit unmagnetischen Metallen ferromagnetische Legierungen herstellen kann. Er stellt Legierexperimente mit Kupfer, Mangan und Aluminium

vor, wobei die Magnetisierbarkeit in Abhängigkeit des Aluminium-Anteils und des nach der Schmelze durchgeführten Temperns untersucht wird. Neben Legierungen aus Mangankupfer und Aluminium fand Heusler auch ferromagnetisches Verhalten bei Mangankupfer-Legierungen mit Zinn, Antimon, Wismut, Arsen und Bor. Diese Entdeckung ist für das Verständnis des Magnetismus von großer Bedeutung, da bis dahin nur ferromagnetische Materialien bekannt waren, die zumindest eines der ferromagnetischen Übergangselemente Eisen, Kobalt oder Nickel enthalten. Die ternären intermetallischen Heusler-Legierungen haben eine hohe strukturelle Ordnung, die eng mit den magnetischen Eigenschaften verknüpft ist. Man definiert daher die Heusler-Legierung als eine ternäre Legierung der Stöchiometrie X_2YZ die als Kristallstruktur kubisch flächenzentriert (fcc) in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ geordnet ist. Legierungen XYZ , die geordnet in der $F\bar{4}3m$ Struktur vorliegen, bezeichnet man als Halb-Heusler-Legierungen. Hierbei sind in der Regel die X-Atome Kupfer, Kobalt oder aus der Nickel-Familie, die Y-Atome mit Mangan und die Z-Atome mit Elementen aus den Gruppen IIb, IVb oder Vb besetzt.

2.2.1 Kristallstruktur

Ende der zwanziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurde mit Hilfe der Röntgen-Beugung die Kristallstruktur der Heusler-Legierungen aufgeklärt. E. Persson stellte mittels Beugung von Röntgen-Strahlen der Chrom- K_α -Linie fest, daß die Atome in der Heusler-Legierung Cu_2MnAl , bei angenommenen ununterscheidbaren Atomen, in einem kubisch raumzentrierten Gitter (bcc) angeordnet sind [Per28]. Die Aluminium-Atome bilden eine kubisch flächenzentrierte Überstruktur, wobei die Gitterkonstante doppelt so groß wie die des bcc-Gitters ist. Die Gitterplätze der Kupfer- und Mangan-Atome waren mit nur einer Röntgen-Wellenlänge nicht unterscheidbar. 1929 stellte H. H. Potter Vergleichsstudien

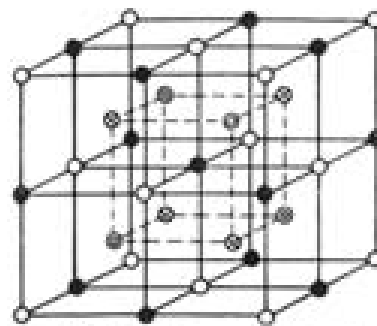


FIG. 2.—General type of structure
○ A, ⊙ B, ● C, ⊗ D.

Abbildung 2.2: Die geordnete Heusler-Legierung besteht aus vier ineinander verschachtelten fcc-Gittern mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Entnommen aus [Bra34].

Legierung	Struktur	Raumgruppe	a_0 (nm)
Cu_2MnAl	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,595
Cu_2MnIn	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,62
Cu_2MnSn	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,617
Ni_2MnGa	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,5825
Ni_2MnIn	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6068
Ni_2MnSn	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6000
Ni_2MnSb	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6360
Co_2MnAl	B2	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	0,5697
Co_2MnSi	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,5654
Co_2MnGa	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,5700
Co_2MnGe	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,5743
Co_2MnSn	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6000
Pd_2MnAl	B2	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	0,6165
Pd_2MnIn	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6373
Pd_2MnSn	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6380
Pd_2MnSb	L2_1	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6424

Tabelle 2.1: Übersicht über die kristallographischen Eigenschaften einiger Heusler-Legierungen [Web69].

zwischen fcc-Nickel und Cu_2MnAl an [Pot29]. Er fand, daß beim Cu_2MnAl , analog zum Nickel, die magnetisch leichte Achse in Richtung der [110] Kristallachse liegt. Daraus und aus der Vermutung, daß nicht das Aluminium, sondern das Mangan für den Magnetismus verantwortlich ist, schlußfolgerte Potter, daß auch das Mangan eine kubisch flächenzentrierte Überstruktur bildet. Erst A. J. Bradley und J. W. Rodgers konnten 1934 die Struktur der Heusler-Legierung endgültig aufklären, indem sie Röntgen-Diffraktometrie an Cu_2MnAl Legierungen variierender Stöchiometrie mit verschiedenen Wellenlänge durchführten. Sie stellten dabei fest, daß der Ferromagnetismus fest an die in Abbildung 2.2 gezeigte Struktur geknüpft ist [Bra34]. Die kubische Elementarzelle der Heusler-Legierungen enthält insgesamt 16 Atome vom Typ A, B, C und D, die auf den unten in Einheiten der Gitterkonstante angegebenen Gitterplätzen sitzen.

A	B	C	D
000	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$
$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}00$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$0\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$00\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$

Die X-Atome besetzen dabei die A- und C-Gitterplätze, die Y-Atome - meistens Mangan - die B-Gitterplätze und die Z-Atome die D-Gitterplätze. Diese bilden vier ineinander verschachtelte kubisch flächenzentrierte Gitter, die die Heusler-Struktur mit der Strukturberichts-Bezeichnung $L2_1$ [Ewa37], dem Pearson Symbol cF16, und der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Raumgruppennummer #225 [JCP88]) ergeben. Bei den sogenannten Halb-Heusler-Legierungen XYZ sind die C-Gitterplätze unbesetzt. Die Bezeichnung der Struktur ist $C1_b$, das Pearson Symbol cF12 und die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (# 216).

2.2.2 Magnetismus

Seit der Entdeckung der Heusler-Legierungen besteht das Interesse, die Ursache der magnetischen Eigenschaften zu erklären. Es stellte sich heraus, daß die magnetischen Momente der Manganatome und die chemische Ordnung im Kristallgitter der Grund für die magnetische Ordnung der Heusler-Legierungen sind.

1907 entwickelte P. Weiss in seiner Theorie der Molekularfeldnäherung [Wei07] ein Verfahren, in dem die magnetischen Momente der Nachbaratome berücksichtigt werden. In seiner Theorie geht er davon aus, daß die magnetischen Momente der benachbarten Atome durch ein Austauschfeld B_A dargestellt werden können. Das Austauschfeld ist hiernach proportional zur Magnetisierung des Festkörpers:

$$\vec{B}_A = \mu_0 \gamma \vec{M} \quad (2.2)$$

wobei γ als Molekularfeldkonstante bezeichnet wird. Das effektive Feld am Ort eines Gitteratoms ist dann:

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_A = \vec{B}_{ext} + \mu_0 \gamma \vec{M}. \quad (2.3)$$

Die ferromagnetische Curie-Temperatur T_C ist

$$T_C = C\gamma \quad (2.4)$$

mit der Curie-Konstante C . Für den paramagnetischen Temperaturbereich oberhalb der Curie-Temperatur gilt das Curie-Weiss-Gesetz. Die Magnetisierung in Abhängigkeit des äußeren Feldes ist dann

$$\vec{M} = \frac{1}{\mu_0} \frac{C}{T - T_C} \vec{B}_{ext} \quad (2.5)$$

mit der Suszeptibilität

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}. \quad (2.6)$$

Heisenberg konnte 1928 als erster zeigen, daß das Molekularfeld nach Weiss seine Ursache in der quantenmechanischen Wechselwirkung von Elektronen benachbarter Atome hat [Hei28]. Die Austauschenergie zwischen zwei Spins \vec{S}_i und \vec{S}_j ist

gegeben durch

$$E = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j, \quad (2.7)$$

wobei J_{ij} das Austauschintegral zwischen den Spins bezeichnet. Betrachtet man lediglich Wechselwirkungen zwischen z nächsten Nachbarn, so kann man Gleichung (2.7) wie folgt schreiben:

$$E = -2J_a \sum_{j=1}^z S_i S_j. \quad (2.8)$$

Ist das Austauschintegral J_a positiv, sind die Spins in paralleler Ausrichtung im Energieminimum, der Kristall ist ferromagnetisch. Ist $J_a < 0$, sind die Spins antiferromagnetisch gekoppelt, und der Kristall ist unterhalb der Néel-Temperatur ein Antiferromagnet.

In diesem Modell wird angenommen, daß die magnetischen Momente lokalisiert und daß benachbarte Spins über direkte Austauschwechselwirkung gekoppelt sind. In Übergangsmetallen hat das magnetische Moment seinen Ursprung in den nicht vollständig gefüllten 3d-Schalen. Eine direkte Austauschwechselwirkung ist nur dann möglich, wenn es einen Überlapp der 3d-Wellenfunktionen gibt. In

Legierung	$T_C(K)$	$T_N(K)$	$\mu_G(\mu_B)$
Cu ₂ MnAl	600	-	3,8
Cu ₂ MnIn	520	-	4,0
Cu ₂ MnSn	530	-	4,1
Ni ₂ MnGa	379	-	4,17
Ni ₂ MnIn	323	-	4,40
Ni ₂ MnSn	344	-	4,05
Ni ₂ MnSb	360	-	3,27
Co ₂ MnAl	697	-	4,01
Co ₂ MnSi	985	-	5,07
Co ₂ MnGa	694	-	4,05
Co ₂ MnGe	905	-	5,11
Co ₂ MnSn	829	-	5,08
Pd ₂ MnAl	-	240	4,4
Pd ₂ MnIn	-	142	4,3
Pd ₂ MnSn	189	-	4,23
Pd ₂ MnSb	247	-	4,40

Tabelle 2.2: Übersicht über die magnetischen Eigenschaften einiger Heusler-Legierungen: Curie-Temperatur T_C , Néel-Temperatur T_N und magnetisches Moment μ_G der Einheitszelle [Web69].

Heusler-Legierungen sind die kürzesten Abstände zwischen zwei Mangan-Atomen mit $d_{min} = a_0/\sqrt{2} = 0,42 \text{ nm}$ zu groß für einen signifikanten Überlapp der Wellenfunktionen. Die Kopplung der magnetischen Momente kann daher nicht direkt sein, sondern ist die nach M.A. Rudermann, C. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida benannte RKKY-Wechselwirkung. Bei der RKKY-Wechselwirkung koppeln die magnetischen Momente über die Leitungselektronen. Diese richten ihren Spin am Moment der Atomrümpfe aus und koppeln ihrerseits wieder mit anderen Atomrümpfen. Dadurch kommt eine langreichweitige Austauschwechselwirkung zustande, die eine mit der Entfernung oszillierende Kopplungskonstante besitzt [Şaş04]. Webster et al. [Web77, Web79, Web81] zeigen in ihren Experimenten an $\text{Pd}_2\text{MnIn}_x\text{Sb}_{1-x}$ und $\text{Pd}_2\text{MnIn}_x\text{Sn}_{1-x}$ die Abhängigkeit der magnetischen Kopplung von der Ladungsträgerdichte der Leitungsbandelektronen.

Kübler und Koautoren konnten durch Berechnung der Bandstruktur einer großen Anzahl von Heusler-Legierungen vom schwach antiferromagnetischen Pd_2MnIn bis zum stark ferromagnetischen Co_2MnSn das mikroskopische Verständnis der Kopplung der magnetischen Momente vervollständigen [Kü83].

Schematisch kann man die d-Bänder der Mangan und X-Atome wie in Abbildung 2.3 dargestellt beschreiben. Die Spin-up Manganzustände im d-Band sind fast vollständig besetzt und delokalisiert wie die d-Elektronen der X-Atome

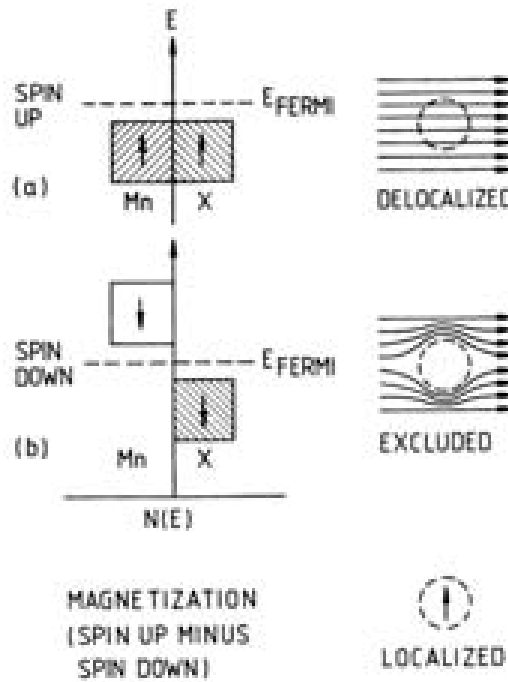


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der durch d-Band-Elektronen gebildeten lokalisierten magnetischen Momente in X_2MnY Heusler-Legierungen. Aus Referenz [Kü83].

Cu, Pd, Ni oder Co. Die Manganzustände mit Spin-down sind jedoch nahezu unbesetzt. Dies führt dazu, daß die Mangan d-Band Elektronen mit Spin-up ein gemeinsames d-Band mit den d-Elektronen der X-Atome bilden. Spin-down Zustände des Mangan d-Bandes sind nicht besetzt, und daher sind keine Mangan d-Elektronen am Gitterplatz des Mangans vorhanden. Durch dieses Ungleichgewicht von delokalisierten Spin-up Elektronen und nicht besetzten Spin-down Zuständen am Ort des Mangan Atoms entsteht dort ein lokalisiertes magnetisches Moment. Der Ferro- bzw. Antiferromagnetismus der Heusler-Legierung entsteht durch die Kopplung lokalisierter magnetischer Momente, die ihrerseits durch delokalisierte d-Band-Elektronen gebildet werden.

Die Kopplung der magnetischen Momente wird durch die p-Orbitale der Y-Atome vermittelt. Diese bilden mit den Mangan Zuständen p-d Hybridorbitale, wodurch die langreichweitige Austauschwechselwirkung zustande kommt. Abhängig von der Position der Fermi-Kante ist die Heusler-Legierung dann ferromagnetisch oder antiferromagnetisch [Kü83]. Im Falle von Heusler-Legierungen, bei denen die X-Plätze mit Nickel oder Kobalt besetzt sind, wird die Austauschwechselwirkung über die häufiger vertretenen X-Atome vermittelt. Die Kopplung der magnetischen Momente der Mangan-Atome über Nickel- oder Kobalt-Atome ist ferromagnetisch [Kü83].

2.3 Ni₂MnIn

Ni₂MnIn ist für die Verwendung in spinpolarisierten Elektroden nicht nur auf Grund seiner Bandstruktur (siehe Abschnitt 2.3.2) gut geeignet, sondern besitzt darüber hinaus eine gute Gitteranpassung an den Halbleiter InAs. Die Kristallstruktur von Ni₂MnIn ist wie bei allen „Full-Heusler“-Legierungen die L2₁-Struktur. Die Raumgruppe hat die Bezeichnung Fm $\bar{3}$ m beziehungsweise Nummer 225. Die 16 Atome der Einheitszelle bilden vier ineinander verschachtelte kubisch flächenzentrierte Gitter mit Gitterkonstante $a_0 = 0,6068 \text{ nm}$. Das Gitter ist aus folgenden primitiven Vektoren

$$\begin{aligned}\vec{A}_1 &= \frac{1}{2}a_0\vec{Y} + \frac{1}{2}a_0\vec{Z} \\ \vec{A}_2 &= \frac{1}{2}a_0\vec{X} + \frac{1}{2}a_0\vec{Z} \\ \vec{A}_3 &= \frac{1}{2}a_0\vec{X} + \frac{1}{2}a_0\vec{Y}\end{aligned}$$

und Basisvektoren

$$\begin{aligned}In : \vec{B}_1 &= 0 \\ Mn : \vec{B}_2 &= -\frac{1}{2}\vec{A}_1 + \frac{1}{2}\vec{A}_2 + \frac{1}{2}\vec{A}_3 = +\frac{1}{2}a_0\vec{X} \\ Ni : \vec{B}_3 &= -\frac{1}{4}\vec{A}_1 - \frac{1}{4}\vec{A}_2 - \frac{1}{4}\vec{A}_3 = -\frac{1}{4}a_0\vec{X} - \frac{1}{4}a_0\vec{Y} - \frac{1}{4}a_0\vec{Z} \\ Ni : \vec{B}_4 &= +\frac{1}{4}\vec{A}_1 + \frac{1}{4}\vec{A}_2 + \frac{1}{4}\vec{A}_3 = +\frac{1}{4}a_0\vec{X} + \frac{1}{4}a_0\vec{Y} + \frac{1}{4}a_0\vec{Z}\end{aligned}$$

aufgebaut. Die Basis liegt also entlang der [111]-Richtung im Kristall.

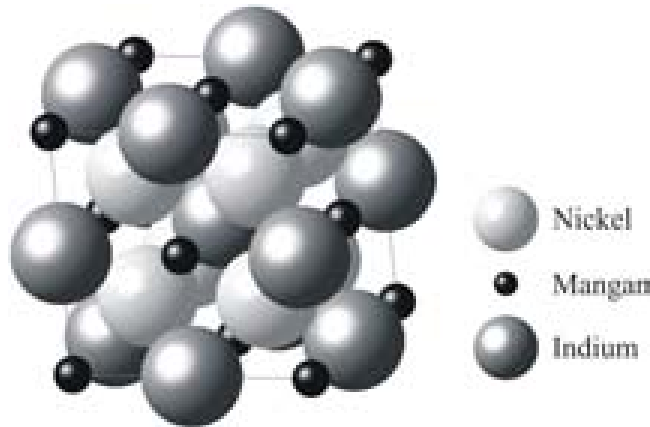


Abbildung 2.4: In der Heusler-Legierung Ni₂MnIn mit der L2₁ Struktur und der Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m (#225) bilden die Atome vier ineinander verschachtelte kubisch flächenzentrierte Gitter.

2.3.1 Magnetische Eigenschaften

Ni_2MnIn hat ein magnetisches Moment von 4,40 μ_B pro Formeleinheit. Der größte Teil des Moments stammt mit 4,24 μ_B vom Mangan-Atom, ein geringerer Beitrag von den beiden Nickel-Atomen. Das magnetische Moment des Indium-Atoms ist entgegengesetzt zu denen des Mangans und des Nickels ausgerichtet. Da es nur einen kleinen Betrag beiträgt, spielt es für das totale Moment nur eine untergeordnete Rolle. Wie in Tabelle 2.3 zu sehen ist, stimmen aktuelle berechnete Werte der magnetischen Momente gut mit aus Neutronenbeugungsexperimenten gewonnenen Daten überein [Şaş04]. Für das ferromagnetische Verhalten von Ni_2MnIn ist das Vorzeichen des Austauschparameters zwischen den einzelnen Momenten im Kristallgitter verantwortlich. E. Şaşioğlu et al. haben die Austauschparameter J für die Mangan-Mangan- und die Mangan-Nickel-Kopplung berechnet (siehe Abbildung 2.5) [Şaş04]. Die Kopplung zwischen zwei benachbarten Mangan-Atomen ist relativ schwach. Geht man jedoch zum zweit-, dritt- und viertnächsten Mangan-Atom, so nimmt der Kopplungsparameter zu. Das fünftnächste Mangan-Atom ist nur schwach gekoppelt, das sechstnächste negativ, also antiferromagnetisch. Die Kopplung aller weiter entfernten Mangan-Atome ist nur schwach. Bei der

	T_C (K)	μ_{Ni} (μ_B)	μ_{Mn} (μ_B)	μ_{In} (μ_B)	μ_G (μ_B)
experimentell	314	<0,3	4,24		4,40
theoretisch	343	0,277	3,719	-0,066	4,208

Tabelle 2.3: Vergleich experimentell [Web84] und theoretisch [Şaş04] bestimmter magnetischer Eigenschaften von Ni_2MnIn . Aufgelistet sind die Curie-Temperatur T_C und die magnetischen Momente der einzelnen Atome und der Formeleinheit.

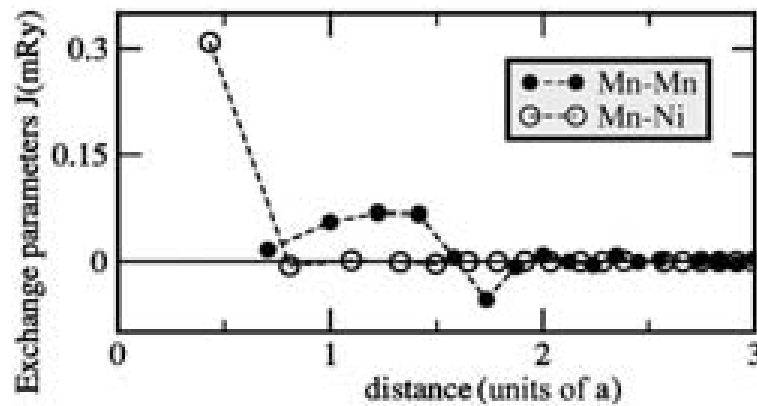


Abbildung 2.5: Berechnete Austauschparameter für die Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der Mangan- und der Nickel-Atome. Der Abstand der Gitterplätze, an denen die Momente lokalisiert sind, ist in Einheiten der Gitterkonstante $a_0 = 0,6068 \text{ nm}$ angegeben. Entnommen aus [Şaş04].

Kopplung zwischen Mangan- und Nickel-Atomen spielt nur die Austauschwechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn eine Rolle. Sie ist deutlich stärker als die Wechselwirkung zwischen Mangan-Atomen. Aus den fast ausschließlich positiven Austauschparametern J folgt, daß die Momente in Ni₂MnIn ferromagnetisch koppeln. Die Curie-Temperatur liegt mit $T_C = 314\text{ K}$ oberhalb der Raumtemperatur [Web84].

2.3.2 Bandstruktur und Spininjektion in InAs

Ob ein Material ein halbmetallischer Ferromagnet ist, hängt von seiner Bandstruktur ab. Berechnungen der Bandstruktur von Ni₂MnIn zeigen, daß Ni₂MnIn nicht vollständig spinpolarisiert ist, da in der Nähe des X -Punktes an der Fermi-Kante Zustände für Majoritätsladungsträger vorhanden sind. Interessanter als die Spinpolarisation im Volumenmaterial ist die Spinpolarisation an der Grenzfläche zum Halbleiter und die spinabhängige Transmissivität der Grenzfläche. Der auf Grund seiner Gitterkonstante ideale Halbleiter ist Indiumarsenid. Die Transmissivität T ist definiert als $T = 1 - R$. In einem einfachen Modell für freie Elektronen ist die Reflektionswahrscheinlichkeit

$$R = \frac{(k_{\text{Ni}_2\text{MnIn}} - k_{\text{InAs}})^2}{(k_{\text{Ni}_2\text{MnIn}} + k_{\text{InAs}})^2}. \quad (2.9)$$

Die Wellenvektoren k liegen bei der Fermi-Energie des jeweiligen Materials. Das Energie-Minimum des Leitungsbandes von InAs liegt im Γ -Punkt der Brillouin-Zone [Che76]. Das bedeutet, daß die am leichtesten von Elektronen aus dem Ni₂MnIn zu besetzenden Zustände in der Nähe des Γ -Punktes liegen. K. A. Kilian und R. H. Victora [Kil00] berechnen die Transmissionswahrscheinlichkeit entlang der Symmetrieachsen $\Gamma - X$ ($= [100]$), $\Gamma - K$ ($= [110]$) und $\Gamma - L$ ($= [111]$), indem sie aus der Bandstruktur aus Abbildung 2.6(a) die Wellenvektoren der

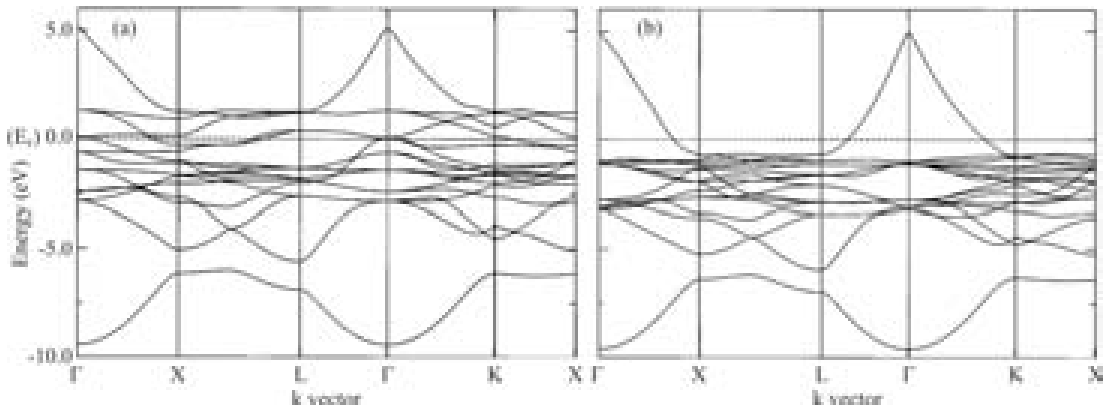


Abbildung 2.6: Berechnete Bandstruktur von Ni₂MnIn für (a) die Minoritätsträger und (b) die Majoritätsträger [Kil00].

zum Ladungstransfer beitragenden Zustände in Ni_2MnIn ablesen und für InAs abschätzen. Für die Transmissionswahrscheinlichkeit T ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} T_{[100]} &= 0,75 \\ T_{[110]} &= 0,82 \\ T_{[111]} &= 0,99. \end{aligned}$$

Mit derselben Abschätzung für die Majoritätsladungsträger aus Abbildung 2.6 (b) errechnen Kilian et al.

$$\begin{aligned} T_{[100]}^{maj} &= 0,19 \\ T_{[110]}^{maj} &= 0,19 \\ T_{[111]}^{maj} &= 0,39. \end{aligned}$$

Diese Werte gelten für senkrecht zur Grenzfläche stehende Wellenvektoren ($k_{\parallel} = 0$). In einem realen System stehen die Wellenvektoren meist nicht exakt senkrecht zur Grenzfläche. Da die Bänder der Majoritätsträger die Fermi-Energie weit entfernt vom Γ -Punkt kreuzen, kann k_{\parallel} nicht vernachlässigt werden, so daß es zu Rückstreuung an der Grenzfläche kommt. Dadurch verringert sich T^{maj} nach Schätzung von Kilian et al. [Kil00] um zwei Größenordnungen. Berechnungen von K. A. Kilian und R. H. Victora [Kil01] der Bandstruktur an der Grenzfläche von Ni_2MnIn zu InAs zeigen, daß die von ihnen gemachten Abschätzungen sinnvoll sind und der Einfluß der Grenzfläche auf die Spinpolarisation der Transmissionswahrscheinlichkeit zu vernachlässigen ist (siehe Abbildung 2.7). Theoretisch ist also eine spinpolarisierte Injektion von Elektronen aus Ni_2MnIn in InAs möglich.

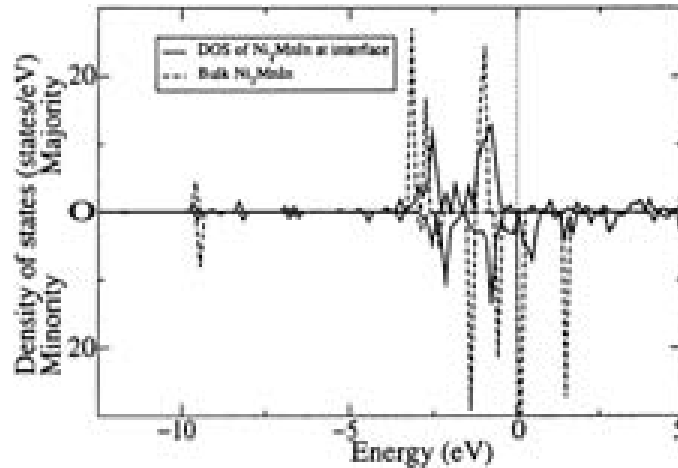


Abbildung 2.7: Zustandsdichte von Ni_2MnIn im Volumenmaterial (gestrichelte Linie) und an der Grenzfläche zu (100) InAs (durchgezogene Linie)[Kil01]. Die Fermi-Energie liegt bei 0 eV.

Kapitel 3

Präparation der Proben

Häufig genutzte Verfahren zur Herstellung dünner Metallschichten sind das Kathodenzerstäuben (englisch: *Sputtern*), die gepulste Laserdeposition (englisch: *pulsed laser deposition, PLD*), das Flash-Verdampfen und das thermische Verdampfen.

Beim Sputtern wird das Material von Edelgasionen, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, von der Kathode abgetragen. Dieses Material schlägt sich dann auf einem gegenüber angebrachten Substrat nieder. Vorteil dieser Technik ist, daß sehr schnell große Flächen mit hoher Reproduzierbarkeit beschichtet werden können. Nachteil des Sputterns ist, daß der exakte Übertrag der Stöchiometrie von den Sputter-Parametern abhängt, da die einzelnen Komponenten des Materials unterschiedliche Sputter-Raten haben können. Will man also zum Beispiel die Aufwachsrate einer einzelnen Komponente ändern, so muß eine neue Kathode angefertigt werden, was gerade im Fall von Ni_2MnIn sehr aufwendig ist. Außerdem ist die Wachstumsrate relativ hoch, wodurch das Wachstum negativ beeinflußt werden kann [Pel03].

Bei der Laserdeposition wird das Material durch einen gepulsten UV-Laser abgetragen. Die so erzeugte Plasmawolke beschichtet dann das Substrat. Bei oxidischen Materialien hoher Komplexität wie zum Beispiel Hochtemperatur-Supraleitern, Lasermaterialien oder perovskitischen Manganaten hat sich das Verfahren bewährt [Kur01, Bur02, Ger04]. Bei der Laserdeposition von Metallen tritt allerdings das Problem auf, daß es wegen des hohen Reflexionsvermögens von Metallen im UV-Bereich schwierig ist, die nötigen Energiedichten zu erreichen, die für einen stöchiometrischen Übertrag benötigt werden.

Beim Flash-Verdampfen wird das pulverisierte Material unter Vakuum auf eine hoch erhitzte Platte gestreut. Ist die Temperatur hoch genug, verdampfen die einzelnen Körner blitzartig. Bei diesem Verfahren bleibt die Stöchiometrie sehr gut erhalten. Die Schichtdicke ist jedoch nur recht schwer zu kontrollieren und die extrem hohen Aufdampfraten können das Schichtwachstum negativ beeinflussen. Bei Ni_2MnIn äußert sich dies zum Beispiel in einer verringerten Curie-Temperatur [Hua04].

Beim thermischen Verdampfen werden die Komponenten des Materials aus mehreren Quellen aufgedampft. Übliche Techniken sind die Schiffchen-Verdampfung, bei der ein direkt geheiztes Schiffchen als Tiegel dient, das Elektronenstrahl-Verdampfen, bei dem das Material durch Beschuß mit einem Elektronenstrahl erhitzt wird und das verwandte Elektronenstoß-Verdampfen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Proben wurden mittels eines Elektronenstoß-Verdampfers hergestellt. Dieses Verfahren hat zwar den Nachteil, daß die Steuerung schwieriger ist als bei anderen Techniken, da alle Quellen der Legierung einzeln aufeinander abgestimmt werden müssen. Man kann jedoch die Aufdampftrate und die Stöchiometrie leichter und in einem viel größeren Bereich als bei den anderen Depositionsverfahren variieren.

3.1 Aufdampfkammer

Der Rezipient, in dem die Verdampfer untergebracht sind, verfügt über ein zwei-stufiges Pumpensystem, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschieberpumpe. Zusätzlich zu den Transportpumpen sind drei Adsorptions-pumpen vorhanden: Eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle, eine Titan-sublimationspumpe und eine Zeolithfalle zwischen Vorpumpe und Turbopumpe. Letztere verhindert den Rückstrom von Öldämpfen aus der Vorpumpe. Die Kühlfalle wird während des Aufdampfprozesses eingesetzt, um aus dem Verdampfer ausgasende Verunreinigungen schnell zu binden. Mit diesem Vakuumsystem erreicht die Anlage einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Druck im

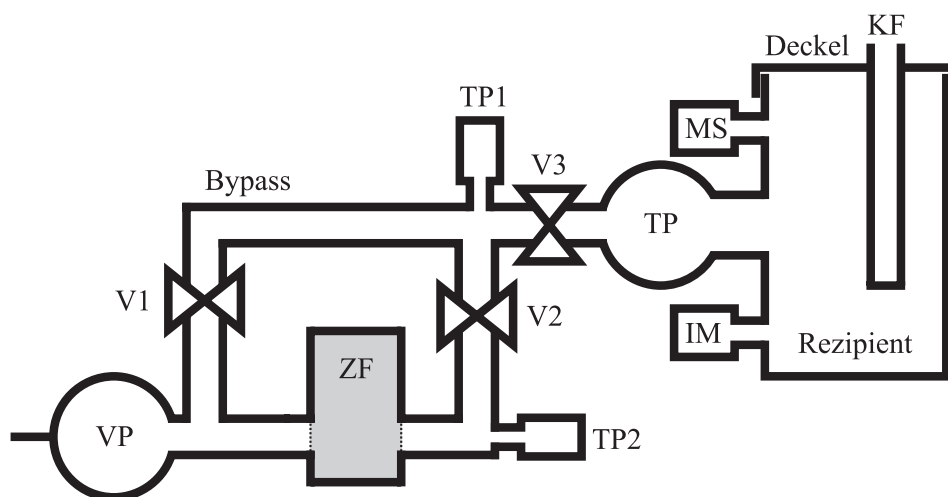


Abbildung 3.1: Skizze des Vakuumsystems der Aufdampfkammer: TP - Turbomolekularpumpe, VP - Vorpumpe, KF - Kühlfalle, ZF - Zeolithfalle, V1, V2 und V3 - Ventile, IM - Ionisationsmanometer, MS - Massenspektrometer, TP1 und TP2 - Druckmeßröhren.

Vorpumpen- und Ultrahochvakuumssystem wird über ein Pirani- und Ionisationsmanometer kontrolliert. Die genaue Zusammensetzung des Restgases wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer bestimmt. Um neue Substrate in die Anlage zu bringen beziehungsweise beschichtete auszubauen, wird die Aufdampfkammer mit Stickstoff belüftet und der Deckel der Anlage geöffnet. Da dieser mit einer Viton-Dichtung versehen ist, ist die maximale Ausheiztemperatur der ansonsten mit Gold- und Kupferdichtungen versehenen Anlage auf circa 110°C begrenzt. Der Bypass der Zeolithfalle dient dazu, den Rezipienten zu evakuieren, ohne das Zeolith beim Öffnen der Kammer mit Wasserdampf zu belegen. Bei Erreichen des für den Betrieb der Turbomolekularpumpe nötigen Drucks wird der Bypass geschlossen und durch die Zeolithfalle hindurch gepumpt.

3.2 Dreifach-Verdampfer

Die ersten Ni_2MnIn -Schichten wurden mit einem Dreifach-Verdampfer vom Typ EMF3 der Firma Omicron hergestellt. Bei diesem Verdampfer handelt es sich um einen Elektronenstoß-Verdampfer mit jeweils einer Ansteuereinheit für jede Quelle. Die Quellen können durch einen Shutter einzeln geöffnet werden. Die Tiegel

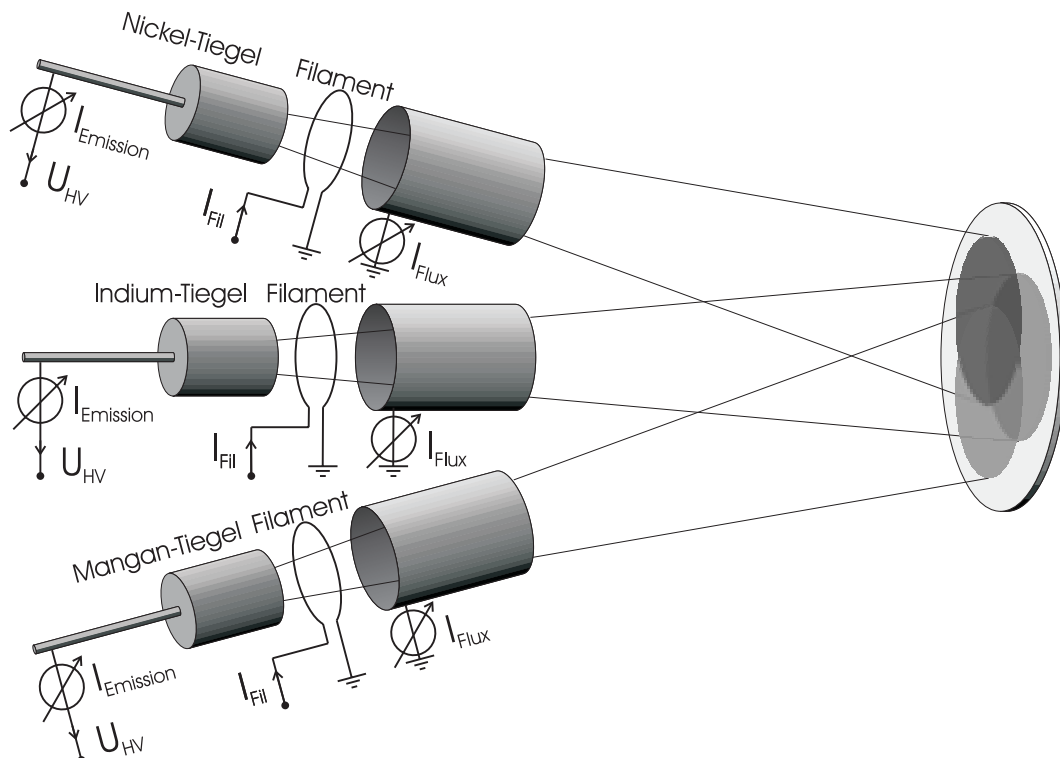


Abbildung 3.2: Aufbau des Dreifach-Verdampfers. Die drei Dampfstrahlen der mit Nickel, Mangan und Indium gefüllten Tiegel überlappen sich auf dem Substrat.

liegen gegenüber Masse auf einer positiven Hochspannung U_{HV} von bis zu 1 kV, die Filamente aus $125\ \mu\text{m}$ dickem, thoriertem Wolframdraht sind auf Massepotential. Durch einen Heizstrom von 2 bis 4 A werden die Filamente ($R \approx 0,6\ \Omega$) so stark erhitzt, daß es zur Glühemission von Elektronen kommt. Durch die Spannung beschleunigt, fließt ein Emissionsstrom I_E von bis zu 100 mA über die Tiegel ab. Die auf die Tiegel prallenden Elektronen übertragen dabei eine Leistung $P = U_{HV} \cdot I_E$ von maximal 100 W. Um die Aufdampftrate konstant zu halten, verfügt jede der drei Quellen über ein Flußmeßröhrchen. Der Dampfstrahl wird durch den Elektronenbeschuß zu einem geringen Teil ionisiert. Während der größte Teil des Dampfstrahles durch das Röhrchen den Verdampfer verläßt, trifft ein Teil der Ionen auf die Innenwand des Röhrchens, so daß ein Strom ($I_{Flux} = 1\ \text{nA} \dots 1\ \text{mA}$) Richtung Masse abfließt (siehe Abbildung 3.2). Die Netzteile regeln die Beschleunigungsspannung mit Hilfe eines Proportionalreglers so, daß I_{Flux} konstant bleibt. Die drei Quellen sind so angeordnet, daß sich die drei Dampfstrahlen in einem Abstand von 9 cm auf dem Substrat auf einem 8 mm durchmessenden Fleck überlagern. Um eine gute Aufdampftrate ($> 0,01\ \text{nm/sec}$) zu erhalten, ist ein Dampfdruck in der Größenordnung von 10^{-2} mbar erforderlich. Das Mangan, das in Form so genannter *flakes* vorliegt, wird aus einem Molybdän-Tiegel verdampft. Die für einen Dampfdruck von 10^{-2} mbar nötige Temperatur beträgt $970^\circ\ \text{C}$ (siehe Dampfdruckkurve in Abbildung 3.5). Bei dieser Temperatur sublimiert das Mangan, da der Schmelzpunkt bei $970^\circ\ \text{C}$ [Wea89] liegt. Der ebenfalls aus Molybdän bestehende Indium-Tiegel benötigt eine Temperatur von $940^\circ\ \text{C}$, um diesen Dampfdruck zu erreichen. Da Indium bereits bei $156^\circ\ \text{C}$

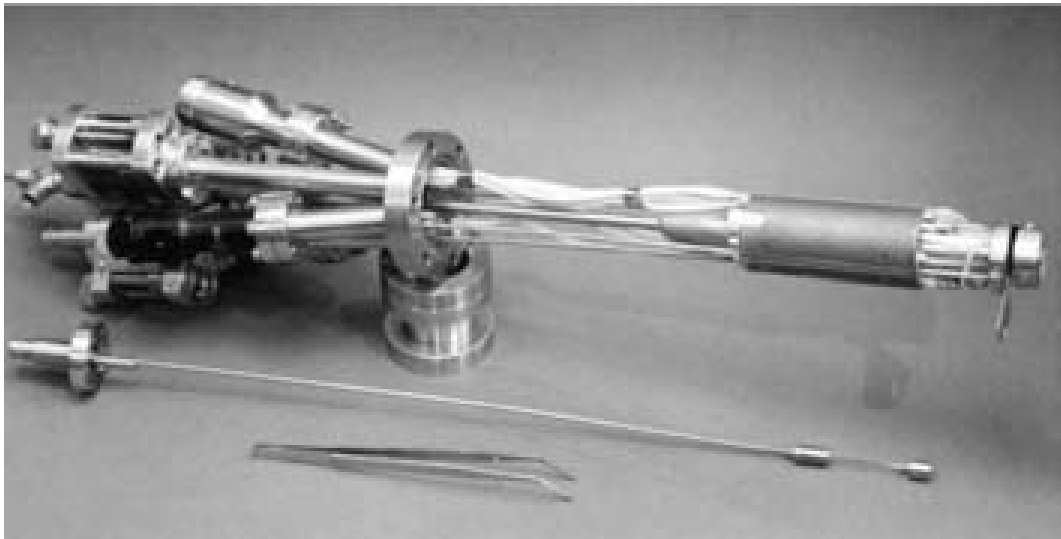


Abbildung 3.3: EMF3 Verdampfer von Omicron. Im Kupferkühlkörper befinden sich drei unabhängige Elektronenstoßverdampfer. Der Durchmesser passt auf einen CF40 Flansch.

schmilzt, hat der Tiegel an seiner Öffnung einen Wulst, damit das Indium nicht heraus tropfen kann. Nickel wurde anfangs direkt von einem 2 mm dicken und circa 3 cm langen Nickeldraht verdampft. Dies hat den Vorteil, daß die Masse, die erhitzt werden muß, klein ist. Daher kann man mit geringeren Leistungen arbeiten und das Ausgasen von Tiegelmateriale bei hohen Temperaturen vermeiden. Um den gleichen Dampfdruck wie bei Mangan und Indium zu erreichen, ist eine Temperatur von 1500°C nötig (siehe Abbildung 3.5). Da der Schmelzpunkt von Nickel bei 1453°C liegt, bildet sich am vorderen Ende des Drahtes ein Tropfen, der bei weiterer Temperaturerhöhung abtropft. Da durch das Abschmelzen des Nickeldrahtes nicht nur Kurzschlüsse im Verdampfer drohen, sondern auch die für die Flußmessung wichtige konstante Geometrie verändert wird, wurde der Draht durch einen Tiegel ersetzt. Das Einlegieren des Nickels in das Molybdän des Tiegels wurde mit einem Bornitrid-Einsatz verhindert. Das Verdampfen aus einem Tiegel hatte jedoch die Nachteile, daß aufgrund der höheren Masse und Abstrahlfläche die Leistung erhöht werden muß und der Druck während des Aufdampfens sich um eine Größenordnung verschlechtert. Effektiv hat sich durch das Verwenden eines Tiegels die maximale Aufdampftrate nicht steigern lassen.

Als größtes Problem stellte sich die Kalibrierung der Flußraten heraus. Die gemessenen Flußraten hängen von der Geometrie ab, weil die Ionisationsrate des Dampfstrahls von dem Weg der Elektronen durch den Strahl abhängt. Außerdem hängen die Flußraten in erster Näherung linear vom Emissionsstrom ab. Da dieser wiederum von der Beschleunigungsspannung abhängt, koppelt die Regelschleife der Netzteile indirekt an die Flußmessung. Dadurch ist es fast unmöglich, den Emissionsstrom konstant zu halten und eine reproduzierbare Flußmessung

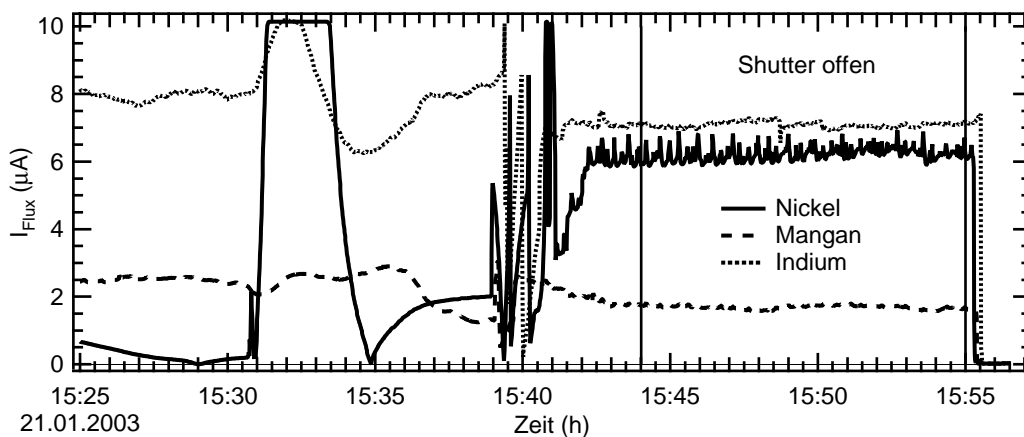


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus dem Aufdampfprotokoll der Probe C#07 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{21}\text{In}_{26}$. Aufgetragen ist der Strom, der über die Flußmeßröhrchen aufgefangen wird. Die starken Schwankungen des Signals der Nickelquelle während des Aufdampfens entstehen durch Ausgasen des Tiegelmateriale bei der für die vergleichsweise hohe Aufdampftrate nötigen Temperatur.

durchzuführen.

Da es mit den Flußmeßröhrchen möglich ist, eine Verdampferquelle stabil auf einer Flußrate zu halten, war die nächste Idee, die einzelnen Quellen mit einem Schichtdicken-Meßquarz zu kalibrieren. Vor dem Aufdampfprozeß wurde der Quarz vor den Verdampfer geschwenkt und jeweils eine Quelle geöffnet. Aufgrund der niedrigen Aufdampfraten von weniger als 0,01 nm/sec dauerte es 10-30 min bis genügend Material für eine Ratenmessung auf dem Quarz angelangt ist. Da dieser Vorgang mehrmals pro Quelle wiederholt werden muß, dauert die Kalibrierung ein bis zwei Stunden.

Die Verdampferquellen liegen im EMF3 auf sehr engem Raum, so daß die Meßsignale der einzelnen Quellen nicht voneinander entkoppelt sind. Dadurch dejustiert man durch Nachregeln einer Quelle die Kalibrierung der anderen Quellen. Außerdem erschwert Temperaturdrift durch Wärmestrahlung von den einzelnen Quellen die Schichtdickenmessung. Mit dem Schwingquarz konnte die Reproduzierbarkeit der Aufdampfprozesse gesteigert werden. Die Zuverlässigkeit blieb aber auf Grund der oben geschilderten Probleme unter den nötigen Anforderungen für die Herstellung von aufwendig präparierten mikro- und nanostrukturierten Bauteilen.

3.3 Zweifach-Verdampfer

3.3.1 Vorversuche

Betrachtet man die Dampfdruckkurven von Mangan und Indium in Abbildung 3.5, so fällt auf, daß die Dampfdrücke oberhalb von 10^{-2} mbar sehr nahe beieinander liegen. Dies eröffnet die Möglichkeit, Mangan und Indium aus einem Tiegel zu verdampfen, da der Dampfdruck direkt in die Abdampftrate eingeht, die dann nur noch von der Geometrie des Verdampfers abhängt. Die Vorteile dieses Verfahrens sind, daß der Aufdampfprozeß vereinfacht wird, da nur zwei statt drei Quellen kontrolliert werden müssen, und daß ein anderer Verdampfer zum Einsatz kommen kann, der besser steuerbar ist als der Dreifach-Verdampfer EMF3.

Zunächst mußte die Mangan-Indium-Legierung hergestellt werden. Dazu wurden Mangan und Indium im molaren Verhältnis von eins zu eins gemischt und in einen Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt (siehe Abbildung 3.6). In einem Induktionsofen wurde das Gemisch unter Argon-Schutzatmosphäre bis zur Orangeglut erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine metallisch glänzende Schmelze mit einer Oxidhaut an der Oberkante des Tiegels. Die Oxide stammen vermutlich von den Mangan-Flakes, die deutlich oberflächlich oxidiert sind. Analysen der Zusammensetzung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie zeigten keine

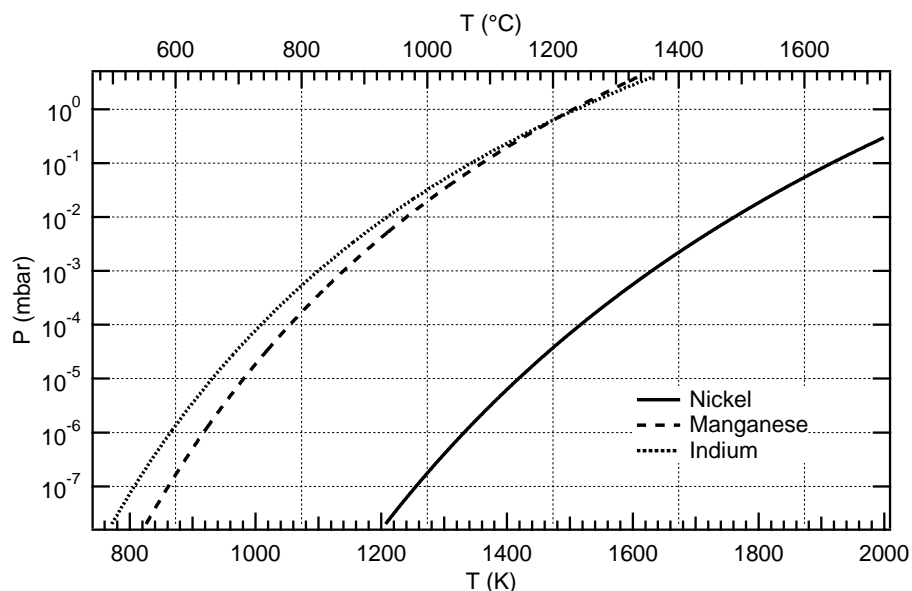


Abbildung 3.5: Dampfdruck von Nickel, Mangan und Indium im für Aufdampfprozeß relevanten Temperaturbereich [Dus58]. Der Dampfdruck von Mangan und Indium ist oberhalb 900° C nahezu identisch. Wie Experimente bestätigen, ist deshalb ein stöchiometrischer Übertrag aus einem Tiegel möglich (siehe Abbildung 3.7 und 3.12).



Abbildung 3.6: Links: Der mit Mangan und Indium befüllte Aluminiumoxid-Tiegel im Induktionsofen. Die Kupferleitungen der Spule sind wassergekühlt. Rechts: Der Tiegel mit orange glühender Legierung unter einer Glasglocke in Argon Schutzatmosphäre.

Verunreinigungen durch das Tiegelmateriale oder andere Fremdstoffe.

Mit dem so erhaltenen Ausgangsmaterial wurden Vorversuche in einer anderen Aufdampfkammer durchgeführt. Das Nickel wurde mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers verdampft, die Mangan-Indium-Legierung aus einem Schiffchenverdampfer. Das Schiffchen besteht aus einem gefalteten Molybdänblech, das durch Anlegen eines hohen Stroms geheizt wird. An besonders heißen Stellen entsteht eine MoIn-Legierung, so daß dort das Schiffchen durchschmilzt. Die Aufdampfraten wurden vor dem Aufdampfen mit einem Schichtdicken-Meßquarz ka-

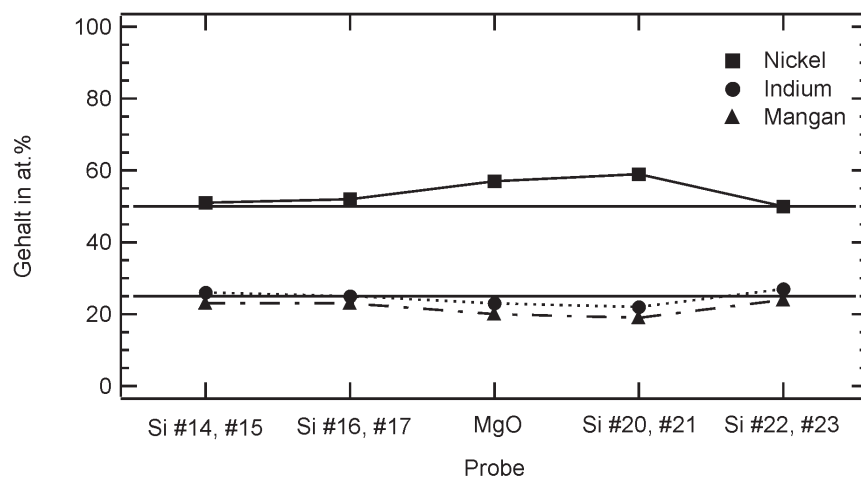


Abbildung 3.7: Verhältnis von Nickel, Mangan und Indium in Atomprozent bei den in Vorversuchen hergestellten Schichten. Das Verhältnis von Mangan zu Indium blieb bei allen Vorversuchen konstant [Sch04b].

libriert. Dies ist allerdings aufgrund der Aufdampfgeometrie in dieser Anlage nur recht ungenau möglich. Der Nickel-Anteil in den entstandenen Schichten streut zwar, aber das Verhältnis zwischen Mangan und Indium blieb beim Aufdampfen erhalten (siehe Abbildung 3.7). Der leicht erhöhte Indium-Anteil ist wahrscheinlich auf eine etwas zu niedrige Aufdampftemperatur zurückzuführen (siehe Kapitel 3.3.3). Ermutigt durch diesen Erfolg wurde MnIn bei einem Zulieferer für Chemikalien gekauft, um eine mögliche Verunreinigung bei unserer Legiertechnik zu vermeiden. Da die Legierung im Verhältnis von eins zu eins nicht am eutektischen Punkt liegt [Han58], ist das Material spröde und schlecht zu verarbeiten, so daß es als unter Schutzatmosphäre verpacktes Granulat geliefert wurde.

3.3.2 Aufbau

Beim Zweifach-Verdampfer handelt es sich um einen Elektronenstoß-Verdampfer mit zwei getrennten Quellen. Die Tiegel liegen im Gegensatz zum Dreifach-Verdampfer auf Masse, das Filament und eine das Filament umgebene Abschirmdose auf Hochspannung gegenüber Masse. Die maximal von dem Netzteil zur Verfügung stehende Hochspannung beträgt 1 kV, der maximal erreichbare Emis-

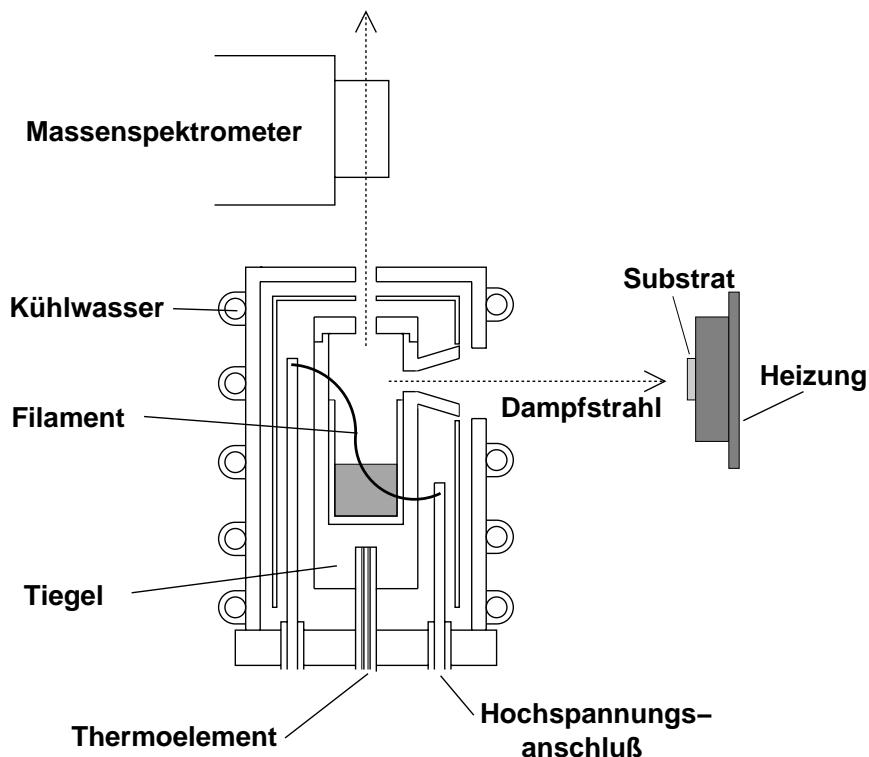


Abbildung 3.8: Querschnitt einer Quelle des Zweifach-Verdampfers. In der Mitte liegt der Molybdän-Tiegel mit Aluminiumoxid-Einsatz. Den Tiegel umgibt das Filament mit Abschirmdose.

sionsstrom beträgt 300 mA. Aufgrund der guten thermischen Isolierung durch die Abschirmdose und den Keramiksockel, auf dem der Tiegel sitzt, sind mit dieser Leistung Temperaturen von über 1500° C erreichbar. Die Tiegel mit den Abschirm Dosen umgibt eine wassergekühlte Kupferwanne, deren Aufgabe es ist, die aus Edelstahl bestehende Bodenplatte des Verdampfers und dessen Umgebung zu kühlen. Das Besondere des Zweifach-Verdampfers ist, daß die Tiegel nicht nur eine Öffnung nach vorne in Richtung des Substrats haben, sondern noch eine Öffnung nach oben. Durch diese Öffnung tritt ein weiterer Dampfstrahl durch die Abschirmdose und die Kühlwanne aus dem Verdampfer hinaus. Über beiden Tiegeln ist je ein Quadrupolmassenspektrometer mit einer sogenannten Cross-Beam-Ionenquelle angebracht. In der Ionenquelle wird der Dampfstrahl durch einen kreuzenden Elektronenstrahl ionisiert, so daß die ionisierten Atome in das Quadrupolsystem beschleunigt und abhängig von ihrer atomaren Masse detektiert werden können. Der vom Ionenfänger des Massenspektrometers aufgefangene Strom wird mit einem Elektrometerverstärker um einen Faktor 10^{11} verstärkt. Der Analogausgang der Elektrometerverstärker führt zu einem Digitalmultimeter, von dem die Daten über einen GPIB-Bus von einem Rechner protokolliert werden. Zum anderen wird das Massenspektrometersignal als Eingangssignal für einen PID-Regler genutzt. Der Regler steuert über Phasenanschnitt die Leistung des Filament-Heiztrafos. Ein höherer Heizstrom führt zu einer höheren Filamenttemperatur und damit zu einer höheren Glühemission. Dadurch wird über den Heizstrom der Emissionsstrom und damit die Leistung des Verdampfers gere-

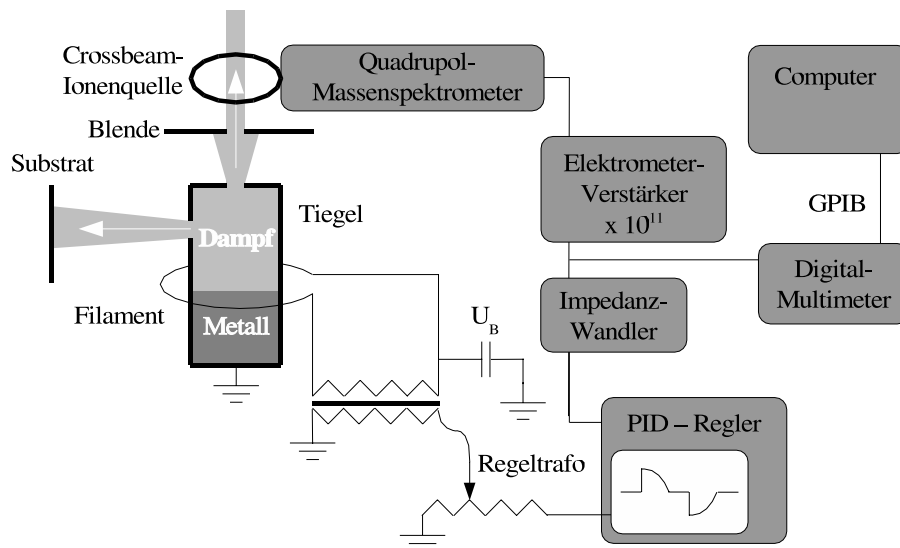


Abbildung 3.9: Skizze der Steuerung des Zweifach-Verdampfers. Der vom Massenspektrometer bei der Massenzahl des Aufdampfmaterials aufgefangene Ionenstrom wird als Referenzsignal für einen PID-Regler verwendet. Dieser steuert über einen Phasenanschnittsregler den Niederspannungstransformator, der den Filamentstrom erzeugt.

gelt. Zwischen den Elektrometerverstärkern der beiden Quellen und dem PID-Regler ist ein Differenzverstärker geschaltet, um die einzelnen Massepotentiale voneinander zu entkoppeln. Zusätzlich zu den Massenspektrometern können die Verdampferquellen auch durch Thermoelemente, die in den Tiegelsockeln sitzen, geregelt werden. Für den Nickel-Tiegel wird ein Platin/Platin-Rhodium Thermoelement verwendet. Die Temperatur der Mangan-Indium Quelle wird mit einem

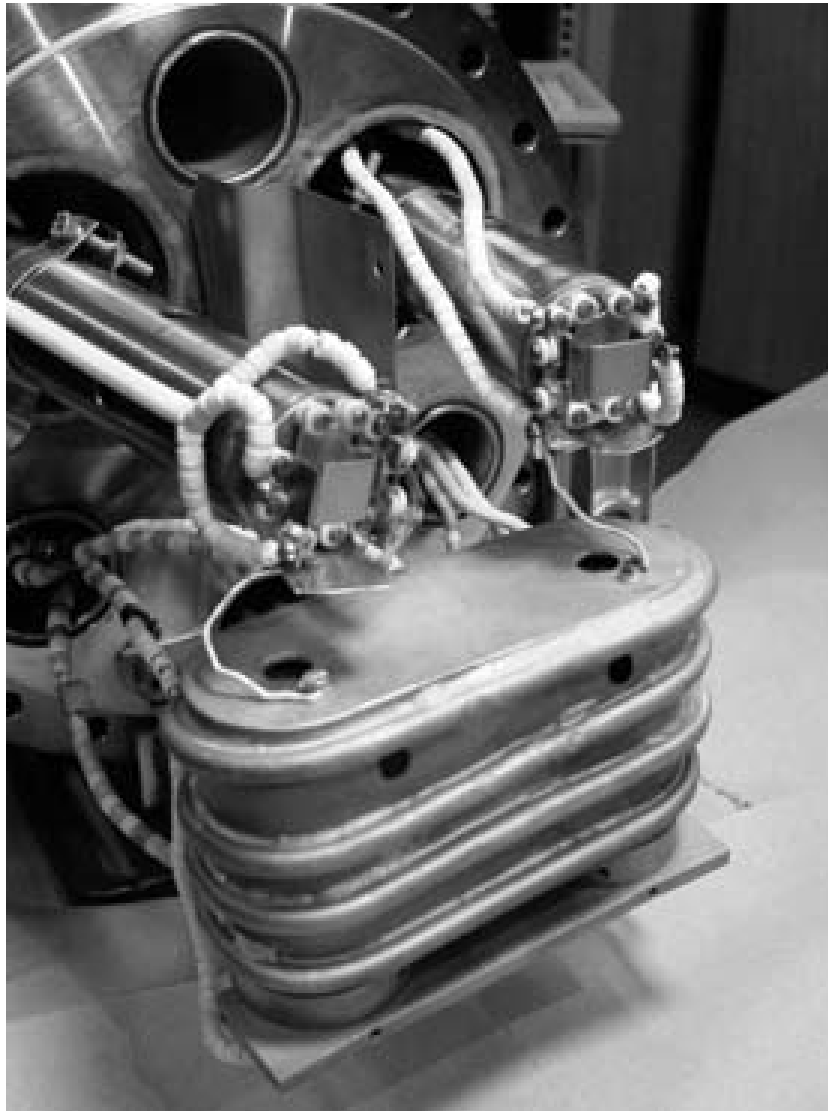


Abbildung 3.10: Flansch mit Zweifach-Verdampfer. Im Vordergrund die wasser-gekühlte Kupferwanne mit jeweils zwei Durchlässen für die Dampfstrahlen. Über den beiden oberen Austrittsöffnungen sind die beiden Cross-Beam Massenspektrometer angebracht. Unten links sind die Stromdurchführungen für die Verdampferquellen, unten rechts für die Thermoelemente. Der Flansch selbst ist mit einer Golddrahtdichtung gedichtet.

Nickel/Chrom-Nickel Thermoelement gemessen, da hier nicht so hohe Temperaturen nötig sind wie bei der Nickel-Quelle. Die Thermospannung wird durch zwei Digitalmultimeter beziehungsweise Temperaturmeßgeräte aufgenommen und an den Meßrechner weitergeleitet.

Gegenüber den Verdampferquellen befindet sich der Substrathalter. Er besteht aus einem Heizelement der Firma Boralectric und einer auf dem Heizelement montierten Kupferplatte mit eingelassenem Thermoelement. Mit Hilfe des Thermoelementes stellt ein PID-Regler die gewünschte Substrat-Temperatur ein. Die Kupferplatte dient dazu, die Wärme gleichmäßig zu verteilen und das mit Edelstahlklammern fixierte Substrat zu halten. Für die Präparation auf Bruchkanten wird ein flacher Kupferzylinder verwendet, der in der Mitte über eine Ausfräsung verfügt, in der das Substrat montiert wird (siehe Abbildung 3.17).

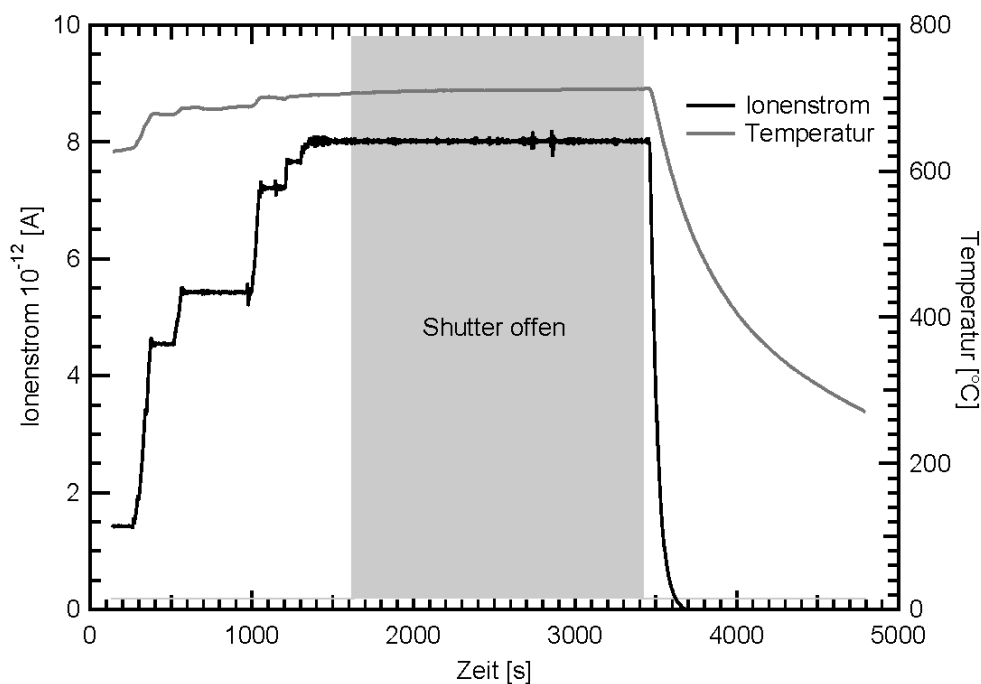


Abbildung 3.11: Aufdampfprotokoll der Mangan-Indium-Quelle. Hellgrau ist die Tiegeltemperatur eingezeichnet, schwarz der am Massenspektrometer gemessene Ionenstrom der Mn^+ -Ionen. Während der Shutter offen war wurde die Aufdampftrate vom PID-Regler konstant gehalten.

Ein Aufdampfprozeß läuft wie folgt ab:

- Die Massenspektrometer werden in Betrieb genommen. Die Umgebung im Bereich einiger Masseneinheiten um Nickel (58,69 amu) beziehungsweise Mangan (54,94 amu) und dem zweifach ionisiertem Indium wird fortlaufend abgerastert.
- Aufheizen der Quellen bis zu einer Temperatur, bei der ein Signal im Massenspektrum erscheint.
- Einstellen der Massenspektrometer auf die exakte Position des Nickel- beziehungsweise Mangan-Signals. Da Mangan und Indium bei gegebener Temperatur in einem festen Verhältnis zueinander stehen, muß nur auf eines der beiden Signale geregelt werden.
- Quellen mit Hilfe des PID-Reglers auf die aus den vorhergehenden Versuchen ermittelte Emissionsrate bringen.
- Wenn die Quellen stabil sind und das Substrat die gewünschte Temperatur erreicht hat, wird der Shutter für die vorgesehene Aufdampfzeit geöffnet.

3.3.3 Mangan-Indium-Verhältnis

Das Massenspektrometersignal von Mn^+ liegt bei 54,9 amu, das von In^+ bei 114,8 amu. Da die beiden Massen weit auseinander liegen, läßt sich nur schwer ein direkter Vergleich zwischen den beiden Ionenströmen herstellen, weil die Empfindlichkeit des Quadrupolmassenspektrometers mit der Massenzahl stark abnimmt. Da außerdem das zeitnahe Messen von zwei soweit auseinanderliegenden Massenzahlen mit dem eingesetzten Massenspektrometer nicht möglich ist, wird statt des einfach ionisierten Indiums das zweifach ionisierte In^{2+} bei 57,4 amu gemessen. Weil die Ionisationswahrscheinlichkeit von In^{2+} kleiner als die von Mn^+ ist, bekommt man vom In^{2+} ein schwächeres Signal, die relative Änderung der beiden Ionenströme läßt sich jedoch bestimmen. Um die Ionenströme temperaturabhängig zu ermitteln, wird fortlaufend der Massenbereich zwischen 50 und 60 amu gemessen, während langsam die Temperatur geändert wird. Mit diesem Verfahren wurden Meßreihen wie in Abbildung 3.12 innen erstellt. Deutlich

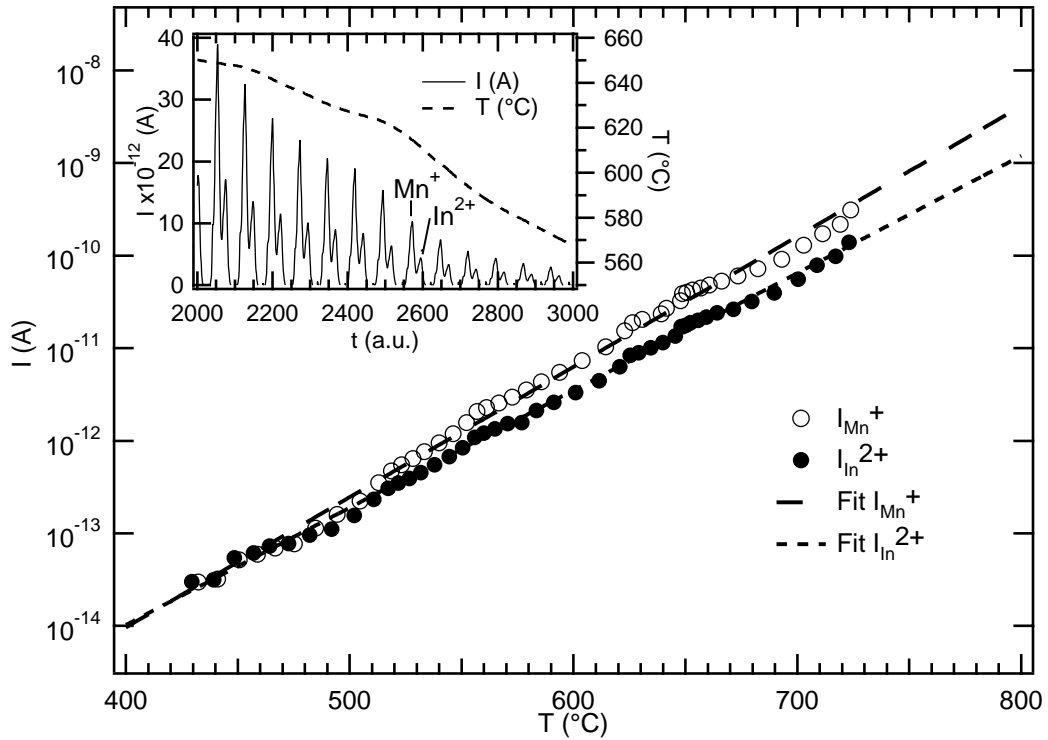


Abbildung 3.12: Ionenströme von Mn^+ und In^{2+} in Abhängigkeit der Temperatur. Innen ist ein Ausschnitt aus dem Meßprotokoll gezeigt, aus dem die Ionenströme ermittelt wurden. Während die Temperatur langsam variiert wurde, ist mit einem Massenspektrometer ständig der Bereich zwischen 50 und 60 amu aufgezeichnet worden. Aus dem gleichzeitig aufgenommenen Temperaturverlauf wurde die gezeigte Temperaturabhängigkeit ermittelt.

größer ist der links vom In^{2+} -Signal liegende Mn^{+} -Peak. Bedingt durch die thermische Ankopplung des Temperaturfühlers an den Tiegel kommt es zu einem Versatz in der Temperaturmessung. Dieser ist deutlich in einem Sprung in den Daten zwischen Messungen bei steigender und fallender Temperatur zu erkennen, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind. Vergleicht man den Zeitpunkt, an dem der Spitzenwert eines Peaks auftritt, mit dem gleichzeitig aufgenommenen Temperatursignal, kann man die in Abbildung 3.12 gezeigte Temperaturabhängigkeit der Ionenströme bestimmen. Die vom logarithmischen Verlauf der Dampfdrate abweichenden Schwankungen sind durch Schwankungen in der Abkühlrate beim Messen zu erklären.

Mit den Massenspektrometern, die über den Verdampferquellen angebracht sind, kann die Abdampftrate direkt gemessen werden und damit die Abhängigkeit des Mangan-Indium-Verhältnisses von der Temperatur bestimmt werden. Bildet man den Quotienten aus Mn^{+} - zu In^{2+} -Ionen im Dampfstrahl, so erhält man Meßdaten, wie sie in Abbildung 3.13 mit Kreisen markiert sind. Der Quotient ist, in guter Übereinstimmung mit der Theorie [Dus58], exponentiell von der Temperatur abhängig, wie die eingezeichnete Exponentialkurve zeigt. Bei vorausgegangenen Experimenten mit der selben Anordnung der Verdampferquellen wurde mit Röntgenspektroskopie (EDX, siehe Kapitel 5) die Zusammensetzung der hergestellten

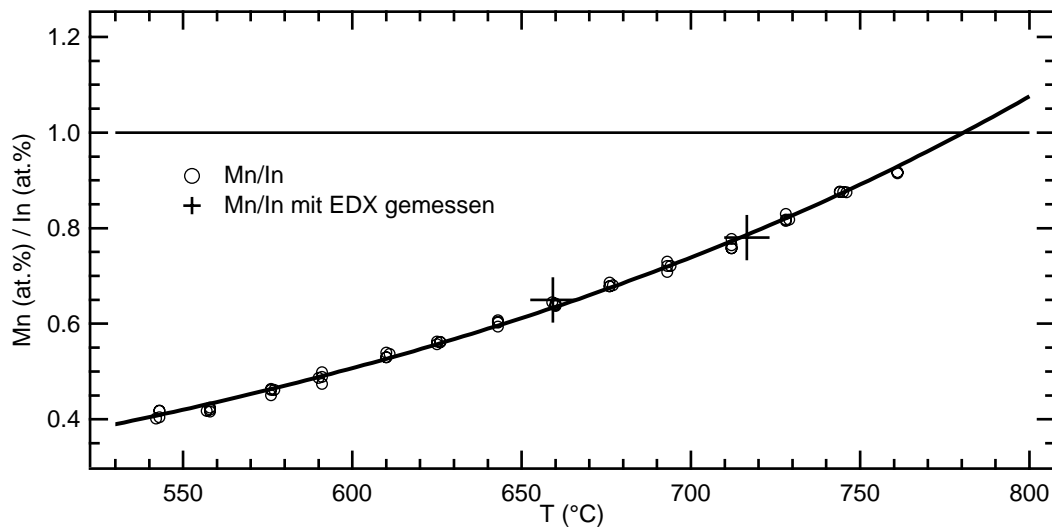


Abbildung 3.13: Verhältnis von Mangan zu Indium im Dampfstrahl in Abhängigkeit der Temperatur. Bei jeweils konstanter Temperatur wurde das Verhältnis von Mn^{+} - zu In^{2+} -Ionen im Dampfstrahl analog zur in Abbildung 3.12 gezeigten Messung ermittelt (○). Diese Daten wurden mit Experimenten geeicht, bei denen das Mangan-zu-Indium Verhältnis mit EDX bestimmt wurde (+). Das Mangan-zu-Indium Verhältnis zeigt die erwartete exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur [Dus58]. Die angepasste Exponentialkurve liefert eine Temperatur von 780 °C für das Mangan-zu-Indium Verhältnis von Eins.

Proben bestimmt. Da bei diesen Proben Tiegeltemperatur und das Mangan zu Indium Verhältnis bekannt ist, kann mit diesen Daten die Y-Achse von Abbildung 3.13 geeicht werden. Eine solche Eichkurve ist ein guter Anhaltspunkt für die Tiegeltemperatur, die nötig ist, um genauso viel Mangan wie Indium aufzudampfen. Diese Temperatur liegt unterhalb des Kreuzungspunktes der Dampfdruckkurven aus Abbildung 3.5. Dies liegt daran, daß hier die Metalle in einer Legierung vorliegen und die Abdampftrate nicht nur vom Dampfdruck abhängt, sondern auch vom Mengenverhältnis und der Bindungsenergie der Atome an der Oberfläche der Schmelze.

Nach Wartungsarbeiten muß die Eichung erneut durchgeführt werden, da sich dabei die thermische Ankopplung des Thermoelements an den Tiegel ändern kann und sich die Temperaturskala verschiebt.

3.4 Substrate

3.4.1 Glas

Glassubstrate in Form von Quadraten mit 10 cm Kantenlänge werden für die ersten Versuche nach Wartungsarbeiten am Verdampfer benutzt. Auf den Glasplättchen ist der von den beiden Quellen bedampfte Bereich gut zu erkennen, so daß die Aufdampfrichtung und der Überlapp der beiden Dampfstrahlen kontrolliert werden kann (siehe Abbildung 3.14). Ist der Überlapp der Dampfstrahlen zu gering, so kann der Substrathalter leicht an den Punkt verschoben werden, an dem sich die Dampfstrahlen überlagern. Dieses Vorgehen ist weniger aufwendig als die Tiegel in den Verdampferquellen neu zu positionieren. Des Weiteren ist auf den Glassubstraten genügend Platz, um weitere Proben, wie zum Beispiel Kohlenstofffilme, anzubringen. An Schattenkanten kann mit Hilfe der interferometrischen Schichtdickenmessung eine erste Kalibrierung der Flußraten vorgenommen werden.

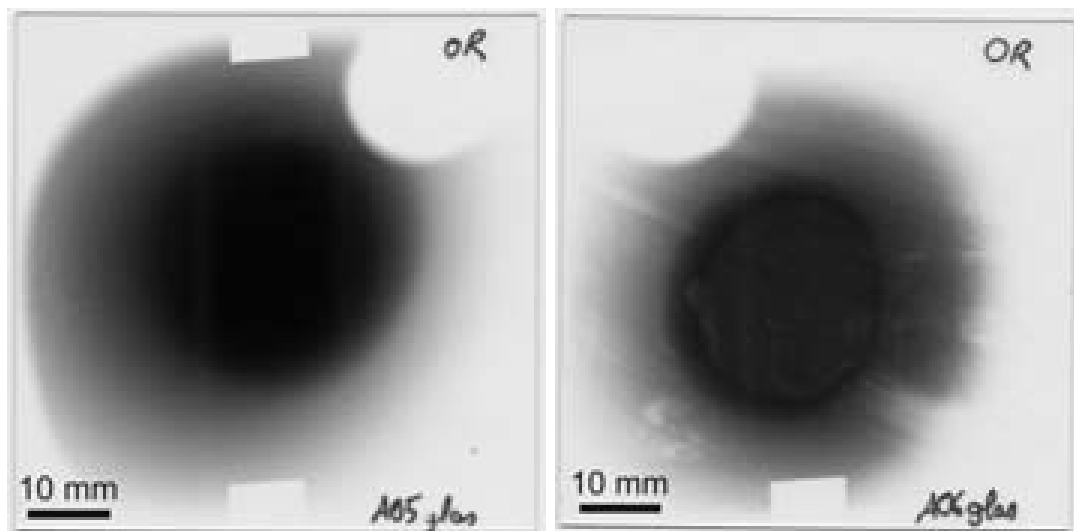


Abbildung 3.14: Durchlichtaufnahmen bedampfter Glasplatten. Auf der mit A05 bezeichneten Glasplatte wurde nur Nickel aufgedampft, auf der mit A06 bezeichneten Platte nur die MnIn-Legierung. Wenn man beide Glasplatten übereinander legt, sieht man, daß sich die Dampfstrahlen gut auf dem Substrat überlagern. Die rechteckigen Schatten oben und unten stammen von der Substrathalterung, der runde Schatten bei A05 rechts oben beziehungsweise bei A06 links oben kommt von der Achse des Shutters.

3.4.2 Amorpher Kohlenstoff

Für Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) braucht man dünne, für Elektronen möglichst durchlässige Substrate. Üblicherweise werden

hierfür dünne Schichten aus amorphem Kohlenstoff benutzt. Dazu wird 12 bis 15 nm Kohlenstoff auf eine Glimmer-Schicht aufgedampft. In einem Wasserbad wird der Kohlenstoff von der Unterlage gelöst, so daß die Kohlenstoffmembran auf der Wasseroberfläche schwimmt. Diese Schicht wird dann mit für TEM-Probenhalter konfektionierten 3 mm durchmessenden Kupfernetzchen aufgefangen und langsam getrocknet. Die amorphen Kohlenstoff-Schichten werden zusätzlich zu einem massiven Substrat, wie zum Beispiel Silizium, eingebaut. An ihnen kann im TEM am zuverlässigsten die Stöchiometrie bestimmt werden.

3.4.3 Silizium

Als günstiges und gut zu präparierendes Substratmaterial wurde für Schichten, bei denen nicht der Metall-Halbleiter-Kontakt gemessen werden sollte, in [001]-Richtung orientiertes Silizium verwendet. Aufgedampft wurde direkt auf die natürlich vorhandene Oxidschicht. Im Gegensatz zu Indiumarsenid kann bei Silizium die Aufdampftemperatur in einem größeren Bereich variiert werden, so daß die optimalen Wachstumsbedingungen erprobt werden können. Der 500 μm dicke Wafer besteht aus leicht p-dotiertem Silizium mit einem spezifischen Widerstand von 8 – 12 Ωcm . Auf dieses Material ist eine Epi-Schicht aufgewachsen, die hoch p-dotiert ist und damit einen geringen spezifischen Widerstand von 0,01 – 0,02 Ωcm hat (siehe Abbildung 3.15).

	Dicke (μm)	$R_{\text{spez.}}$ ($\Omega\text{ cm}$)	$R_{\text{Fläche}}$ (Ω)	Dotierung (ppm)
Epi-Schicht	6,8 - 9,2	0,01 - 0,02	10,9 - 29,4	60 - 180
Wafer	510 - 540	8 - 12	148,1 - 253,3	$(1,0 - 1,6) \cdot 10^{-3}$

Für die magnetischen und morphologischen Untersuchungen ist die gute Leitfähigkeit des Substrates unproblematisch. Die elektrische Charakterisierung wird jedoch durch die Paralleleitfähigkeit des Substrats erschwert.

Die aufgedampften Filme wurden durch einen Lithographie- und anschließenden *lift-off*-Prozess strukturiert. Im einfachsten Fall wurde durch Lack-Tropfen

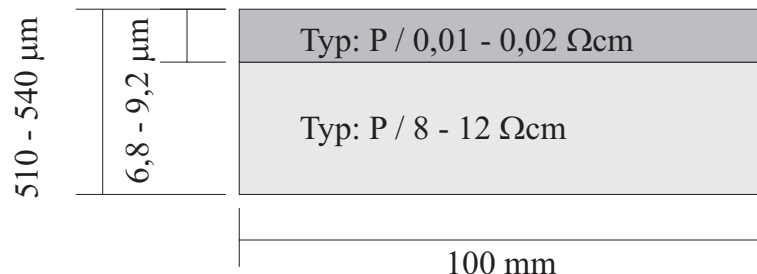


Abbildung 3.15: Aufbau des verwendeten Siliziums. Der Wafer ist entlang der (001)-Fläche geschnitten. Das Silizium ist leicht p-dotiert mit einer hoch p-dotierten Epi-Schicht auf der Oberseite.

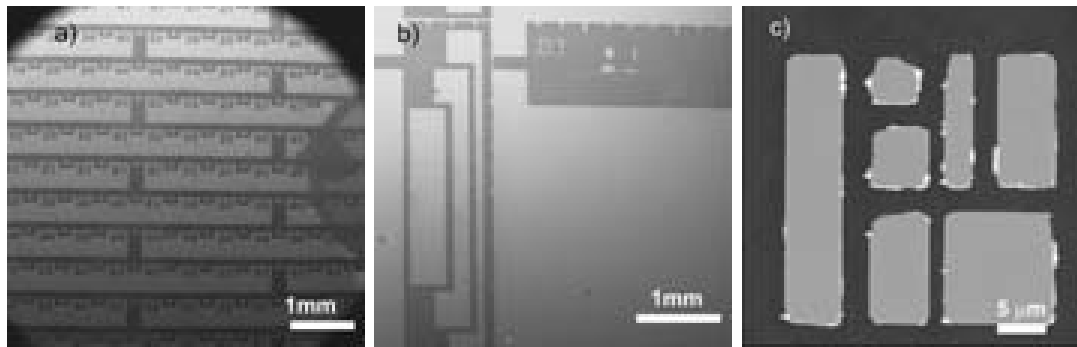


Abbildung 3.16: (a) und (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichten mit Streifen zur Messung des spezifischen Widerstands. Die Koordinaten helfen Positionen auf der Probe wiederzufinden. Die halbrunde Struktur am rechten Rand von (a) ist der Schattenwurf eines TEM-Netzchens mit einer amorphen Kohlenstoffschicht. (c) Rasterkraftmikroskopisches Bild einer mit Elektronenstrahl-Lithographie hergestellten Mikrostruktur.

eine Kante zur Bestimmung der Schichtdicke erzeugt (siehe Kapitel 4). Um die elektrische Charakterisierung zu erleichtern wurden mittels Lithographie definierte Leiterbahnen und Kontakte hergestellt. Für Untersuchungen mit dem Magnetkraft-Mikroskop wurden mittels der Elektronenstrahl-Lithographie Mikrostrukturen präpariert.

3.4.4 Indiumarsenid

Ein Ziel ist es, Ni_2MnIn Schichten als spinpolarisierte Elektroden auf InAs herzustellen. Um den Transport von spinpolarisierten Elektronen im Halbleiter zu untersuchen braucht man eine saubere und definierte Grenzfläche. Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, daß durch Streuung an Verunreinigungen an der Grenzfläche die Erhaltung des Spins verloren geht [Hu01, Mat02, Wun02, Zwi03]. In Experimenten dieser Arbeit werden Indiumarsenid-Wafer mit einer (001) Orientierung verwendet.

Das natürliche Oxid an der Oberfläche des Indiumarsenids ist eine Barriere für den Transport von spinpolarisierten Elektronen in den Halbleiter. Die in der Molekularstrahlepitaxie (MBE) verwendete Technik, das Oxid abzuheizen ist in unserer Anlage nicht möglich. Da Arsen einen höheren Dampfdruck als Indiumoxid hat, würde bevor das Oxid abdampft Arsen aus dem Kristall entweichen und somit die Struktur zerstört werden. In einer MBE-Anlage wird durch Arsen-Gegendruck der Verlust von Arsen kompensiert. Da wie in Kapitel 3.3 beschrieben der Rezipient beim Substratwechsel komplett geöffnet wird, sollte man das Innere der Anlage nicht mit dem giftigen Arsen kontaminieren. Saubere Grenzflächen können auch durch Spalten eines Indiumarsenid-Kristalls im Vakuum erreicht werden. Dazu muss der InAs-Wafer mit einer Diamantspitze in

Richtung der $[110]$ -Achse, in die InAs natürlich spaltet, angeritzt werden. Das Substrat wird so eingespannt, daß das angeritzte Stück etwas übersteht. Wird dann mit Hilfe einer Vakuum-Drehdurchführung leichter Druck auf das überstehende Ende des Substrats ausgeübt, spaltet der Kristall längs einer (110) -Ebene. Theoretische Berechnungen sagen für Stromtransport von Ni_2MnIn in InAs bei dieser Orientierung eine hohe Spinpolarisation voraus (siehe [Kil00] und Kapitel 2.3.2).

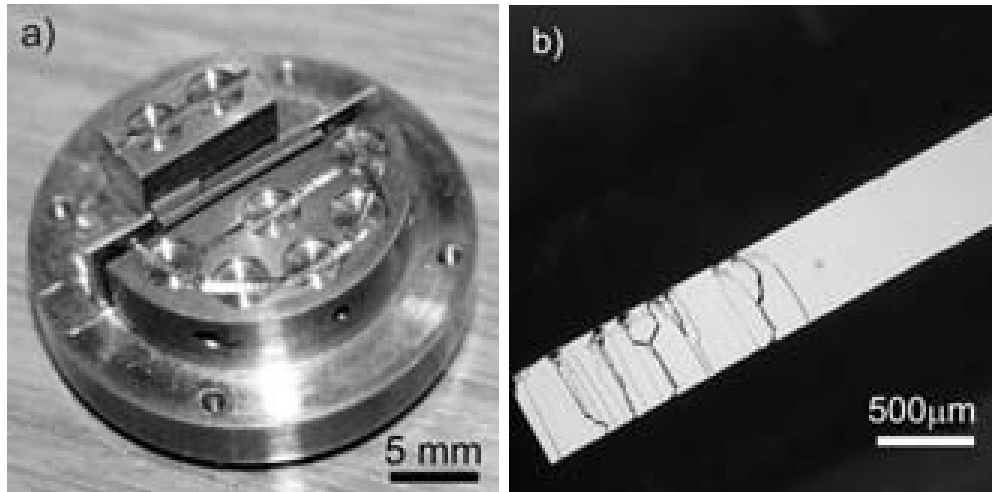


Abbildung 3.17: (a) Kupferner Substrathalter zum in situ Brechen von InAs. Das InAs ist mit einem Molybdänblech und Kupfergewebe an den Halter geklemmt. Direkt hinter das Wafer-Stück wird durch eine Bohrung ein Mantel-Thermoelement geschoben, so daß die Substrat-Temperatur mit geringer Abweichung gemessen werden kann. Die kreisförmigen Vertiefungen dienen der Aufnahme von mit amorphem Kohlenstoff beschichteten TEM-Netzchen. (b) Gespaltener Indiumarsenid-Kristall. An der linken Oberseite wurde der Kristall angeritzt. Da der Ritz nicht völlig exakt entlang der $[110]$ -Richtung des Kristalls verläuft, entstehen in Höhe der angeritzten Stelle Stufen. Sowie der Bruch störungsfrei durch den Kristall laufen kann, ist die Bruchkante glatt entlang der (110) -Ebene.

Kapitel 4

Schichtdickenmessung

Einer der ersten Parameter, der bei einer Schicht gemessen wird, ist die Schichtdicke, aus der die Aufdampfrate ermittelt wird. Zur Messung werden die Proben durch teilweises Belacken vor dem Bedampfen und einem anschließenden *lift-off*-Prozeß mit einer Stufe versehen. Die Dicke des Films wird mit einem Interferometer und einem Rasterkraftmikroskop gemessen.

4.1 Interferometrie

Bei der interferometrischen Schichtdicken-Messung wird eine Stufe auf der Probe mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ nm}$ aus einer Quecksilberdampf-Lampe beleuchtet [Gre88]. Durch eine halbseitig verspiegelte Glasscheibe, die auf dem Substrat liegt, kommt es zu Interferenzen. Diese Interferenzen können dann durch ein Okular als Streifen auf der Probe beobachtet werden, wobei der Abstand zweier Maxima der halben Wellenlänge $\lambda/2 = 273 \text{ nm}$ entspricht (siehe Abbildung 4.1 (a)). Die Schichtdicke entspricht der Verschiebung der Maxima auf der Schicht gegenüber den Maxima auf dem Substrat.

Die Messgenauigkeit dieses relativ alten Verfahrens läßt sich durch den Einsatz moderner Technik beträchtlich steigern. Dazu photographiert man das Interferenzmuster mit einer Digitalkamera und liest die Daten in ein Auswerteprogramm ein. Danach trägt man die Helligkeitsverteilung senkrecht zu den Interferenzstreifen sowohl auf der Schicht, als auch auf dem Substrat auf (siehe Abbildung 4.1 (b)). Mit diesem Verfahren wird auch überprüft, ob die Messung senkrecht zu den Interferenzstreifen verläuft, da sonst ein künstlicher Versatz die Auswertung verfälscht. Durch Mittelung über mehrere Spalten kann das Rauschen vermindert werden. Liegen die Positionen der Maxima sowohl für die Schicht als auch für das Substrat vor, kann durch Mittelung über die Abstände der einzelnen Maxima die Messung geeicht werden. Im Beispiel in Abbildung 4.1 entsprechen

$$646 \text{ Pixel} = 273 \text{ nm.} \quad (4.1)$$

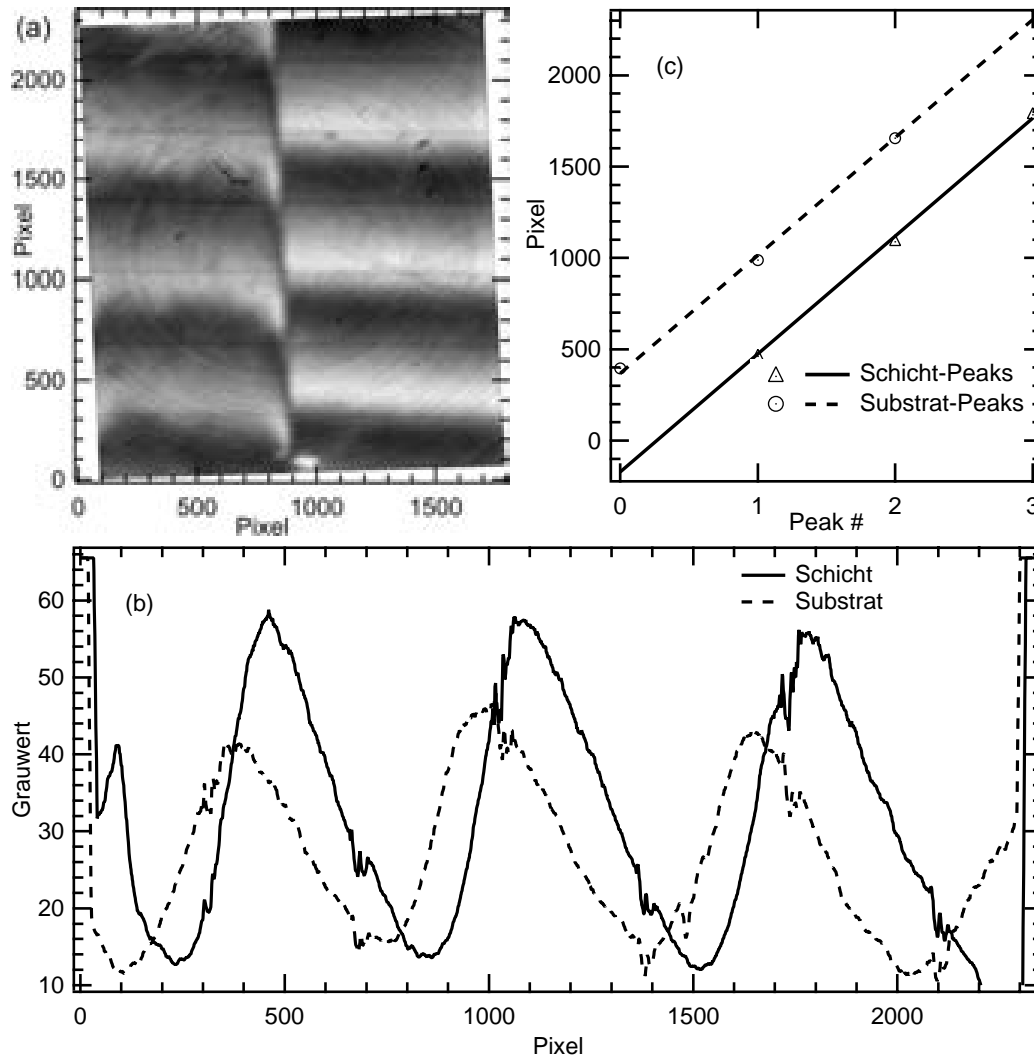


Abbildung 4.1: (a) Aufnahme der im Interferometer erzeugten Interferenzstreifen. Der Abstand zweier Maxima entspricht 273 nm. Das Bild zeigt einen circa 500 μm hohen Ausschnitt der Heusler-Schicht auf Silizium #13. (b) Intensitätsverteilung senkrecht zu den Interferenzstreifen auf dem Substrat und auf der Schicht. (c) Position des n-ten Maximums in Pixeln. Der Abstand der Y-Achsenabschnitte entspricht der Schichtdicke.

Nun trägt man das n-te Maximum gegen die jeweilige Position in Pixeln auf (Abbildung 4.1 (c)) und führt für beide Messreihen eine lineare Regression durch, wobei man für die Steigung den mittleren Abstand der Maxima festlegt.

$$\text{Substrat} : f(x) = -172(\pm 14) + 646 \times x \quad (4.2)$$

$$\text{Schicht} : g(x) = 367(\pm 15) + 646 \times x \quad (4.3)$$

Aus der Differenz der Y-Achsenabschnitte aus Gleichung 4.2 und 4.3 erhält man

den Abstand zwischen Substrat und Schicht in Pixeln:

$$d = 367 - (-172) = 548 \text{ Pixel}. \quad (4.4)$$

Setzt man die Eichung aus 4.1 in 4.4 ergibt sich die Schichtdicke in nm:

$$d = \frac{273 \text{ nm}}{646 \text{ Pixel}} \cdot 548 \text{ Pixel} = 232 \text{ nm}. \quad (4.5)$$

Bei einer Aufdampfzeit von $t=150$ sec ergibt sich eine Aufdampfrate von 1,5 nm/sec.

Der Vorteil diese Verfahrens ist, daß man auch ohne scharfe Kanten die Schichtdicke bestimmen kann, da über große Flächen gemittelt wird. Dies ist auch gleichzeitig der Nachteil dieser Methode, da man die Höhen kleiner Strukturen nicht erfassen kann. Deshalb ergänzt sich die interferometrische Schichtdickenbestimmung mit der Rasterkraftmikroskopie gut.

4.2 Rasterkraftmikroskopie

Um mit dem Rasterkraftmikroskop (englisch atomic-force microscope, AFM) die Dicke einer aufgetragenen Schicht messen zu können, bedarf es einer möglichst scharfen Stufe. Eine solche Stufe kann durch Lithographie erzeugt werden, wodurch jedoch die Substrattemperatur stark eingeschränkt wird. Wird die Stufe durch Abschattung eines Teils des Substrats erzeugt, besteht eine solche Einschränkung nicht.

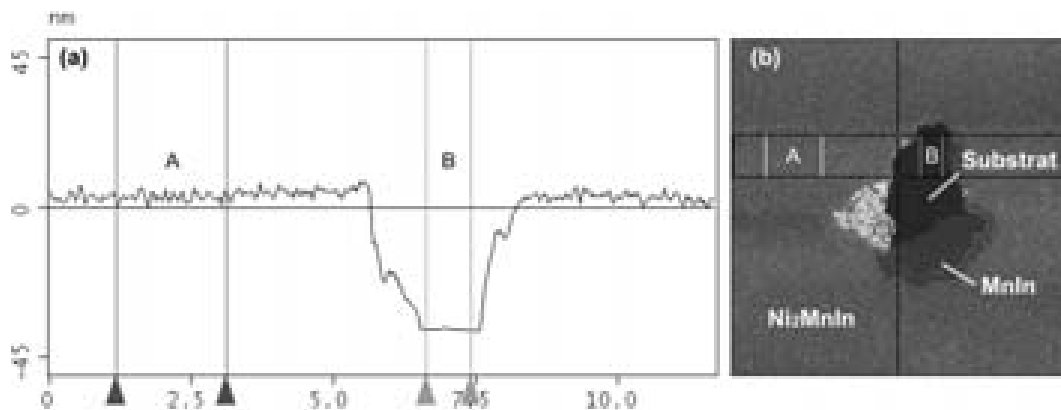


Abbildung 4.2: AFM-Bild der Heusler-Schicht auf Silizium #22 mit einer Kantenlänge von 12 μm . (a) Querschnitt durch das Höhenprofil mit einer Stufenhöhe von 39,9 nm. (b) Der dunkle Bereich in der Mitte ist das Substrat. Der hellgraue Bereich links unterhalb des Lochs ist durch Abschattung entstanden und besteht ausschließlich aus Mangan-Indium.

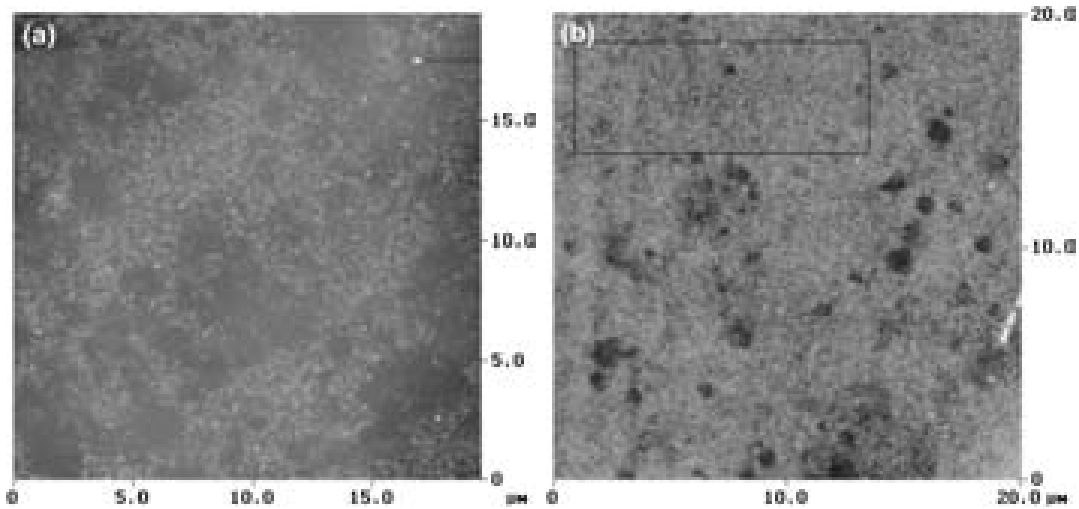


Abbildung 4.3: Schichtrauhigkeiten. (a) AFM-Bild des verwendeten Siliziums. Die Rauigkeit (rms) liegt bei 1,1 nm. (b) AFM-Bild der Heusler-Schicht Si#02/H4. Bei einer Schichtdicke von 85 nm beträgt die gemessenen Rauigkeit (rms) 1,4 nm.

In Abbildung 4.2 (a) ist das Höhenprofil über eine Schattenkante auf der Heusler-Schicht auf Silizium #22 gezeigt. Die AFM-Messung ergibt eine Schichtdicke von 39,9 nm. Bei einer Aufdampfzeit von 700 sec ergibt das eine Aufdampftrate von 0,057 nm/sec.

Aufgrund der hohen Auflösung des Rasterkraftmikroskops kann mit ihm auch

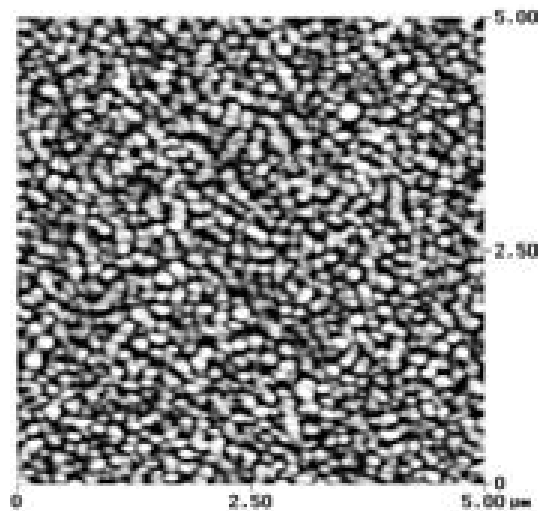


Abbildung 4.4: AFM-Bild der Ni₂MnIn-Schicht Si#22 (Dicke 39,9 nm, siehe Abbildung 4.2). Hier sind deutlich Körner zu erkennen weshalb die gemessene Rauigkeit mit 5,2 nm deutlich höher ist.

die Rauigkeit und die Oberflächenstruktur der Schicht gemessen werden. In Abbildung 4.3 ist in (a) das unbeschichtete Silizium-Substrat und in (b) eine auf dem Substrat aufgewachsene Ni_2MnIn -Schicht (Si#02) gezeigt. Die Rauigkeit des Substrats beträgt 1,1 nm, die der Schicht 1,4 nm bei einer Dicke von 85 nm. Die bei 160 °C aufgedampfte Schicht ist kaum rauher als das Substrat. Im Gegensatz dazu ist bei der in Abbildung 4.4 gezeigten Aufnahme der Probe Si#22 deutlich eine körnigere Oberflächenbeschaffenheit zu erkennen. Dies äußert sich auch in einer Rauigkeit der Schicht von 5,2 nm bei einer Schichtdicke von 39,9 nm. Das Inselwachstum, das ebenfalls in der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.5 zu sehen ist, hat seine Ursache in der höheren Substrattemperatur von 300°.

Kapitel 5

Morphologie, Kristallstruktur und Stöchiometrie

Die Elektronenmikroskopie wird dazu eingesetzt, die Proben zu charakterisieren, die Präparation zu kontrollieren und zu optimieren. Bei jeder Präparation auf Halbleitermaterial wird gleichzeitig eine dünne Schicht aus amorphem Kohlenstoff beschichtet. Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird mit Hilfe der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (EDX) die Stöchiometrie der Probe bestimmt. Außerdem kann im TEM das Kristallwachstum sowohl durch direkte Abbildung der Schichtstruktur, als auch durch Elektronenbeugung untersucht werden. Im Rasterelektronenmikroskop werden die gleichzeitig auf massiven Silizium-Substraten aufgewachsenen Proben charakterisiert. Hierbei kann der Lithographie-Prozess, mit dem die Probe strukturiert wurde, kontrolliert werden und mit EDX die Stöchiometrie orts aufgelöst gemessen werden.

5.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Die maximale Beschleunigungsspannung des Transmissionselektronenmikroskops CM12 der Firma Philips liegt bei 120 kV, das Punktauflösungsvermögen bei 0,3 nm. Das elektronenmikroskopisch erzeugte Bild wird auf einem Fluoreszenzschirm betrachtet und zur späteren Auswertung auf einem für Elektronen empfindlichen Film abgebildet. Die Negative werden digitalisiert und mittels computergestützter Bildanalyse ausgewertet. Dies ist besonders für die Beugungsbilder von großem Interesse, da mit Hilfe des Computers die radiale Intensitätsverteilung präzise bestimmt werden kann, wodurch die exakte Bestimmung der Kristallstruktur verbessert wird. Zur energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (EDX) kommt das *LINK* System von *Oxford Instruments* zum Einsatz. Dieses System übernimmt auch die Analyse der gemessenen Daten und bestimmt daraus mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ die Stöchiometrie der Probe.

Im folgenden wird dies am Beispiel einiger Proben erläutert. Die Heusler-

Schichten C#8 und C#3 sind auf amorphem Kohlenstoff aufgedampft, die Ni_2MnIn -Schichten Si#2, Si#7 und Si#22 wurden auf Silizium deponiert. Bei der Probe Si#22 handelt es sich um eine im Zweifach-Verdampfer hergestellte Schicht, die gleichzeitig auf Silizium und auf Kohlenstoff aufgedampft wurden.

Ni_2MnIn auf Kohlenstoff C#8

Filme, die bei Substrattemperaturen unter $150\text{ }^\circ\text{C}$ auf amorphem Kohlenstoff aufgewachsen wurden, weisen eine amorphe oder feinkristalline Struktur mit einer Korngröße unter 5 nm auf [Kur03, Pel03]. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Der 30 nm dicke Ni_2MnIn -Film C#8 wurde bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ mit $0,005\text{ nm/s}$ aufgedampft. EDX-Messungen zeigen, daß die Stöchiometrie Ni_2MnIn erreicht wurde. In Abbildung 5.1 (a) ist die feinkristalline Struktur der Schicht zu erkennen. Im dazu gehörenden Beugungsbild sind folglich nur breite, diffuse Beugungsringe zu erkennen. Ringe statt einzelner Reflexe entstehen, wenn eine große Anzahl zufällig orientierter Kristallite vom Elektronenstrahl beleuchtet werden. Die große Breite der Ringe hat ihre Ursache in der geringen Größe der Kristallite. Dies resultiert daraus, daß es sich bei einem Beugungsexperiment um eine Fourier-Analyse der Kristallstruktur handelt. Für ein unendlich ausgedehntes periodisches Gitter würde man ein diskretes Beugungsbild erhalten. Betrachtet man Kristallite mit endlicher Ausdehnung, so müssen die Ränder mit in Betracht gezogen werden. Diese führen zu einer Verbreiterung der Linien bis zum theoretischem

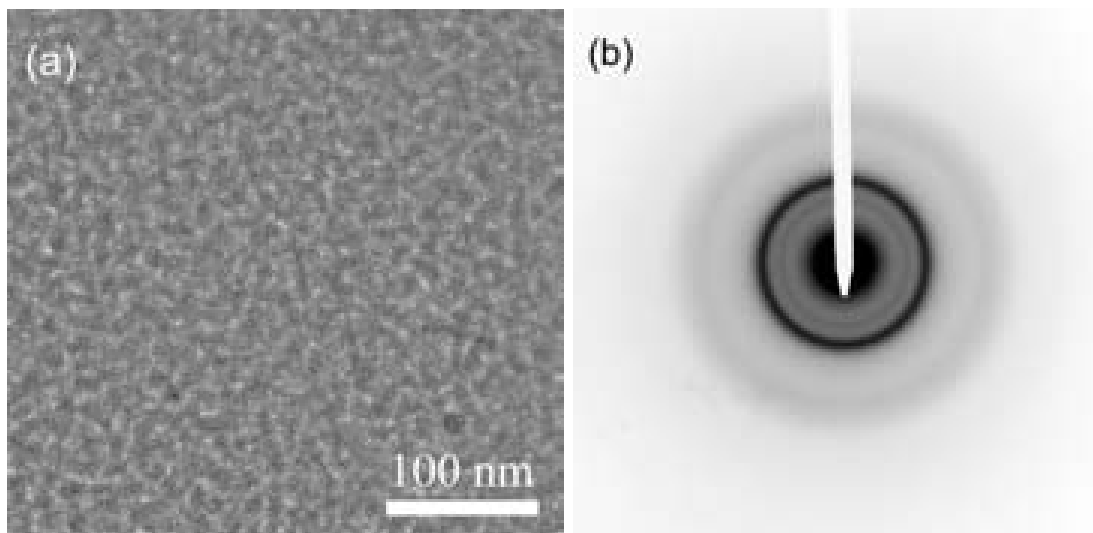


Abbildung 5.1: (a) TEM-Aufnahme der Schicht C#8. Der bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ auf gewachsene Film mit der Zusammensetzung Ni_2MnIn ist polykristallin mit Kristallitgrößen kleiner 5 nm . (b) Das dazu gehörende Beugungsbild zeigt aufgrund der sehr kleinen Kristallite nur wenige, breite Beugungsringe, die eine genaue Analyse der Struktur nicht zulassen [Kur03].

Grenzfall, bei dem ein einzelner Punkt in eine Gerade transformiert wird. Neben diesen Gründen, die zur Verbreiterung der Linien führen, kommt noch hinzu, daß bei kleineren Kristalliten das Verhältnis zwischen Oberfläche zu Volumen größer ist. Dadurch spielen Spannungen, die häufig an den Kristalliträndern auftreten, eine größere Rolle. Eine genauere Analyse dieser Strukturen ist nicht möglich, weil es aufgrund der Breite der Ringe schwer ist, den exakten Beugungswinkel zu bestimmen. Darüber hinaus sind schwache Reflexe, die von den breiten Ringen überlagert werden, nicht zu erkennen. Daher ist es nicht möglich, das charakteristische Beugungsmuster einer bestimmten Kristallstruktur zuzuordnen.

Ni₂MnIn auf Kohlenstoff C#3

Die Heusler-Schicht C#3 wurde bei einer Substrattemperatur von 300 °C unter den gleichen Bedingungen wie Probe C#8 aufgedampft. Die mit EDX bestimmte Zusammensetzung dieser Position der Probe ist Ni₄₉Mn₂₅In₂₆ mit einer Unsicherheit von einem Atomprozent. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C sind die Kristallite deutlich größer als bei niedrigeren Wachstumstemperaturen und erreichen eine Größe von bis zu 50 nm. Obwohl die mittlere Schichtdicke, wie bei der Probe C#8, 30 nm beträgt, ist diese Schicht nicht geschlossen. Statt dessen besteht sie aus Inseln zusammengelagerten Kristalliten (siehe Abbildung 5.2 (a)). Indem der Elektronenstrahl im Mikroskop auf die Zwischenräume fokussiert und

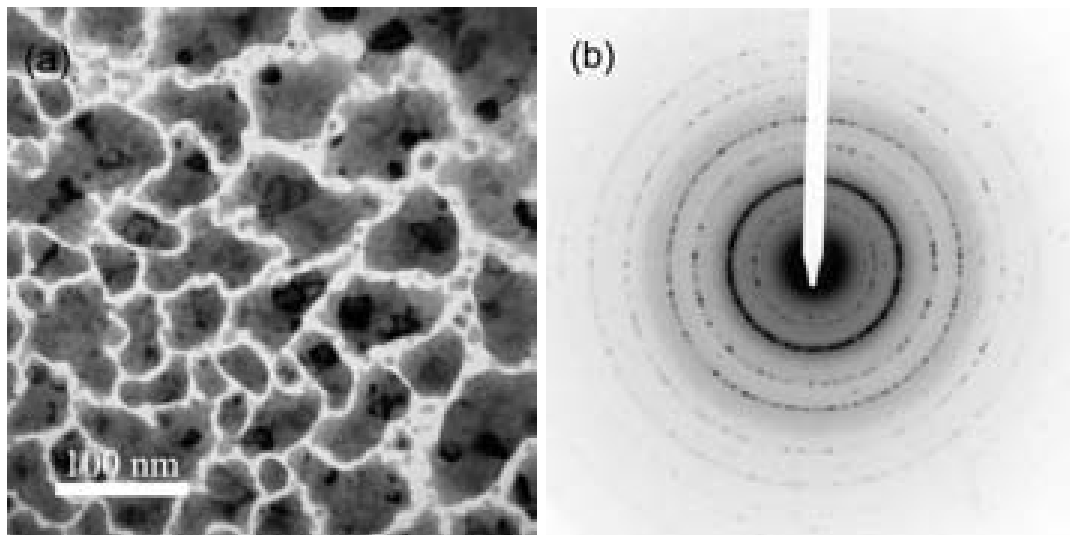


Abbildung 5.2: (a) TEM-Bild der Schicht C#3. Die 30 nm dicke Ni₂MnIn Schicht wurde bei 300 °C aufgedampft. Im Gegensatz zur Schicht in Abbildung 5.1 ist die Schicht C#3 nicht geschlossen, sondern besteht aus Inseln größerer Kristallite. Einige dieser Kristallite führen aufgrund ihrer Ausrichtung zu Bragg-Reflexen. (b) Korrespondierendes Beugungsbild. Aufgrund der größeren Kristallite sind einzelne Reflexe statt durchgehender Ringe zu erkennen [Kur03].

die entstandene Röntgen-Strahlung spektroskopiert wurde, konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den Zwischenräumen um Lücken in der Schicht und nicht um Ausscheidungen mit geringem Kontrast handelt. Da die Schicht aus größeren Kristalliten besteht, zeigt das Beugungsbild nicht mehr diffuse Ringe, sondern einzelne Reflexe, die sich teilweise zu schmalen Ringen vereinigen.

Aus der Geometrie des Transmissionselektronenmikroskops und der de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen kann man den Abstand der Gitterebenen bestimmen, an denen die Elektronen gebeugt werden. Zusätzlich wurde durch das Aufbringen von MgO-Kristallen eine weitere Referenz zur Eichung der Messdaten geschaffen. Mit dieser Technik wurde die Gitterkonstante der Ni_2MnIn -Kristallite auf der Probe bestimmt. Mit $0,6022 \pm 0,0030$ nm liegt die gemessene Gitterkonstante unter dem Literaturwert für Volumenmaterial von 0,6068 nm [Web69]. Daß es sich bei der vorliegenden Probe tatsächlich um eine kristallographisch geordnete Heusler-Legierung mit der Raumgruppe #225 und der Struktur L2_1 handelt, wurde durch Vergleich des Beugungsmusters mit Literatur-Daten überprüft. In Tabelle 5.1 sind die im Beugungsbild 5.2 abgebildeten Reflexe aufgetragen. Bis auf einen schwachen Reflex, der auf einen geringen Anteil einer Fremdphase hinweist, können alle Ringe identifiziert werden. Der unbekannte Beugungsring kann nicht genau zugeordnet werden, da es sehr viele binäre Legierungen aus Nickel, Mangan und Indium gibt, deren Gitterkonstante vom Verhältnis der Legierungspartner abhängt. Besonders wichtig für den Nachweis, daß es sich um die geordnete L2_1 -Struktur handelt, ist das Auftreten von Beugungsringen, die von Netzebenen mit ungeraden Millerschen Indizes stammen, wie zum Beispiel von

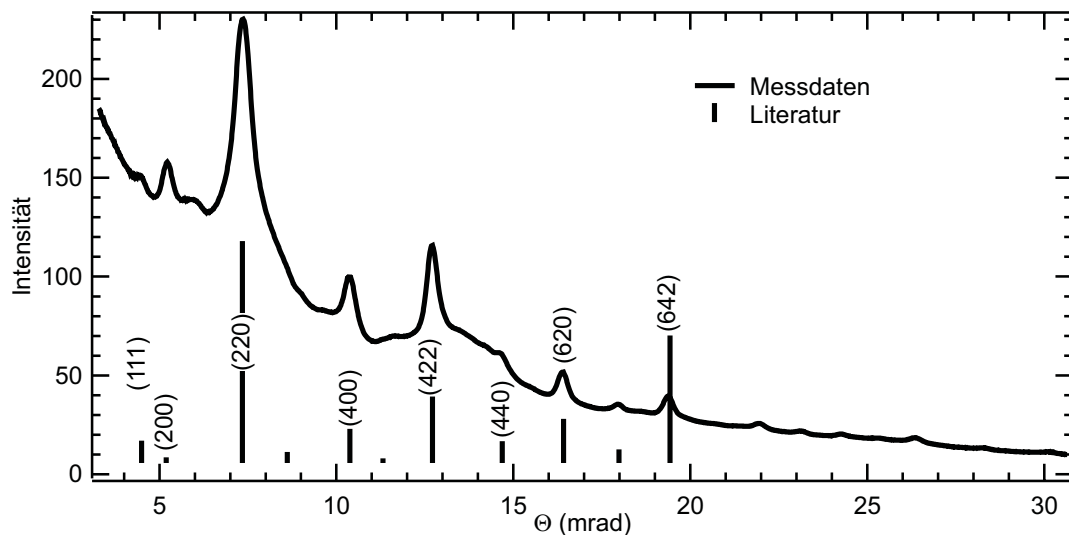


Abbildung 5.3: Radiale Intensitätsverteilung des Beugungsbildes aus Abbildung 5.2. Das Beugungsmuster stimmt gut mit den theoretisch berechneten Reflexen überein [Kur03].

(111)-Ebenen. Xie et al. berichten, daß bei ihren Schichten vermutlich eine Unordnung zwischen den Mangan- und Indiumatomen aufgetreten ist [Xie01]. Diese von P. J. Webster als Typ 6 [Web69] beschriebene Unordnung führt dazu, daß nicht mehr ein Gitter in der $L2_1$ -Struktur vorliegt, sondern eine Cäsiumchlorid-Struktur (B2-Struktur). Die vormalig vieratomige Basis zerfällt in eine zweiatomige Basis aus einem Nickel- und einem Mangan- beziehungsweise Indiumatom. Durch die statistische Durchmischung existiert keine periodische Anordnung einer vieratomigen Basis im Kristall mehr. Bei einer zweiatomigen Basis verringert sich die Gitterkonstante durch Halbierung der Einheitszelle auf 0,3034 nm. Damit halbieren sich auch die Millerschen Indizes, so daß Reflexe von Ebenen mit ungeraden Indizes nicht mehr möglich sind. Eine quantitative Analyse der Unordnung wie in Referenz [Web69] ist nicht möglich, da es sich bei der Probe nicht um ein Pulver handelt. Im Gegensatz zu einem Pulver ist die Flächenhäufigkeit der einzelnen Ebenen nicht bestimmbar, da es nicht auszuschließen ist, daß die Kristallite mit einer Vorzugsrichtung auf dem Substrat aufwachsen. Ohne die Kenntnis der Flächenhäufigkeit läßt sich das Verhältnis der einzelnen Reflexe nicht quantitativ auswerten, da die Flächenhäufigkeit stark die Intensität eines Reflexes beeinflußt.

Netzebenen (hkl)	Meßdaten C#3		Literatur [JCP88, Kra00]	
	d_{hkl} (nm)	Intensität	d_{hkl} (nm)	Intensität
111	0,345	schwach	0,3503	9
200	0,2984	mittel	0,3034	3
-	0,2631	sehr schwach	nicht identifiziert	
220	0,2120	sehr stark	0,2145	100
311	0,1848	sehr schwach	0,1830	4
222	0,1754	sehr schwach	0,1752	2
400	0,1506	stark	0,1517	9
331	0,1354	sehr schwach	0,1392	2
422	0,1233	stark	0,1239	28
440	0,1072	schwach	0,1061	10
620	0,0949	mittel	0,0959	17
444	0,0877	schwach	0,0876	6
642	0,0803	mittel	0,0811	58

Tabelle 5.1: Auswertung des Beugungsbildes in Abbildung 5.2. Aufgelistet sind alle erkennbaren Reflexe bis $\theta = 20 \text{ mrad}$. Bis auf einen konnten alle Reflexe den aus der Literatur bekannten Netzebenen zugeordnet werden [Kur03].

Ni₂MnIn auf Silizium Si#22

Bei der Probe Si#22 handelt es sich um eine auf Silizium aufgewachsene Schicht. Da die Schicht mit der Zwei-Quellen-Technik präpariert wurde, konnte ein deutlich größerer Bereich bedampft und gleichzeitig amorphe Kohlenstoffsichten zur Charakterisierung im TEM beschichtet werden. Nach Bestimmung der Stöchiometrie mit energiedispersiver Röntgen-Spektroskopie setzt sich Si#22 aus 50 % Nickel, 24 % Indium und 26 % Mangan zusammen. Die bei 300 °C aufgedampfte Schicht hat eine Dicke von 39,9 nm. Die Schichtdicke wurde mit dem Rasterkraftmikroskop gemessen (siehe Kapitel 4.2, Abbildung 4.2). In Abbildung 5.4 ist ein Vergleich der Morphologie und der Beugungsbilder der Probe Si#22 mit anderen Proben zu sehen. Bild 5.4 (a) zeigt die Morphologie der Schicht Si#22. Die Schicht besteht aus regellos angeordneten Kristalliten von circa 25 nm Größe, die sich zu einigen hundert Nanometer großen Aggregaten zusammenlagern. Die Größe der Kristallite und ihre Orientierung läßt sich gut in dem vergrößerten Ausschnitt in 5.4 (d) erkennen. Die hellen Zwischenräume zwischen den Kristalliten zeigen trotz einer Schichtdicke von fast 40 nm Lücken in der Schicht an. Dies wurde überprüft, indem der Elektronenstrahl auf eine Lücke fokussiert wurde und die entstandene Röntgen-Strahlung analysiert wurde. Wie bei der im vorhergehenden Kapitel diskutierten Probe C#3 konnten keine auffälligen Röntgen-Linien von anderen Phasen detektiert werden. Im dazugehörigen Beu-

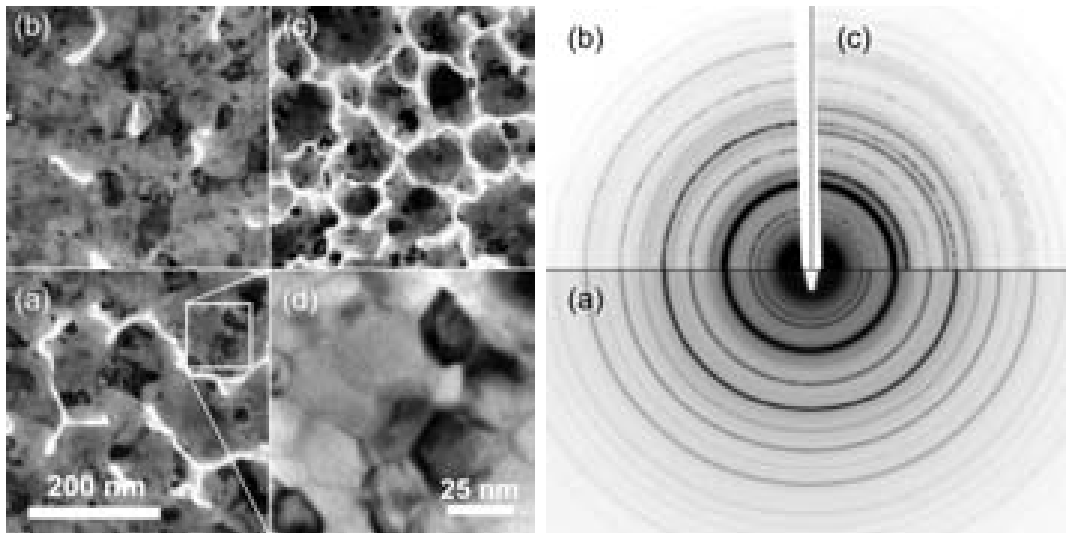


Abbildung 5.4: (a) Die 39 nm dicke Ni₂MnIn-Probe Si#22 wurde bei 300 °C aufgewachsen. Die Zusammensetzung entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit Ni₂MnIn. (b) Si #17 Ni₅₂Mn₂₃In₂₅ liegt immer noch nahe der Zielzusammensetzung. Der 35 nm dicke Film wurde bei 370 °C aufgedampft. (c) Bei dieser Schicht ist mit Ni₅₇Mn₂₀In₂₃ der Nickel-Anteil deutlich erhöht. Die Depositionstemperatur von 440 °C führt zu einer deutlich veränderten Morphologie. (d) Vergrößerter Ausschnitt aus (a).

gungsbild sind ausschließlich die charakteristischen Reflexe der $L2_1$ Struktur der Heusler-Legierung zu erkennen. Eine nähere Analyse folgt in Abbildung 5.6 beziehungsweise Tabelle 5.2. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.4 (b) die bei 300 °C aufgedampfte Probe Si #17 gezeigt. Bei dieser Schicht ist mit $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{23}\text{In}_{25}$ der Nickelgehalt leicht erhöht zu Lasten des Mangans. Schichten mit erhöhtem Nickel- oder Indiumgehalt haben eher größere Kristallite, während ein erhöhter Mangan-gehalt zu kleineren Kristalliten führt [Kur03]. Auch dieser 35 nm dicke Film ist nicht völlig geschlossen. Vergleicht man die Beugungsbilder von Si#22 in (a) und von Si#17 in (b), erkennt man, daß auch hier die typischen Beugungsringe der $L2_1$ Struktur zu erkennen sind. Zusätzlich zu den Reflexen von der $L2_1$ Struktur treten jedoch weitere Reflexe auf, die von Fremdphasen wie zum Beispiel binären Nickel-, Mangan- oder Indiumlegierungen stammen. Betrachtet man nun die Schicht MgO#1, die in Abbildung 5.4 (c) gezeigt ist, so fällt sowohl bei der Morphologie als auch im Beugungsbild der deutliche Unterschied zu den Proben Si#22 und Si#17 auf. MgO#1 wurde bei 440 °C aufgewachsen und ist wie Si#17 35 nm dick. Bei MgO#1 ist mit $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{20}\text{In}_{23}$ der Nickelgehalt deutlich erhöht. Im Beugungsbild sind nicht mehr die charakteristischen Reflexe der $L2_1$ Struktur vorhanden, statt dessen treten Reflexe anderer Phasen auf. Die Zuordnung der einzelnen Beugungsringe zu bestimmten Phasen ist nicht möglich, da es viele verschiedene Legierungen der beteiligten Metalle gibt, die sich sogar in einigen Bereichen lückenlos mischen lassen.

Die Experimente zeigen, daß die $L2_1$ Struktur im Bereich einiger Prozent um die Stöchiometrie Ni_2MnIn stabil ist, solange die Substrattemperatur beim Aufdampfen 300 °C nicht deutlich übersteigt. Bei tieferen Temperaturen um 150 °C werden die Kristallite sehr klein. Im Falle der Probe Si#22 sind keine Ausscheidungen zu erkennen, so daß die überschüssigen Nickel- und Indium-Anteile in sehr feinkristalliner oder amorpher Form vorliegen müssen, da im Beugungsbild keine Fremdphasen erkennbar sind. Die Erkenntnisse, die mit den Proben

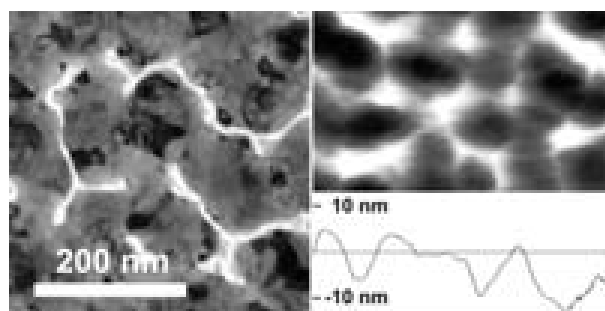


Abbildung 5.5: Vergleich zwischen der TEM Aufnahme der Probe zur Si#22 gehörenden Schicht auf einem amorphen Kohlenstoff-Film (links) und der direkten Messung der Topographie der Probe auf dem Siliziumsubstrat mit dem Rasterkraftmikroskop (rechts). Das AFM-Bild ist auf dieselbe Vergrößerung wie das TEM-Bild skaliert.

auf den amorphen Kohlenstoff-Filmen gewonnen wurden, sind auf die Schichten, die auf Siliziumsubstraten präpariert wurden übertragbar, wie der Vergleich der TEM-Aufnahme mit einer Rasterkraftaufnahme in Abbildung 5.5 erkennen läßt. Obwohl die Substrate sehr unterschiedlich sind, in einem Fall amorpher Kohlenstoff und in anderem Fall (100)-Silizium mit einer natürlichen Oxidschicht an der Grenzfläche, zeigen die beiden Aufnahmen in Abbildung 5.5 sehr ähnliche Strukturen. Mit dem AFM sieht man im Gegensatz zum TEM keine Beugungskontraste, die durch den unterschiedlichen Winkel der Kristallite zum Elektronenstrahl zustande kommen. Die Kristallitaggregate haben jedoch bei beiden Aufnahmen eine sehr ähnliche Ausdehnung.

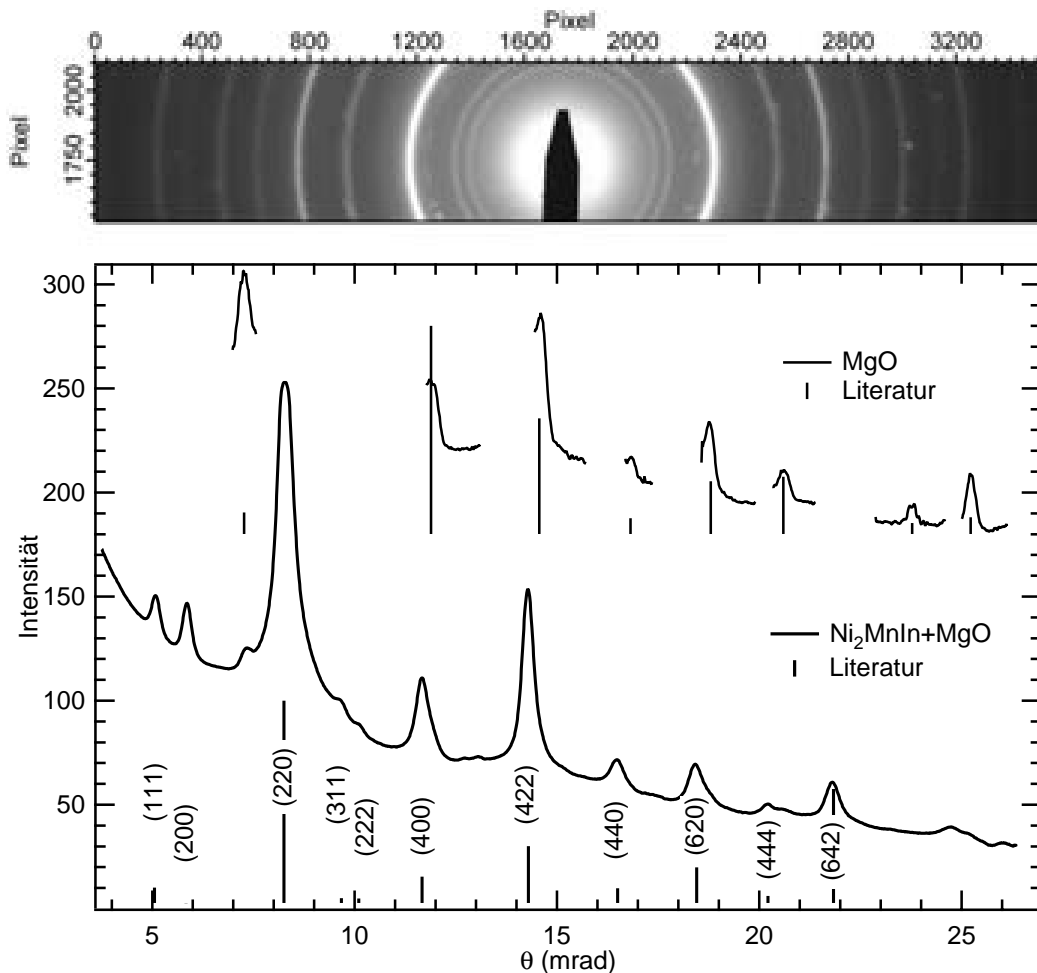


Abbildung 5.6: Oben: Beugungsbild der Heusler-Schicht Si#22. Im Gegensatz zum Bild 5.6 (a) wurden zum Kalibrieren MgO Kristallite aufgebracht, die zu Reflexen im Beugungsmuster führen. Unten: Die radiale Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Beugungswinkels θ . Der Beugungswinkel wurde mit Hilfe der einzeln gemessenen Reflexe der MgO Kristallite an Literaturdaten für MgO kalibriert [Wea89, Kra00].

Um die Kristallstruktur von Si#22 genauer zu analysieren, ist in Abbildung 5.6 die radiale Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ aufgetragen. Auf die Probe wurden zuvor MgO Kristallite aufgebracht, deren Reflexe im Beugungsbild zur Kalibrierung dienen. Um die radiale Intensitätsverteilung zu berechnen, wurde ein horizontaler Streifen um das Zentrum des Beugungsbildes digitalisiert und mit Hilfe der Reflexe der MgO-Kristallite das Zentrum des Beugungsbildes ermittelt. Es wurde nicht das ganze Beugungsbild verwendet, da man sonst auch noch elliptische Verzerrungen im Bild hätte berücksichtigen müssen. Danach wurden die Positionen einiger MgO Reflexe vermessen und mit aus Literaturdaten [Wea89, Kra00] berechneten Beugungswinkeln verglichen. Die gemessenen Daten wurden mit Hilfe eines Polynoms zweiter Ordnung an die Daten aus der Literatur angeglichen. Der lineare Term des Polynoms kalibriert die effektive Kameralänge des Mikroskops, während mit dem quadratischen Term eine mögliche Verzerrung des Bildes ausgeglichen wird. Über dieser so kalibrierten θ -Achse ist in Abbildung 5.6 die radiale Intensitätsverteilung aufgetragen. Im Vergleich mit der Probe C#3 fällt auf, daß zum einen alle vorhandenen Reflexe Ni_2MnIn zuzuordnen sind und zum anderen, daß die Reflexe von den (111)-Ebenen deutlich intensiver sind. Daraus kann analog zur Interpretation der Daten der Schicht C#3 abgeleitet werden, daß die Schicht die $L2_1$ Struktur einer geordneten Heusler-Legierung hat. Aus den Positionen der Ni_2MnIn Reflexe wurden mit der Braggschen Gleichung die Abstände der Netzebenen berechnet (siehe Tabelle 5.2). Aus diesen Daten kann die Gitterkonstante der Kristallite bestimmt werden. Bei der Berechnung der Gitterkonstanten wurden bis auf den Reflex der (220)-Ebenen die in Tabelle 5.2 angegebenen Netzebenen verwendet. Der Reflex

Netzebenen (hkl)	Meßdaten Si#22		Literatur [Web69, Kra00]	
	d_{hkl} (nm)	Intensität	d_{hkl} (nm)	Intensität
111	0,3494	mittel	0,3503	9
200	0,3025	mittel	0,3034	3
220	0,2135	sehr stark	0,2145	100
311	0,1831	sehr schwach	0,1830	4
222	0,1748	sehr schwach	0,1752	2
400	0,1518	stark	0,1517	9
422	0,1240	stark	0,1239	28
440	0,1073	mittel	0,1073	10
620	0,0961	mittel	0,0959	17
444	0,0875	schwach	0,0876	6
642	0,0812	mittel	0,0811	58

Tabelle 5.2: Liste der Ni_2MnIn -Reflexe aus dem Beugungsbild 5.6 von Si#22. Im Gegensatz zur Probe C#3 sind auf dieser Probe keine Fremdphasen zu erkennen. Außerdem ist der Reflex der (111)-Ebenen deutlich stärker ausgeprägt.

der (220)-Ebenen wurde nicht zur Bestimmung der Gitterkonstante herangezogen, da zum einen das Negativ etwas überbelichtet ist, so daß der Reflex kein eindeutiges Maximum besitzt, und zum anderen die Flanke des Reflexes vom intensivsten Reflex des Magnesiumoxids überlagert wird. Die Gitterkonstante die aus den anderen Reflexen berechnet wird, ist $a_0 = 0,60656 \pm 0,00082$ nm. Damit liegt die gemessene Gitterkonstante 0,04% unterhalb des Literaturwertes für Ni_2MnIn von 0,6068 nm.

5.2 Substrattemperatur

Durch den Vergleich der Morphologie und der Kristallstruktur von Proben, die bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgedampft wurden, läßt sich der Bereich, in dem die Legierung in der geordneten L_{21} -Struktur aufwächst, gut eingrenzen. Die L_{21} -Struktur erkennt man an den beiden innersten Beugungsringen, die von (111)- und (200)-Netzebenen stammen (siehe Abbildung 5.6). Ab einer Substrattemperatur von 200 °C ist auch der (111)-Beugungsring zu erkennen. Unterhalb von 200 °C verschwindet dieser Reflex, bei 150°C ist der Film feinkristallin und liegt in der ungeordneten B2-Struktur vor. Bis zu einer Substrattemperatur von 300 °C wird der (111)-Reflex zunehmend deutlich, wie am Vergleich der Beugungsbilder der Proben C#3 und Si#22 zu erkennen ist. Bei einer Substrattemperatur über 400°C zerfällt die geordnete Phase. Dann erscheinen Fremdphasen im Beugungsbild (siehe Abbildung 5.4). Zwar wird die Kristallitgröße mit höherer Substrattemperatur ebenfalls größer, die geordnete Ni_2MnIn -Phase wird jedoch instabiler. Diese Abhängigkeit beobachtet man auch, wenn man eine bei niedriger Temperatur aufgedampfte Probe im Transmissionselektronenmikroskop tempert. Ab 200 °C erscheint der (111)-Reflex, der eine Ordnung in der L_{21} Struktur anzeigt. Oberhalb von 300 °C bilden sich, sofern die Schichtzusammensetzung nicht genau Ni_2MnIn entspricht, die ersten erkennbaren Fremdphasen.

Zusammengefasst kann die Aussage getroffen werden, daß die in der L_{21} -Struktur geordnete Phase der Heusler-Legierung, auch bei wenigen Prozent Abweichung in der Stöchiometrie der Schicht, im Bereich zwischen 200 °C und 300 °C stabil ist. Unterhalb dieses Temperaturbereichs ist die Schicht ungeordnet bis amorph. Oberhalb 300 °C ist die L_{21} -Phase anfällig für Abweichungen von der Stöchiometrie von Ni_2MnIn . Es bilden sich Fremdphasen aus und die geordnete L_{21} -Struktur zerfällt in andere Phasen.

5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Proben auf massiven Substraten wurden in Rasterelektronenmikroskopen (REM) untersucht. Bei strukturierten Proben wird im REM, wie in Abbildung 5.7 und 3.16 gezeigt, der Lithographie-Prozess kontrolliert. Außerdem verfügen die eingesetzten Mikroskope über Röntgen-Spektrometer, mit denen die Zusammensetzung der Probe untersucht werden kann.

Die Proben wurden mit zwei verschiedenen Rasterelektronenmikroskopen von Philips untersucht, dem SEM 500 und dem SEM 505. Beide Elektronenmikroskope sind mit einem energiedispersiven Röntgen-Spektrometer (EDX) in Form eines Halbleiterdetektors ausgestattet und in der Lage, Röntgen-Spektren bis zu einer maximalen Energie von 20 keV zu detektieren. Die Daten aus den Spektrometern werden beim SEM 500 mit dem EDAX-System und beim SEM 505 mit dem WinEDS-Programm ausgewertet. Das EDAX-System hat dabei den Vorteil, daß es spezielle Routinen zur Analyse dünner Schichten besitzt. Dies erhöht die Zuverlässigkeit der Auswertung, da die Tiefe, aus der die Röntgen-Strahlung aus der Probe austritt, in die Auswertung eingeht.

Der Elektronenstrahl dringt bei einer Beschleunigungsspannung von 20 keV $7\text{ }\mu\text{m}$ in das Siliziumsubstrat ein, so daß der größte Teil der Röntgen-Strahlung vom Substrat und nur ein geringer Teil von der nur einige zehn Nanometer dicken Schicht aus Nickel, Mangan und Indium stammt. Da Silizium ein leichtes Element ist, liegt die $K\alpha$ -Linie mit 1,740 keV bei einer niedrigeren Energie als die K-Linien von Nickel mit 7,470 keV und Mangan mit 5,894 keV beziehungsweise

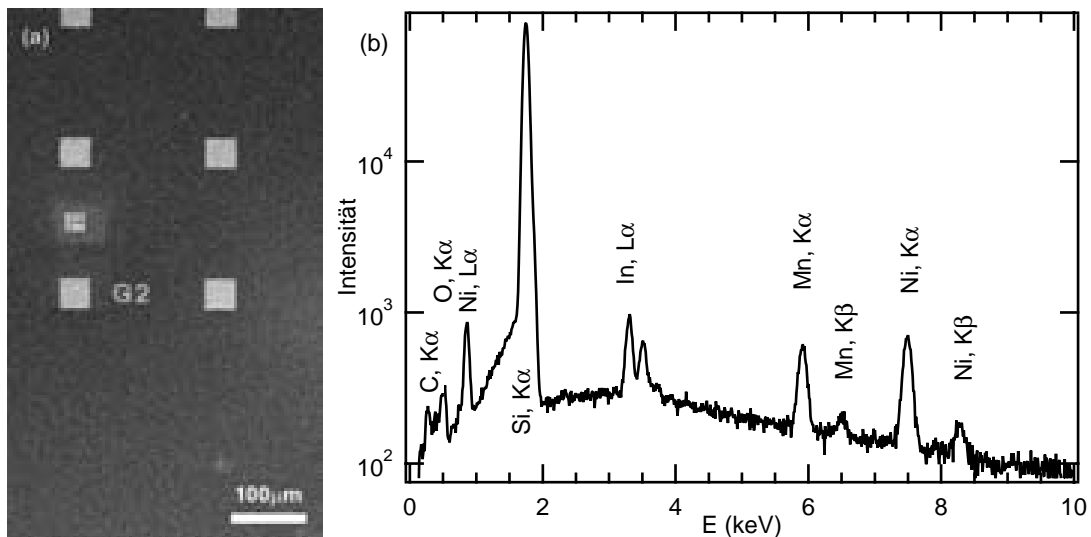


Abbildung 5.7: (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme der Schicht Ni_2MnIn -Schicht Si#2 an der Position G2. (b) Das auf der Struktur neben dem Marker gemessene Röntgen-Spektrum ergibt nach Auswertung mit *WinEDS* eine Stöchiometrie von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{24}\text{In}_{26}$.

se der L-Linien von Indium mit 3,286 keV (siehe Abbildung 5.7). Daher kommt es zu keiner störenden Röntgen-Fluoreszenzanregung in der Heusler-Legierung durch Röntgen-Quanten aus dem Siliziumsubstrat. Außerdem erzeugt Silizium als leichtes Element weniger störende Röntgen-Bremsstrahlung. Wenn als Substratmaterial Indiumarsenid verwendet wird, ist eine direkte Analyse nicht mehr möglich, weil sowohl in der Heusler-Legierung als auch im Substrat Indium enthalten ist und nicht zwischen Röntgen-Quanten aus dem Substrat und der Schicht unterschieden werden kann. In diesem Fall muß auf gleichzeitig beschichtete Kohlenstofffilme für die EDX-Analyse im Transmissionselektronenmikroskop zurückgegriffen werden. Bei Schichten aus dem Zweifach-Verdampfer kann unter Annahme eines konstanten Mangan-Indium-Verhältnisses der Indium-Anteil aus dem Mangan-Gehalt bestimmt werden. Sind die Schichten dünner als 20 nm, ist das Signal der charakteristischen Röntgen-Linien so schwach, daß es sich kaum vom Bremsstrahlungsuntergrund abhebt und somit eine quantitative Analyse nicht möglich ist.

Mißt man die Zusammensetzung der Schicht an verschiedenen Stellen auf der Probe, so kann man die Homogenität der Schicht überprüfen. Dies ist besonders bei den mit dem Dreifach-Verdampfer präparierten Schichten von Bedeutung, da jeder der drei Dampfstrahlen nur über einen kleinen Bereich homogen ist und die Dampfstrahlen sich möglichst perfekt auf dem Substrat überlagern müssen.

Ni₂MnIn auf Silizium Si#2

Die Schicht Si#2 wurde bei einer Substrattemperatur von 160 °C auf einen Silizium-Wafer von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ Größe aufgedampft. Mit dem Rasterkraftmikroskop wurde als Schichtdicke ein Wert von 85 nm an der Position H4 auf der Probe gemessen. Die Probe wurde mit dem Dreifach-Verdampfer hergestellt, dessen Quellen nur über den Bereich einiger Millimeter eine gleichmäßig dicke Schicht erzeugen. Deshalb muß die Zusammensetzung der Schicht räumlich aufgelöst über die gesamte Probe gemessen werden, um zu kontrollieren, ob die Dampfstrahlen sich auf dem Substrat genau überlagert haben. Um die Orientierung auf der Probe beim Mikroskopieren zu erleichtern wurden lithographisch Marker aufgebracht (siehe Abbildung 5.7 (a)). An diesen Marken wurde über die gesamte Probe mit EDX die Zusammensetzung gemessen. Durch Interpolation zwischen diesen Messpunkten entsteht eine Karte der Elementverteilung auf der Probe.

In Abbildung 5.8 (a) bis (c) ist die Häufigkeit der Element Nickel, Mangan und Indium in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Die Häufigkeit der einzelnen Elemente erhält man, indem man die Intensität der elementspezifischen Röntgen-Linie mit der $K\alpha$ -Linie des Silizium vergleicht. Die Intensität der Silizium-Linie ist bei Schichtdicken die deutlich geringer als $1 \mu\text{m}$ sind nahezu unabhängig von der Schichtdicke, weil die Eindringtiefe des Elektronenstrahls einige Mikrometer beträgt. Eine solche Messung ist in Abbildung 5.7 (b) gezeigt. Das stärkste Signal ist die $K\alpha$ -Linie des Silizium-Substrats. Die Röntgen-Linien der Schicht sind

um zwei Größenordnungen schwächer als die des Substrats. In den Abbildungen ist zu erkennen, daß der Bereich, in dem die einzelnen Quellen eine gleichmäßig dicke Schicht erzeugt haben, nur wenige Millimeter groß ist. Für Nickel ist die Verteilung über einen etwas größeren Bereich homogen, da hier von einem Nickelstab aus verdampft wurde. Bei dem aus Tiegeln verdampftem Mangan und Indium spielt die Lage der Tiegel innerhalb des Verdampfer eine Rolle, so daß die Dampfstrahlen ein kleineres und etwas verzerrtes Plateau erzeugen. Wie an den drei Graphen zu erkennen ist, überlagern sich die Dampfstrahlen nicht perfekt.

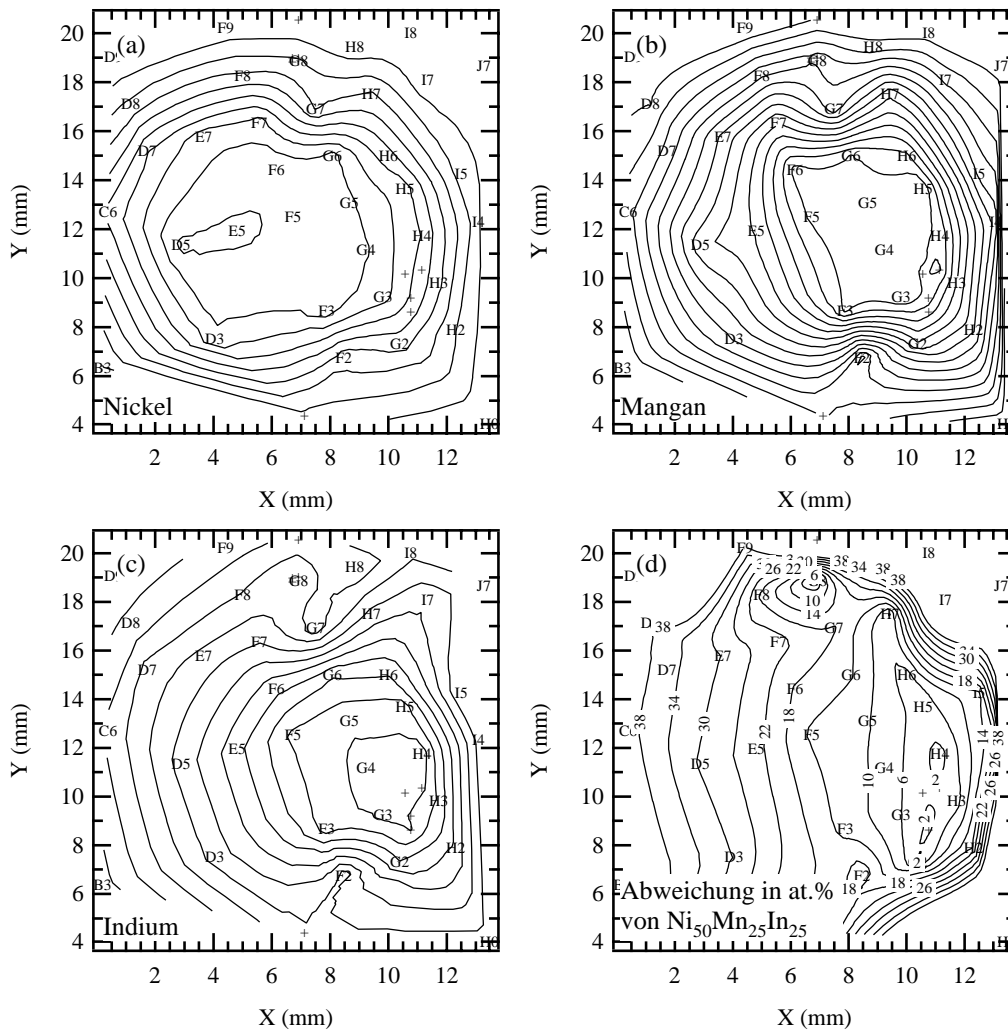


Abbildung 5.8: Räumlich aufgelöste EDX-Analyse der Probe Si#2. Die eingetragenen Koordinaten beziehungsweise Kreuze markieren die Punkte, an denen gemessen wurde. Die Linien wurden durch Interpolation zwischen den Punkten berechnet. (a-c) Häufigkeit von Nickel, Mangan und Indium in willkürlichen Einheiten. (d) Prozentuale Abweichung von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ in Atomprozent (siehe Gleichung 5.1 auf Seite 56).

Aus den Intensitäten der Nickel-, Mangan- und Indium-Linien wurde mit WinEDS die Zusammensetzung der Schicht berechnet. Als Maß für die Güte der Zusammensetzung wurde die Wurzel des mittleren quadratischen Abstandes zu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$

$$\Delta = \sqrt{(\text{Ni} - 50 \text{ at.}\%)^2 + (\text{Mn} - 25 \text{ at.}\%)^2 + (\text{In} - 25 \text{ at.}\%)^2} \quad (5.1)$$

in Atomprozent berechnet. Dieser Wert wird als Norm für die Abweichung von der Zielstöchiometrie $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ verwendet und ist ein gutes Maß zur Darstellung der Abweichungen von der Stöchiometrie. Analog zu den Elementhäufigkeiten in Abbildung 5.8 (a-c) ist in (d) diese Abweichung von der Stöchiometrie dargestellt. Im Bereich um die Position H4 weicht die gemessene Zusammensetzung nicht mehr als zwei Atomprozent von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ab. Im Rahmen der Meßgenauigkeit des Verfahrens muß dies als perfekt angesehen werden. Da sich die Dampfstrahlen nicht ganz genau überlagert haben und die Raten beim Aufdampfen nicht optimal waren liegt der stöchiometrische Bereich nicht im Zentrum der Dampfstrahlen sondern in der Flanke der Plateaus. Dieser Bereich wurde darauf hin unter einem Mikroskop durch Anritzen mit Sollbruchstellen versehen und herausgebrochen. Da die Strukturen auf der Probe nur Mikrometer groß sind, kann die Zusammensetzung der einzelnen Strukturen für weitere Untersuchungen als homogen angesehen werden.

Ni₂MnIn auf Silizium Si#7

Die Probe Si#7 wurde wie die Probe Si#2 mit dem Dreifach-Verdampfer hergestellt. Um orts aufgelöst über die Probe Leitfähigkeit und Elementzusammensetzung messen zu können, wurde die Probe lithographisch mit 0,5 mm breiten und 5 mm langen Streifen versehen, die zusätzlich mit Orientierungshilfen versehen sind (siehe Abbildung 5.9). Die Aufdampftemperatur lag bei 80 °C, da bei einer höheren Temperatur der photolithographische Lack festbrennt. Die mit dem Rasterelektronenmikroskop gemessene Schichtdicke liegt bei Position E4 bei 112 nm und bei Position E3 bei 116 nm. Weiter außerhalb des Zentrums bei E6 beträgt die Dicke nur noch 61 nm.

Analog zur Probe Si#2 wurde auch hier auf einem Gitternetz von Meßpunkten die abgeschiedene Menge jeder Legierungskomponente und das Verhältnis der Komponenten zueinander bestimmt. In Abbildung 5.10 ist zu erkennen, daß die drei Komponenten der Legierung sich gut auf der Probe überlagern und sich ein Plateau von einigen Millimetern gebildet hat, auf dem die Dicke und die Zusammensetzung der Schicht nur wenig variiert. In Abbildung 5.10 (d) ist die Abweichung von der Stöchiometrie von Ni₂MnIn in Atomprozent aufgetragen. Man kann erkennen, daß in einem Bereich um E3 und F4 die Zusammensetzung nur wenige Prozent abweicht. Somit können in weiteren Untersuchungen gezielt die Streifen auf der Probe verwendet werden, die die beste Stöchiometrie aufweisen.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Probe Si#7 zeigen, welche Qualität

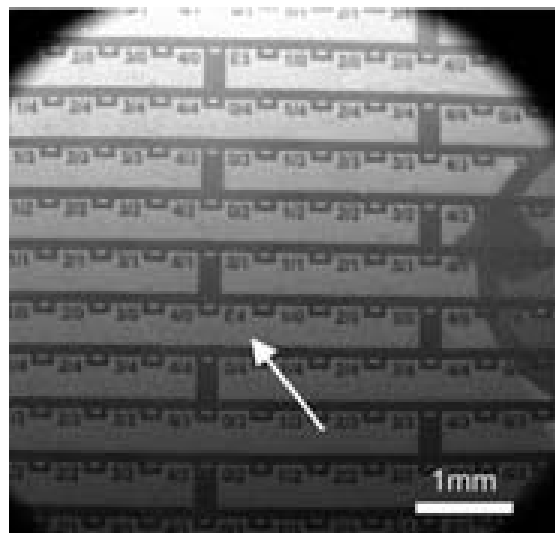


Abbildung 5.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schicht Si#7. Im Bereich rechts unterhalb des Markers E4 (Pfeil) ist die Stöchiometrie, wie in Abbildung 5.10 gezeigt, nahezu perfekt. Die runde Struktur am rechten Bildrand stammt von einem mit Kohlenstoff beschichteten TEM-Netzchen, so daß für diese Stelle Vergleichsmessungen im TEM möglich sind.

bei den mit dem Dreifach-Verdampfer präparierten Schichten maximal zu erreichen ist. Der Durchmesser des verwendbaren Bereichs liegt bei maximal 4 bis 5 mm, weshalb Vergleichsmessungen an angehefteten TEM-Proben im Zentrum der Probe nicht möglich sind (siehe Abbildung 5.9). Außerdem beschränkt der verwendete Lack die maximal zulässige Temperatur beim Aufdampfen, so daß die kristalline Struktur dieser Schichten nicht so gut wie die der bei höheren Temperaturen deponierten Filme ist.

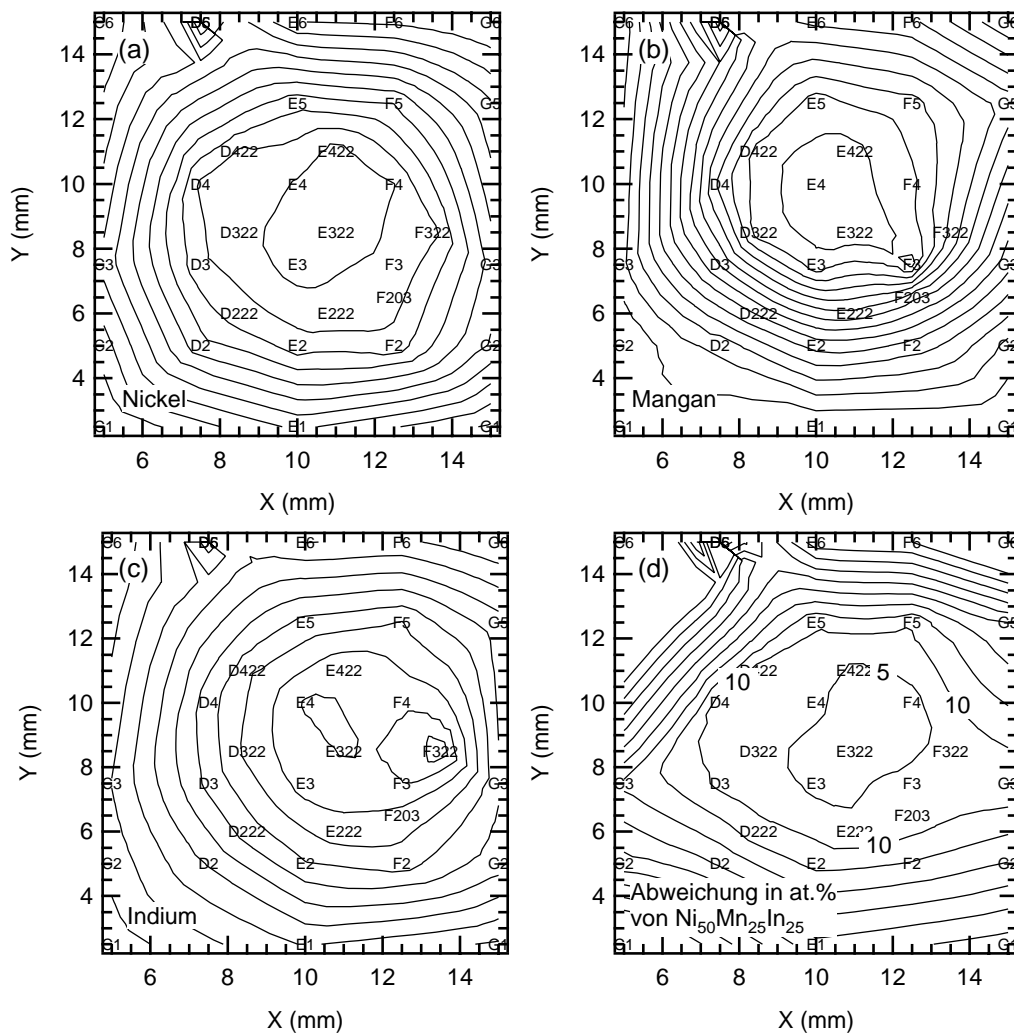


Abbildung 5.10: EDX-Analyse der Probe Si#7. Im Gegensatz zur den in Abbildung 5.8 gezeigten Daten der Probe Si#2, überlagern sich die Plateaus der deponierten Legierungsbestandteile sehr gut. (a-c) Häufigkeit von Nickel, Mangan und Indium in willkürlichen Einheiten. Die Zusammensetzung weicht in einem großen Bereich zwischen E3 und F4 nur geringfügig von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ab.

Kapitel 6

Magnetische Charakterisierung

Die magnetischen Eigenschaften sind wichtig zur Kontrolle der Qualität der Ni_2MnIn -Filme. Sättigungsmagnetisierung, Curie-Temperatur, Blocking-Temperatur und Anzahl der magnetischen Phasen sind die wichtigsten magnetischen Eigenschaften. Die Messungen wurden in einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS2) bei Temperaturen von 5 bis 350 K durchgeführt. Dabei wurde in Magnetfeldern, die in der Ebene der Probenoberfläche liegen, von bis zu 1 Tesla gemessen. Dies entspricht einem magnetischem Feld von $H = 796 \text{ kA/m}$. Je nach Meßmethode wurde entweder die Temperatur konstant gehalten und das Magnetfeld variiert oder bei konstantem Feld die Temperatur verändert. Das Magnetometer verfügt neben dem DC-Modus über einen AC-Modus, bei dem in kleinen Wechselfeldern von 0,3 bis 10 Hz die lineare Antwort der Probe gemessen wird.

Das Magnetometer kann Proben von einer Kantenlänge bis zu 3 mm aufnehmen, so daß die vorher 20 mal 20 mm^2 großen Proben so zurechtgebrochen werden mußten, daß die interessanten Bereiche der Schicht innerhalb dieser Ausmaße liegen. Dazu wurden die strukturierten Proben mit Markern versehen, die als Referenzpunkte für das Ausschneiden der Bereiche auf der Probe dienen, in denen die Stöchiometrie ideal ist (siehe Kapitel 5.3). Unter einem Mikroskop wurde entlang der Kristallrichtung des Wafers an diesen Marken mit einer Diamantspitze die Probe angeritzt. An diesen Sollbruchstellen wurde die Probe gebrochen. Der so zerteilte Wafer wurde im Ultraschallbad von Kristallsplittern und Schichtpartikeln gereinigt, damit keine Fremdstoffe die Messung beeinflussen. Um aus der gemessenen Magnetisierbarkeit m der gesamten Probe die Volumenmagnetisierung M der aufgedampften Heusler-Legierung bestimmen zu können, muss man das Volumen des Films bestimmen. Die Dicke der Schicht wird mit dem Rasterkraftmikroskop oder interferometrisch gemessen, die Fläche durch einen hochauflösenden, kalibrierten Computer-Scanner.

6.1 Ni₂MnIn-Schicht auf Silizium Si#2

Die Schicht Si# 2 war die erste Probe, bei der die gewünschte Stöchiometrie im Bereich einiger Millimeter nur um wenige Atomprozent von Ni₂MnIn abweicht. Ein 3 mal 3 mm² großer Bereich um die Position H4, an der die Zusammensetzung nahezu perfekt ist (siehe Abbildung 5.8), wurde herausgebrochen. Die mit dem AFM gemessenen Schichtdicke an der Position H4 beträgt 85 nm, die Flächenbedeckung der Probe nach der Strukturierung beträgt circa 4 %. Somit ergibt sich für das Volumen der Probe

$$V_{Si\#2} = (0,003 \text{ m})^2 \times 85 \cdot 10^{-9} \text{ m} \times 0,04 = 3,06 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3.$$

In Abbildung 6.1 ist die Magnetisierbarkeit der Probe in der Schichtebene bei 5 und 300 K gezeigt. Der ferromagnetische Anteil wird vom Dia- beziehungsweise Paramagnetismus des Substrats überlagert. Zwar ist der Dia- beziehungsweise Paramagnetismus um viele Größenordnungen schwächer als der Ferromagnetismus der Schicht, jedoch ist der Volumenanteil des Substrats ebenfalls viel größer

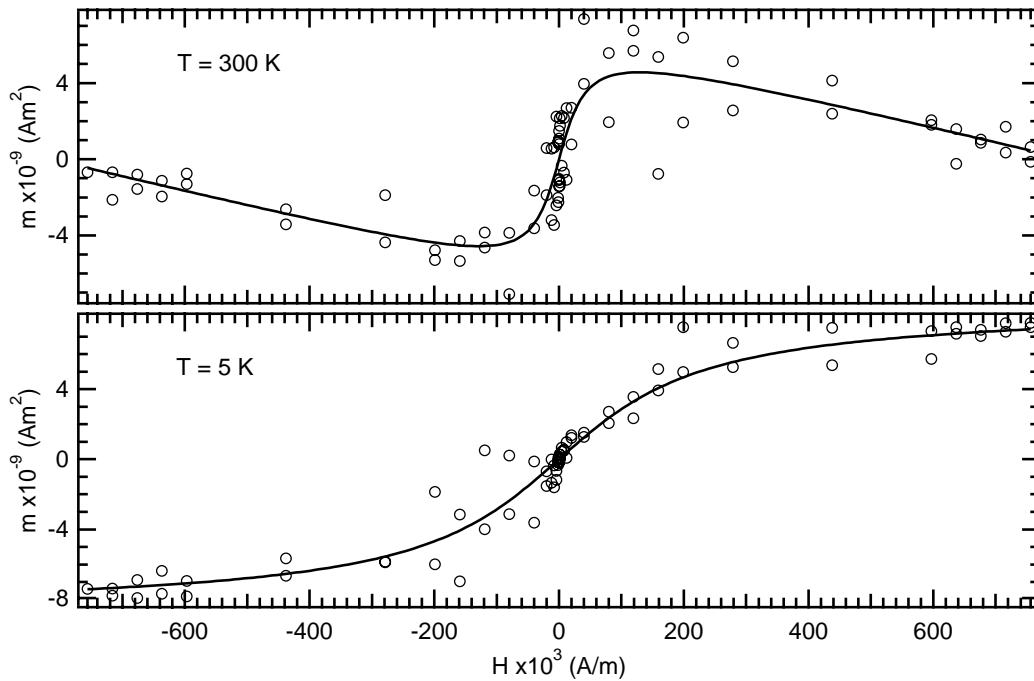


Abbildung 6.1: Magnetisierbarkeit der Probe Si# 2 in Abhängigkeit des angelegten Magnetfelds bei 5 und 300 K. In beiden Messreihen wird der Ferromagnetismus der Schicht vom Dia- beziehungsweise Paramagnetismus des Substrats überlagert. Die durchgezogene Linie zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung ist eine an die Messdaten angelegte Sigmoide. Das hysteresetische Verhalten der Schicht ist vergrößert in Abbildung 6.2 gezeigt.

als der der ferromagnetischen Schicht. Da die paramagnetische Suszeptibilität reziprok proportional zur Temperatur ist, überwiegt bei 300 K der diamagnetische Anteil, so daß die Meßkurve eine negative Steigung bei hohen Feldern hat. Bei einer Temperatur von 5 K kompensiert der Paramagnetismus den Diamagnetismus. Um die Sättigungsmagnetisierung der Heusler-Schicht zu erhalten, wurde an die Messdaten eine Sigmoide (S-förmige Kurve, vom griechischem sigmoideus [Psc90]) und eine Gerade angepasst. Nach Abzug der Geraden, die den linearen dia- und paramagnetischen Anteil beschreibt, gibt der Grenzwert gegen unendliche Felder der Sigmoide die Sättigungsmagnetisierung mal Volumen an. Bei 300 K strebt die Sigmoide gegen $m_{300K} = (6,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$ und bei 5 K gegen $m_{5K} = (8,7 \pm 3,1) \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$. Teilt man nun diese Werte durch das Volumen der Schicht, so erhält man für die Sättigungsmagnetisierung $M_{300K} = (218 \pm 28) \text{ kA/m}$ und $M_{5K} = (284 \pm 101) \text{ kA/m}$.

In Abbildung 6.2 ist ein Ausschnitt aus der Messkurve bei 300 K zu sehen. Bei den Meßpunkten bei einem Magnetfeld unter 20 kA/m wurden die Meßzeiten verlängert, um das Rauschen zu verringern. An die Messdaten wurden zwei Sigmoiden angepasst, eine für die aufsteigende Kurve und eine für die fallende. Deutlich ist das hysteretische Verhalten der Probe zu erkennen, aus dem eindeutig folgt, daß die Probe Si#2 bei einer Temperatur von 300 K ferromagnetisch ist. Das Remanenzfeld liegt nach Auswertung der Fit-Funktion bei 13 kA/m.

Die Werte für die Sättigungsmagnetisierung liegen deutlich unterhalb der

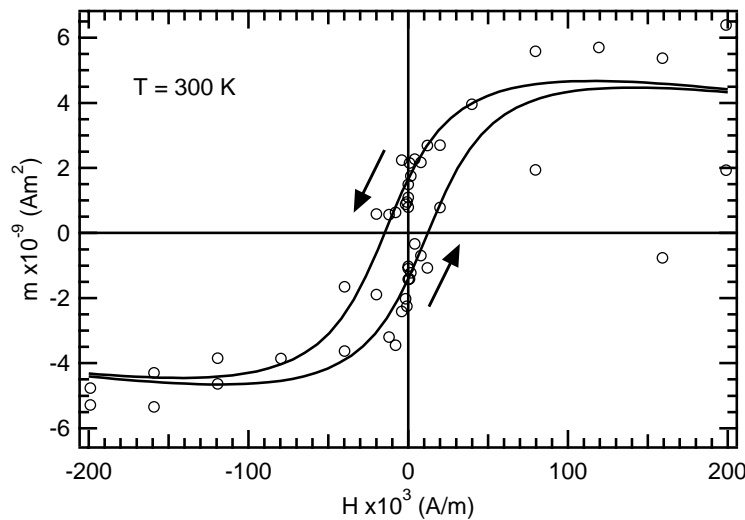


Abbildung 6.2: Ausschnitt der Messkurve bei 300 K aus Abbildung 6.1. An die Meßdaten bei aufsteigendem Magnetfeld und bei absteigendem Feld wurde jeweils eine Sigmoide angepasst. Eine Hysterese-Schleife ist deutlich zu erkennen. Die weiter außen liegenden Meßpunkte streuen stärker, weil die Meßzeit für größere Magnetfelder kürzer war.

theoretisch erwarteten 696 kA/m [Şaş04]. Zwar streuen die Messpunkte in der Abbildung 6.1 aufgrund der geringen Materialmenge stark, die geringe Sättigungsmagnetisierung ist jedoch nicht durch eine statistische Schwankung zu erklären. Vielmehr ist zu vermuten, daß die aufgedampfte Legierung nicht vollständig geordnet ist, da die Aufdampftemperatur aus Rücksicht auf den strukturierten Lack nur bei 160 °C lag. Über eine herabgesetzte Sättigungsmagnetisierung bei Unordnung haben Xie et al. ebenfalls berichtet [Xie01]. Eine Untersuchung der Kristallstruktur ist bei den mit dem Dreifach-Verdampfer hergestellten Proben nicht möglich, da keine TEM-Proben gleichzeitig mit derselben Zusammensetzung beschichtet werden konnten.

6.2 Ni₂MnIn-Schicht auf Silizium Si#22

In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, daß die Probe Si#22 nicht nur eine nahezu perfekte Stöchiometrie besitzt, sondern auch die geordnete L2₁-Kristallstruktur einer Heusler-Legierung aufweist. Die magnetischen Eigenschaften der Heusler-Legierungen sind eng verknüpft mit der Ordnung der Kristallstruktur, so daß sich die vielversprechenden Ergebnisse aus der Strukturanalyse sich in den magnetischen Eigenschaften widerspiegeln sollten. Da die Probe mit dem Zweifach-Verdampfer präpariert wurde, steht genügend homogen bedampftes Probenmaterial zur Verfügung.

6.2.1 Abkühlkurve

Die Abhängigkeit der Magnetisierung parallel zur Oberfläche von der Temperatur ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Bei einem angelegten Feld von 12 kA/m wurde die Probe von 350 K bis auf die Temperatur von flüssigem Helium abgekühlt. Zum Vergleich ist in dem Graphen zusätzlich die Messkurve der Probe Si#17 (Ni₅₂Mn₂₃In₂₅) eingezeichnet. Um die beiden Meßkurven besser vergleichen zu können, sind beide Kurven auf die jeweilige maximale ferromagnetische Magnetisierung M_0 normiert. Beide Meßkurven zeigen einen Anstieg der Magnetisierung in der Nähe der Curie-Temperatur für Volumenmaterial Ni₂MnIn von 323 K [Web69]. Bei Si#17 ist jedoch deutlich ein magnetisches Signal oberhalb von T_C von Ni₂MnIn zu erkennen. Dieses Signal stammt von einer ferromagnetischen Fremdphase, die schon im Beugungsbild in Abbildung 5.4 (b) zu erkennen ist. Eine derart deutliche Magnetisierung oberhalb von 323 °C ist nicht durch die Abweichung von wenigen Prozent von der Stöchiometrie zu erklären, sondern durch die höhere Aufwachstemperatur von 370 °C und die dadurch entstandenen Fremdphasen. Die Messdaten von Si#22 zeigen hingegen kein Signal oberhalb von T_C , so daß neben kristallinen Fremdphasen auch ferromagnetische Ausscheidungen ausgeschlossen werden können.

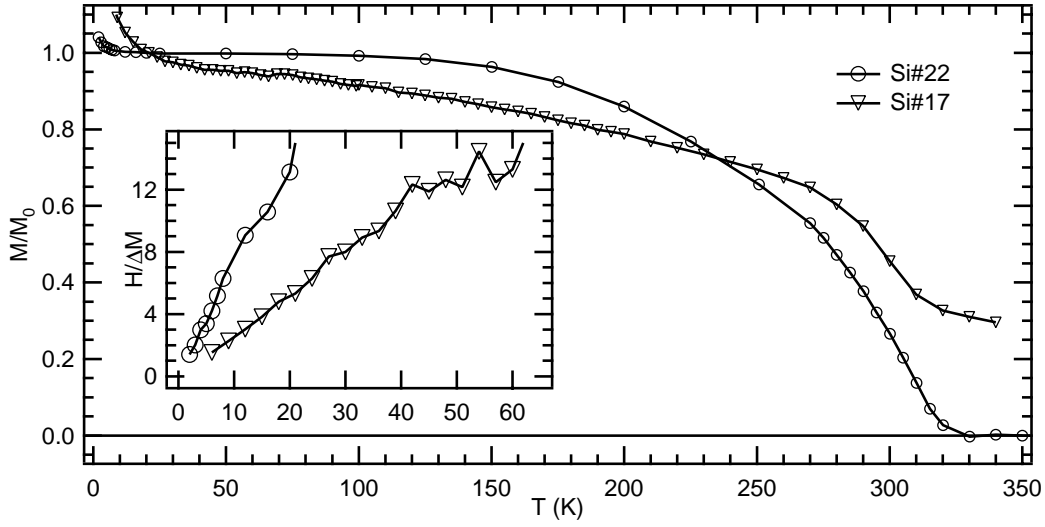


Abbildung 6.3: Magnetisierung der Proben Si#22 und Si#17 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Kurven sind auf die maximale ferromagnetische Magnetisierung M_0 normiert. Innen: Aufgetragen ist H durch ΔM ($= M - M_0$) für tiefe Temperaturen. Der lineare Verlauf der Kurven gehorcht dem Curie-Gesetz des Paramagnetismus.

In Abbildung 6.3 ist innen das Magnetfeld dividiert durch ΔM gegen die Temperatur aufgetragen, wobei mit ΔM der Anstieg der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen gegenüber M_0 , der ferromagnetischen Magnetisierung bei $T=0$, bezeichnet ist. Dieser Quotient kann als Kehrwert der paramagnetischen Suszeptibilität

$$\frac{H}{\Delta M} = \frac{1}{\chi_{para}} \quad (6.1)$$

beschrieben werden. Setzt man in Gleichung 6.1 das Curie-Gesetz ein, so erhält man

$$\frac{H}{\Delta M} = \frac{T}{C}. \quad (6.2)$$

Diese lineare Abhängigkeit von der Größe $H/\Delta M$ von der Temperatur ist für tiefe Temperaturen deutlich im Graphen zu erkennen, so daß der Anstieg der Magnetisierung dem Paramagnetismus zuzuordnen ist. Die Curie-Konstante C kann nicht aus der Steigung der Kurve abgelesen werden, weil zur Bestimmung von ΔM das gesamte Volumen der Schicht und nicht nur das des paramagnetischen Anteils verwendet wurde. Da beide Schichten mit 39 beziehungsweise 35 nm in etwa gleich dick sind, kann aus dem stärkeren Paramagnetismus in Probe Si#17 auf eine schlechtere Qualität der Schicht geschlossen werden. Der Paramagnetismus wird, wie auch der Ferromagnetismus oberhalb der Curie-Temperatur von Ni₂MnIn, durch Ausscheidungen oder Verunreinigung der Probe verursacht. Somit ist die Analyse der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen ein weiteres Mittel, um bei der Präparation entstandene Fremdphasen oder Kristallfehler zu erkennen.

6.2.2 Suszeptibilität

Um die Curie-Temperatur T_C genauer bestimmen zu können als durch Ablesen der Magnetisierungskurve in Abbildung 6.3, wurde die Suszeptibilität der Probe um T_C gemessen. Anstelle eines konstanten Magnetfelds wurde ein Wechselfeld von 159 A/m mit einer Frequenz von 0,3 Hz angelegt. Weil Amplitude und Frequenz klein sind, erhält man die lineare Antwort des Systems, die Suszeptibilität. In der Abbildung 6.4 sind der Anteil der Suszeptibilität in Phase zum angelegten Wechselfeld und der um 90° verschobene Anteil zwischen 280 K und 340 K aufgetragen. Im Bereich zwischen dem Einsetzen des Realteils der Suszeptibilität und dem Beginn der Dämpfung, also dem Einsetzen des Imaginärteils, gilt für die Suszeptibilität folgende Abhängigkeit [Chi99]:

$$\chi(T) \propto (T - T_C)^{-\gamma}, \quad (6.3)$$

wobei γ als kritischer Exponent bezeichnet wird. Für $\gamma = 1$ entspricht der Ausdruck in Gleichung 6.3 dem Curie-Weiss-Gesetz für das paramagnetische Verhalten von Ferromagneten oberhalb der Curie-Temperatur. Die paramagnetische Curie-Temperatur liegt jedoch oberhalb der ferromagnetischen Curie-Temperatur, da oberhalb der ferromagnetischen Curie-Temperatur noch magnetisch gekoppelte Bereiche existieren [Chi99]. Aus dem dreidimensionalen Ising-Modell ergibt sich ein Wert für γ von 1,25. Experimentell wurde für Eisen und Nickel ein Wert von 1,33 ermittelt [Ogu70]. Der im Graphen eingezeichnete Fit wurde zwischen 309 K und 317 K an die Messdaten angepasst. Mit einem kriti-

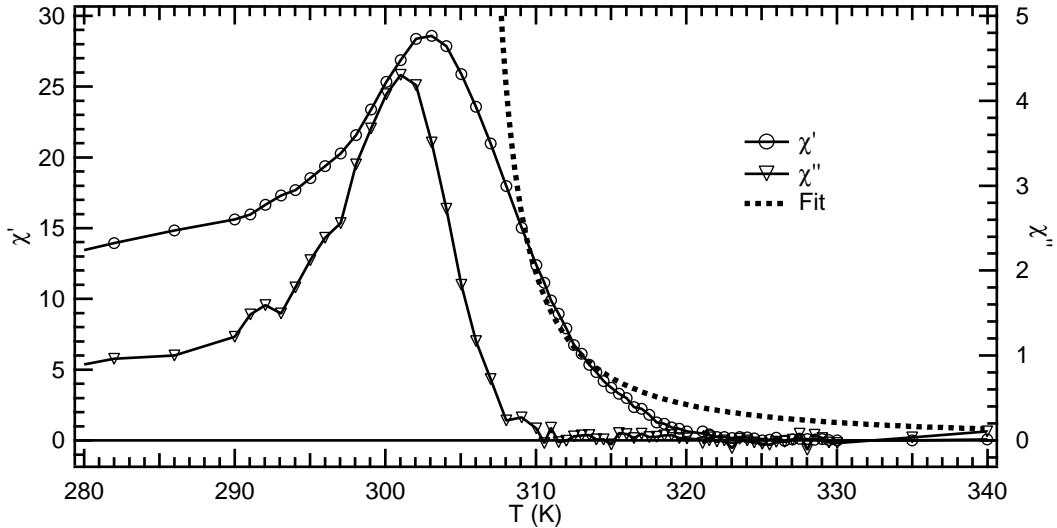


Abbildung 6.4: Realteil χ' und Imaginärteil χ'' der Suszeptibilität in der Umgebung der Curie-Temperatur. Zwischen dem Einsetzen des Realteils von χ und dem Auftreten der Dämpfung ist eine Hyperbel angepasst, deren Polstelle einen Wert von 305 K für die Curie-Temperatur liefert.

schen Exponenten von $\gamma = 1,33$ ergibt sich ein Wert von 305 K für die Curie-Temperatur. Dieser Wert liegt etwas unterhalb des aus der Literatur erwarteten Wertes von 323 K [Web69]. Oberhalb von 315 K weicht die theoretische Kurve deutlich von den Meßdaten ab. Deshalb muß die Genauigkeit dieser Methode zur Bestimmung der Curie-Temperatur überprüft werden.

6.2.3 Hysterese

Um die magnetischen Eigenschaften der Probe Si#22 detaillierter zu untersuchen, wurden Hystereseschleifen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Aus der Messkurve bei 5 K wurde mit dem klassischen Ansatz

$$M(H, T \rightarrow 0) = M_S \left(1 - \frac{H_1}{H}\right)$$

eine Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 560$ kA/m bestimmt [Kur05]. Dieser Wert liegt über dem bisher höchsten Wert für dünne Schichten von 420 kA/m, der von Xie et al. [Xie01] veröffentlicht wurde. Die gemessene Sättigungsmagnetisierung liegt allerdings noch unter dem theoretisch erwarteten Wert von 696 kA/m. Dieser theoretische Wert der Sättigungsmagnetisierung ergibt sich aus dem von Şaşıoğlu et al. berechneten magnetischen Moment der kubisch flächenzentrierten Einheitszelle von $16,8 \mu_B$ [Şaş04] (siehe Tabelle 2.3) und dem Volumen der Einheitszelle. Daß die gemessene Sättigungsmagnetisierung unterhalb des erwarteten

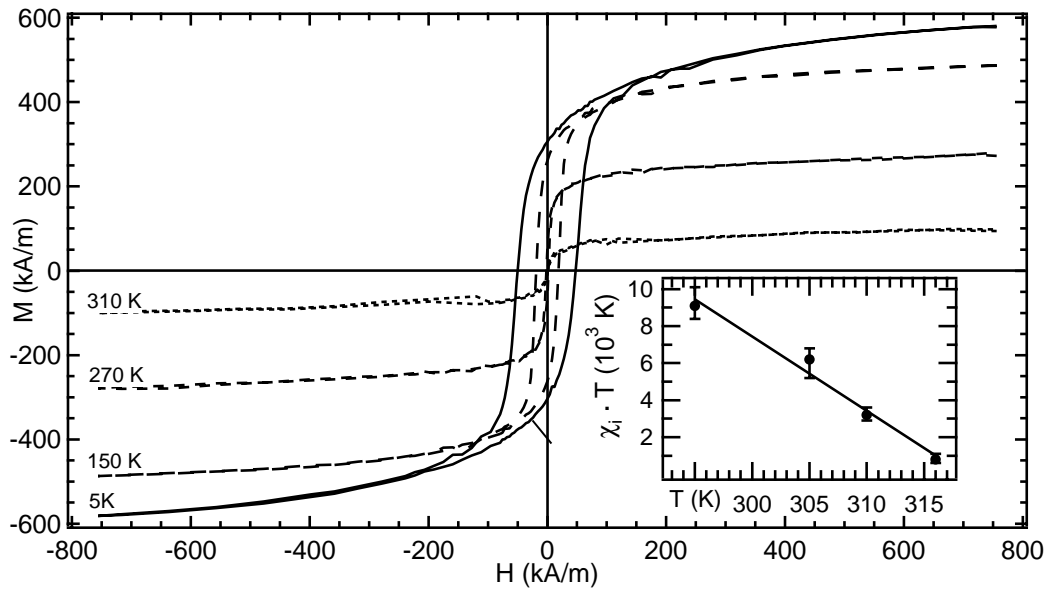


Abbildung 6.5: Auswahl gemessener Hystereseschleifen von 5 bis 310 K. Innen ist die superparamagnetische Curie-Konstante $C_{SP} = \chi_i \cdot T$, die aus der Steigung der Neukurve ermittelt wird, für Temperaturen über 290 K aufgetragen.

Wertes liegt, hat seine Ursache in der Struktur des Films. Wie in Abbildung 5.5 gezeigt, besteht der Film aus zusammengelagerten Kristalliten, die durch tiefe Gräben getrennt sind. Durch die Lücken zwischen den Kristalliten und durch nicht magnetische Bereiche an den Korngrenzen wird die Sättigungsmagnetisierung der Schicht insgesamt reduziert.

Das interessanteste Merkmal der Hystereseschleifen ist ihre für einen Ferromagneten ungewöhnliche Form. Bei hohen Temperaturen fällt die Sättigungsmagnetisierung stark ab, bei 310 K beträgt sie nur noch ein Sechstel der Sättigungsmagnetisierung von 5 K. Außerdem wird die Sättigungsmagnetisierung bereits bei sehr geringen angelegten Feldern erreicht. Dieses Verhalten ähnelt sehr dem Superparamagnetismus von verteilt liegenden ferromagnetischen Teilchen in der Nähe ihrer Curie-Temperatur [Wie03]. Analog dazu ist im Graphen 6.5 die superparamagnetische Curie-Konstante $C_{SP} = \chi_i \cdot T$ aufgetragen. Die Suszeptibilität χ_i erhält man aus der Neukurve. Die Temperaturabhängigkeit von C_{SP} ist linear, wie in Molekularfeldnäherung vorhergesagt und an ferromagnetischen Nanopartikeln beobachtet [Wie03]. Mit Hilfe der durch die Meßpunkte in Abbildung 6.5 gelegten Ausgleichsgerade erhält man eine Curie-Temperatur von $T_C = 318 \pm 1$ K [Kur05].

Zur Bestimmung von T_C kann auch die Temperaturabhängigkeit der quadratischen Plateaumagnetisierung M_P^2 herangezogen werden. In Molekularfeldnäherung verläuft M_P^2 linear mit der Temperatur. Nach Wiekhorst et al. [Wie03] kann aus der superparamagnetischen Curie-Konstanten $C_{SP}(T)$, der Sättigungs-

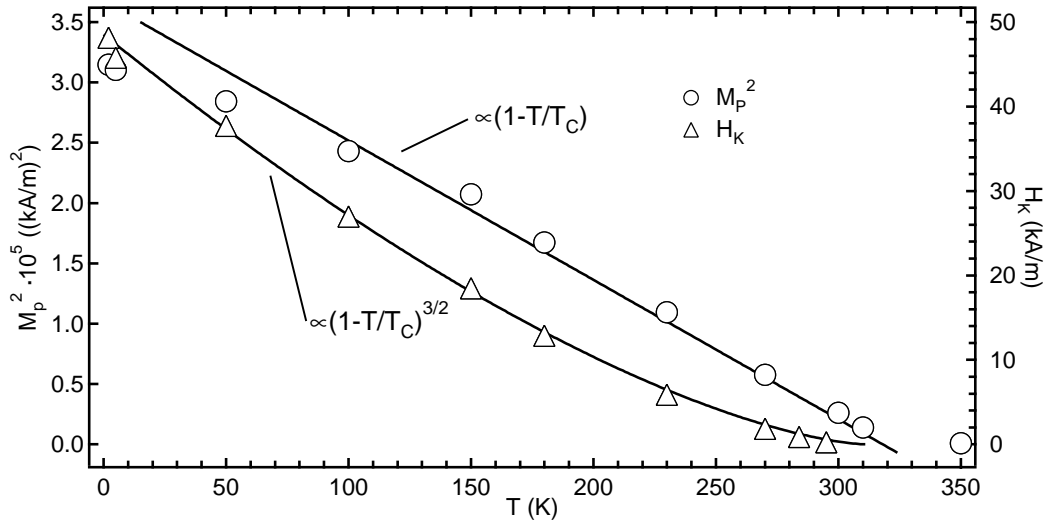


Abbildung 6.6: M_P^2 ist die quadratische Plateaumagnetisierung aus den Hysteresekurven (siehe Abbildung 6.5). Mit H_K ist das Koerzitivfeld bei der entsprechenden Temperatur bezeichnet. Die durch die Meßpunkte gelegten Kurven beider Werte streben bei der Curie-Temperatur gegen Null.

magnetisierung M_S und $M_P^2(T)$ das maximale magnetische Moment pro Korn μ_K bestimmt werden [Kur05]:

$$\mu_K = 3k_B \cdot \frac{C_{SP}(T) \cdot M_S}{M_P^2(T)} = (9 \pm 1) \cdot 10^5 \mu_B. \quad (6.4)$$

Aus diesem Wert kann das durchschnittliche Volumen eines magnetischen Korns d_K^3 berechnet werden, da das Volumen der Einheitszelle $V_{EZ} = 0,2234 \text{ nm}^3$ und die Magnetisierung der Einheitszelle $\mu_{EZ} = 16,8 \mu_B$ [Şaş04] bekannt sind [Kur05]:

$$d_K^3 = \frac{\mu_K}{\mu_{EZ}} \cdot V_{EZ} = (23 \text{ nm})^3. \quad (6.5)$$

Vergleicht man diesen Wert mit transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schicht in Abbildung 5.4, so erkennt man, daß er konsistent mit der mikroskopisch beobachteten Korngröße von $25 \pm 5 \text{ nm}$ ist. Diese Tatsache stützt die Theorie, daß die Schicht sich oberhalb der *blocking temperature* superparamagnetisch verhält.

Aus der Position des Maximums der Nullfeldkurve in Abbildung 6.7 erhält man die *blocking temperature* $T_{bl} = 280 \pm 5 \text{ K}$. Unterhalb dieser Temperatur zeigt die Schicht das irreversible Verhalten eines Ferromagneten, oberhalb dieser Temperatur koppeln die einzelnen Körner zunehmend nur schwach magnetisch aneinander. Aufgrund der geringen Korngröße kann es bei $T > T_{bl}$ zum spontanen Umklappen der Magnetisierung kommen, die Schicht verhält sich superparamagnetisch. Um die Energiebarriere E_{bl} abzuschätzen, die beim Umklappen der Magnetisierung zu überwinden ist, wird analog zum Vorgehen von Wiekhorst

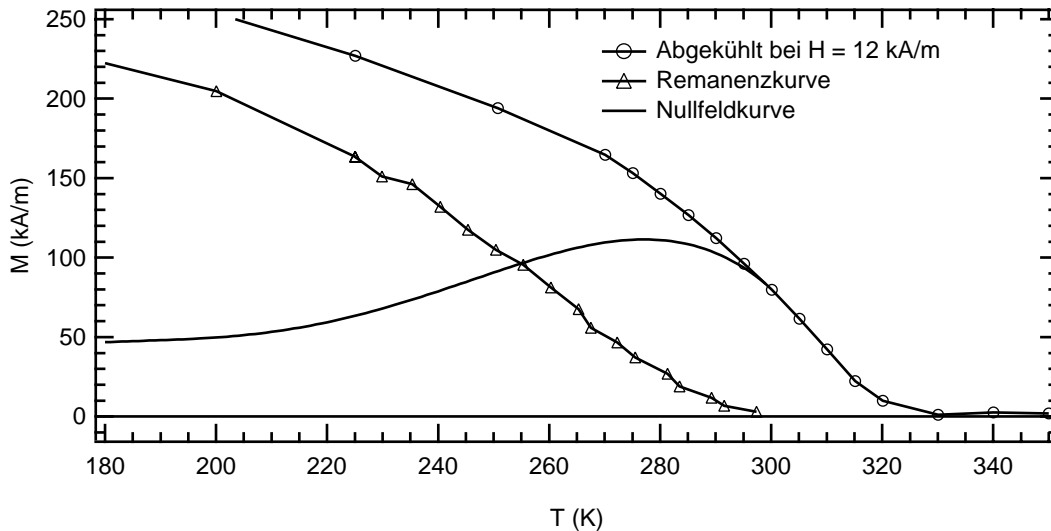


Abbildung 6.7: Die Nullfeldkurve erhält man durch Subtraktion der Remanenzkurve von der Abkühlkurve. Ihr Maximum bestimmt die *blocking temperature* $T_{bl} = 280 \pm 5 \text{ K}$.

et al. [Wie03] die Barrierenhöhe durch das Bean-Livingston-Kriterium [Bea59] abgeschätzt :

$$\frac{E_{bl}(T_{bl})}{k_B} = 25 \cdot T_{bl} = 7 \cdot 10^3 \text{ K}. \quad (6.6)$$

Aufgrund der Größe und des geringen Abstandes der einzelnen superparamagnetischen Kristallite erwartet man, daß die dipolare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kristalliten für die Kopplung verantwortlich ist. Diese dipolare Wechselwirkung kann nach Referenz [Wie03] abgeschätzt werden:

$$E_{Dp} \approx \frac{z\mu_K^2(T)}{4\pi\mu_0 d_K^3} = \frac{z}{8} k_B C_{SP}(T). \quad (6.7)$$

Dabei werden μ_K und d_K^3 aus Gleichung 6.4 und 6.5 eingesetzt. Der Parameter z repräsentiert die Packungsdichte und Anordnung der Nachbarn. Für die Barrierenenergie bei $T=0$ erhält man durch Einsetzen des Bean-Livingston-Kriteriums aus Gleichung 6.6

$$E_{bl}(T=0) = \frac{E_{bl}(T_{bl})}{1 - \frac{T_{bl}}{T_C}} = k_B \cdot 6 \cdot 10^4 \text{ K}. \quad (6.8)$$

Aus Abbildung 6.5 erhält man für die superparamagnetische Curie-Konstante:

$$C_{SP}(T) = 1,34 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right).$$

Setzt man die Barrierenenergie mit der dipolaren Wechselwirkung gleich, so erhält man für z den Wert 3,5. Aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 5.4 (d) kann man eine Anzahl von nächsten Nachbarn pro Korn von $z_N \approx 4$ ablesen. Somit bestätigt der z -Parameter die Anwendung des superparamagnetischen Modells.

In Abbildung 6.6 ist die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke aus den Hystereseschleifen gezeigt. In einem einfachen Modell kann die Koerzitivfeldstärke mit der Beziehung

$$H_K = 50 \text{ kA/m} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}$$

beschrieben werden [Kur05]. Die Koerzitivfelder sind deutlich höher als veröffentlichte Felder von $H_K(10 \text{ K}) \approx 2,8 \text{ kA/m}$ [Xie01] und $H_K(200 \text{ K}) \approx 0,95 \text{ kA/m}$ [Don01] von Ni_2MnIn auf Indiumarsenid. Eine Ursache für die erhöhten Koerzitivfelder könnte eine magnetoelastische Kopplung, die eine uniaxiale Anisotropie erzeugt, an das (100) Silizium-Substrat sein. Außerdem erhöht die granulare Struktur die Koerzitivität, da die Korngrenzen das Wandern von Domänenwänden behindern und damit die Umkehr der Magnetisierung erschweren.

Kapitel 7

Elektrische Charakterisierung

Die Ni_2MnIn -Schichten wurden im Hinblick auf ihre Verwendung als spinpolarisierte Elektroden elektrisch charakterisiert. Dabei wurde der elektrische Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und mit der Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie (PCAR) die Spinpolarisation bestimmt.

7.1 Transportexperimente

Der spezifische Widerstand der Proben wurde in einem Temperaturbereich zwischen 1,6 K und 420 K gemessen. Hierzu kamen zwei verschiedene Systeme zum Einsatz, ein Helium-Kryostat und für die höheren Temperaturen ein mit flüssi-

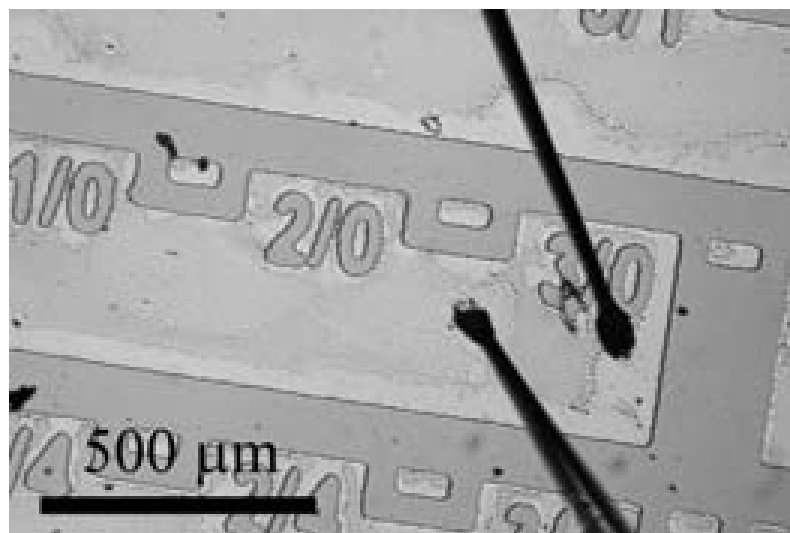


Abbildung 7.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Ni_2MnIn -Schicht Si#7, rechts der Markierung E4. Anhand der EDX-Daten aus Abbildung 5.10 wurde der Streifen mit zwei Kontakten an jedem Ende versehen.

gem Stickstoff gekühlter Messaufbau. Die Proben wurden mit einem Bonder mit Kontakten versehen, ein Strom eingepreßt und die Spannung mit einem Lock-In-Verstärker gemessen.

Ni₂MnIn-Schicht Si#7

Auf der Probe Si#7 wurden lithographisch Streifen von 4 mm Länge und 0,4 mm Breite präpariert (siehe Abbildungen 5.9 und 7.1). Mit Hilfe der Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie (EDX) wurden die Bereiche der Probe bestimmt, in denen die Zusammensetzung die gewünschte Stöchiometrie von Ni₂MnIn hat. Der Streifen, der nach der in Abbildung 5.10 gezeigten EDX-Karte die geringste Abweichung von der Stöchiometrie hat, wurde an beiden Enden mit je zwei Drähten kontaktiert. Die durch den eingepreßten Strom über die Probe abfallende Spannung wurde mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Die Temperatur wurde dabei zwischen 5,2 K und 252 K variiert. Höhere Temperaturen sind mit dem verwendeten Helium-Kryostaten nicht zu erreichen, da die thermische Ankopplung an das flüssige Helium zu gut beziehungsweise die zur Verfügung stehende Heizleistung zu gering ist. Aus diesen Daten, der Probengeometrie und der mit einem Rasterkraftmikroskop bestimmten Schichtdicke kann der spezifische Widerstand bestimmt werden.

Bei Temperaturen um 250 K hat die Probe einen spezifischen Widerstand von $\rho(250\text{ K}) \approx 20\text{ }\mu\Omega\text{cm}$. Dieser Wert liegt zwischen den Widerständen von reinem Nickel ($7\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ bei 300 K) auf der einen Seite und reinem Mangan ($160\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ bei

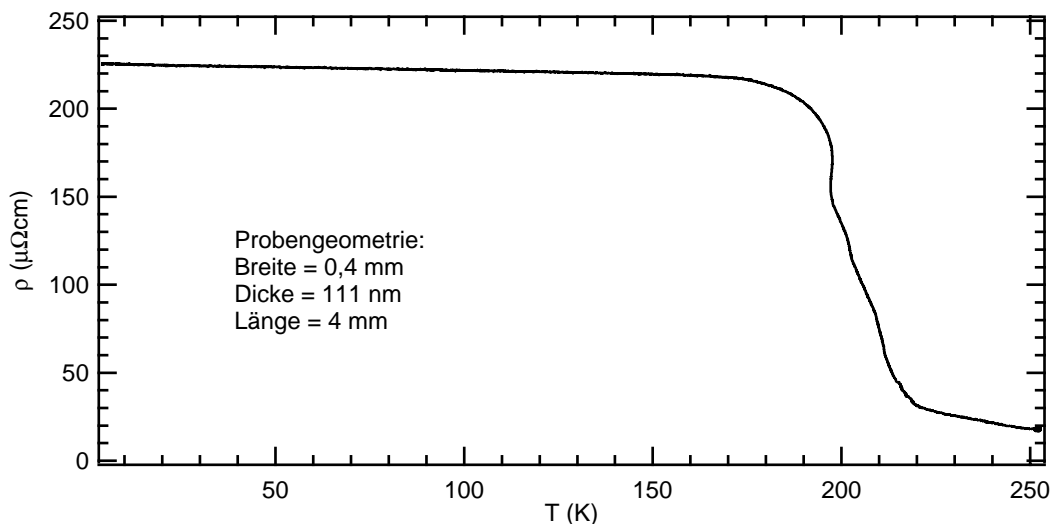


Abbildung 7.2: Spezifischer Widerstand der Probe Si#7 an der Position E4 in Abhängigkeit von der Temperatur [vO03]. Der Widerstand wurde in Vierpunkt-Technik längs des Streifens in Abbildung 7.1 gemessen.

300 K) auf der anderen Seite. Mit sinkender Temperatur sollte bei einem Metall der spezifische Widerstand ebenfalls geringer werden. Bei Si#7 tritt jedoch, wie in Abbildung 7.2 gezeigt, bei einer Temperatur von 200 K ein starker Anstieg des Widerstandes auf. Unterhalb von 170 K erreicht der spezifische Widerstand ein Plateau bei einem Wert von $\rho(T)_{Pl} \approx 220 \mu\Omega cm$.

Die Deutung dieser Widerstandskurve, die deutlich im Gegensatz zu der von klassischen Metallen verläuft, ist aufgrund der Datenlage kaum möglich. Bei unterschiedlichen Messungen an demselben Streifen mit unterschiedlichen Kontakten blieb zwar die Charakteristik der Kurvenform erhalten, die gemessenen Widerstände schwankten jedoch deutlich [vO03]. Da Si#7 mit dem Dreifach-Verdampfer hergestellt wurde, konnten weder Magnetisierungsmessungen noch Beugungsexperimente durchgeführt werden. Letztere hätten Aufschluss über die strukturelle Qualität der Probe geben können. So bleibt nur zu vermuten, daß aufgrund der durch den Lack bedingt geringen Depositionstemperatur von 80 °C nicht die L2₁-Struktur vorliegt. Außerdem hat im oberen Temperaturbereich die hochdotierte Epi-Schicht des Silizium-Substrats (siehe Abbildung 3.15) einen geringen Widerstand, so daß vermutlich ein erheblicher Teil des Stroms durch das Substrat fließt und dadurch die Messung verfälscht.

Ni₂MnIn-Schicht Si#22

Der spezifische Widerstand der Schicht Si#22 wurde in einem größeren Temperaturbereich gemessen (siehe Abbildung 7.3). Von 2 K bis 150 K in einem Helium-Kryostaten und von 120 K bis 400 K in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Meßaufbau. Auch die Meßgeometrie ist im Gegensatz zu der an Probe Si#7 eine andere. Da auf Si#22 keine Streifen präpariert wurden, um bei der Aufdampftemperatur keinen Einschränkungen zu unterliegen, musste die Probe mit der von van der Pauw entwickelten Vierpunkttechnik gemessen werden [vdP58, Sch04a].

Bei einer Temperatur von 400 K wurde ein spezifischer Widerstand in der Schicht von $1,3 \mu\Omega cm$ gemessen. Beim Abkühlen auf eine Temperatur von 300 K steigt der spezifische Widerstand auf $6,0 \mu\Omega cm$, einem Wert der relativ gut mit $\rho(T = 300 K) \approx 4 \mu\Omega cm$ [Fra84] aus der Literatur übereinstimmt. Der Verlauf der Meßkurve aus Abbildung 7.3 weicht jedoch deutlich von der in der Literatur beschriebenen quadratischen Abhängigkeit von der Temperatur ab. Anstatt zu kleineren Temperaturen abzufallen, steigt der Widerstand bei 250 K stark an, um zwischen 50 K und 200 K ein Plateau um $20 \mu\Omega cm$ zu erreichen. Unterhalb von 50 K steigt der Widerstand wieder verstärkt an.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands erinnert von ihrem Verlauf her eher an einen Halbleiter als an ein Metall. Dieses Verhalten hat seine Ursache wahrscheinlich in der Morphologie der Schicht. Betrachtet man die mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.5, so erkennt man, daß die Ni₂MnIn-Schicht nicht geschlossen ist, sondern Lücken aufweist. Daher verläuft der Strompfad

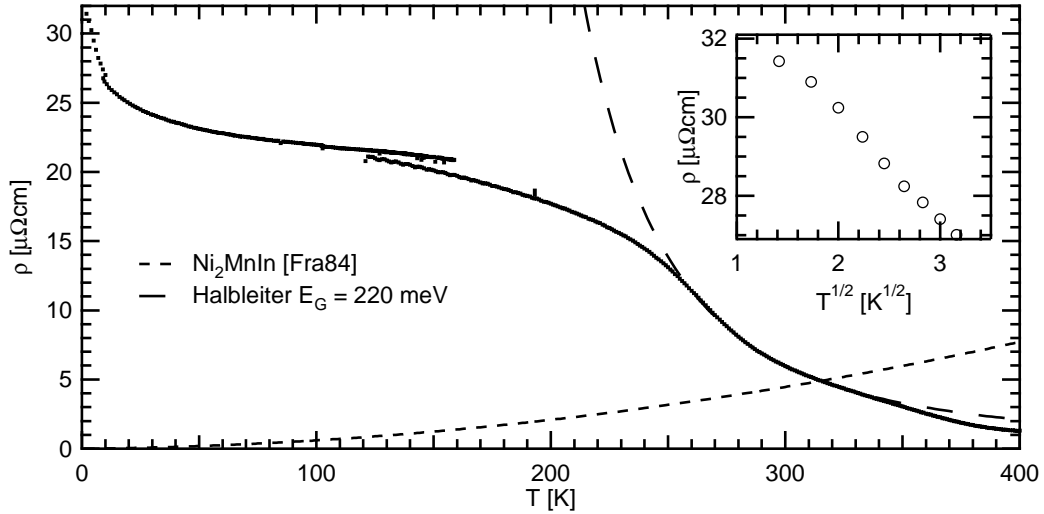


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der Schicht Si#22 [Sch04a]. Kurz gestrichelt ist der spezifische Widerstand von Volumenmaterial Ni_2MnIn [Fra84] und mit langen Strichen ein exponentieller Fit, der den Beitrag des Halbleiters verdeutlicht. Innen ist für niedrige Temperaturen ρ gegen \sqrt{T} aufgetragen.

nicht ausschließlich in der Heusler-Schicht, sondern auch im Substratmaterial (siehe Abbildung 7.4). An den Anstieg des Widerstands bei 300 K ist in Abbildung 7.3 eine Exponentialfunktion angenähert. Aus den Parametern dieser Funktion läßt sich eine Bandlücke von $E_G = 220 \text{ meV}$ ablesen. Dieser Wert ist deutlich geringer als die minimale Bandlücke von hochdotiertem Silizium von 600 meV. Wahrscheinlich dominiert der Widerstand an der Grenzfläche der Körner den Ladungstransport. Die aus der Exponentialfunktion abgelesene Energie repräsentiert nach diesem Modell die Energiebarriere zwischen den Körnern. Die Abweichung vom exponentiellen Verlauf läßt sich durch unterschiedlich starke Energiebarrieren erklären. Für hohe Temperaturen steht mit der $7 - 9 \mu\text{m}$ dicken Epi-Schicht eine parallele Leitfähigkeit zur Ni_2MnIn Schicht zur Verfügung, so daß die gemessene Leitfähigkeit unter die von reinem Ni_2MnIn fällt. Bei niedrigeren Temperaturen

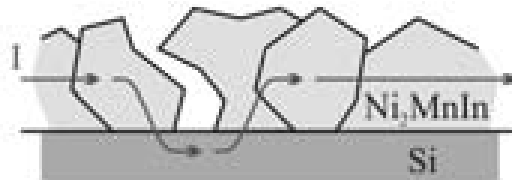


Abbildung 7.4: Skizze der Morphologie der Schicht. Der skizzierte Strompfad verdeutlicht den Einfluß des Substrats auf die Widerstandsmessung.

nimmt die Leitfähigkeit des Substrats exponentiell ab. Dadurch wird der Strom gezwungen, um die Lücken in der Schicht herumzuströmen, wodurch sich der Widerstand weiter erhöht. Für noch tiefere Temperaturen würde man nun ein Abfallen des Widerstands erwarten, da die Leitfähigkeit von Ni_2MnIn mit fallender Temperatur weiter steigt. Der Widerstand steigt jedoch gegen 5 K noch einmal stark an, wobei er sich proportional zu \sqrt{T} verhält, wie in Abbildung 7.3 unten gezeigt. Dieses Verhalten zeigen viele ungeordnete oder amorphe Legierungen [Sch04a, Coc84]. Der erneute Anstieg des Widerstands kann folglich seine Ursache in den ungeordneten Bereichen zwischen den Ni_2MnIn -Kristalliten haben, die die elektrische Ankopplung der Kristallite untereinander verschlechtern.

7.2 Andreev-Reflexion

Die Spinpolarisation der hergestellten Proben wurde mit der Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie (PCAR) gemessen [vO05, Sch04a].

Nach der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer findet der Ladungstransport in einem klassischen Supraleiter unterhalb der Sprungtemperatur widerstandslos durch sogenannte Cooper-Paare statt [Bar57]. Liegt beim Transport eines Elektrons aus einem Normalleiter in einen Supraleiter die Fermi-Energie des Normalleiters in Höhe der Bandlücke 2Δ des Supraleiters, so kommt es zur Andreev-Reflexion [And64]. Da innerhalb der Bandlücke des Supraleiters kein Elektron zur Verfügung steht, um mit dem einlaufenden Elektron aus dem

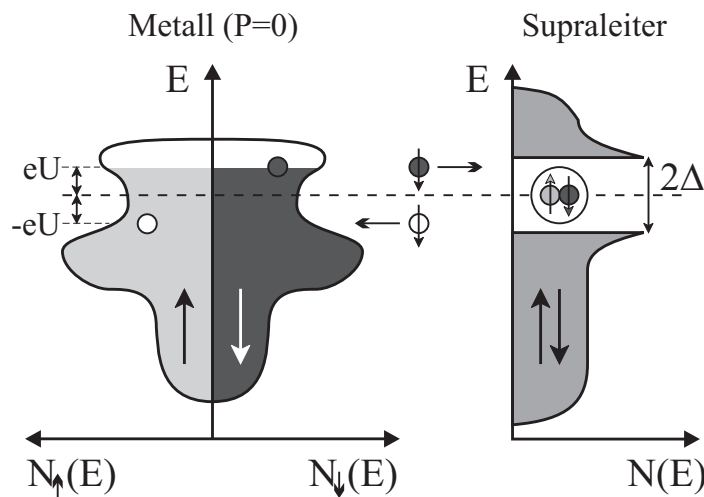


Abbildung 7.5: Transportmechanismus der Andreev-Reflexion im unpolarisierten Fall ($P = 0$). Um ein Cooper-Paar bilden zu können, ist ein weiteres Elektronen mit entgegengesetztem Spin nötig. Dieses entsteht, indem ein Loch in das Metall zurück reflektiert wird.

Metall ein Cooper-Paar zu bilden, wird ein lochartiger Zustand mit gleichem Spin und entgegengesetztem Wellenvektor in das Metall reflektiert (siehe Abbildung 7.5). Durch dieses zusätzliche Elektron steigt die Leitfähigkeit des Metall-Supraleiter-Kontaktes auf das Doppelte an. Blonder, Tinkham und Klapwijk entwickelten ein quantenmechanisches Modell des Normalleiter-Supraleiter-Übergangs [Blo82], in dem sie die Wahrscheinlichkeiten für normale und Andreev-Reflexion und Elektronen- beziehungsweise Loch-Transmission betrachteten. In das BTK-Modell geht unter anderem die Qualität der Grenzfläche ein, die mit dem Parameter Z beschrieben wird. Dabei steht $Z = 0$ für einen ballistischen Kontakt mit perfekter Grenzfläche und $Z = 1$ für einen Kontakt mit einer Tunnelbarriere. Das BTK-Modell beschreibt den Normalleiter-Supraleiter-Kontakt für unpolarisierte Metalle ($P = 0$). Soulen et al. [Sou98] erweiterten dieses Modell, indem sie den Gesamtstrom aus einer Kombination aus polarisiertem und unpolarisiertem Anteil beschreiben. Im Fall eines vollständig spinpolarisierten Metalls ($P = 1$) wird die Andreev-Reflexion vollständig unterdrückt. Da kein Cooper-Paar gebildet werden kann, findet kein Transport in den Supraleiter statt, die Leitfähigkeit des Kontaktes ist gleich Null (siehe Abbildung 7.6). Wird an einem Normalleiter-Supraleiter-Kontakt die Fermi-Energie durch Anlegen einer Spannung variiert, so verändert sich die Leitfähigkeit des Kontakts, wenn die Fermi-Energie innerhalb der Bandlücke des Supraleiters liegt. Durch Angleichen des von Soulen et al. [Sou98] entwickelten Modells an die Meßdaten, kann die Spinpolarisation des Metalls bestimmt werden [vO05, Sch04a].

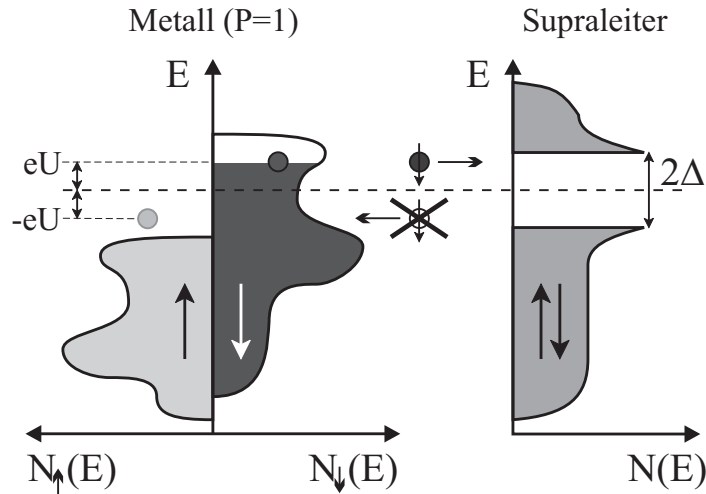


Abbildung 7.6: Ist das Metall vollständig spinpolarisiert ($P = 1$), wird die Andreev-Reflexion unterdrückt, da keine Elektronen mit entgegengesetztem Spin im Metall existieren und folglich keine Cooper-Paare gebildet werden können.

Ni₂MnIn-Schicht Si#22

An der Probe Si#22 wurde die Spinpolarisation mit Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie gemessen. Dazu wurde die Probe in einem Helium-Kryostaten abgekühlt und eine Niobspitze auf die Schicht aufgesetzt. Die Leitfähigkeit des Kontaktes wird durch Einprägen eines Stroms in Vierpunktmessung mit einem Lock-In-Verstärker gemessen [Sch04a]. In Abbildung 7.7 sind differentielle Leitfähigkeiten eines Punktkontaktes gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Man erkennt, daß die schwarze Meßkurve bei $T = 2\text{ K}$ um $U = 0$, also innerhalb der supraleitenden Bandlücke, einbricht. Der Effekt verringert sich mit steigender Temperatur und verschwindet in der Meßkurve für $T = 10\text{ K}$ ganz, da dann die Sprungtemperatur des Niob von $9,2\text{ K}$ [Wea89] überschritten ist. Vergleicht man Meßdaten mit den aus dem theoretischen Modell errechneten Kurven, so erhält man aus den Parametern des Modells einen Wert für die Spinpolarisation P . Um die Theorie an die Meßdaten angleichen zu können mußte zum Kontaktwiderstand noch ein Widerstand in Serie hinzugefügt werden. Dieser erklärt sich aus dem in Kapitel 7.1 beschriebenen Strompfad durch das Substrat. Im Inset der Abbildung 7.7 ist die Polarisation P gegen den Z -Parameter aufgetragen. Die gemessene Polarisation hängt von der Qualität des Kontaktes ab. Mit steigender Kontaktfläche entfernt man sich zum Beispiel vom ballistischen Grenzfall, womit der Z -Parameter steigt und die Polarisation abnimmt. Im Inset sind die Daten

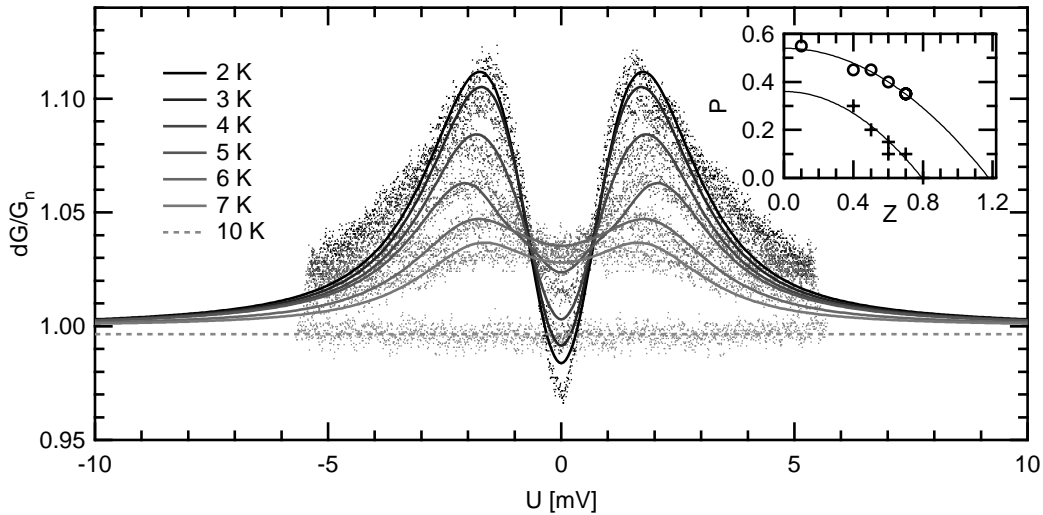


Abbildung 7.7: Leitfähigkeit eines Ni₂MnIn Punktkontaktes zu Niob gemessen an Si#22. Die Leitfähigkeit in der supraleitenden Bandlücke des Niob um $U = 0$ bricht aufgrund der unterdrückten Andreev-Reflexion unterhalb der Sprungtemperatur von $T_{C,Nb} = 9,2\text{ K}$ [Wea89] ein. Innen sind die gemessenen Polarisationen an zwei verschiedenen Punktkontakten gegen Z aufgetragen. Die quadratische Extrapolation ergibt die Polarisation für einen idealen Kontakt [Sch04a].

zweier Punktkontakte an der Schicht Si#22 bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Die Polarisation an einem idealen Kontakt erhält man durch quadratische Extrapolation bei $Z = 0$ [Str01]. Damit ergibt sich eine maximale Polarisation von $P_{Z=0} = 0,54 \pm 0,01$ [vO05, Sch04a]. Vergleichsmessungen an Nickel haben mit diesem Verfahren die aus der Literatur bekannten Werte reproduziert.

Obwohl der gemessene Wert von 54% Spinpolarisation deutlich über dem von herkömmlichen Ferromagneten ($P_{Ni} = 0,43$ [Sou98]) liegt, ist er noch weit von den vorhergesagten 100% entfernt. Dies hat seine Ursache zum einen darin, dass die Schicht nicht durchgängig homogen ist. Die innen in Abbildung 7.7 gezeigte untere Kurve stammt vermutlich von einer Positon auf der Probe, die zwischen geordnet gewachsenen Kristalliten liegt (vergleiche Abbildung 5.5). Außerdem bezieht sich die Aussage von Kilian und Victora [Kil01], daß Ni_2MnIn zu 100% spinpolarisiert ist, auf die Grenzfläche zu InAs. Unter anderem wurde dort mit der schlechten Anpassung des Wellenvektors an der Fermi-Energie an den Halbleiter argumentiert (siehe Kapitel 2.3.2). Dieses Argument ist beim Punktkontakt mit supraleitendem Niob nicht mehr aufrecht zu erhalten, so daß fraglich ist, ob überhaupt eine Spinpolarisation von 100% mit der Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie zu messen ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit werden unsere Präparationsverfahren für die Heusler-Schichten vorgestellt. Die ersten Ni_2MnIn -Schichten wurden mit dem Dreifach-Verdampfer hergestellt. An diesen Schichten konnte mit Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop gezeigt werden, daß es gelungen ist, Proben mit der geordneten L_{21} -Phase herzustellen [Kur03]. Es zeigte sich jedoch, daß der homogen beschichtete Bereich klein und die Reproduzierbarkeit der Aufdampfvorgänge gering ist. Dies hat seine Ursache in der geringen Baugröße des Dreifach-Verdampfers. Beim gleichzeitigen Betrieb der drei Quellen beeinflussen die Quellen sich zu stark gegenseitig. Außerdem ist die Kontrolle über die Flußratenmonitore für stöchiometrisches Aufdampfen nicht genau genug. Die naheliegende Lösung war, die Anzahl der Verdampferquellen zu reduzieren. Mit lediglich einer Quelle zu arbeiten ist nur beim Flash-Verdampfen möglich, da die Dampfdrücke von Nickel, Mangan und Indium zu weit auseinander liegen. Das Flash-Verdampfen läßt allerdings nur schwer eine Kontrolle der Aufdampfrate und der Schichtdicke zu. Da die Dampfdrücke von Mangan und Indium nahe beieinander liegen, entschieden wir uns für einen Zwei-Quellen-Verdampfer. Die Vorversuche mit einer Legierung aus MnIn zeigten, daß ein stöchiometrischer Übertrag dieser Legierung möglich ist. Daraufhin wurde ein Zweifach-Verdampfer aufgebaut, der schon auf Grund seiner größeren Abmessungen weniger stör anfällig ist. Die Steuerung wurde gegenüber dem Dreifach-Verdampfer stark verbessert. Im Zweifach-Verdampfer können die Tiegeltemperatur und die Abdampf rate gemessen werden. Letzteres geschieht durch zwei Massenspektrometer, durch deren Ionenquellen jeweils ein weiterer Dampfstrahl geführt wird. Damit ist es mit Hilfe eines PID-Reglers möglich, die Aufdampf rate mit hoher Genauigkeit konstant zu halten. Die mit dem Zweifach-Verdampfer hergestellten Schichten sind über einen Bereich von zwei bis drei Zentimetern Durchmesser homogen.

Gleichzeitig zu den auf Halbleitermaterialien hergestellten Proben wurden amorphe Kohlenstoffschichten für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bedampft. An diesen Schichten wurden die Morphologie mit dem TEM, die kristalline Struktur mit Elektronenbeugung und die Stöchiometrie mit EDX

untersucht. Die in Kapitel 5 präsentierten Ergebnisse zeigen, daß es gelungen ist, bei einer Substrattemperatur von 300 °C Ni_2MnIn -Schichten herzustellen, die keine erkennbaren Fremdphasen haben. Vergleichsuntersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop zeigen, daß die Ergebnisse aus dem TEM auf Schichten auf Silizium übertragbar sind [Kur05].

Da die magnetischen Eigenschaften der Heusler-Legierungen, wie in Kapitel 2 erläutert, ausschlaggebend für die Spinpolarisation sind, wurden die Proben in der Arbeitsgruppe von Professor Kötzer an unserem Institut in einem SQUID-Magnetometer untersucht. Diese Magnetisierungsmessungen zeigen, ob weitere ferromagnetische Phasen vorliegen. Beispiele für einphasige Proben und Proben mit Fremdphasen wurden gezeigt. Der Vergleich der Curie-Temperatur und der Sättigungsmagnetisierung der Schichten mit Werten für das Volumenmaterial und mit theoretischen Berechnungen lassen auf die hohe Qualität der Proben schließen. Im Fall der hier ausführlich vorgestellten Probe Si#22 stimmt die Curie-Temperatur mit dem Literaturwert für Volumenmaterial überein. Die Sättigungsmagnetisierung liegt unter dem theoretisch erwarteten Wert, ist allerdings deutlich höher als die bisher an Schichten veröffentlichten experimentellen Werte. Si#22 zeigt in den Hysteresekurven nahe der Curie-Temperatur superparamagnetisches Verhalten, das in Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen auf eine granulare Struktur schließen läßt [Kur05].

In den elektrischen Messungen an Probe Si#22 wirkt sich die granulare Struktur ebenfalls aus. Dadurch, daß die Schicht nicht geschlossen ist, sondern aus einzelnen Körnern besteht, fließen die Strompfade nicht nur durch die Heusler-Legierung, sondern auch durch das Substrat. Deshalb ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstands nicht einfach zu deuten. Für Raumtemperatur liegt der Widerstand im erwarteten Bereich.

Ni_2MnIn ist ein mögliches Material für spinpolarisierte Elektroden. Daher wurde mit der Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie die Spinpolarisation gemessen. Für die Schicht Si#22 wurde eine Polarisation von $P = 0,54$ ermittelt, ein deutlich größerer Wert als bei konventionellen Ferromagneten [vO05].

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß mit der beschriebenen Technik stöchiometrische Ni_2MnIn -Filme mit L_{21} -Struktur hergestellt werden können. Die Substrattemperatur, bei der sich diese Struktur ausbildet, wurde optimiert. In Übereinstimmung mit den strukturellen Daten deuten auch die magnetischen Eigenschaften auf die hohe Qualität der Ni_2MnIn -Filme hin. Durch den Wegfall des Lithographieprozesses gibt es keine durch den Lack bedingte Einschränkung der Substrattemperatur, so daß die Schichtqualität gesteigert werden konnte. Die Messung der Spinpolarisation mit der Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie ergibt einen vielversprechend hohen Polarisationsgrad.

In Zukunft wird mit dem in Kapitel 3.4.4 beschriebenen Substrathalter auf InAs-Bruchkanten aufgedampft, so daß die Ni_2MnIn -Schichten geordnet und gitterangepaßt auf dem Substrat aufwachsen können. Wir erwarten dann insbesondere geschlossene, epitaktisch auf InAs aufgewachsene Schichten. Mit

$\text{Ni}_2\text{MnIn}/\text{InAs}$ -Kontakten soll dann die Spininjektion in niedrigdimensionale Elektronensysteme des Halbleiters InAs gemessen werden. Mit der hohen Spinpolarisation, die für eine $\text{Ni}_2\text{MnIn}/\text{InAs}$ -Grenzfläche berechnet wurde, kann man eine deutlich höhere Spininjektion erwarten als bei konventionellen Ferromagneten. Dies sollte sich zum Beispiel in einem verstärkten Spinventil-Effekt zeigen.

Kapitel 9

Veröffentlichungen

Artikel in Zeitschriften

- M. Kurfiß, F. Schultz, R. Anton, G. Meier, L. von Sawilski und J. Kötzler. *Structural and magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films*, J. Magn. Magn. Mat. **290-291**, 591 (2005), siehe Seite 83.
- M. Kurfiß und R. Anton. *Structural and magnetic properties of vapour deposited thin films of the Heusler alloy Ni_2MnIn* , Journal of Alloys and Compounds **361**, 36 (2003), siehe Seite 86.
- P.B.W. Burmester, G. Huber, M. Kurfiß und M. Schilling. *Crystalline growth of cubic (Eu,Nd): Y_2O_3 thin films on $\alpha-Al_2O_3$ by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. A **80**, 627 (2005), siehe Seite 90.
- P.B.W. Burmester, T. Ishii, G. Huber, M. Kurfiß und M. Schilling. *Characterization of crystalline europium doped $\alpha-Y_2O_3$ PLD-films grown on $\alpha-Al_2P_3$* , Materials Science and Engineering B **105**, 24 (2003), siehe Seite 97.
- R. Rauer, J. Bäckström, D. Budelmann, M. Kurfiß, M. Schilling, M. Rübhausen, T. Walter, K. Dörr und S. L. Cooper. *Thickness dependent phase separation in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films*, Appl. Phys. Lett. **81**, 3777 (2002), siehe Seite 94.

Tagungsbeiträge

- M. Kurfiß, M. Karger, M. Schilling, R. Rauer, D. Budelmann und M. Rübhausen. *Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie und Ellipsometrie an LCMO-Filmen*, Frühjahrstagung der DPG, (2001).

- M. Kurfiß, G. Meier, T. Matsuyama und R. Anton. *Präparation und magnetische Charakterisierung von Ni_2MnIn -Filmen auf Silizium und Indiumarsenid*, Frühjahrstagung der DPG, (2002).
- P.B.W. Burmester, G. Huber, M. Kurfiß und M. Schilling. *Optisch aktive, kristalline, Selten Erd dotierte Y_2O_3 -PLD Schichten auf Saphir*, Frühjahrstagung der DPG, (2002).
- M. Kurfiß, S. von Oehsen, C. Pels, G. Meier, R. Anton und U. Merkt. *Magnetische und elektrische Charakterisierung von Ni_2MnIn -Filmen auf Silizium und Indiumarsenid*, Frühjahrstagung der DPG, (2003).
- S. von Oehsen, C. Pels, M. Kurfiß, G. Meier und U. Merkt. *Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie und Transporteigenschaften von Ni_2MnIn* , Frühjahrstagung der DPG, (2003).
- P.B.W. Burmester, T. Ishii, G. Huber, M. Kurfiß und M. Schilling, *Characterization of crystalline Europium doped Yttria PLD-films grown on Corundum*, E-MRS spring meeting, (2003).
- F. Schultz, M. Kurfiß, R. Anton, C. Pels, G. Meier und U. Merkt, *Ni_2MnIn -Schichten: Herstellung sowie elektrische und magnetische Charakterisierung*, Frühjahrstagung der DPG, (2004).
- J. M. Scholtyssek, S. von Oehsen, C. Pels, M. Kurfiß, G. Meier und U. Merkt, *Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie und $R(T)$ -Messungen an der Heuslerlegierung Ni_2MnIn* , Frühjahrstagung der DPG, (2004).
- M. Kurfiß, F. Schultz, L. v. Sawilski, J. Kötzler, R. Anton und G. Meier. *Structural and magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films produced by co-evaporation from two sources*, Joint European Magnetic Symposia, (2004).
- M. Kurfiß, F. Schultz, J. M. Scholtyssek, R. Anton, G. Meier und U. Merkt. *Heusler alloy Ni_2MnIn : Structural and magnetic properties of thin films*, International Symposium on „Quantum Hall Systems and Quantum Materials“ (2004).
- S. von Oehsen, J. M. Scholtyssek, C. Pels, M. Lieske, M. Kurfiß, R. Anton, G. Meier und U. Merkt. *Spin polarization of thin Ni_2MnIn Heusler-films*, International Symposium on „Quantum Hall Systems and Quantum Materials“ (2004).
- G. Neuber, R. Rauer, C. Pels, M. Kurfiß, G. Meier und M. Rübhausen. *Spectral generalized magneto-optical ellipsometry on thin films of iron, permalloy and Ni_2MnIn* , International Symposium on „Quantum Hall Systems and Quantum Materials“ (2004).



ELSEVIER

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 0 (2004) 1–0



www.elsevier.com/locate/jmmm

Structural and magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films

M. Kurfiss^{a,*}, F. Schultz^a, R. Anton^a, G. Meier^a, L. von Sawilski^a, J. Kötzler^a

^a *Institut für Angewandte Physik und Zentrum für Mikrostrukturforschung, Universität Hamburg, Jungiusstraße 11, 20355 Hamburg, Germany*

Abstract

By co-evaporation of Ni and an alloy of Mn and In, thin films of the Heusler alloy Ni_2MnIn are deposited at temperatures around 300°C. Electron diffraction reveals the L_{21} ordered cubic structure ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Magnetization data shows an onset of ferromagnetism at 318 K in close agreement with previous results on bulk Ni_2MnIn , while the saturation magnetization appears to be 15 % below the bulk value. The field dependent and the zero-field cooled magnetizations indicate superparamagnetism, which can be related to the granular nanostructure of the films: a particle size of 23 nm is extracted, which is in the order of the film thickness (39 nm) and agrees with a mean grain size of (25 ± 5) nm observed by transmission-electron microscopy. The magnetic blocking at $T_{bl} = 280$ K is attributed to the strong dipole interaction between the grains.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.70.-i; 68.55.Jk; 68.55.Nq; 75.50.Cc

Keywords: Heusler alloy; Thin films - ferromagnetic; Structural ordering; SQUID

The Heusler alloy Ni_2MnIn is an interesting material for the injection of spin-polarized currents into semiconductors. At the interface between Ni_2MnIn and InAs a spin polarization at the Fermi level of 100% is predicted by Kilian et al. [1]. Fully ordered Ni_2MnIn has a cubic face centered crystal structure with the space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (L_{21}). In addition the bulk lattice constant $a_0 = 0.6069$ nm [2] fits perfectly on InAs (100). It has been shown in various publications [3–7] that it is important for optimum magnetic properties to avoid disorder like the B2 structure.

We prepare Ni_2MnIn films by evaporating the components from two independent sources, one for nickel and the other for a stoichiometric MnIn alloy. It is possible to evaporate manganese and indium from the same crucible because both metals have nearly the same vapor pressure above 1000 K. The deposition rates are controlled by two mass spectrometers with cross-beam ion sources. Alloy films are deposited simultaneously on bulk Si (100) as well as on thin film

substrates of amorphous carbon at temperatures up to 440°C. Morphology and crystal structure are investigated by transmission-electron microscopy (TEM), electron diffraction and atomic-force microscopy (AFM). The stoichiometry is determined by x-ray spectroscopy (EDX) in a TEM and in a scanning-electron microscope.

Fig. 1(a) shows a TEM image of a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{24}\text{In}_{26}$ film grown at 300°C on amorphous carbon. Although the film is 39 nm thick it is not continuous, but consists of grains approximately 25 nm in diameter (see Fig. 1(a,b)). The AFM image in Fig. 1(c) shows a simultaneously deposited film on a silicon substrate with native oxide. Fig. 1(d) is the corresponding electron-diffraction pattern. The sharp rings indicate large grains in the crystal structure. From the diffraction pattern one can deduce that the film has indeed the $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (L_{21}) structure, because in contrast to the $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (B_2) structure there are reflections from the (111) planes. Higher deposition temperatures and an increased content of nickel leads to segregation of other phases. Films deposited at room temperature or below exhibit rather diffuse diffraction patterns due to

* Corresponding author. Tel: +49 40 42838-5282; fax: -6990
Email address: mkurfiss@physnet.uni-hamburg.de (M. Kurfiss).

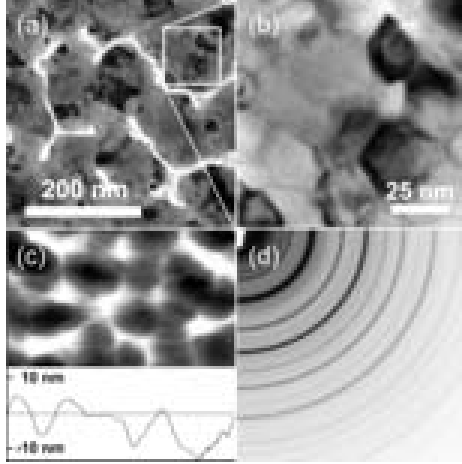


Fig. 1. (a) TEM image of a 39 nm thick Ni_2MnIn film with nearly perfect stoichiometry grown at 300°C . (b) Blowup of a region of Fig. 1(a). (c) AFM image with the same scale as Fig. 1(a) of the thin film deposited simultaneously on a silicon substrate. (d) The diffraction pattern of the film shows the $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ phase of Ni_2MnIn .

very small grain sizes [5,6]. Increased contents of nickel and indium result in larger grains, while an increased content of manganese leads to smaller grains, and broader rings in the diffraction pattern. The $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ phase of Ni_2MnIn seems to be stable in the range of a few percent deviation from stoichiometry as long as the deposition temperature is not too high [5].

The magnetization has been measured by a SQUID-magnetometer (Quantum Design MPMS2) in both field-cooling (FC) and zero-field cooling (ZFC) as well as in the hysteresis mode in fields up to 796 kA/m between 5 K and 350 K for films on silicon substrates. The temperature variation of the magnetization is shown in Fig. 2. The onset of a continuously increasing magnetization near 320 K indicates a single ferromagnetic phase with an appearance of irreversibility around a blocking temperature, $T_{bl} = (280 \pm 5)$ K, as evidenced by the ZFC curve.

In order to examine in more detail the magnetism of this film, we measured hysteresis loops, some of which are depicted in Fig. 3. Using the classical approach to saturation, $M(H, T \rightarrow 0) = M_0(1 - H_1/H)$, we find at 5 K for the saturated magnetization, $M_0 = 560$ kA/m. This value is larger than 420 kA/m previously obtained by Xie et al. [3], but still below the saturation value of 696 kA/m expected for $16.8 \mu_B$ per fcc unit cell [10]. Regarding the inhomogeneous nanostructure in Fig. 1(a) we relate this difference to voids and possibly dead magnetic volume near the grain boundaries.

As the most interesting phenomenon, we consider

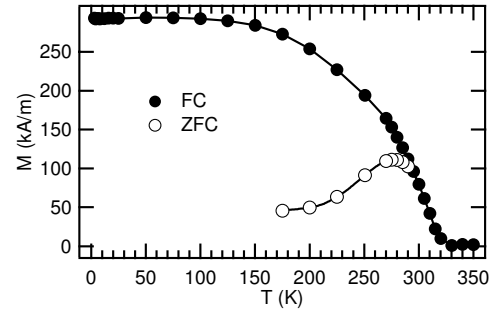


Fig. 2. Temperature dependence of the in-plane magnetization of the Heusler film measured in $H=12$ kA/m upon field cooling (FC) and after zero-field cooling (ZFC).

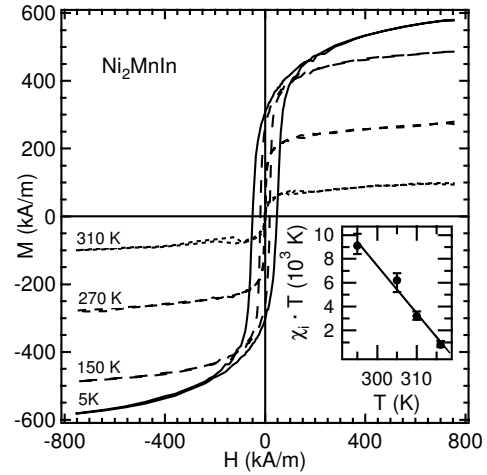


Fig. 3. Hysteresis loops of the in-plane magnetization. Note the presence of extended magnetization plateaus, even at high temperatures, which may be related to superparamagnetism (SP). Inset: Curie constant of SP, $C_{SP}(T) = \chi_i \cdot T$, extracted from the initial slope, $\chi_i = (dM/dH)_{H=0}$, of the magnetization isotherms.

the shape of the $M(H)$ -loops. In clear distinction to a bulk ferromagnet, they saturate already in small fields reaching rather low values for the plateau magnetization $M_P(T)$ at high temperatures. This behavior is very similar to that of the superparamagnetism (SP) of ferromagnetic particles approaching their Curie-temperature [11]. Following this scenario, we analyze the temperature dependence of $M_P^2(T)$ (see Fig. 4) and of the SP Curie-constant $C_{SP} = \chi_i \cdot T$, where $\chi_i(T)$ is the initial slope of the isothermal magnetization above T_{bl} (see inset to Fig. 3). Both display a nice linear, i.e. mean-field like behavior, as it is observed for fer-

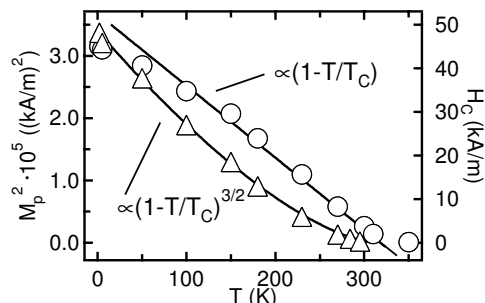


Fig. 4. Temperature variations of the squared plateau magnetization (\circ) $M_p^2(T)$ and of the coercive field (Δ) $H_C(T)$ and fits to power laws in $(T_C - T)$.

romagnetic nanoparticles [11], defining independently the same $T_C = 318(1)$ K. Moreover, from the ratio out of both quantities and from $M_0 = 560$ kA/m, one can determine the maximum magnetic moment of a grain [11] $\mu_g = 3k_B C_{SP}(T) M_0 / M_p^2(T)$. By inserting the results shown in Figs. 3 and 4, we obtain $(9 \pm 1) \cdot 10^5 \mu_B$. Then, considering the volume and the theoretical moment of $16.8 \mu_B$ per cubic unit cell [10], we find for the mean volume of a grain $(23 \text{ nm})^3$. This result is consistent with the TEM image in Fig. 1, from which a mean grain size of $d = (25 \pm 5)$ nm can be inferred.

Next we discuss the low-field blocking temperature, $T_{bl} = 280$ K (see Fig. 2). As in Ref. 11, we use the Bean-Livingston (BL) criterion to estimate the energy of the underlying blocking mechanism, $E_{bl}(T_{bl})/k_B = 25 \cdot T_{bl} = 7 \cdot 10^3$ K. Due to the size and the close packing of the superparamagnetic grains, one may expect their mutual dipolar interaction, $E_{dd}(T) \approx z\mu_g^2(T)/4\pi\mu_0 d^3 = (z/8)k_B C_{SP}(T)$ [11] to prevail, where z represents a scale factor depending on the actual packing density and arrangement of the grains. Inserting $C_{SP}(T) = 1.34 \cdot 10^5 \text{ K} (1 - T/T_C)$ (see inset to Fig. 4) into the BL-criterion, we find from $E_{bl}(0) = E_{bl}(T_{bl})/(1 - T_{bl}/T_C) = 6 \cdot 10^4$ K for the scale factor $z=3.5$. Taking into account the number of next-nearest grains in the film, $z_{nn} \approx 4$ (see Fig. 1b), this is a reasonable result, supporting our SP model. Hence, the same grain size obtained from the magnetic analyses and the TEM-images indicates that under the present, same growth conditions the granular structure is rather insensitive to the substrate, Si(100)(native oxide) and amorphous carbon, respectively.

Below the blocking temperature, the hysteresis loops reveal finite coercive fields being depicted in Fig. 4. Upon decreasing temperature, the H_C can be described by the simple law, $H_C(T) = 50 \text{ kA/m} (1 - T/T_C)^{3/2}$. Note that $H_C \approx 2.8 \text{ kA/m}$ and $\approx 0.95 \text{ kA/m}$ observed on $\text{Ni}_2\text{MnIn}/\text{InAs}$ -films at temperatures of 10 K [3] and

200 K [4], respectively fall below this line. One possible reason could be the different interface to the substrate, Si(100)(native oxide) in our case, which may induce an uniaxial anisotropy via a magneto-elastic coupling. We also believe, that the granularity of the present film enhances the coercivity, since the grain boundaries suppress the magnetization reversal, which in homogeneous films is attained by domain-wall motion as in Ref. [3,4].

In conclusion, we have prepared Ni_2MnIn -films the structural and magnetic characterizations of which provide coherent results. A stoichiometric film revealed a single-phase L_{21} fcc structure with an onset of ferromagnetism near T_C of the bulk alloy and superparamagnetic behavior below T_C . Our magnetic analysis yielded for the grain volume $(23 \text{ nm})^3$, which agreed with our observations by TEM and moreover, the blocking temperature could be related to the dipolar interaction between the grains. The reduced saturation magnetization indicates a non-magnetic intergranular volume of about 15 %, which suppresses any intergranular exchange interaction. At low temperatures, the grains develop a rather strong coercivity, probably due to some strain between film and substrate. All these results call for more homogeneous and strain-free films in order to achieve improved magnetic and transport behavior.

We gratefully acknowledge fruitful discussions with T. Matsuyama and U. Merkt and thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support via SFB 508 "Quantenmaterialien".

References

- [1] K.A. Kilian, R.H. Victora, IEEE Trans. Magn. 37, (2001) 1976.
- [2] P.J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak, Philos. Mag. B 49, (1984) 295.
- [3] J.Q. Xie, J.W. Dong, J. Lu, C.J. Palmström, Appl. Phys. Lett. 79, (2001) 1003.
- [4] J.W. Dong, J. Lu, J.Q. Xie, L.C. Chen, R.D. James, S. McKernan, C.J. Palmström, Physica E 10, (2001) 428.
- [5] M. Kurfürst, R. Anton, J. Alloys and Compounds 361, (2003) 36.
- [6] M.D. Huang, N. N. Lee, B. J. Kim, Y. P. Lee, Y.V. Kudrayavtsev, IEEE Trans. Magn. 40, (2004) 2757.
- [7] K.W. Kim, Y.V. Kudrayavtsev, J. Y. Rhee, N. N. Lee, Y. P. Lee, IEEE Trans. Magn. 40, (2004) 2775.
- [8] P.J. Webster, Contemp. Phys. 10, (1969) 559.
- [9] G.L.F. Fraga, J.V. Kunzler, F. Ogiba, D.E. Brandao, phys. stat. sol. A 83, (1984) K187.
- [10] E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, P. Bruno, Phys. Rev. B70, (2004) 024427.
- [11] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, Phys. Rev. B 67, (2003) 224416.



Journal of Alloys and Compounds 361 (2003) 36–39

Journal of
ALLOYS
AND COMPOUNDS

www.elsevier.com/locate/jallcom

Structural and magnetic properties of vapour deposited thin films of the Heusler alloy Ni_2MnIn

M. Kurfuß, R. Anton*

Institut für Angewandte Physik und Zentrum für Mikrostrukturforschung, Universität Hamburg, Jungiusstrasse 11, D-20355 Hamburg, Germany

Received 26 February 2003; accepted 18 March 2003

Abstract

First results are presented of investigations on thin films of the ternary alloy Ni_2MnIn prepared by co-evaporation of the components onto Si or InAs substrates, as well as onto thin films of amorphous carbon. The latter specimens were used for investigations of the morphology and crystallographic structure by transmission electron microscopy and diffraction. The film composition was checked by X-ray spectroscopy (EDX). Virtually stoichiometric films deposited at 80 and 150 °C exhibited very small grain sizes. From the rather diffuse diffraction patterns, the crystallographic phase could not be determined unambiguously. At a deposition temperature of 300 °C, large grains with sizes around 100 nm were formed, resulting in sharp diffraction rings, and the expected cubic structure ($Fm\bar{3}m$) was verified by quantitative evaluation of the d -spacings. Deviations from stoichiometry led to pronounced changes of the morphology, and to segregation of other phases. The surface roughness of stoichiometric films with a thickness of about 100 nm on Si or InAs substrates was measured by atomic force microscopy to be around 1 nm. Preliminary SQUID measurements of the magnetic properties of such films clearly revealed a ferromagnetic hysteresis, and yielded a saturation magnetization of the order of 400 emu/cm³.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Thin films; Transition metal compounds; Magnetically ordered materials; Magnetic measurements; TEM

1. Introduction

The interest in ferromagnetic metals and alloys with a high degree of spin polarization at the Fermi level is rapidly increasing for the development of spin electronic devices. In particular, so-called half-metallic ferromagnets are promising candidates, as band structure calculations have predicted that the conduction electrons are fully polarized with only one spin orientation, while the electrons with the other spin orientation are separated by a considerable band gap [1]. It is hoped that spin injection from thin films of these materials into semiconductors can be utilized in new spintronics applications [2]. We have focused on the ternary intermetallic compound Ni_2MnIn , which belongs to the class of Heusler alloys with general composition X_2MnY ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni} \dots$, and $\text{Y}=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{In} \dots$) [3]. Fully ordered, bulk Ni_2MnIn has a cubic

crystal structure (L2_1 , $Fm\bar{3}m$). Lattice constants a_0 of 0.6069 and of 0.6024 nm are reported in the literature [4,5]. In any case, this would be a nearly perfect match to that of an InAs (001) substrate ($a_0=0.6058$ nm), which has the additional advantage of the absence of a Schottky barrier. It has been shown by Dong et al. and Xie et al. that epitaxial growth of Ni_2MnIn on InAs(001) can be achieved in an MBE environment [6,7]. However, the crystallographic structure was reported to deviate from the expected L2_1 phase. Also, the Curie temperature was rather low (~ 290 K [7]), while that of the bulk alloy is ~ 314 K. Apparently, disorder in the Mn and In sublattices causes the formation of the B2 structure with less favourable properties, depending on the deposition parameters. Further work is necessary to clarify the situation. Our aim was to investigate the properties of Ni_2MnIn films on InAs under growth conditions compatible with patterning by lift-off processes, which would be needed for device fabrication. In this paper, we present first results on the structural, morphological, and magnetic properties of polycrystalline alloy films produced by co-deposition of the components on oxide covered Si and InAs substrates, as well as on amorphous carbon.

*Corresponding author. Tel.: +49-40-42838-5281; fax: +49-40-42838-6990.

E-mail address: anton@physnet.uni-hamburg.de (R. Anton).

2. Experimental

Alloy films were produced by co-evaporation of the constituents Ni, Mn, and In from a triple source (EFM3, Omicron) with independent, flux-controlled crucibles. The individual vapour beams were focussed onto the substrate holder, such that a rather homogeneous alloy composition was obtained within an area of a few mm in diameter. Substrates were cut from Si and InAs wafer material, and were degassed at 300 °C in vacuum prior to the depositions, but the surface oxide layers were not removed. Deposited films were structured at a scale of some 100 µm by lift-off processes with a photoresist, so as to produce patterns suitable for measurements of the electrical and magnetic properties by standard four-point resistance measurements, and by atomic and/or magnetic force scanning microscopy (AFM/MFM), as well as by superconducting quantum devices (SQUID). In addition, thin film substrates of amorphous carbon (a-C) were used for elucidating the alloy film morphology and crystallography by direct imaging and diffraction, respectively, using transmission electron microscopy (TEM). Films of a-C with thickness 15 nm were supported on TEM specimen grids, which were either clamped on the Si or InAs substrates, or they were used in separate deposition runs. Depositions were performed at temperatures from 80 to 300 °C at rates of about 0.05 nm/s. Film composition was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Films on TEM grids generally allow more accurate measurements because of the greater signal-to-background ratios than on bulk substrates.

3. Results

Generally, stoichiometric alloy films deposited on a-C at temperatures of 80 or 150 °C exhibit quasi-amorphous or polycrystalline morphologies with very small grain sizes below 5 nm. An example is shown in the TEM image in Fig. 1a. Correspondingly, the diffraction pattern consists of rather diffuse rings, which do not allow determination of the crystallographic phase unambiguously (see Fig. 1b). In contrast, at a deposition temperature of 300 °C, large grains are formed with sizes around 50 nm, resulting in sharp diffraction rings (see Fig. 2a and b, respectively). EDX measurements on this film resulted in a composition of $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{21}\text{In}_{31}$, with error margins of about 1 at.%. Quantitative analysis of the lattice spacings was performed by calibration of the diffraction pattern with evaporated MgO crystals, which served as a standard. The results are listed in Table 1. Most rings could be indexed according to published diffraction data of the expected cubic structure for Ni_2MnIn (12₁, $Fm\bar{3}m$), or to computed data [4,8]. Also, the ring intensities compare rather well, as can be seen from the data in Table 1, as well as in the radial intensity distribution in Fig. 2c. From the measured d -spacings, a lattice parameter of 0.6022 ± 0.0030 nm was calculated, in close agreement with the literature values [4,5]. No indications for other, segregated phases were found, with the exception perhaps of one very weak ring, which could not be identified.

At a deposition temperature of 300 °C, the typical diffraction pattern of the $Fm\bar{3}m$ phase of Ni_2MnIn was found in a range of overall compositions of about 5 at.%

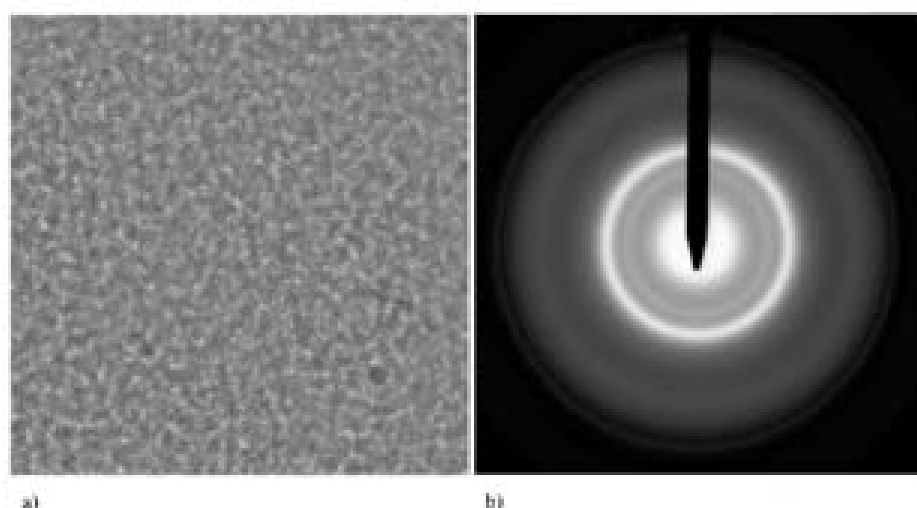


Fig. 1. (a) TEM image of a virtually stoichiometric $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{21}\text{In}_{31}$ film deposited on a-C at 150 °C. The field of view is 360 nm square. (b) Corresponding electron diffraction pattern. The film thickness was about 30 nm. Due to the very small grain size, the diffraction rings are rather diffuse.

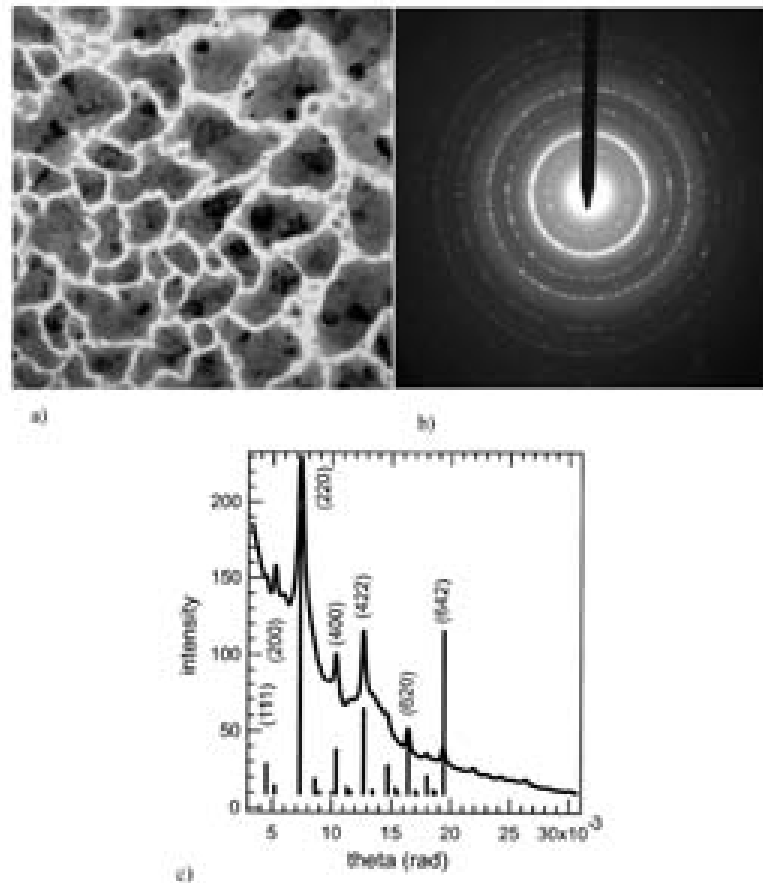


Fig. 2. (a) Similar to Fig. 1, but for a deposition temperature of 300 °C. The field of view is 400 nm square. At a thickness of 30 nm, the film is not yet continuous. Note the pronounced Bragg contrast in the islands. (b) Corresponding selected area diffraction pattern. Due to the large grain sizes, the diffraction rings are resolved into discrete reflections. (c) Azimuthally averaged radial intensity distribution of the pattern shown in (b), and normalized ring intensities given in the literature for the stoichiometric alloy (see also Table 1).

around stoichiometry. However, greater deviations were found to strongly influence the morphology of the films, as well as lead to segregation of other phases. An increased content of Mn caused a decrease of the grain size, leading to broadened diffraction rings, even at a deposition temperature of 300 °C. On the other hand, an increased content of either Ni or In resulted in larger grains with more pronounced Bragg contrast, and, in the case of In, with more rounded shapes. In these cases, the diffraction rings were generally sharp, and the occurrence of additional rings indicated local segregation of other phases, probably of Ni–Mn or Ni–In binary alloys. Due to the large number of possible phases with varying lattice constants, definite identification is difficult.

For measurements of the electrical and magnetic properties, virtually stoichiometric alloy films with thickness up to 100 nm were deposited on oxide covered Si and InAs substrates at a temperature of 80 °C. The surface roughness was measured by atomic force microscopy (AFM), yielding rms values up to 1 nm. This roughly corresponds to the grain size in these polycrystalline films. The electrical resistivity exhibited an unusual dependence on temperature, with metallic character at around room temperature, but a sudden increase at lower temperatures. This is currently being investigated in more detail, and results will be reported separately.

Preliminary SQUID measurements on our films clearly revealed ferromagnetic behaviour. Fig. 3 shows the vari-

Table 1

Comparison of electron diffraction measurements for thin films of Ni_2MnIn with X-ray powder diffraction data taken from the literature (see text). d -Spacings and intensities written in italics were computed [8] on the basis of the lattice constant of 0.6024 nm, given in Ref. [5]. The d -spacing with an asterisk (*) could not be identified

Present work		Literature data [5]		
d -Spacing (nm)	Intensity	d -Spacing (nm)	Intensity	hkl
0.3452	Weak	0.345	9	111
0.2984	Medium	0.2996	3	200
0.2613*	Very weak	?	—	—
0.2120	Very strong	0.2122	100	220
0.1848	Very weak	0.1812	4	311
0.1754	Very weak	0.1735	2	222
0.1506	Strong	0.1504	9	400
0.1354	Very weak	0.1381	2	331
0.1233	Strong	0.1236	28	422
0.1072	Weak	0.1061	10	440
0.0949	Medium	0.0953	17	620
0.0877	Weak	0.0869	6	444
0.0803	Medium	0.0805	58	642

ation of the magnetic moment with magnetic field at a temperature of 300 K for a patterned film with thickness 80 nm on Si. The scatter of the data results from the small net volume of this film. From averaged data, a saturation magnetization of the order of 400 emu/cm^3 was estimated, which is not too far from the value of 484 emu/cm^3 reported by Xie et al. for an epitaxially grown film on $\text{InAs}(001)$ [7].

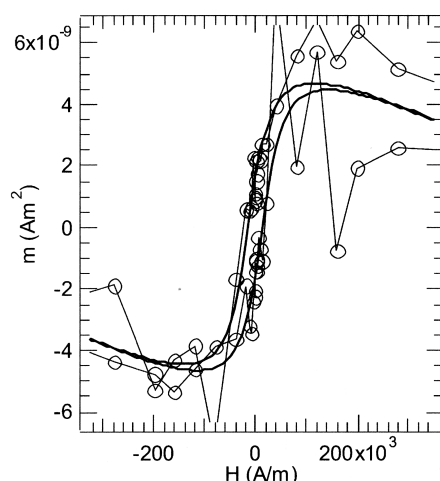


Fig. 3. First SQUID measurement at room temperature (○) of a virtually stoichiometric alloy film deposited on Si at 80 °C. The solid curves are fits to the experimental data. Despite the scatter of the data, the hysteretic behaviour is clearly revealed, and a saturation magnetization of 400 emu/cm^3 can be estimated.

4. Discussion and conclusion

Our results clearly show that stoichiometric thin films of the Heusler alloy Ni_2MnIn can be produced by co-evaporation of the constituents. However, in order to obtain the cubic $Fm\bar{3}m$ structure, which is desired for the anticipated spin electronic applications, deposition temperatures of the order of 300 °C seem to be necessary, at least for our polycrystalline films on amorphous substrates, which we have used so far. Whether this temperature can be somewhat reduced for epitaxial film growth on single crystalline InAs , with nearly perfect lattice matching, will be investigated in the future. Such an effect may be expected from the results of Dong et al. and Xie et al., who obtained epitaxial growth on clean $\text{InAs}(001)$ at 80 °C, although these authors assume the formation of the partly disordered B2 structure [6,7].

Our systematic deposition experiments with varying film compositions also indicate that the stoichiometric phase is rather stable in a certain range of compositions. Deviations of about 5 at.% seem to cause segregation of other, binary phases. The influence of such effects on the electronic and magnetic properties will be investigated in the course of our continuing work. Our first measurements of the magnetic behaviour are encouraging, as they resulted in a reasonable value of the saturation magnetization, and indicate that the Curie temperature is not lower than room temperature.

Acknowledgements

We are grateful to Örjan Festin for performing the SQUID measurements.

References

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] W.E. Pickett, J.S. Moodera, *Phys. Today* 54 (2001) 39.
- [3] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 12 (1903) 220.
- [4] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak, *Philos. Mag. B* 49 (1984) 295.
- [5] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, File No. 40-1208 (1988); note: we refer to this data, although the origin is not clear, as it could not be found in the given reference.
- [6] J.W. Dong, J. Lu, J.Q. Xie, L.C. Chen, R.D. James, S. McKernan, C.J. Palmström, *Physica E* 10 (2001) 428.
- [7] J.Q. Xie, J.W. Dong, J. Lu, C.J. Palmström, S. McKernan, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1003.
- [8] Computer code 'PowderCell 2.4', W. Kraus and G. Nolze, BAM Berlin, Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin, Germany.

Appl. Phys. A 80, 627–630 (2005)

DOI: 10.1007/s00339-003-2250-1

Applied Physics A

Materials Science & Processing

P.B.W. BURMESTER^{1,✉}G. HUBER¹M. KURFISS²M. SCHILLING³

Crystalline growth of cubic (Eu, Nd):Y₂O₃ thin films on α -Al₂O₃ by pulsed laser deposition

¹ Institute of Laser Physics, University of Hamburg, Jungiusstrasse 9, 20355 Hamburg, Germany² Institute of Applied Physics, University of Hamburg, Germany³ Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, Technische Universität Braunschweig, Germany

Received: 5 March 2003/Accepted: 2 June 2003

Published online: 2 September 2003 • © Springer-Verlag 2003

ABSTRACT In this paper we report on the growth of crystalline, europium- and neodymium-doped cubic yttria ((Eu, Nd):Y₂O₃) thin films on hexagonal corundum (α -Al₂O₃) substrates using the pulsed laser deposition (PLD) technique. A KrF excimer laser was used to ablate material from ceramic (Eu, Nd):Y₂O₃ targets. The yttria films were deposited on the α -Al₂O₃ (0001) substrates. X-ray diffractometry (XRD) revealed that the films grew in the Y₂O₃ [111]-direction. The surface topography of the films was investigated using atomic force microscopy (AFM).

PACS 81.15.Fg; 42.70.hj; 68.55.Jk

1 Introduction

The first attempts of thin-film growth of semiconductor compounds by evaporating these materials under vacuum conditions using high-energy laser pulses [1] were performed shortly after the invention of the laser. However, forceful development of the pulsed laser deposition (PLD) technique did not set in until the early 1990s when high-temperature superconductive YBa₂Cu₃O₇ films were grown successfully by PLD [2, 3]. In the following years, PLD proved to be a very versatile and competitive technique applicable for the deposition of many materials such as solid thin films and high-temperature superconductors including compound semiconductors, dielectrics, ferroelectrics, polymers, electro-optic as well as giant-magnetoresistance oxides and various types of heterostructures [4]. Very recently, the technique gained in importance in the field of thin-film growth of rare-earth-doped oxides like (Ti:Al₂O₃) [5, 6] as well as Nd-doped YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, Gd₃Ga₅O₁₂ and KGd(WO₄)₂ [7–9] for optical applications, such as waveguide lasers. The PLD technique features numerous advantageous properties such as a low contamination level, a relatively high deposition rate and the precise transfer of complex stoichiometries from the target to the film on the substrate. The PLD process always starts with the laser exposure of a solid or liquid target. Due to absorption, the material is heated and evaporated. A cloud

of liquid drops, clusters, neutral atoms, ions and electrons develops near the target surface and interacts with the laser radiation in the following manner. Free electrons are accelerated via inverse bremsstrahlung and cause an ionization of the other vapor particles and a plasma develops. The plasma is heated during the laser pulse as a consequence of the energy transfer from the radiation field via the electrons. The light and fast ions sweep along the heavier ones. The kinetic energy of the ions, which can exceed 100 eV, significantly depends strongly on the process parameters and the ions involved. Due to the high kinetic energy of the impinging ions, PLD films are very dense and in principle crystalline growth is possible.

Cubic Y₂O₃ belongs to the sesquioxides, which are attractive host materials for laser active rare earth ions [10–14]. The good laser properties are attributed in particular to the low phonon energies of Y₂O₃ [15] and to the high heat conductivity. Although the heat conductivity has already been determined to be $K = 27 \text{ W/(K m)}$ in the 1960s [16], the heat conductivity was measured again using bulk single crystals grown at the authors' laboratories in order to verify this extremely high value. The recent investigations could not reproduce the extremely high values but the measured heat conductivity of $K = 12.8 \text{ W/(K m)}$ at $T = 323 \text{ K}$ [17] is still very high in comparison to other oxides used successfully as laser host materials. Besides the good laser properties of yttria, Eu:Y₂O₃ is known as one of the most efficient red-emitting phosphors. Due to the high melting point ($T_m = 2410^\circ\text{C}$) and the low solubility in solvents compared to other oxides, it is extremely difficult to grow large bulk crystals from the melt and thin films by liquid phase epitaxy (LPE) on oxide substrates, respectively. Since PLD operates far from the thermodynamic equilibrium it is possible to grow Y₂O₃ thin films on various substrate materials. Y₂O₃ films have already been grown successfully on LaAlO₃ and Si substrates [18–21], which are not suitable for waveguide applications and many other applications in optics because of the high refractive index and the lack of transparency in the visible spectral range. α -Al₂O₃ is an attractive substrate material due to its wide transparency range from the IR to the UV, the low refractive index in comparison to Y₂O₃ and the matching of the thermal expansion coefficients of Y₂O₃ and α -Al₂O₃. Further, α -Al₂O₃ is mechanically and chemically robust and shows a high heat conductivity, so that it acts as an efficient heat sink. In fact, Eu- and Er-doped Y₂O₃ thin films have already been grown on α -Al₂O₃

✉ Fax: +49-40/8998-5195,

E-mail: Burmester@physnet.uni-hamburg.de

by PLD [22, 23], but our experiments differ considerably from the older experiments concerning the process conditions and targets, respectively. In particular the latter experiments were accomplished by alternate target ablation using a pure Y and a sintered Er_2O_3 target in order to get $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ thin films.

2 Material parameters of yttria and corundum

Sesquioxide Yttria can occur in three different crystal structures. At standard temperature and pressure it forms a cubic structure named bixbyite. This structure is stable up to some ten Kelvin below the melting point, when a phase transition to a hexagonal high-temperature structure takes place. At high pressures of 25 kbar the yttria transforms to the monoclinic structure. The cubic bixbyite structure belongs to the space group $Ia\bar{3}$ [24] and the lattice constant is $a = 10.604 \text{ \AA}$ [25]. The unit cell contains 32 cations which are coordinated by oxygen ions in two different forms of distorted octahedrons.

Corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) has a hexagonal crystal structure with lattice constants $a_1 = a_2 = a_3 = 4.7617 \text{ \AA}$ and $c = 12.9947 \text{ \AA}$. The unit cell consists of six layers perpendicular to the c -axis with close-packed oxygen ions. The sixfold coordinated aluminum ions are located in the interstitials. In these c -planes, the aluminum ions are located on the corners of equilateral triangles with side length a_i , but every third corner in each of the three directions remains unoccupied [26–28].

Finally, the thermal expansion coefficients of Y_2O_3 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are quite similar. Depending on the literary source, the values for the coefficients vary slightly around $\alpha_{\text{Y}_2\text{O}_3} \approx 6 - 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for yttria and $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 6.19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\parallel c$) and $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 5.43 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\perp c$) for corundum [16, 29].

3 Experimental set-up

Ceramic targets of $\text{Eu}(4\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Nd}(1\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ were used for ablation. Y_2O_3 (5N) powder was mixed stoichiometrically with Eu_2O_3 (5N) and Nd_2O_3 (5N) powder, respectively. The powders were pressed to disks of 20 mm diameter and sintered at $T = 1650^\circ\text{C}$ for 60 h. The density of the targets exceeded 80% of the density of single-crystalline Y_2O_3 . The target surfaces were cleaned before the deposition experiments by laser ablation without a substrate in the vacuum chamber.

The $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ Al_2O_3 substrate surfaces were (0001) oriented and the surface roughness was $R_{\text{RMS}} \leq 0.2 \text{ nm}$. The thickness of the substrates was either 0.5 mm or 1.0 mm and the substrates were cleaned in two steps with 2-propanone and 2-propanol in a cleanroom. Conductive silver was used to fix the substrates on ceramic stanad disks which were mounted on a resistance heater in the vacuum chamber. The surface temperature of the substrates was measured with a pyrometer. The substrate temperature T_{S} was varied between room temperature and 850°C while the substrate-to-target distance was kept constant at approximately 10 cm.

A Lambda Physik KrF excimer laser with a wavelength of $\lambda = 248 \text{ nm}$, a maximum pulse energy of $E_{\text{p}} = 1.2 \text{ J}$ and a pulse length of $\tau_{\text{p}} \approx 25 \text{ ns}$ was used for the PLD experiments. The beam was directed through a rectangular aperture

in order to get a reasonable top-hat beam profile. The aperture was imaged eccentrically onto the flat and smooth target surface at 45° . The spot size on the target was approximately $2 \times 4 \text{ mm}^2$. During the ablation process the target was rotated around its surface normal and the laser was operated at a repetition rate of 1–5 Hz.

To obtain reproducible and clean process conditions, the vacuum chamber was evacuated before the deposition to a base pressure of $p \approx 10^{-7} \text{ mbar}$. During the deposition, 99.999%-pure oxygen was injected close to the substrate surface on which the films grew. The pressure was kept constant at $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ during the growth of all the thin films presented in this work, since this pressure was found to be most suitable for producing films of homogeneous thickness.

4 Results and discussion

For the determination of the deposition rate, the thicknesses of all the films were measured ellipsometrically. Additionally, one substrate was shaded partially during the deposition process (3000 laser pulses) and the consequent emerging step was measured using a TalyStep profilometer (Taylor–Hobson) as well as an atomic force microscope (AFM) (Topometrix). The deposition rate was determined to be 0.44 \AA/pulse .

The crystallinity and growth direction of the films were investigated by X-ray diffractometry (XRD) using $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ radiation. In Fig. 1a the $\theta - 2\theta$ -scan of the (0001)-oriented $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate is shown. The corresponding peaks can be found as well in the scans of the Y_2O_3 thin films Fig. 1b–d, which were all grown at an oxygen pressure $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$.

Amorphous films lack periodically arranged atoms and well defined crystal planes, and thus the diffractograms of amorphous films do not show any additional peaks in comparison to the substrate. Scan Fig. 1b shows the characteristic diffractogram of a 132-nm-thick amorphous film which was grown at a substrate temperature $T_{\text{S}} = 25^\circ\text{C}$ and a laser fluence $\varrho = 1.3 \text{ J/cm}^2$ on the target surface.

The $\theta - 2\theta$ -scans shown in Fig. 1c and d revealed that crystalline growth of Y_2O_3 films was possible at a substrate temperature of $T_{\text{S}} = 850^\circ\text{C}$ and a laser fluence of $\varrho = 1.3 \text{ J/cm}^2$. After the deposition of these films, the temperature and oxygen pressure were kept constant for 30 min at $T_{\text{S}} = 850^\circ\text{C}$ and $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, respectively. The substrates were cooled down within 30 min. The diffractograms show that these films are uniformly textured and that the growth direction of the Y_2O_3 films is [111]. There are no reflexes that derive from crystallites with a different growth direction or different crystal phase. It is worth mentioning that crystalline growth was proven even for very thin films. The diffractograms 1c and d correspond to a 22-nm and a 4.4-nm-thick film, respectively. The relatively low intensity of the reflexes arising from the substrate in these films originates from a small deviation of the [111] direction from the surface normal. The samples were tilted by a few tenths of a degree around the axis which lies in the substrate surface, as well as in the plane of incidence, in order to maximize the reflex intensities of the Y_2O_3 films. This slight tilt of the [111] direction from the substrate normal might be a consequence of

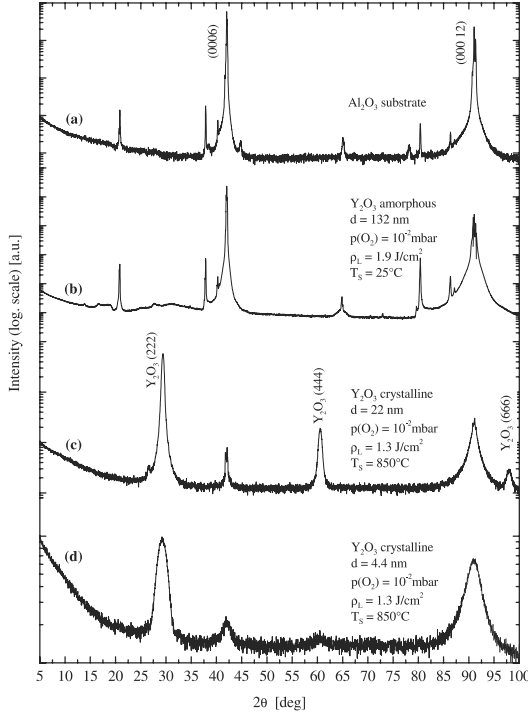


FIGURE 1 Process parameters and $\theta - 2\theta$ -scans of (a) α -Al₂O₃ substrate; (b) amorphous Y₂O₃ film; and (c) and (d) crystalline films

the lattice mismatch between cubic Y₂O₃ (111) and α -Al₂O₃ (0001).

The lattice matching of the two crystal lattices is shown in Fig. 2. In the Y₂O₃ (111) plane there are three Y-sites on the corners of an equilateral triangle with side length $\sqrt{2} \cdot a_{Y_2O_3}$, which almost matches the equilateral triangle in the α -Al₂O₃ (0001) plane with side length $3 \cdot a_{Al_2O_3}$. It should be pointed out that in the (0001) plane there are pairs of Al ions located

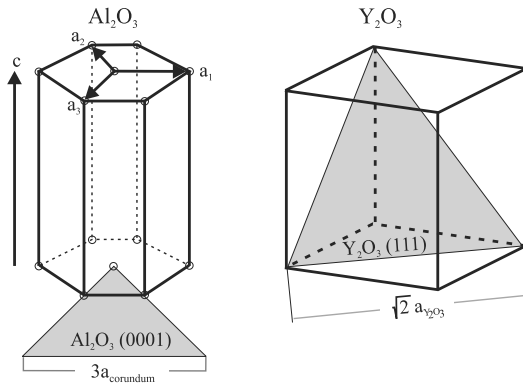


FIGURE 2 Lattice matching of α -Al₂O₃ (left) and Y₂O₃ (right): Sketch of the unit cells as well as the α -Al₂O₃ (0001) and Y₂O₃ (111) plane

on the a -axes spaced by $a_i = 4.7617 \text{ \AA}$ but there are unoccupied sites on these axes spaced by $3 \cdot a_i$. There is a lattice mismatch of 4.7% between Y₂O₃ (111) and α -Al₂O₃ (0001) and the films are compressively strained since the observed slight tilt of the Y₂O₃ [111] direction from the surface normal is not sufficient to compensate the lattice mismatch.

Using Bragg's equation of diffraction, the spacing of the lattice planes can be calculated from the angles of the maxima of the corresponding reflexes. The analysis of the reflexes corresponding to the Y₂O₃ (222) planes shows that the in-plane compressive strain due to pseudomorphic film growth yields a stretching of the lattice in the growth direction. In Fig. 3, a comparison between the spacing of the (222) planes d_{222} of thin films and the spacing in Y₂O₃ bulk material is shown. The crystal lattice is strongly distorted in very thin films of only a few nanometers thickness. In a 4.4-nm-thick film d_{222} is increased by 1.3% compared with a bulk crystal. Apparently, the stress relaxes with increasing film thickness. If the thickness exceeds 100 nm the contribution of the thin, distorted interface layer to the diffracted X-ray signal is so small that no lattice stretching is observed.

Since the surface topography of thin films is important with regard to the waveguide properties, the roughness of the samples was investigated using an AFM in non-contact mode. As already mentioned above, the typical rms roughness of the α -Al₂O₃ substrates was less than 0.2 nm. The surfaces of extremely thin films which were prepared by less than 25 laser pulses ($d \leq 1.1 \text{ nm}$) are as smooth as the surfaces of the uncoated substrates. Obviously, the film growth initially starts as a two-dimensional layer growth mode. However, the surface of a film prepared by 100 laser pulses, which corresponds to an average thickness of 4.4 nm, is not uniformly smooth. Besides large smooth areas, isolated islands develop. Figure 4 shows a $1.6 \mu\text{m} \times 1.6 \mu\text{m}$ large area of this film with a very high density of islands. The rms roughness in the smooth part of Fig. 4 ($1 \mu\text{m} < x < 1.6 \mu\text{m}$, $0 \mu\text{m} < y < 0.7 \mu\text{m}$) is $R_{\text{RMS}} = 0.29 \text{ nm}$, which is close to the value for the uncoated substrate. Further AFM scans revealed that there are areas of several tens to approximately one hundred square micrometers without any islands, which show a rms roughness similar to the uncoated substrates.

With increasing thickness of the films, the density of islands increases as well. Films with a thickness of $3 \mu\text{m}$ do not show any areas which are similarly smooth as the un-

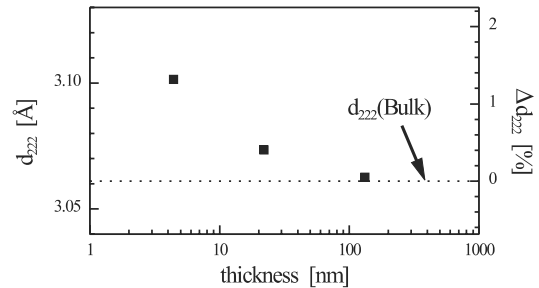


FIGURE 3 d_{222} Comparison between the spacing of the (222) planes d_{222} of thin films and the spacing in Y₂O₃ bulk crystals

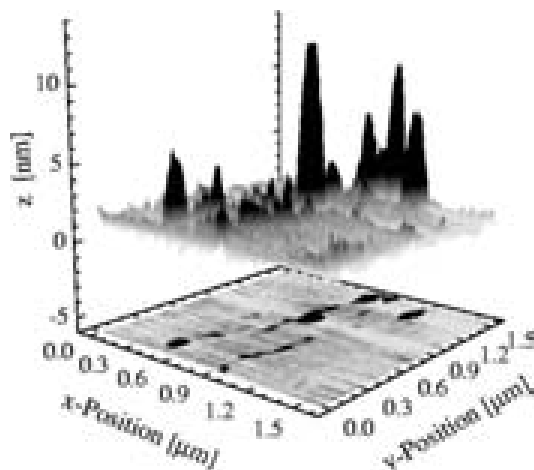


FIGURE 4 Topography of film prepared by 100 laser pulses. The unit of the z -axis are nm while it is μm for the x - and y -axes

coated substrate. For the $3\text{-}\mu\text{m}$ -thick film, a roughness of $R_{\text{RMS}} = 8.9\text{ nm}$ was measured.

5 Conclusion

This work revealed that (0001)-oriented $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is an appropriate substrate material for crystalline growth of cubic Y_2O_3 using PLD. Under suitable process parameters, the growth direction of the crystalline films is uniformly [111]. Crystalline films were grown on substrates which were heated to $T = 850^\circ\text{C}$ using a KrF excimer laser to ablate from a ceramic target with a energy density of 1.3 J/cm^2 . The oxygen pressure was $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2}\text{ mbar}$. As a result of the lattice mismatch of 4.7%, the first few nanometers of the film from the interface to the substrate are distorted. The compressive in-plane strain causes a stretching of the lattice along the growth direction close to the interface. Initially very smooth film growth occurs but with increasing film thickness enhanced island growth was observed.

REFERENCES

- 1 H.M. Smith, A.F. Turner: Appl. Opt. **4**, 147 (1964)
- 2 D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft: Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987)
- 3 K. Moorjani, J. Bohandy, F.J. Adrian, B.F. Kim, R.D. Shull, C.K. Chiang, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennett: Phys. Rev. B **36**, 4036 (1988)
- 4 K.L. Saenger: Proc. Adv. Mater. **3**, 1 (1993)
- 5 A. Pillonnet, C. Garapon, C. Champeaux, C. Bovier, R. Brenier, H. Jafrezic, J. Mugnier: Appl. Phys. A **69**[Suppl.], S735 (1999)
- 6 H. Uetsuhara, S. Goto, Y. Nakata, N. Vasa, T. Okada, M. Maeda: Appl. Phys. A **69**[Suppl.], S719 (1999)
- 7 J. Šonský, M. Jelínek, P. Hříbek, J. Oswald, L. Jastrabík, V. Studnička, C. Fotakis, C. Grivas: Laser Phys. **8**, 285 (1998)
- 8 S.J. Barrington, T. Bhutta, D.P. Shepherd, R.W. Eason: Opt. Commun. **185**, 145 (2000)
- 9 P.A. Atanasov, A. Perea, M. Jiménez de Castro, J.A. Chaos, J. Gonzalo, C.N. Afonso, J. Perrière: Appl. Phys. A **74**, 109 (2002)
- 10 L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber: Cryst. Res. Tech. **34**, 255 (1999)
- 11 K. Petermann, G. Huber, L. Fornasiero, S. Kuch, E. Mix, V. Peters, S.A. Basun: J. Luminescence **87–89**, 973 (2000)
- 12 K. Petermann, L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters: Opt. Mater. **19**, 67 (2002)
- 13 Y. Sato, I. Shoji, T. Taira, A. Ikesue: OSA Trends Opt. Photonics Ser. **50**, 417 (2001)
- 14 B.M. Walsh, J. McMahon, W.C. Edwards, N.P. Barnes, R.W. Equall, R.L. Hutcheson: Opt. Soc. Am. B **19**, 2893 (2002)
- 15 N.T. McDevitt, A.D. Davidson: J. Opt. Soc. Am. **56**, 636 (1966)
- 16 P.H. Klein, W.J. Croft: J. Appl. Phys. **38**, 1603 (1967)
- 17 V. Peters, E. Mix, L. Fornasiero, K. Petermann, G. Huber, A. Basun: Laser Phys. **10**, 417 (2000)
- 18 H.J. Gao, D. Kumar, K.G. Cho, P.H. Holloway, R.K. Singh, X.D. Fan, Y. Yan, S.J. Pennycook: Appl. Phys. Lett. **75**, 2223 (1999)
- 19 D. Kumar, K.G. Cho, Z. Chen, V. Craciun, P.H. Holloway, R.K. Singh: Phys. Rev. B **60**, 13331 (1999)
- 20 M.E. Hunter, M.J. Reed, N.A. El-Masry, J.C. Roberts, S.M. Bedair: Appl. Phys. Lett. **76**, 1935 (2000)
- 21 V. Craciun, J. Howard, E.S. Lambers, R.K. Singh, D. Craciun, J. Perrière: Appl. Phys. A **69**[Suppl.], S535 (1999)
- 22 K.G. Cho, D. Kumar, P.H. Holloway, R.K. Singh: Appl. Phys. Lett. **73**, 3058 (1998)
- 23 M.B. Korzenski, P. Lecoeur, B. Mercey, P. Camy, J.L. Doualan: Appl. Phys. Lett. **78**, 1210 (2001)
- 24 L. Pauling, M.D. Shappell: Z. Kristallographie **75**, 128 (1930)
- 25 F. Jollet, C. Noguera N. Thomat M. Gautier J.P. Duraud: Phys. Rev. B **42**, 7587 (1990)
- 26 T.M. Wei, G.A. Somarjai: J. Phys. Chem. **74**, 2489 (1970)
- 27 P.S.P. Wei, A.W. Smith: J. Vac. Sci. Tech. **9**, 935 (1972)
- 28 R.W.G. Wyckhoff: Crystal Structures (Wiley, New York 1964)
- 29 I. Gmelin: Gmelin handbook of Inorganic Chemistry (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1974)

Thickness dependent phase separation in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films

R. Rauer,^{a)} J. Bäckström, D. Budelmann, M. Kurfiß, M. Schilling,^{b)} and M. Rübhausen
Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg, Jungiusstraße 11, D-20355 Hamburg, Germany

T. Walter and K. Dörr
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung, D-01171 Dresden, Germany

S. L. Cooper
*Department of Physics and Frederick Seitz Materials Research Laboratory,
 University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801*

(Received 24 July 2002; accepted 18 September 2002)

The complex dielectric function of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films with various thicknesses and on different substrates was determined by the analysis of measured ellipsometric parameters. The temperature-dependent redistribution of low-energy spectral weight shows that the metallicity is developed gradually below an onset temperature that is found to depend strongly on global and local strain properties, not on film thickness alone. Importantly, the 2 nm film shows no metallic conduction but an optical charge-carrier response below 240 K. This suggests that ultrathin films are characterized by phase separation and a percolation-type transition. © 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1520705]

Doped manganite perovskites have attracted great interest due to the “colossal magnetoresistance” (CMR) effect,¹ a magnetic field driven transition from an insulating paramagnet to a metallic ferromagnet. A complex interplay between different degrees of freedom results in a rich phase diagram of the manganites, which is of large interest from both fundamental and applied points of view. During the last few years, a growing set of evidence for competing orders and microscopic phase separation in the CMR manganites has been collected.^{2–7} Most potential applications involve the material as thin epitaxial films. It is therefore of high interest to investigate the influence of the substrate and the film thickness on the physical properties. It has been demonstrated that the properties of ultrathin films (thicknesses ~ 10 nm) differ drastically from bulk material,^{8–18} the exact critical thickness depending on substrate and film material. A common explanation of the impact of the film-substrate interface on the properties has been the formation of a “dead layer” close to the substrate.⁸ Recent findings have challenged this view, proposing a more complicated phase-separation scenario.^{10,11,19} Most studies of the microscopic properties of ultrathin films and film-substrate interfaces have been performed with electron microscopy, focusing on the atomic structure.^{15–18,20} Only very little is known about the spectroscopic properties, although nuclear magnetic resonance has provided strong evidence for phase separation at the film-substrate interface.¹¹

In this letter, we report on a spectroscopic ellipsometry study of thin films of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO), one of the most well-known CMR materials, with thicknesses from 2 to 330 nm on single crystalline SrTiO_3 (STO) and NdGaO_3 (NGO) substrates. Ellipsometry is a technique in which the

changes of amplitude and phase upon reflection of light from a sample are quantified as the two ellipsometric parameters Ψ and Δ , determining the complex dielectric function $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$.²¹ We determine the dielectric function $\tilde{\epsilon}$ of films as thin as 2 nm and follow its temperature dependence through the metal–insulator transition. A Drude-like charge-carrier response is gradually formed as the metallic state is developed. The transition temperatures determined from ellipsometric as well as from resistivity data depend strongly on the competition of global and local strain effects. We argue that our results indicate a percolative nature of the metal–insulator transition in ultrathin films.

LCMO films were epitaxially prepared on STO [100] and NGO [110] substrates by pulsed laser deposition using stoichiometric targets.²² The lattice matching of LCMO to NGO is significantly better than to STO. While the misfit of LCMO to STO is +1.2%, inducing an in-plane tensile strain in the films, the misfit to NGO is only –0.03% and –0.12% along the NGO [1 $\bar{1}$ 0] and [001] directions, respectively, yielding a small compression.²² Our thin films are fully strained, while the 330-nm-thick film is relaxed. Transport measurements of the 4, 50, and 330 nm films on STO reveal metal–insulator transition temperatures T_{MI}^p of 130, 130, and 200 K, respectively. The 14 nm film on NGO exhibits a T_{MI}^p of 248 K, while the 2 nm film on NGO remains semiconductive down to 5 K with the same temperature dependence of resistance as the 14 nm film in the semiconductive regime.²²

The experiments were performed with an extended SENTECH SE850 ellipsometer, described elsewhere,⁵ covering a spectral range of 0.5–5 eV. The samples were mounted in a continuous-He flow cold-finger cryostat operating below a base pressure of 3×10^{-8} mbar.

The ellipsometric parameters Ψ and Δ of the film-substrate system are connected to $\tilde{\epsilon}$ of the film via the basic equation of ellipsometry and the complex Fresnel reflection coefficients r_p and r_s :

^{a)}Electronic mail: rauer@physnet.uni-hamburg.de

^{b)}Present address: Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik, TU Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 66, 38106 Braunschweig, Germany.

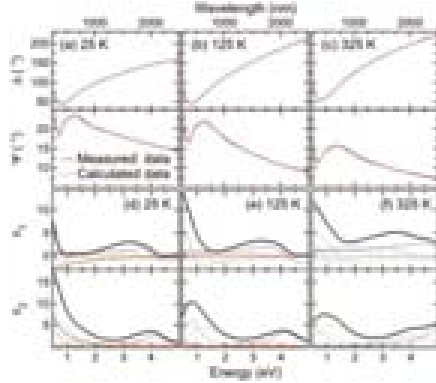


FIG. 1. (Color) Measured and calculated Ψ and Δ values of a 50 nm film of LCMO on STO for temperatures (a) below, (b) around, and (c) above T_{MI}^p . (d), (e), (f) Corresponding real and imaginary parts of the dielectric functions (thick black lines). The thin lines denote the contributions of the charge-carrier (red) and Lorentzian oscillators.

$$e^{i\Delta} \tan \Psi = \frac{r_p(\varphi, d, \epsilon, \epsilon_{\text{sub}})}{r_s(\varphi, d, \epsilon, \epsilon_{\text{sub}})}. \quad (1)$$

φ , d , and ϵ_{sub} denote the angle of incidence, the film thickness, and the complex dielectric function of the substrate, respectively.²¹ In the case of thick films (i.e., $d > \text{optical penetration depth } \xi$), the influence of the substrate is negligible, so Ψ and Δ can be analytically transformed into ϵ . For the 330 nm film this transformation applies, whereas in the very thin films (i.e., $d \leq \xi$), interference between primary and higher-order reflections from the film surface and the film-substrate interface occurs, and numerical methods have to be used to deduce the dielectric properties from the measured data.

Based on a model for the dielectric function, the angle of incidence, the film thickness, and the measured optical properties of the substrate, we calculated the ellipsometric parameters for each film-substrate system. The calculated values were fitted to the measured Ψ and Δ values by variation of the model parameters. The dielectric functions of the films were described by five Lorentzian oscillators plus a Drude-like charge-carrier response

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \frac{S_{cc}}{E^2 + iE\Gamma_{cc}} + \sum_{j=1}^5 \frac{S_j}{E_{0j}^2 - E^2 - iE\Gamma_j}. \quad (2)$$

The model parameters ϵ_{∞} , S , E_0 , and Γ are the contribution of high energy excitations, oscillator strengths, resonance energies, and half widths, respectively. The Lorentzian oscillators had resonance energies of about 0.5, 0.9, 1.5, and 3.5 eV, respectively. The fifth oscillator was introduced to account for the spectral weight of excitations peaked above the measured spectral range.

Figures 1(a)–1(c) show measured Ψ and Δ values for the 50-nm-thick film on STO at three different temperatures. The panels also display Ψ and Δ of the fitted model. It is clear from the figure that the fit is valid for all temperatures, with only some small deviations in Ψ in the region around

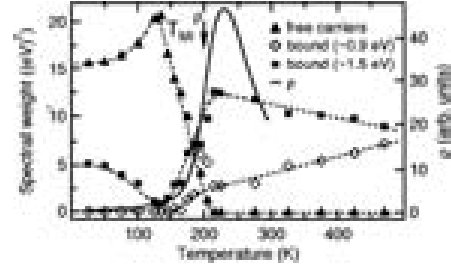


FIG. 2. Spectral weights for the charge-carrier and the two low-energy bound-charges oscillators, together with the resistivity, for a 330-nm-thick film of LCMO on STO substrate.

600 nm. In Figs. 1(d)–1(f), the two components of the dielectric function corresponding to the fits are shown together with their individual oscillators. The ϵ_2 curves nicely display a development of a low-frequency Drude-like charge-carrier response as the temperature is lowered through T_{MI}^p . Figure 1 demonstrates the ability of ellipsometry to obtain the complex dielectric function of thin films.

The temperature dependence of the spectral weights for the three low-frequency oscillators of the bulk-like 330 nm film is displayed in Fig. 2 together with its dc resistivity. It can be observed that the Drude-like charge-carrier response is gaining spectral weight below $T_{MI}^p \sim 200$ K, coinciding nicely with T_{MI}^p seen in the resistivity. The Drude-like spectral weight then increases gradually with decreasing temperature down to ~ 130 K, while the two low-frequency oscillators show a decrease of spectral weight as the charges are released. The peculiar peaking of the charge-carrier weight around 130 K is of unknown origin. One possibility is that it is connected to an excess conductivity from activated hopping of “large” polarons below T_{MI}^p .²³

In Fig. 3 we have plotted the measured Δ at $\lambda = 2400$ nm together with the fitted strength of the charge-carrier oscillator for the three thinnest films versus temperature. Obviously, the temperature dependencies are very similar. This evidences that the observed changes in the charge-carrier response in the obtained dielectric function truly reflect the raw data, and are not artifacts of the fitting procedure.

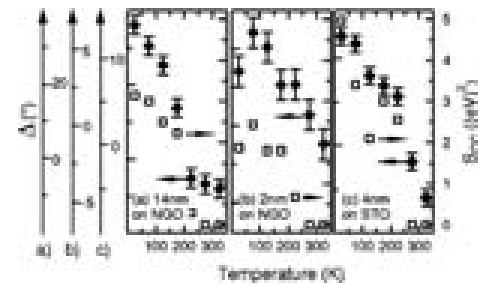


FIG. 3. Strength of the charge-carrier oscillator and ellipsometric parameter Δ (at $\lambda = 2400$ nm) as a function of temperature for (a) 14, (b) 2, and (c) 4-nm-thick films of LCMO on NGO and STO substrates.

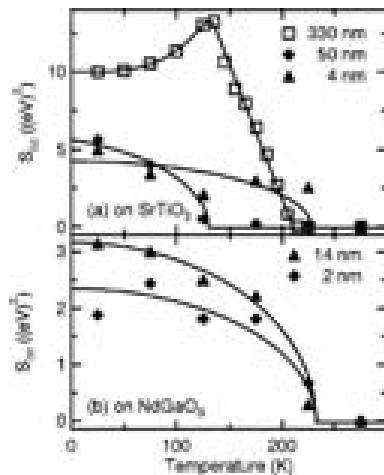


FIG. 4. Strength of the charge-carrier oscillator for different film thicknesses and temperatures for LCMO films on (a) STO and (b) NGO substrates.

Figure 4 displays the strengths of the free-carrier oscillator for all investigated films. For the relaxed 330 nm and the strained 50 nm films on STO, the onset of the charge-carrier response at $T_{MI}^e \sim 200$ and ~ 130 K, respectively, coincides well with T_{MI}^p . In contrast, for the strained 4 nm film on STO, the onset of the response at $T_{MI}^e \sim 200$ K differs significantly from $T_{MI}^p = 130$ K. The two films on NGO both show an onset of the charge-carrier response at around 240 K, very close to $T_{MI}^p = 248$ K of the 14 nm film. However, the 2-nm-thick film shows no metallic conduction at all above 5 K.

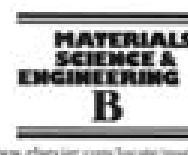
To explain our experimental results, we suggest the following hypothesis: In thicker films ($d > 10$ nm), global strain properties determined by film thickness and film-substrate lattice mismatch are dominant. As a consequence, these films are homogeneous, resulting in the coincidence of T_{MI}^e and T_{MI}^p . As STO substrates induce a large in-plane tensile strain in LCMO, whereas NGO slightly compresses the film, the Mn–O overlap integral is reduced for films on STO, and enhanced for films on NGO. With decreasing film thickness ($d \sim 10$ nm) local strain effects become relevant. Surface and interface roughnesses serve as a random potential on a local length scale, that can trap charge carriers. In this environment, strain is released in random locations creating “pinning centers,” resulting in the formation of less strained ferromagnetic clusters within a semiconducting matrix. This phase separation accounts for a decoupling of T_{MI}^e and T_{MI}^p : in an inhomogeneous material, transport measurements give the transition temperature determined by a percolation threshold of metallic clusters along a path between two contacts, while optical measurements provide information about the local appearance of these metallic clusters.

To conclude, we have presented spectroscopic ellipsometry results from thin films of LCMO of different thicknesses on NGO and STO substrates and demonstrated that it is possible with ellipsometry to determine the complex dielectric function of films as thin as 2 nm. In all films the dielectric

function signals the development of a Drude-like charge-carrier response below a critical temperature, which depends on the interplay between global and local strain properties, not on film thickness alone. The 2-nm-thick film on NGO substrate shows a charge-carrier onset temperature of above 200 K, while the transport properties evidence semiconductive behavior down to the lowest temperatures. For ultrathin films, our results indicate a phase-separation scenario where the metal–insulator transition is governed by the formation of percolating pathways of metallic clusters in a semiconducting matrix. Further knowledge about the nature of this matrix, e.g., charge ordered or polaronic, could be gained with ellipsometry by careful investigations of optical anisotropies, as it has been done previously in bulk manganite material.^{5,24}

The authors acknowledge discussions with E. Sherman and D. Argyriou and help by C. Pels. The work was financed by DFG Ru773/2-1 and Graduiertenkolleg Physik Nanosstrukturierter Festkörper. One of the authors (S.L.C.) was supported by the DOE via Grant No. DEFG02-96ER45439.

- ¹A. P. Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8175 (1997).
- ²M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999).
- ³X.-J. Fan, H. Koinuma, and T. Hasegawa, Phys. Rev. B **65**, 144401 (2002).
- ⁴M. García-Hernández, A. Møllergård, F. J. Mompeán, D. Sánchez, A. de Andrés, R. L. McGreevy, and J. L. Martínez, preprint cond-mat/0201436 (2002).
- ⁵J. Kunze, S. Naler, J. Bäckström, M. Rübhausen, and J. F. Mitchell (unpublished).
- ⁶M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, Nature (London) **399**, 560 (1999).
- ⁷A. Moreo, S. Yonoki, and E. Dagotto, Science **283**, 2034 (1999).
- ⁸J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, and C. B. Eom, Appl. Phys. Lett. **74**, 3017 (1999).
- ⁹J. Aarts, S. Freisem, R. Hendrikx, and H. W. Zandbergen, Appl. Phys. Lett. **72**, 2975 (1998).
- ¹⁰M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martínez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, and E. Jedryka, J. Appl. Phys. **89**, 6686 (2001).
- ¹¹M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, Phys. Rev. Lett. **87**, 067210 (2001).
- ¹²T. Walter, K.-H. Müller, K. Dörr, M. Sahana, K. Nenkov, K. Brand, and L. Schultz, Sens. Actuators A **2937**, 1 (2001).
- ¹³A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, Y. H. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene, and A. J. Millis, Phys. Rev. B **61**, 9665 (2000).
- ¹⁴A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, T. Venkatesan, R. L. Greene, Q. Lu, A. L. de Lozanne, and A. J. Millis, Phys. Rev. B **63**, 184424 (2001).
- ¹⁵H. W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, and J. Aarts, Phys. Rev. B **60**, 10259 (1999).
- ¹⁶H. W. Zandbergen, J. Jansen, S. Freisem, T. Nojima, and J. Aarts, Philos. Mag. A **80**, 337 (2000).
- ¹⁷M. Arita, A. Sasaki, K. Hamada, A. Okada, J. Hayakawa, H. Asano, M. Matsui, and H. Takahashi, J. Magn. Magn. Mater. **84**, 84 (2000).
- ¹⁸G. Van Tendeloo, O. I. Lebedev, and S. Amelinckx, J. Magn. Magn. Mater. **211**, 73 (2000).
- ¹⁹M.-H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, Phys. Rev. B **61**, 14905 (2000).
- ²⁰I. MacLaren, Z. L. Wang, H. S. Wang, and Q. Li, Appl. Phys. Lett. **80**, 1406 (2002).
- ²¹R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry And Polarized Light* (Elsevier, New York, 1999).
- ²²T. Walter, K. Dörr, K.-H. Müller, D. Eckert, K. Nenkov, M. Hecker, M. Lehmann, and L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. **222**, 175 (2000).
- ²³D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Rödear, and A. R. Bishop, Phys. Rev. B **56**, 8475 (1997).
- ²⁴M. Rübhausen, S. Yoon, S. L. Cooper, K. H. Kim, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **62**, 4782 (2000).



Characterization of crystalline europium doped α -Y₂O₃ PLD-films grown on α -Al₂O₃

P.B.W. Burmester^{a,*}, T. Ishii^a, G. Huber^a, M. Kurfiss^b, M. Schilling^c

^a Institute of Laser-Physics, University of Hamburg, Luruper Chaussee 149, D-22761 Hamburg, Germany

^b Institute of Applied Physics, University of Hamburg, Hamburg, Germany

^c Technical University Braunschweig, Braunschweig, Germany

Abstract

In this paper, the epitaxial growth of crystalline Eu:Y₂O₃ films on α -Al₂O₃ substrates using the pulsed laser deposition (PLD) technique is demonstrated. The spectroscopic characterization shows that the local symmetry of the Eu³⁺ centers within the films is not changed in comparison to the bulk crystal except those Eu³⁺ centers that are not located directly at the interface to the substrate. However, at the interface the local symmetry is strongly distorted. Additionally, Eu ions at the interface are responsible for a very strong broad luminescence band centered at $E = 3$ eV which is not observed in bulk Eu³⁺:Y₂O₃. We propose that a certain amount of the Eu ions are incorporated as Eu²⁺ ions at the interface. The Eu²⁺ (4f⁷) states are supposed to be involved in an energy transfer mechanism that results in the 3 eV luminescence. Further, the dopant ions at the distorted interface layer induce traps for excitons, which results in a red shift of the exciton excitation peaks. © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

MSC: 81.15.Fg; 78.20.~; 78.66.~; 42.70.Hj; 68.55.Jk; 42.79.Gn

Keywords: PLD; Y₂O₃; Spectroscopy; Waveguide

1. Introduction

Due to the fast development in the field of optical communication and electrooptics there is a strong demand for integrated optical components which generate, modulate or amplify light. Using thin film preparation techniques RE doped oxides can be prepared as vertical emitting layer structures or in waveguide geometry which are not only miniaturized devices with the advantageous optical properties of this material class. Furthermore, the optical properties of the bulk material can be modified in consequence of these micro- or nanostructures and devices with superior or custom-made properties can be fabricated.

1.1. Pulsed laser deposition (PLD)

Within the last years PLD has proven to be a very versatile and competitive technique which is applicable for the

deposition of a large variety of materials as thin films [1]. Particularly, the technique recently gained in importance in the field of thin film growth of RE doped oxides for optical applications, such as waveguide lasers [2–6], since PLD features numerous, advantageous properties like a low contamination level, a relatively high deposition rate, and a precise transfer of complex stoichiometries from the target to the film on the substrate. Further, it is due to the high kinetic energy of the impinging ions that PLD-films are very dense and generally crystalline film growth is possible.

1.2. Material parameter: cubic yttria (α -Y₂O₃) and corundum (α -Al₂O₃)

α -Y₂O₃ belongs to the sesquioxides which are attractive host materials for laser active rare earth ions [7–11]. The good laser properties are attributed in particular to the low phonon energies of α -Y₂O₃ [12] and to the high heat conductivity of $\kappa = 12.8$ W/(K m) at $T = 323$ K [13]. Besides the good laser properties of yttria, Eu:Y₂O₃ is known as one of the most efficient red emitting phosphors. The cubic bixbyite structure belongs to the space group $Ia\bar{3}$ [14] and the lattice constant is $a = 10.604$ Å [15]. The unit cell contains

* Corresponding author. Tel.: +49-40-8998-5112; fax: +49-40-8998-5100.

E-mail address: burmester@physnet.uni-hamburg.de (P.B.W. Burmester).

24 cations coordinated by six oxygen ions in C_2 -symmetry and eight cations coordinated in C_3 -symmetry.

Due to the high melting point ($T_m = 2410^\circ\text{C}$) and the low solubility in solvents compared to other oxides, it is extremely difficult to grow large bulk crystals from the melt and thin films by liquid phase epitaxy (LPE) on oxide substrates, respectively. Since PLD operates far from the thermodynamical equilibrium it is possible to grow $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ thin films successfully on LaAlO_3 , Si and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates [16–21].

The latter is an attractive substrate material with regard to applications in optics due to its wide transparency range from the IR to the UV, the lower refractive index in comparison to $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ and the matching of the thermal expansion coefficients of $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($\alpha \approx (6\text{--}7) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [22]) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha_{\parallel} = 6.19 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 5.43 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [23]). Further, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is mechanically as well as chemically robust and shows a high heat conductivity. Thus, it acts as an efficient heat sink. Corundum has a hexagonal crystal structure with the lattice constants $a_1 = a_2 = a_3 = 4.7617 \text{\AA}$ and $c = 12.9947 \text{\AA}$.

2. Preparation

A Lambda Physik KrF-excimer laser with a wavelength of $\lambda = 248 \text{ nm}$, a maximum pulse energy of $E = 1.2 \text{ J}$ and a pulse length of $\tau = 25 \text{ ns}$ was used for the PLD experiments. The beam was directed through a rectangular aperture in order to get a reasonable top hat beam profile. The aperture was imaged eccentrically onto the flat and smooth surface of ceramic Eu (4%) $\text{-Y}_2\text{O}_3$ targets. The spot size on the target in the vacuum chamber was approximately $2 \times 4 \text{ mm}^2$. During the ablation process the target is rotated around its surface normal and the laser was operated at a repetition rate of 1–5 Hz. To obtain reproducible and clean process conditions the vacuum chamber was evacuated before the deposition to a base pressure of $p \approx 10^{-7} \text{ mbar}$. During the deposition 5N oxygen was injected close to the substrate surface on which the films grow. The pressure p_{O_2} of the oxygen atmosphere was kept constant during the growth of the films. The $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate surfaces were (0001) oriented. The substrate temperature T_S was varied between room temperature and 850°C while the substrate to target distance was kept constant at approximately 10 cm.

3. Characterization

3.1. Structure and morphology

The deposition rate was determined to be 0.44 \AA per pulse. The investigation of the crystallinity and growth direction of the films by X-ray diffractometry (XRD) $\theta/2\theta$ -scans using Cu K α 1 radiation revealed that crystalline film growth was achieved at $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, $T_S = 850^\circ\text{C}$ and a



Fig. 1. Spacing of the (222) lattice planes d_{222} is dependency on the film thickness in comparison to d_{222} in bulk single crystals.

laser fluence of 1.3 J/cm^2 on the target surface. Films grown at these conditions are uniformly textured and the growth direction is [111]. However, since there is a lattice mismatch of 4.7% between $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ (111) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) the $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ crystal lattice near the interface to the substrate is compressively strained in the surface plane. A stretching of the lattice parallel to the surface normal compensates the in-plane compressive strain. The spacing of the $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ (222) planes was calculated from the peak positions of the corresponding reflexes in the XRD $\theta/2\theta$ -scans using Bragg's equation. In Fig. 1 d_{222} is shown in dependency on the film thickness in comparison to the bulk value. In a 4.4 nm thick film d_{222} is increased by 1.3% compared with a bulk crystal. Apparently the stress relaxes with increasing film thickness. If the thickness exceeds 100 nm the contribution of the thin, distorted interface layer to the diffracted X-ray signal is so small that no lattice stretching is observed. Additionally, it was observed that the $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ [111] direction is tilted by a few mrad against the substrate normal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [0001] due to the lattice mismatch.

Since the surface topography of thin films is important with regard to the waveguide properties the roughness of the samples was investigated using an AFM in non-contact mode. The typical RMS-roughness of the substrates was less than 0.2 nm . The surfaces of extremely thin films of less than 2 nm thickness are as smooth as the surfaces of the uncoated substrates. Obviously, the film growth initially starts as a two-dimensional layer growth mode. However, the surface of a film with an average thickness of 4.4 nm , is not uniformly smooth. Besides, large smooth areas of several 10 to approximately $100 \mu\text{m}^2$ without any island and a RMS-roughness which is close to the value of the uncoated substrate, some isolated islands are observed. With increasing thickness of the films the density of islands increases as well. Films with a thickness of $3 \mu\text{m}$ do not show any areas which are similarly smooth as the uncoated substrate. For the $3 \mu\text{m}$ thick film a roughness of $R_{\text{RMS}} = 8.9 \text{ nm}$ was measured.

3.2. Spectroscopy on Eu:Y₂O₃ thin films

A UV laser diode ($\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$) was used to excite the Eu^{3+} to the $^5\text{L}_6$ multiplet followed relaxation

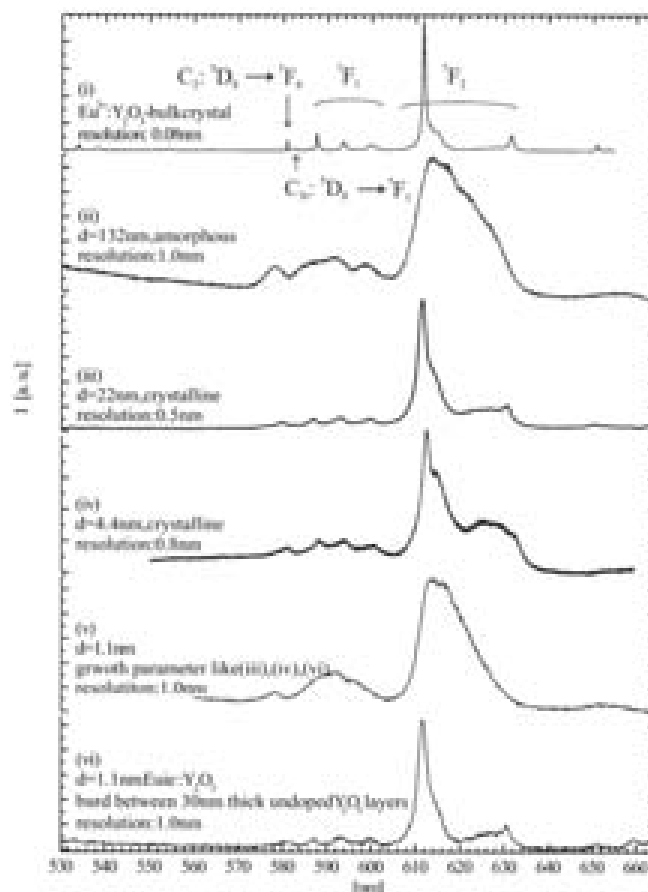


Fig. 2. Comparison of the intraconfigurational 4f fluorescence spectra of different Eu:Y₂O₃ films with the spectrum of a bulk single crystal.

into the 3D_0 level. In Fig. 2 the fluorescence spectra of the Eu³⁺ 4f–4f transitions $^3D_0 \rightarrow ^3F_1$ are shown for five thin films (ii–vi) in comparison to a bulk crystal (i). The spectra are dominated by the transitions of the Eu³⁺ ions coordinated in C_{2v}-symmetry. The magnetic dipole radiation emitted from ions coordinated in C_{3v}-symmetry is extremely weak and the $^3D_0 \rightarrow ^3F_1$ transition can be detected merely for the bulk crystal. Films that are grown amorphously due to a wrong choice of process parameters show strongly inhomogeneously broadened lines (ii). Comparison of the bulk spectrum (i) with the spectra of crystalline films reveals no differences since obviously that the local symmetry of the Eu³⁺ does not differ from the symmetry in the bulk single crystal. In particular no change in symmetry of the C_{3v} coordinated Eu³⁺ that would weaken the prohibition of the electrical dipole transitions is observed. However, if the thickness of the film is less than approximately 25 nm a very thin interface layer between

the Eu:Y₂O₃ film and Al₂O₃ substrate gains in importance (iii)–(v). Obviously, the spectrum corresponding with the interface layer (v) is very similar to an amorphous film even if the process parameter for crystalline film growth were chosen. During the growth process some Eu ions are most probably subplanted into the substrate and differently coordinated Eu³⁺ exist in this interface region. If Eu:Y₂O₃ is grown on a buffer layer of undoped Y₂O₃ (vi) the Eu³⁺ spectrum is almost identical to the bulk crystal. The slight broadening in the spectrum (vi) results from the reduced spectral resolution which had to be chosen since the fluorescence signal of the 1.1 nm thick Eu:Y₂O₃ film was very weak.

Further, the Eu ions in the interface region are responsible for a strong, broad luminescence centered at $E = 3$ eV ($\lambda_{\text{em}} = 417$ nm). This luminescence is observed for amorphous as well as for crystalline films since it originates solely from the Eu ions incorporated in the interface. If the Eu:Y₂O₃ film is grown on a undoped buffer layer (like sam-

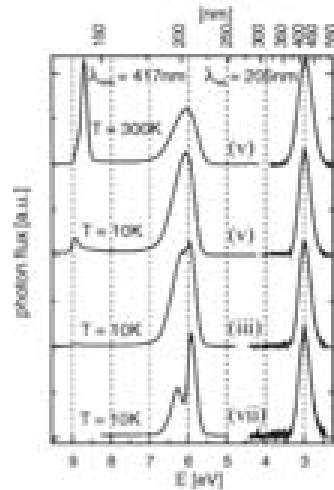


Fig. 3. Excitation (left) and emission (right) spectra corresponding with the $E = 3\text{ eV}$ luminescence of different crystalline films with the thicknesses 1.1 nm (v), 22 nm (iii) and 132 nm (vii).

ple (vii) this blue luminescence is not detected. In Fig. 3 the excitation and emission spectra of a 132 nm (vii) and a 22 nm (iii) thick crystalline film at $T = 10\text{ K}$ as well as the spectra of a 1.1 nm (v) thick film taken at room temperature and $T = 10\text{ K}$ are shown. All excitation spectra show a strong, broad band at $E = 6\text{ eV}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 205\text{ nm}$) which was used to take the emission spectra. At room temperature two additional excitation bands at $E = 8.75$ and 4.4 eV are observed. These bands correspond to the excited states of Eu ions, which are incorporated as divalent Eu^{2+} ions at the interface. The weak excitation peak at $E = 4.4\text{ eV}$ corresponds to the intraconfigurational $4f^7$ transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, whereas the bands at $E = 6$ and 8.75 eV correspond to the electric dipole allowed interconfigurational transitions from the $\text{Eu}^{2+} (4f^7)$ ground state $^8S_{7/2}$ to the T_{2g} and E_g state of the $\text{Eu}^{2+} 4f^65d$ -configuration. All excited states are supposed to lie in the conduction band (CB) of the host. Therefore, no localized excited Eu^{2+} states remain but rather an exciton-like state composed of the remaining Eu^{2+} and the excited electron. This $(\text{Eu}^{2+}-e^-)$ -state decays to the $\text{Eu}^{2+} 4f^7$ ground state emitting at $E = 3\text{ eV}$. The large Stokes Shift is explained by a shift of the parabola corresponding to the exciton-like state in the configuration coordinate diagram (see Fig. 4) with respect to the parabola of the $4f^65d$ - and $4f^7$ -configuration since the equilibrium configurations of these states differ strongly from each other. The configuration coordinate diagram explains the temperature dependence of the excitation spectra as well. Since the $(\text{Eu}^{2+}-e^-)$ -parabola merely intersects the parabola of the T_{2g} state close to its minimum, at low temperature the excitation energy can only be transferred from this excited state to the emitting $(\text{Eu}^{2+}-e^-)$ -state.

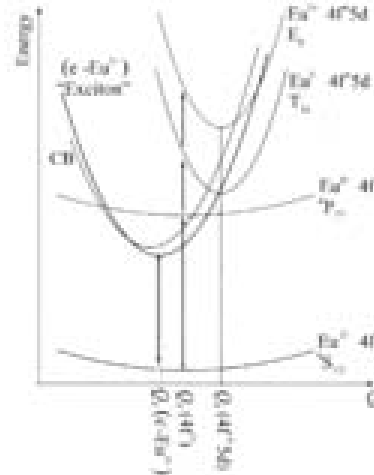


Fig. 4. Configuration coordinate model to explain the $E = 3\text{ eV}$ luminescence.

The dip in the excitation band at $E = 6.1\text{ eV}$ (see Fig. 3) which emerges with increasing film thickness in crystalline films results from the rival process of exciting the exciton of the $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ host lattice (see Fig. 5(iii) and (vii)). In Fig. 5 the excitation spectra of the exciton luminescence at $E = 3.7\text{ eV}$ are shown as well as the emission spectra for excitation with $E = 5.4\text{ eV}$ photons. Amorphous (Fig. 5(ii)) or extremely thin films (Fig. 5(v)) do not show the excitation peak at $E = 6.1\text{ eV}$ since the excitonic state of the bulk lattice does

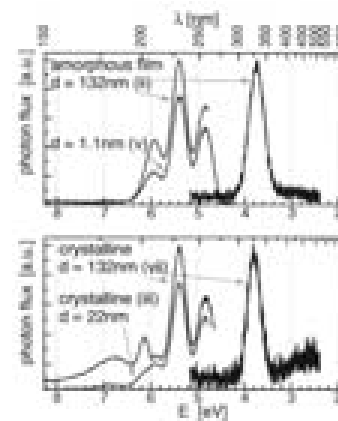


Fig. 5. Excitation (left) and emission (right) spectra of excitons in $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$ thin films on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates. Only in crystalline films the excitation peak of the Y_2O_3 bulk exciton emerges with increasing thickness at $E = 6.1\text{ eV}$ (bottom). Amorphous as well as crystalline films with Eu ions incorporated at the interface show additional red-shifted excitation peaks of trapped excitons at $E = 5.9$, 5.4 and 4.85 eV .

not exist. However, all films with Eu ions at the interface show red-shifted exciton excitation peaks at $E = 5.9$, 5.4 and 4.85 eV since the Eu ions act as traps (see Fig. 5). In amorphous film the peak at 5.9 eV is more dominant than in crystalline films, indicating that the corresponding state is correlated with the amorphous structure while the other two states result from the Eu ions which are subplanted into the substrate.

4. Conclusion

In this paper, crystalline growth of $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ (111) films on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrates is demonstrated. It is shown by XRD that close to the interface with the substrate the films are strained due to the lattice mismatch. Spectroscopic investigations revealed that the local symmetry of the Eu^{3+} ions at the interface differs from the symmetry in bulk $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$. In this amorphous interface region divalent Eu ions give reason for a blue luminescence and act as traps for red-shifted excitons.

References

- [1] K.L. Saenger, *Process. Adv. Mater.* 3 (1993) 1.
- [2] A. Pillonnet, C. Garçon, C. Champroux, C. Bovier, B. Brunier, H. Jaffrenic, J. Magnier, *Appl. Phys. A* 69 (Suppl.) (1999) S735.
- [3] H. Uetsuhara, S. Goto, Y. Nakata, N. Vasa, T. Okada, M. Maeda, *Appl. Phys. A* 69 (Suppl.) (1999) S719.
- [4] J. Sosny, M. Jędricki, P. Hübner, J. Oswald, L. Jastrabik, V. Stránská, C. Fotakis, C. Grivas, *Laser Phys.* 8 (1998) 285.
- [5] S.J. Barrington, T. Bhutta, D.P. Shephard, R.W. Dixon, *Opt. Commun.* 185 (2000) 145.
- [6] P.A. Almeida, A. Peres, M. Simões de Castro, J.A. Chaves, J. Goncalo, C.N. Afonso, J. Perleir, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 109.
- [7] L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber, *Crysl. Res. Technol.* 34 (1999) 255.
- [8] K. Petermann, G. Huber, L. Fornasiero, S. Kuch, E. Mix, V. Peters, S.A. Basun, *J. Lumin.* 87–89 (1973) (2000) 973.
- [9] K. Petermann, L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, *Opt. Mater.* 19 (2002) 67.
- [10] Y. Sato, I. Shoji, T. Taira, A. Barua, *Adv. Solid State Lasers, OSA, Trends Opt. Photonics Ser.* 50 (2001) 417.
- [11] B.M. Walsh, J. McMahon, W.C. Edwards, N.P. Barnes, R.W. Eupall, R.L. Hutchinson, *Opt. Soc. Am. B* 19 (2002) 2893.
- [12] N.E. McDevitt, A.D. Davidson, *JOSA* 56 (1966) 636.
- [13] V. Peters, E. Mix, L. Fornasiero, K. Petermann, G. Huber, A. Basun, *Laser Phys.* 10 (2000) 417.
- [14] L. Pauling, M.D. Shappell, *Zeitschrift für Kristallographie* 75 (1930) 128.
- [15] F. Jollet, C. Negura, N. Thoma, M. Gaudier, J.P. Durand, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 7587.
- [16] H.-J. Gao, D. Kumar, K.G. Choi, P.H. Holloway, R.K. Singh, S.D. Fan, Y. Yan, S.J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2223.
- [17] D. Kumar, K.G. Choi, Z. Chen, V. Craciun, P.H. Holloway, K. Singh, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 1331.
- [18] M.E. Hunter, M.J. Reed, N.A. El-Maary, J.C. Roberts, S.M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1935.
- [19] V. Craciun, J. Howard, R.S. Laubert, R.K. Singh, D. Craciun, J. Perleir, *Appl. Phys. A* 69 (Suppl.) (1999) S555.
- [20] K.G. Choi, D. Kumar, P.H. Holloway, K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3058.
- [21] M.B. Kizimski, P. Lucotat, B. Mercey, P. Camy, J.-L. Drouot, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1210.
- [22] P.H. Klein, W.J. Croft, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 1603.
- [23] *Geochem. Geochem. Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer, Berlin, 1974.

Literaturverzeichnis

- [And64] A. F. Andreev. *The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors*. Sov. Phys. JETP **19**, 1228 (1964).
- [Bac03] P. Bach, A. S. Bader, C. Rüster, C. Gould, C. R. Becker, G. Schmidt, L. W. Mohlenkamp, W. Weigand, C. Kumpf, E. Umbach, R. Urban und B. Heinrich. *Molecular-beam epitaxy of the half-Heusler alloy NiMnSb on (In,Ga)As/InP (001)*. Apl. Phys. Lett. **83**, 521 (2003).
- [Bai88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau und F. Petroff. *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [Bar57] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer. *Theory of superconductivity*. Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [Bea59] C. P. Bean und J. D. Livingston. *Superparamagnetism*. J. Appl. Phys. **30**, 120S (1959).
- [Blo82] G. E. Blonder, M. Tinkham und T. M. Klapwijk. *Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion*. Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
- [Bra34] A. J. Bradley und J. W. Rodgers. *The crystal structure of the Heusler Alloys*. Proc. R. Soc. A **144**, 340 (1934).
- [Bur02] P. Burmester. *Optisch aktive, kristalline, Selten Erd-dotierte Y₂O₃-PLD-Schichten auf α -Al₂O₃*. Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hamburg, 2002.
- [Che76] J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen. *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*. Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
- [Chi99] S. Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. Oxford University Press, 2. Auflage, 1999.

- [Coc84] R. W. Cochrane und J. O. Strom-Olsen. *Scaling behavior in amorphous and disordered metals*. Phys. Rev. B **29**, 1088 (1984).
- [Coe02] J. M. D. Coey und M. Venkatesan. *Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2* . J. Appl. Phys. **91**, 8345 (2002).
- [Dat90] S. Datta und B. Das. *Electronic analog of the electro-optic modulator*. Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [dG83] R. A. de Groot, D. M. Mueller, P. G. van Engen und K. H. J. Buschow. *New class of materials: Half-metallic ferromagnets*. Phys. Rev. B **50**, 2024 (1983).
- [Don01] J. W. Dong, J. Lu, J. Q. Xie, L. C. Chen, R. D. James, S. McKernan und C. J. Palmstrøm. *MBE growth of ferromagnetic single crystal Heusler alloys on $(001)\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$* . Physica E **10**, 428 (2001).
- [Dus58] S. Dushman. *Scientific Foundation of Vacuum Technique*. Wiley, New York, 2. Auflage, 1958.
- [Ewa37] P. P. Ewald, C. Hermann, O. Lohrmann, H. Philipp, C. Gottfried und F. Schossberger, Hrsg. *Strukturbericht I-III*. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1931-1937.
- [Fra84] G. L. F. Fraga, J. V. Kunzler, F. Ogiba und D. E. Brandão. *Electrical resistivity of the Ni_2MnIn Heusler alloy*. Phys. Stat. Sol. **83**, K187 (1984).
- [Ger04] B. Gerl. *Schneller Schichtwechsel*. Spektrum der Wissenschaft **2**, 66 (2004).
- [Gre88] J. Grehn, Hrsg. *Metzler Physik*. J. B. Metzlersche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2. Auflage, 1988.
- [Gru02] D. Grundler. *Spintronics*. Physics World **15**, 39 (2002).
- [Han58] M. Hansen. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill, New York, 2. Auflage, 1958.
- [Hei28] W. Heisenberg. *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Z. f. Physik **49**, 619 (1928).
- [Heu03] F. Heusler, W. Starck und E. Haupt. *Über magnetische Manganlegierungen*. Verh. der Deutsch. Phys. Ges. **5**, 220 (1903).
- [Hu01] C.-M. Hu und T. Matsuyama. *Spin injection across a heterojunction: A ballistic picture*. Phys. Rev. Lett. **87**, 066803 (2001).

- [Hua04] M. D. Huang, N. N. Lee, B. J. Kim, Y. P. Lee und Y. V. Kudryavtsev. *Magnetic and structural properties of Ni_2MnIn films*. IEEE Trans. Mag. **40**, 2757 (2004).
- [JCP88] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, file no. 40-1208, 1988.
- [Kä04] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten und G. Reiss. *Co_2MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett. **85**, 79 (2004).
- [Kil00] K. A. Kilian und R. H. Victora. *Electronic structure of Ni_2MnIn for use in spin injection*. J. Appl. Phys. **87**, 7064 (2000).
- [Kil01] K. A. Kilian und R. H. Victora. *Electronic structure of the $Ni_2MnIn/InAs$ (100) interface relevant to spin injection*. IEEE Trans. Mag. **37**, 1976 (2001).
- [Kra00] W. Kraus und G. Nolze. *PowderCell 2.4*. BAM, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin, 2000.
- [Kü83] J. Kübler, A. R. Williams und C. B. Sommers. *Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys*. Phys. Rev. B **28**, 1745 (1983).
- [Kur01] M. A. Kurfiß. *Laserdeposition und Röntgenbeugung optisch aktiver und magnetischer Schichten*. Diplomarbeit, Fachbereich Physik der Universität Hamburg, 2001.
- [Kur03] M. A. Kurfiß und R. Anton. *Structural and magnetic properties of vapour deposited thin films of the Heusler alloy Ni_2MnIn* . J. Alloy Compounds **361**, 36 (2003).
- [Kur05] M. A. Kurfiß, F. Schultz, R. Anton, G. Meier, L. von Sawilski und J. Kötzler. *Structural and magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films*. J. Magn. Magn. Mat. **290-291**, 591 (2005).
- [Mat02] T. Matsuyama, C.-M. Hu, D. Grundler, G. Meier und U. Merkt. *Ballistic spin transport and spin interference in ferromagnetic/ $InAs(2DES)$ /ferromagnet devices*. Phys. Rev. B **65**, 155322 (2002).
- [Ogu70] T. Oguchi. *Statistical theory of magnetism*. Syokabo Publishing Co., Tokio, 1970.
- [Pel03] C. Pels. *Ferromagnetic Electrodes for Spin-Polarized Transport - Technology and Experiments*. Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hamburg, 2003.

- [Per28] E. Persson. *Über den Bau der Heuslerschen Legierungen*. Z. Naturwiss. **16**, 115 (1928).
- [Phi03] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal und D. D. Sarma. *Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A=Sr, Ba$, and Ca)*. Phys. Rev. B **68**, 144431 (2003).
- [Pic01] W. E. Pickett und J. S. Moodera. *Half metallic magnets*. Physics Today **54**, 39 (2001).
- [Pot29] H. H. Potter. *The x-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler Alloy*. Proc. Phys. Soc. **41**, 135 (1929).
- [Psc90] W. Pschyrembel, Hrsg. *Pschyrembel Klinisches Wörterbuch*. Walter de Gruyter, Berlin, 256. Auflage, 1990.
- [Şaş04] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii und P. Bruno. *First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloy Ni_2MnX ($X=Ga, In, Sn, Sb$)*. Phys. Rev. B **70**, 024427 (2004).
- [Sch04a] J. M. Scholtyssek. *Punktkontakt-Andreev-Spektroskopie an der Heusler-Legierung Ni_2MnIn* . Diplomarbeit, Fachbereich Physik der Universität Hamburg, 2004.
- [Sch04b] F. Schultz. *Erzeugung und Charakterisierung von dünnen Schichten aus Ni_2MnIn* . Diplomarbeit, Fachbereich Physik der Universität Hamburg, 2004.
- [Sou98] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cherng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry und J. M. D. Coey. *Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact*. Science **282**, 85 (1998).
- [Str01] G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang und C. L. Chien. *Andreev reflections at metal/superconductor point contacts: Measurements and analysis*. Phys. Rev. B **63**, 104510 (2001).
- [vdP58] L. J. van der Pauw. *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disks of arbitrary shape*. Philips Res. Repts. **13**, 1 (1958).
- [vO03] S. von Oehsen. *Bestimmung der Spinpolarisation mit Metal-Supraleiter-Punktkontakten*. Diplomarbeit, Fachbereich Physik der Universität Hamburg, 2003.

- [vO05] S. von Oehsen, J. M. Scholtyssek, C. Pels, G. Neuber, R. Rauer, M. Rübhausen und G. Meier. *Electronic properties of thin Ni_2MnIn Heusler films*. J. Magn. Magn. Mat. accepted (2005).
- [Wea89] R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle und W. H. Beyer, Hrsg. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, inc. Boca Raton, Florida, 1989.
- [Web69] P. J. Webster. *Heusler alloys*. Contemp. Phys. **10**, 559 (1969).
- [Web77] P. J. Webster und M. R. I. Ramadan. *Magnetic order in palladium-based Heusler alloys part 1: $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$* . J. Magn. Magn. Mater. **5**, 51 (1977).
- [Web79] P. J. Webster und M. R. I. Ramadan. *Magnetic order in palladium-based Heusler alloys part 2: $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-y}\text{Sb}_y$* . J. Magn. Magn. Mater. **13**, 301 (1979).
- [Web81] P. J. Webster. *Magnetic phase transitions in the $\text{Pd}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MnIn}$ system*. J. Appl. Phys. **52**, 2040 (1981).
- [Web84] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town und M. S. Peak. *Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnIn* . Phil. Mag. B **49**, 295 (1984).
- [Wei07] P. Weiss. *L'Hypothèse du Champ Moléculaire et la Propriété Ferromagnétique*. J. de Physique **6**, 661 (1907).
- [Wie03] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller und J. Kötzler. *Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals*. Phys. Rev. B **67**, 224416 (2003).
- [Win04] R. Winkler und M. Oestreich. *Spinelektronik*. Physik Journal **11**, 39 (2004).
- [Wol01] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger. *Spintronics: A spin-based electronics vision for the future*. Science **294**, 1488 (2001).
- [Wun02] O. Wunnicke, P. Mavropoulos, R. Zeller und P. H. Dederichs. *Ballistic spin injection from $\text{Fe}(001)$ into ZnSe and GaAs* . Phys. Rev. B **65**, 241306 (2002).
- [Xie01] J. Q. Xie, J. W. Dong und C. J. Palmstrøm. *Epitaxial growth of ferromagnetic Ni_2MnIn on (001) InAs* . Appl. Phys. Lett. **79**, 1003 (2001).
- [Zwi03] M. Zwierzycki, K. Xia, P. J. Kelly, G. E. W. Bauer und I. Turek. *Spin injection through an Fe/InAs interface*. Phys. Rev. B. **67**, 092401 (2003).

Danksagung

Ich möchte allen danken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Mein Dank gilt:

Prof. Dr. Rainer Anton für die Übertragung dieser Arbeit, die Analysen am TEM, viele praktische Ratschläge und Hilfestellungen, sowie für die sehr gute Zusammenarbeit,

Prof. Dr. Ulrich Merkt für die Unterstützung und den Rat, auf den ich mich stets verlassen konnte,

Dr. Guido Meier für die sehr gute Betreuung und das sehr gute Arbeitsklima in der Untergruppe Hybridsysteme,

Prof. Dr. J. Kötzler für die gute Zusammenarbeit und die sehr wertvolle Hilfe bei der Interpretation der magnetischen Meßdaten,

Prof. Dr. D. Heitmann für die Übernahme des Zweitgutachtens der Disputation,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung durch den Sonderforschungsbereich 508 „Quantenmaterialien“.

Des Weiteren möchte ich Dipl.-Phys. Jan Scholtyssek für die Spinpolarisationsmessungen, für die gemeinsame Arbeit an der Aufdampfanlage, für die Lösung elektrischer Probleme und dafür, daß er nicht wasserscheu ist, Dipl.-Phys. Franziska Schultz für ihre Geduld mit den Eingeweiden des Verdampfers und für ihren Spaß am Basteln, Mahdi Mahajeri für seine Messungen an der Mangan-Indium-Quelle und für die Einsichten in die Astronomie des Islams danken. Bei Brigitte Muhlack und Wolfgang Pfützner möchte ich mich für ihre Hilfe bei vielen technischen Problemen, die sehr gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre in der Gruppe DS bedanken. Für Hilfe bei der Interpretation von Schaltbildern und seine Ein- und Ansichten bedanke ich mich bei Dr. Ernst-Axel Knabbe. Leif Humbert danke ich für die unzähligen Kisten und Kabel, die er miteinander verbunden hat und Gunnar Voet für seine

unermüdliche Arbeit am REM. Mein Dank gilt Dipl.-Phys. Lars von Sawilski für die magnetischen Messungen sowie für die Hilfe bei deren Auswertung. Dipl.-Phys. Sebastian von Oehsen danke ich für die elektrische Charakterisierung der Proben und Dr. Christian Pels für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Heusler-Legierungen. Dipl.-Phys. Matthias Karger, Dipl.-Phys. Erik Heim und Prof. Dr. Meinhard Schilling danke ich für die Betreuung in Braunschweig und den Zugang zur Röntgenanlage. Dr. Christian Heyn möchte ich für viele fachbezogene und fachfremde Gespräche danken. Der elektrischen und der mechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik danke ich für die unzähligen Reparaturen und Anfertigungen. Dipl.-Phys. Gerd Neuber, Dipl.-Phys. Ralf Rauer und Prof. Dr. Michael Rübhausen möchte ich für die ellipsometrischen Messungen an den Heusler-Schichten danken. Mein Dank gilt den Mitgliedern der Gruppe N für das sehr gute Arbeitsklima und den Spaß, den wir auf Tagungen hatten, sowie den Mitgliedern der Gruppen H und W, die zur sehr guten Atmosphäre am Institut beigetragen haben.

Meinen Eltern Bernd und Dörte Kurfiß möchte ich für die Unterstützung während meines Studiums und die vielen praktischen Tchibo-Artikel danken. Ich möchte der Familie Sebastian für den immer gut gefüllten Kühlschrank und die vielen Reisen danken. Meinen Freunden für den Spaß und das Beisammensein in und außerhalb der Universität. Cornelia Kafert danke ich für ihre Freundschaft und dafür, daß ich mich bei Revolt immer anstrengen mußte. Dr. Oliver Kronenwerth möchte ich für Rat und Hilfe in allen Lebenslagen, seine Unterstützung am Grill und das Bändigen meiner Haustiere danken.

Dafür, daß ich ein Leben außerhalb des Instituts habe, und für die gemeinsamen letzten Jahre danke ich Sandra Sebastian.

