

1 Einleitung

Der Tunnelmagnetowiderstandseffekt (TMR – Tunneling Magneto Resistance) in dreilagigen Schichtsystemen, bestehend aus zwei durch eine Isolatorschicht getrennten ferromagnetischen Schichten, wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht. Zur Zeit werden Bauteile, basierend auf dem TMR-Effekt, entwickelt, die in nächster Zukunft – wie in Abbildung 1.1 gezeigt – als MRAM (Magneto Random Access Memory) Speicherbausteine erhältlich sein werden [Inf04].

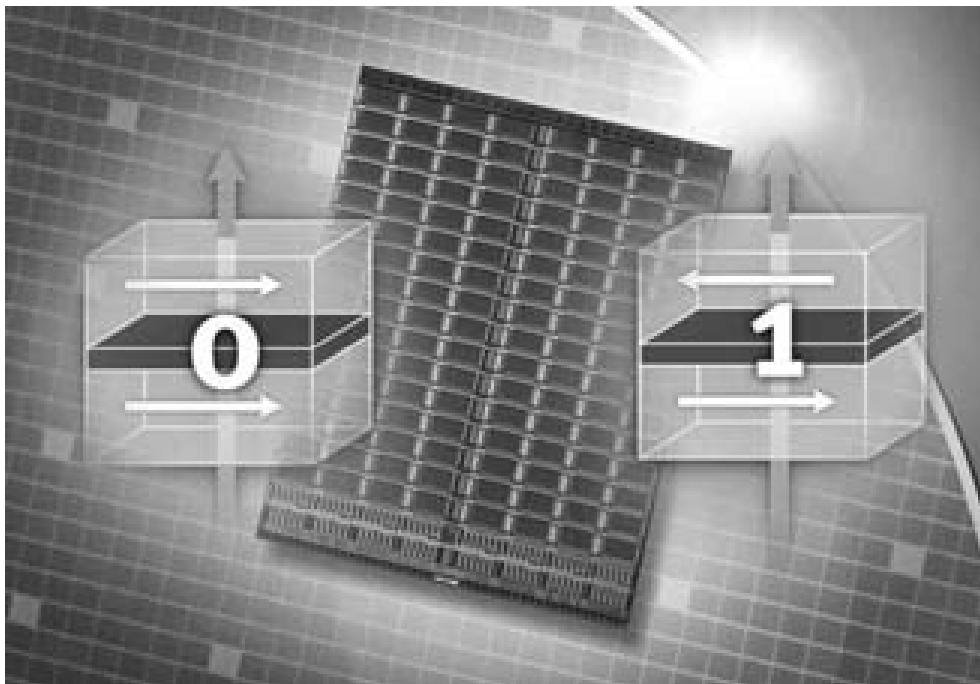


Abbildung 1.1: Bild eines MRAM-Speicherbausteins und das Schema eines dreilagigen Tunnelsystems bei niedrigem Widerstand (0 - parallele Ausrichtung der Elektroden) und bei hohem Widerstand (1 - antiparallele Ausrichtung) [Inf04]

Die bisher durchgeführten Untersuchungen an TMR-Schichtsystemen beschäftigten sich sowohl mit dem Verständnis des Elektronentransportes durch die dreilagigen Tunnelsysteme als auch mit der Optimierung der Effektgröße und den damit verbundenen physikalischen Parametern. Bei Raumtemperatur wurden TMR-Effekte bis zu 60 % erzielt [Tsu02]. In diesem Zusammenhang spielt die Oxidation der Barriere und die Optimierung der damit verbundenen Herstellungsparameter eine wichtige Rolle. Als zuträglich für einen maximalen Effekt bei gleichzeitiger Optimierung der Funktionalität hat sich die natürliche Oxidation gezeigt. Dabei wird eine dünne metallische Schicht, z.B. Aluminium, auf die ferromagnetische Bodenelektrode aufgebracht und mit reinem Sauerstoff oxidiert. Durch das

Aufbringen der Deckelektrode entsteht ein Tunnelelement mit einer homogenen und dünnen oxidischen Barrierschicht, welches eine geringe Barrierehöhe Φ und einen geringen Grundwiderstand R aufweist. Dies ist von grundsätzlicher Bedeutung für ein Bauteil mit geringer Leistungsaufnahme und kleinen Betriebsspannungen [Son00]. Aus prozesstechnischen Gründen, d.h. um möglichst kurze Oxidationszeiten bei maximaler Barrierequalität zu realisieren, wird allerdings bei der industriellen Anwendung der TMR-Systeme die Plasmaoxidation bevorzugt [Tsu02].

Die atomare Struktur und magnetische Ordnung an den Grenzflächen zur Barriere [Moo98] zeigt sich als Haupteinflussquelle sowohl für die Effektgröße als auch für das feldabhängige Schalten des Schichtsystems. Dementsprechend sind detaillierte Untersuchungen, insbesondere der Grenzflächenregionen, von entscheidender Bedeutung, um deren Einfluss auf den Magnetowiderstand zu beleuchten und die Schichtsysteme weiter zu optimieren.

Die Entstehung von Legierungen und intermetallischen Phasen ebenso wie Über- und Unteroxidation während der Bedampfung und Oxidation der Tunnelschicht und deren Einfluss auf die Polarisierung der Elektronenspins, spielen für die Maximierung des TMR und die Anpassung des Schaltverhaltens an unterschiedliche Anwendungsgebiete eine entscheidende Rolle [Zha01, Fuj01].

Im Falle einer Unteroxidation der Tunnelbarriere besteht im Bereich der Grenzfläche ein Kontakt zwischen metallischem Aluminium und der ferromagnetischen Bodenelektrode. Dies führt zu einem starken Abfall bzw. zu völligem Ausbleiben des TMR, da die Elektronen durch das paramagnetische Aluminium depolarisiert werden [Rüd01].

Bei einer Überoxidation wird der grenzflächennahe Teil der Bodenelektrode ebenfalls oxidiert, wobei die Auswirkungen auf den TMR von der Zusammensetzung, Struktur und den magnetischen Eigenschaften der gebildeten Oxide abhängen [Boe00].

Ein weiterer wichtiger Punkt hinsichtlich der Anwendung von TMR-Systemen ist deren Temperaturbeständigkeit. Hinsichtlich eines möglichen Einsatzes als Festplattenlesekopf (Sensor) oder auch als Speicherelement innerhalb eines MRAM sollte ein TMR-Element anwendungsbedingten Temperaturen im Bereich von 300 °C zumindest kurzfristig widerstehen können, ohne dass Veränderungen in den Eigenschaften und dem damit verbundenen magnetischen Schaltverhalten auftreten. Es ist zu klären in welcher Größenordnung sich Eigenschaften in Abhängigkeit von einer Temperaturbehandlung ändern und welche Rolle die Grenzflächen in diesem Zusammenhang spielen [Sat98, Schmal00].

Die vorliegende Arbeit soll einen detaillierten Einblick in die chemischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Fe-Al- bzw. der Fe-Al₂O₃-Grenzfläche geben und somit zu

einem grundlegenden Verständnis des Einflusses der Grenzfläche auf den TMR führen, ohne auf technologisch relevante Systeme einzugehen. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit ausschließlich TMR-Systeme mit „einfacher“ Schichtstruktur hergestellt und charakterisiert (SiO₂-Substrat/ Pufferschicht/ Fe/Al₂O₃/Fe). Die Pufferschicht bestand aus Palladium bzw. Tantal. Um die TMR-Systeme und deren Grenzflächen zu charakterisieren, wurden folgende Methoden eingesetzt:

- MR¹-Messungen → TMR-Effekt, Effektgröße (Kapitel 4)
- CEMS² → atomare Struktur, magnetische Ordnung (Kapitel 5)
- HRTEM³ → Schichtstruktur, Wachstumsmoden (Kapitel 7)
- XRD⁴ → Wachstumsmoden, Schichtorientierung (Kapitel 8)
- XRR⁵ → Schichtstruktur, Rauigkeiten (Kapitel 9)
- XPS⁶ → Schichtzusammensetzung (Kapitel 10)

Insbesondere mittels CEMS wurden die verschiedenen Stadien der Probenherstellung und der Temperaturbehandlung in situ charakterisiert. Dabei geben die Hyperfeinwechselwirkungen Auskunft über die Struktur und die magnetische Ordnung an der Grenzfläche. Die Isomerieverschiebungen der verschiedenen Komponenten lassen Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der Grenzflächenatome zu. Die Quadrupolaufspaltung gibt Auskunft über Ladungsverhältnisse bzw. die atomare Ordnung (Symmetrien) am Ort des ⁵⁷Fe-Atoms. Die magnetische Hyperfeinaufspaltung erlaubt die Beschreibung der magnetischen Umgebung der untersuchten Sondenkerne.

Die Elektronenoptik des verwendeten UHV-Orange-Mössbauerspektrometers [Sta97] lässt bei geeigneten Proben eine Auflösung der Grenzfläche im submonolagen Bereich zu [Noe98, Sta02]. Somit können Veränderungen an der Grenzfläche während der Präparation und der Temperaturbehandlung verfolgt werden. In Kombination mit den Ergebnissen aus den TEM-, XRR-, XRD-, XPS- und MR-Untersuchungen werden atomare Modelle der Grenzfläche aufgestellt, welche die Änderung der Eigenschaften eines TMR-Systems während der Herstellung und Anwendung besser verstehen helfen. Diese Ergebnisse können zu einer

¹ Magneto Resistance

² Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy

³ High Resolution Transmission Electron Microscopy

⁴ X-Ray Diffraction

⁵ X-Ray Reflectometry

⁶ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

weiteren Optimierung der TMR-Systeme hinsichtlich der Alterungsvorgänge im Schichtsystem genutzt werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass alle Untersuchungen und MR-Messungen an vergleichbaren Schichtstrukturen durchgeführt wurden.

2 Der Tunnelmagnetowiderstand

Im Folgenden werden die Grundlagen zum TMR kurz dargestellt. Des Weiteren sollen präparationsbedingte Veränderungen an den inneren Leiter-Isolator-Grenzflächen und die damit verbundene Änderung des TMR aufgezeigt und anhand von Literaturstellen näher erläutert werden. Experimentelle als auch theoretische Arbeiten anderer Arbeitsgruppen sollen helfen die vorliegende Arbeit thematisch einzuordnen und zu zeigen, wie wichtig es ist die Grenzflächeneigenschaften, auch im Submonolagenbereich, zu charakterisieren.

2.1 Spinabhängiges Tunneln

Julliere et al. zeigten bereits 1975 [Jul75], dass es möglich ist, einen Tunnelstrom durch Änderung der relativen magnetischen Ausrichtung zweier magnetischer Elektroden, zu schalten. Das System Fe-Ge-Co zeigte einen Effekt von 14 % bei 4.2 K. Für tiefe Temperaturen gilt dabei die quantitative Gleichung:

$$TMR[\%] = \frac{\Delta R}{R} \times 100 = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \times 100 \quad \text{Gl. 2-1}$$

ΔR : Differenz zwischen dem Widerstand bei parallel ausgerichteten Elektroden und dem Widerstand bei antiparallel ausgerichteten Elektroden

R : Widerstand bei hohem magnetischem Feld; Elektroden parallel ausgerichtet

P_1, P_2 : Spinpolarisation der Elektronen in den Elektroden

Um die Vorgänge zu verstehen, die den TMR bestimmen, ist es dienlich den Tunnelvorgang und die Auswirkung der Zustandsdichten in den magnetischen Übergangsmetallelektroden zu betrachten. Die Darstellung der Grundlagen beschränkt sich auf Systeme mit einem Elektrodenmaterial, da in dieser Arbeit ausschließlich Fe als Elektrodenmaterial verwendet wurde. Somit ergibt sich das in Abbildung 2.1 gezeigte Schema des spinabhängigen Tunnelvorganges für die beiden Schaltzustände einer TMR-Probe.

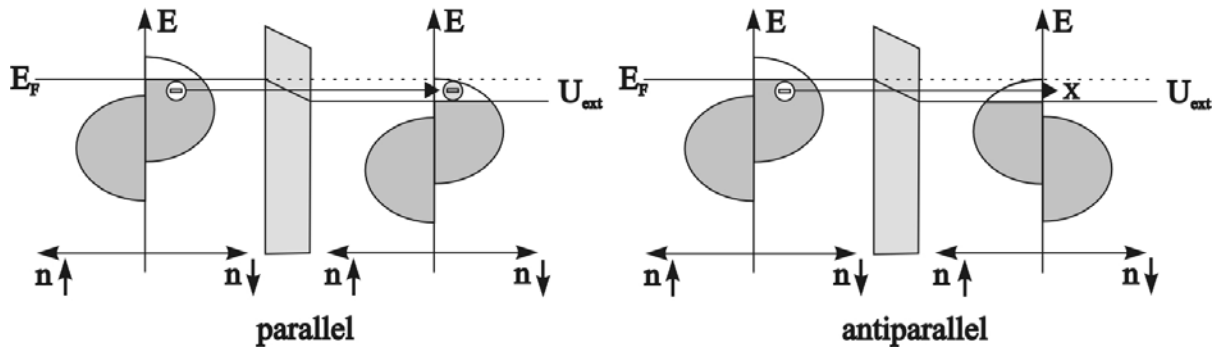


Abbildung 2.1: Grundlegendes Schema des Tunnelmagnetowiderstandes

Jede Elektrode besitzt Spin-Up- und Spin-Down-Zustände. Je nachdem in welcher Richtung die Elektrode magnetisch ausgerichtet ist, weist sie freie Spin-Up- bzw. Spin-Down-Zustände oberhalb des Fermi-niveaus auf. Im Falle antiparalleler Ausrichtung der Elektroden können in diesem idealisierten Modell keine Elektronen in Zustände gleicher Ausrichtung tunneln, der Widerstand über die Barriere ist hoch. Die metallischen Elektroden bestehen in der Regel aus ferromagnetischen Übergangsmetallen (Fe, Ni, Co, bzw. Legierungen). Diese Metalle besitzen ungepaarte Spins und eine genügend hohe Spinpolarisation. Es werden auch verschiedene Oxide als Elektrodenmaterial genutzt [Fer01]. Diese sollen aber nicht in dieser Arbeit behandelt werden, da in den entsprechenden TMR-Systemen andere Grenzflächen ausgebildet werden.

Neben der Spinpolarisation werden im Modell von Julliere [Jul75] einige mögliche Beiträge *nicht* berücksichtigt [Moo99, Tsy03], die bei einem nicht idealen System auftreten und die schon in den Experimenten von Julliere zu einem starken Abfall des TMR bei einer Erhöhung von Spannung und Temperatur führten:

- Die Abhängigkeit des TMR von der Barriere Dicke (Teil dieser Arbeit) und Barrierehöhe
- Die Berücksichtigung der Grenzflächenbeiträge: Rauigkeit und Phasenbildung (Teil dieser Arbeit)
- Die Verunreinigungen in der Tunnelbarriere und damit verbundene Streuprozesse und alternative Tunnelprozesse über die Verunreinigungen
- Die Änderung des TMR bei höheren Temperaturen und endlichen Spannungen
- Die Betrachtung einer magnetischen Kopplung zwischen den Elektroden (nur für ultradünne Barrieren relevant).

Slonczewski [Slo89] zeigt in seinen theoretischen Arbeiten, dass die Barrierehöhe (-höhe) eine wichtige Größe in Bezug auf den TMR-Effekt darstellt. Unter der Annahme absolut glatter Grenzflächen zwischen Isolator und angrenzenden Elektroden, ist die Leitfähigkeit G proportional zum Winkel Θ zwischen den Magnetisierungen der Elektroden (bei 0 K):

$$G(\Theta) = G_0 (1 + P^2 \cos \Theta). \quad \text{Gl. 2-2}$$

Dabei ändert sich die Polarisation P in Abhängigkeit vom Wellenvektor k der spinpolarisierten Elektronen und der Abklinglänge κ der Wellenfunktion in der Barriere:

$$P = \frac{k \uparrow - k \downarrow}{k \uparrow + k \downarrow} \frac{\kappa^2 - k \uparrow k \downarrow}{\kappa^2 + k \uparrow k \downarrow}. \quad \kappa = \sqrt{(2m / \hbar^2)(U - E_F)}. \quad \text{Gl. 2-3}$$

m : relative Elektronenmasse in der Barriere

U : Barrierehöhe

Im Falle einer hohen Barriere gilt weiterhin das Modell von Julliere. Wird dagegen die Barriere sehr niedrig, kann die Polarisation sogar negativ sein. Dies war der erste wichtige Hinweis, dass die Polarisation der Elektronen nicht nur eine intrinsische Eigenschaft der Elektroden ist, sondern in großem Maße von Grenzflächen- und Barrierequalität beeinflusst wird.

Erst in den letzten zehn Jahren konnte durch fortschreitende Optimierung der Herstellungsparameter und -methoden gezeigt werden, dass wohl definierte Elektroden [Moo95] und Isolatorschichten [Cla99] zu einem TMR größer als 10 % bis hin zu 60 % (bei RT) führen [Tsu02]. Deshalb ist es absolut nötig, die Grenzflächen, insbesondere zwischen Isolator und Elektroden, sowohl experimentell zu charakterisieren und zu verbessern als auch durch theoretische Rechnungen zu beschreiben, um neue Modelle und Ansätze zu entwickeln, die dazu beitragen die zugrundeliegenden Effekte zu verstehen.

2.2 Der Beitrag der Grenzflächen

2.2.1 Experimentelle Ansätze

Der Tunnelstrom in TMR-Systemen wird durch die Eigenschaften der Grenzflächen zwischen Isolatorschicht und angrenzenden Elektroden bestimmt. Dies kann anhand einiger Beispiele aus der Literatur belegt werden, die im folgenden aufgezeigt werden.

Eine Möglichkeit, den Einfluss der Grenzflächen experimentell darzustellen, ist das Einbringen nicht magnetischer Schichten an der Grenzfläche und die Untersuchung der induzierten Änderungen bezüglich der Spinpolarisation.

Sun et al. [Sun99] konnten in ihrer Arbeit durch das Einbringen einer bis zu 4 nm dicken Cu-Schicht in die Elektrode-Isolator-Grenzfläche des Systems $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ zeigen, dass sich der TMR mit ansteigender Cu-Dicke (t_{Cu}) verringert. Bis zu einer Dicke von 1 nm fällt der TMR exponentiell ab. Jenseits einer Dicke von 1 nm stellt sich der Abfall als Funktion von $1/t_{\text{Cu}}$ dar. Dies wurde darauf zurück geführt, dass erst oberhalb von einem Nanometer die CoFe-Elektrode vollkommen von Kupfer bedeckt ist. Die Kupferschicht hat allerdings keinen Einfluss auf die Spannungsabhängigkeit des TMR-Effekts, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Spinpolarisation, nicht aber der Tunnelvorgang verändert wird.

Parkin et al. [Par95] zeigten im Gegensatz zu der Veröffentlichung von Sun et al., dass die Spinpolarisation durch eine nicht-ferromagnetische Lage, mit einer Dicke bis zu 10 nm, überhaupt nicht beeinflusst wird. Daraus lässt sich schließen, dass die Wachstumsbedingungen der Schichten und damit die Grenzflächeneigenschaften an sich eine tragende Rolle spielen.

Es spielen aber nicht nur die Eigenschaften der nicht-ferromagnetischen Schicht eine Rolle, sondern auch an welcher der beiden Isolatorgrenzflächen sie eingebracht wird. LeClair et al. [LeC00] brachten die Cu-Schicht entweder in die untere oder die obere Barrieregrenzfläche des Systems $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ein. Der TMR-Effekt zeigt in beiden Fällen ein anderes Verhalten als Funktion der Kupferschichtdicke. Durch das epitaktische, nahezu einkristalline Aufwachsen des Kupfers auf Kobalt ist der TMR bereits bei 1,2 nm Kupferdicke auf Null abgefallen. Auf Al_2O_3 wächst die Kupferschicht dagegen dreidimensional und nicht geschlossen auf. Somit ist die durchschnittliche Schichtdicke bis zum völligen Abklingen des TMR wesentlich größer. Bei 1 nm Cu sind weiterhin 20 % des TMR-Wertes ohne Kupferschicht messbar. Der Vergleich der Kupferschichten mit dem Kupfereinkristall mittels XPS und AES ergibt einen indirekten Hinweis auf die unterschiedlichen Rauigkeiten. Wird die Kupferschicht auf die Isolatorschicht aufgebracht, wächst sie rau auf und Kupfer ist von

Sauerstoff umgeben. Im Spektrum zeigt sich die Kupferoxidlinie. Bestätigt werden diese Ergebnisse in der Arbeit von Samant et al.. Die Kupferschicht wurde in dieser Arbeit sowohl unter und über als auch in der Barriere platziert. Die Ergebnisse von NEXAFS⁷-Messungen zeigen ebenfalls die unterschiedlich starke Oxidation der Kupferschichten und den Zusammenhang mit der Rauigkeit der beiden Barrieregrenzflächen [Sam04].

Ein direkter Einblick in die Eigenschaften der Grenzfläche kann erhalten werden, wenn das TMR-System ohne Einsatz von zusätzlichen ultradünnen Atomlagen untersucht wird, so dass die Barrieregrenzflächen selbst den TMR beeinflussen.

Wie schon in der Einleitung dieser Arbeit angesprochen, ist von grundsätzlicher Wichtigkeit, ob die Bodenelektrode durch Diffusionsprozesse während des Aufdampfens der Al-Schicht verändert wird und wie sich der Oxidationsprozess auf sie auswirkt. Dabei treten chemische, magnetische und strukturelle Änderungen an der Grenzfläche auf, die Einfluss auf den TMR-Effekt haben. Das Tempern (hohe Anwendungstemperaturen) der hergestellten TMR-Systeme bewirkt weitere Veränderungen an den Grenzflächen, die es zu untersuchen gilt (siehe Kapitel 6 bis 10).

De Teresa et al. [Ter99] zeigten, dass verschiedene Bindungseffekte an den Grenzflächen zwischen Isolator und Übergangsmetallelektrode zu positiver bzw. negativer Spinpolarisation führen. Im Falle einer Grenzfläche zwischen Co und Al₂O₃ ist sie positiv, mit Strontiumtitanat als Barriere negativ. Dies wird einer sp-artigen Bindung zwischen Co und Al bzw. einer d-artigen Bindung zwischen Co und Ti zugeschrieben, bei der die Majoritäten (positiv) bzw. die Minoritäten (negativ) tunneln.

In vielen aktuell untersuchten Systemen wird eine Al-Schicht aufgebracht, die nachträglich oxidiert wird. Entsprechend der gewählten Oxidationsparameter verändert sich die Grenzfläche.

Telling et al. [Tel04] untersuchten das Oxidationsverhalten einer CoAl-Grenzfläche mit XAS⁸ und XMCD⁹ und konnten zeigen, dass die Unteroxidation der Aluminiumschicht auf Kobalt zu einer Bindung zwischen Kobalt und Aluminium und damit zur einer starken Verringerung des magnetischen Momentes bzw. des TMR führt. Bei „idealer“ Oxidation des Aluminium bilden sich lediglich Co-O-Bindungen direkt an der Grenzfläche, das magnetische Moment und der TMR erreichen ein Maximum. Dies deutet auf spinpolarisierte Grenzflächenzustände

⁷ Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure

⁸ X-Ray Absorption Spectroscopy

⁹ X-Ray Magnetic Circular Dichroism