

Diplomarbeit

# **GMR basierte Schichtsysteme mit und ohne organische Zwischenschicht**

Karin Schultz

Kassel, 12 / 2008

Durchgeführt in der Arbeitsgruppe Experimentalphysik IV

Universität Kassel

unter Anleitung von Prof. Dr. A. Ehresmann



*Das Chaos will als solches erkannt und erfahren werden, bevor  
es sich in eine neue Ordnung umwandeln lässt.*

Hermann Hesse



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Austauschanisotropie . . . . .	6
2.1.1 Modell von Meiklejohn & Bean . . . . .	8
2.1.2 Modell von Stiles & McMichael . . . . .	11
2.1.3 Modell von Radu & Zabel . . . . .	13
2.2 Magnetowiderstand . . . . .	15
2.2.1 Anisotroper Magnetowiderstand (AMR) . . . . .	18
2.2.2 Kolossaler Magnetowiderstand (CMR) . . . . .	18
2.2.3 Tunnelmagnetowiderstand (TMR) . . . . .	19
2.2.4 Riesenmagnetowiderstand (GMR) . . . . .	20
2.3 Spinventile . . . . .	27
2.3.1 Einfache Spinventile . . . . .	28
2.3.2 Organische Spinventile . . . . .	33
<b>3 Experimentelle Grundlagen</b>	<b>37</b>
3.1 Prinzip der Kathodenzerstäubung (Sputtern) . . . . .	38
3.1.1 DC- & HF-Dioden-Zerstäubung . . . . .	40
3.1.2 Bias-Zerstäubung & Reaktives Zerstäuben . . . . .	42
3.2 Sputteranlage . . . . .	42
3.2.1 Sputterratenbestimmung . . . . .	44
3.3 Rotationsbeschichtung . . . . .	47
3.4 Verwendete Materialien . . . . .	50
3.4.1 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) . . . . .	50
3.4.2 Pentacen . . . . .	54
3.4.3 Metallische Materialien . . . . .	55

<b>4 Messapparaturen</b>	<b>57</b>
4.1 Vibrationsmagnetometer (VSM) . . . . .	58
4.1.1 Aufbau und Funktionsweise des VSM . . . . .	58
4.1.2 Variation des VSM für Magnetowiderstandsmessungen . . . . .	60
4.2 Vierpunktmeßung . . . . .	62
4.2.1 Aufbau und Funktionsweise der Vierpunktmeßung . . . . .	62
4.2.2 Steuerung und Messwerterfassung für die Vier-Punkt-Messung	66
<b>5 Apparative Weiterentwicklung des Vierpunktmeßplatzes</b>	<b>73</b>
5.1 Basiskonstruktion . . . . .	73
5.2 Modifikation der Konstantstromquelle . . . . .	74
5.3 Modifikation der Vierpunkt-Widerstands-Messapparatur . . . . .	75
5.4 Modifikation des PC-Interfaces . . . . .	76
5.5 Austausch der Konstantstromquelle und Modifikation an der Spannungsmessung . . . . .	78
5.6 Konstruktion eines neuen GMR-Messkopfes . . . . .	80
5.7 Möglichkeiten zur Verbesserung der Messqualität . . . . .	82
<b>6 Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>85</b>
6.1 Probenpräparation . . . . .	85
6.1.1 Herstellung der Schichten . . . . .	85
6.1.2 Initialisierung der unidirekionalen Anisotropie . . . . .	89
6.2 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit metallischer Cu-Zwischenschicht . . . . .	92
6.2.1 GMR- und $H_{IEC}$ -Abhängigkeit von der Cu-Zwischenschichtdicke	93
6.2.2 GMR- und $H_{IEC}$ -Abhängigkeit vom Schichtaufbau . . . . .	99
6.3 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht . . . . .	99
6.3.1 GMR-, $H_{eb}$ und $H_{IEC}$ -Abhängigkeit vom Schichtaufbau . . . . .	100
6.3.2 $H_{IEC}$ - und $H_{eb}$ -Abhängigkeit von der P3HT-Zwischenschichtdicke . . . . .	106
6.4 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer Pentacen-Zwischenschicht . . . . .	109
6.4.1 $H_{IEC}$ - und $H_{eb}$ -Abhängigkeit von der Pentacen-Zwischenschichtdicke . . . . .	110
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>A Magnetische Größen und Einheiten</b>	<b>119</b>

<b>B Häufig verwendete Abkürzungen</b>	<b>121</b>
<b>C Vergleich der untersuchten Spin-Valve-Systeme</b>	<b>123</b>
<b>D Graphischer Quellcode des Messprogramms</b>	<b>127</b>
<b>E Danksagung</b>	<b>135</b>
<b>F Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>G Erklärung</b>	<b>149</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip der longitudinalen Datenspeicherung	1
2.1	Hysteresekurven von oxidierten Cobalt-Partikeln	7
2.2	Spin-Konfigurationen der atomar glatten Grenzfläche zwischen AF- und FM-Schichten	8
2.3	Schematische Darstellung der Spinkonfiguration eines FM-AF-Zweischichtsystems an den unterschiedlichen Positionen der Hysteresekurve	9
2.4	Schematische Darstellung der im Modell verwendeten Winkel und Vektoren	11
2.5	Zwei Konfigurationen antiferromagnetischer Körner, die an eine ferromagnetische Schicht koppeln	13
2.6	Schematische Darstellung des Spin-Glas-Modells	14
2.7	Stromfluss bei CIP- und CPP-Messgeometrie	16
2.8	CPP-Messgeometrie für lithographisch strukturierte Schichtsysteme	17
2.9	Schematische Darstellung des Zwei-Strom-Modells von CAMPBELL, FERT und JAOUL	19
2.10	Schematische Darstellung des Tunnelmagnetowiderstands	19
2.11	Spinbandmodell für eine TMR-Struktur	20
2.12	Ferromagnetische Doppelschicht antiparalleler Ausrichtung mit nichtmagnetischer Zwischenschicht (Fe/Cr/Fe)	21
2.13	Schematische Darstellung des GMR als Grenzflächenstreuung	22
2.14	Zustandsdichten $N(E)$ eines einfachen GMR-Systems mit FM/NM/FM-Aufbau	23
2.15	Ersatzschaltplan zum Modell der Grenzflächenstreuung und des Bändermodells	24
2.16	Kopplungsverhalten (GMR-Effekt) als Funktion der Zwischenschichtdicke von Cu	26

2.17	Idealisierte Messkurven eines Pseudo-Spin-Valve-Systems . . . . .	28
2.18	Typische Messkurven für Spin-Valves. Darstellung der Magnetisierungskurve und der Magnetowiderstandskurve. . . . .	29
2.19	Generelle Trends für die Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit von Spin-Valve-Systemen . . . . .	31
2.20	Typische Schichtfolgen von Spin-Valve Strukturen . . . . .	32
2.21	Schematische Darstellung von Spin-Valves mit höheren Magnetowiderstandswerten, <i>interface engineered</i> und <i>nano-oxide layers</i> . . . . .	33
2.22	Schematische Darstellung des Energiediagramms zweier Strukturen mit <i>Alq<sub>3</sub></i> und P3HT als Zwischenschicht . . . . .	34
3.1	Prinzip von DC- und HF-Dioden-Zerstäubung . . . . .	41
3.2	Aufbau der verwendeten Sputteranlage mit HF-Dioden-Anordnung .	43
3.3	Beispielmessungen mit dem Dektak für die Bestimmung der Sputterraten . . . . .	46
3.4	Lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Sputterzeit . . . . .	48
3.5	Darstellung des prinzipiellen Aufbaus für den Spin-Coating-Prozess .	49
3.6	Darstellung der Abhängigkeiten der P3HT-Schichtdicke von der Konzentration und Rotationsgeschwindigkeiten . . . . .	50
3.7	Darstellung der Molekülstruktur von Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	51
3.8	Übersicht über die Regioisomere von RR-P3HT . . . . .	52
3.9	Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Regioregularität bei P3HT bei RT . . . . .	53
3.10	Molekülstruktur von Pentacen . . . . .	54
4.2	Schematischer Aufbau eines VSM in Aufsicht. . . . .	59
4.3	Übersichtsdiagramm über die Schaltung des VSM-Messplatzes . . .	61
4.4	Foto und Konstruktionszeichnung des GMR-Messkopfes für den VSM-Messplatz . . . . .	62
4.5	Konstruktionsabbild des neu konstruierten GMR-Messkopfes . . .	63
4.6	Prinzip der Vierpunktmeßmethode . . . . .	64
4.7	Experimenteller Aufbau für den GMR-Messplatz . . . . .	65
4.8	Typische Messkurve für eine GMR-Messung mit der Vierpunktmeßmethode. . . . .	66
4.9	Benutzeroberfläche des Messprogramms für die Vierpunktmeßung .	68

4.10 Übersichtsdiagramm über den Programmablauf . . . . .	71
5.1 Foto des GMR-Messplatzes . . . . .	74
5.2 Vereinfachter Schaltplan der Eigenbau-Stromquelle . . . . .	75
5.3 Schaltplan und Foto des Tiefpassfilters . . . . .	76
5.4 Beispieldmessung mit dem GMR-Messstand während der apparativen Weiterentwicklung . . . . .	77
5.5 Unterschied in der elektrischen Schaltung bei Nutzung des Geräts als Strom- bzw. Spannungsquelle . . . . .	78
5.6 Frontpanel des Programms DCIV_LV8.vi . . . . .	79
5.7 Konstruktionsbilder der äußereren Bauteile des GMR-Messkopfes . . .	80
5.8 Konstruktionsbilder der inneren Bauteile des GMR-Messkopfes . . .	81
5.9 Konstruktionsbild des zusammengesetzten GMR-Messkopfes . . . .	82
6.1 Grundsätzliches Schichtsystem ( <i>Top-Spin-Valves</i> ) der untersuchten Proben . . . . .	86
6.2 Grundsätzliche Schichtsysteme ( <i>Bottom-Spin-Valves</i> ) der untersuchten Proben . . . . .	87
6.3 Foto des Temperstandes mit Blick auf Substrathalter und Magnet .	90
6.4 Beispiel-MOKE-Messung einer ungetemperten Probe . . . . .	93
6.5 Darstellung des GMR-Effektes vor und nach Tempern . . . . .	95
6.6 Beispieldmessung (MOKE) für ein metallisches Bottom-Spin-Valve .	97
6.7 GMR-Effekt in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke bei metallischen Bottom-Spin-Valves . . . . .	98
6.8 VSM-Messgraphen von Schichtsystemen mit organischer P3HT-Zwischenschicht . . . . .	102
6.9 VSM-Messgraph eines Schichtsystems mit organischer P3HT-Zwischenschicht . . . . .	103
6.10 Einfluss des Ionenbeschusses auf ein Spin-Valve-System mit organischer P3HT-Zwischenschicht . . . . .	104
6.11 Typische GMR-Messkurve der organischen Spin-Valves . . . . .	105
6.12 Vergleich von Messkurven bei Veränderung der Bufferschicht (Ta/Au) .	107
6.13 Übersicht der Austauschverschiebungen der betrachteten <i>Bottom-Spin-Valves</i> mit Cu-Bufferschicht . . . . .	108
6.14 Übersicht des Exchange-Bias in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke	111

6.15	Messbeispiele zur Demonstration der Messgrenze des MOKE	112
6.16	Messkurve einer VSM-Messung der organischen Pentacen-Spin-Valves	113
D.1	Quellcode der primären Schleife des Hauptprogramms, Initialisierung	127
D.2	Quellcode des Grundzustands des Messprogramms	128
D.3	Quellcode der Initialisierung einer Messung nach Betätigen der Schaltfläche "Start"	129
D.4	Quellcode der Demagnetisierung des Magneten zu Beginn einer Messung	129
D.5	Quellcode des Anfahrens des Mess-Startpunktes	130
D.6	Quellcode des ersten Messabschnitts	130
D.7	Quellcode der Messungen im ersten Messabschnitt	131
D.8	Quellcode des Abschlusses der Messung	132
D.9	Quellcode der Beendigung der Messung	132
D.10	Quellcode der Speicherfunktion	133

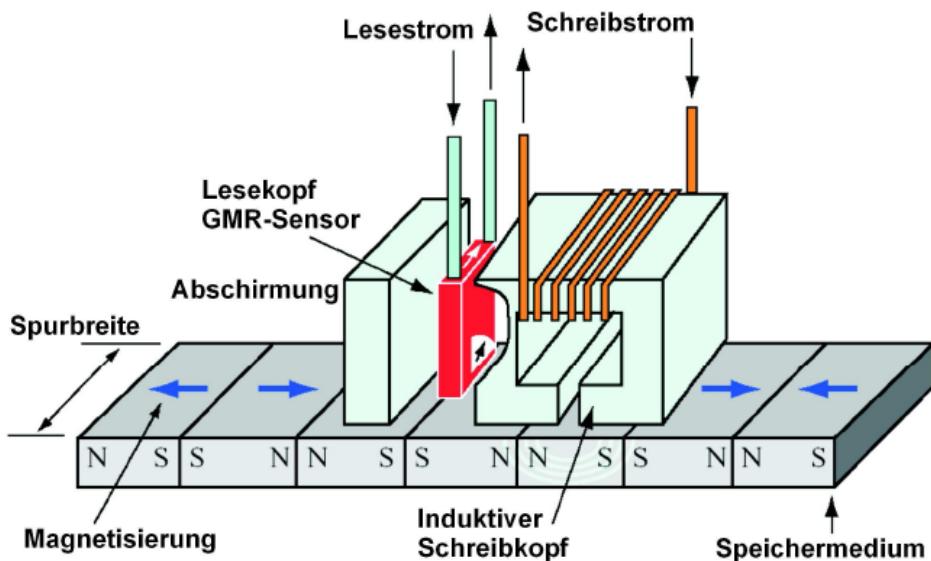
# Tabellenverzeichnis

3.1	Technische Daten <i>Leybold-Heraeus, Z400</i> . . . . .	44
3.2	Typische Bedingungen bei der Herstellung der Kalibrierproben für die Sputterratenbestimmung . . . . .	45
3.3	Beschichtungsparameter und ermittelte Beschichtungsraten für verschiedene Materialien. . . . .	47
3.4	Übersicht über die Widerstands- und Leitfähigkeitswerte der verwendeten Materialien. . . . .	56
6.1	Typische Prozessparameter der Kathodenzerstäubung an der Z400-1	86
6.2	Übersicht über die typischen Prozessparameter für einen Feldkühlungsprozess . . . . .	91
6.3	Die Schichtdaten für die untersuchten Spin-Valves mit metallischer Cu-Zwischenschicht . . . . .	92
6.4	Vergleich getemperter und ungetemperter Proben . . . . .	94
6.5	Die Schichtdaten für die untersuchten Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht . . . . .	101
6.6	Die Schichtdaten für die untersuchten Spin-Valves mit organischer Pentacen-Zwischenschicht . . . . .	110
A.1	Magnetische Einheiten im SI- und cgs-System . . . . .	119
A.2	Gerundete Umrechnungsfaktoren von magnetischer Feldstärke und Flussdichte in Luft . . . . .	120
C.1	Übersichtstabelle 1 der metallischen Spin-Valves mit Cu-Zwischenschicht	123
C.2	Übersichtstabelle 2 der metallischen Spin-Valves mit Cu-Zwischenschicht	124
C.3	Übersichtstabelle der organischen Spin-Valves mit P3HT-Zwischenschicht	125
C.4	Übersichtstabelle der organischen Spin-Valves mit Pentacen- Zwischenschicht . . . . .	126



# 1 Einleitung

Die magnetische Datenspeicherung verlangt heutzutage nach immer größeren Speicherkapazitäten auf immer kleineren Datenträgern. Die voranschreitende Miniaturisierung in diesem Bereich wird durch die Natur des Magnetismus selbst limitiert. Beispielsweise wird für die magnetische Speicherung von Daten auf einer Festplatte auf die longitudinale Geometrie (Abb. 1.1) zurückgegriffen, bei der die Informationen (Bits) durch die Magnetisierungsrichtung von kleinen aufmagnetisierten, ferromagnetischen Bereichen (Domänen) im Medium gespeichert werden. Zum Auslesen der Daten wird die Magnetisierungsrichtung durch einen Lesekopf (heutzutage werden GMR-Sensoren verwendet) detektiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt.



**Abb. 1.1:** Prinzip der longitudinalen Datenspeicherung. Durch den Schreibkopf werden kleine Bereiche (Domänen) im Speichermedium aufmagnetisiert, wobei die Information durch die Magnetisierungsrichtung gespeichert wird. Der Lesekopf ist beispielsweise ein GMR-Sensor, der die Magnetisierungsrichtung der Domäne des Speichermediums detektiert und in ein elektrisches Signal umwandelt (aus [TB00]).

---

Derzeit werden Speicherdichten von  $344\text{ Gbit/in}^2$  für die Festplattenspeicherung erreicht. Damit ist die Speicherdichte in den letzten sechs Jahren um das Zehnfache [IBM01] gestiegen. Da jede Domäne eine Informationseinheit ist, wird die Speicherdichte durch die Größe und den Abstand der einzelnen Domänen bestimmt. Besonders das Auslesen der magnetischen Domänen stellt die Schwierigkeit dar, wenn die laterale Größe dieser Domänen zu gering ist.

Um eine weitere Erhöhung der Speicherdichte zu erreichen und das Auslesen der immer kleiner werdenden Informationseinheiten zu ermöglichen, wird die Spintroniik genutzt, in der nicht nur die elektrische Ladung des Elektrons eine Rolle spielt, sondern auch ausgenutzt wird, dass das Elektron einen inneren Drehsinn, den *Spin*, besitzt. Anschaulich betrachtet kann der Drehsinn entweder im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt gerichtet sein, wodurch magnetische Momente erzeugt werden, die als *Spin-up*- und *Spin-down*-Zustand der Elektronen bezeichnet werden. Der Spin des Elektrons, nicht wie üblich nur dessen Ladung, wird zur Informationsverarbeitung genutzt, so dass weitere Eigenschaften für z.B. die Datenspeicherung genutzt werden können. Ziel dieser Anwendung wird sein, Bauelemente zu erhalten, die eine schnellere Schaltung und deutlich höhere Datendichte zulassen.

Der Riesenmagnetowiderstand (GMR, *giant magnetoresistance effect*), der beispielsweise in Festplatten-Leseköpfen ausgenutzt wird, ist einer der Effekte, den die Spintroniik hervorgebracht hat. Dieser wurde im Jahr 1988 durch PETER GRÜNBERG und ALBERT FERT entdeckt [BBF88, BGS89], die 2007 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Der GMR-Effekt wird in dünnen Schichten beobachtet und bezeichnet die elektrische Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Die Magnetisierungsrichtungen zweier ferromagnetischer Schichten, die durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht getrennt sind, können sich parallel bzw. antiparallel zueinander ausrichten, wobei der elektrische Widerstand niedrig (parallel) bzw. hoch (antiparallel) ist. Die physikalische Behandlung des GMR-Effektes erfolgt in Kap. 2.2.4.

Eine spezielle Variante der Systeme, die den GMR-Effekt aufweisen, sind die sogenannten *Spin-Valves* (*Spin-Ventile*), die in Festplatten-Leseköpfen häufig eingesetzt werden. Ein Ziel der Arbeit ist die Realisierung metallischer Spin-Valves als Vorarbeiten für die Nutzung organischer Schichten.

Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Spin-Valve-Variante ist als  $\text{FM}_f/\text{NM}/\text{FM}_p/\text{AF}$  aufgebaut. Hierbei wird zusätzlich zu den beiden ferromagnetischen Schichten (FM)

eine antiferromagnetische Schicht (AF) eingesetzt, die an eine der beiden FM-Schichten angrenzt (*gepinnter FM*,  $FM_p$ ) und eine Austauschkopplung hervorruft. Durch die Kopplung wird eine unidirektionale magnetische Anisotropie im  $FM_p$  initialisiert, die als *Austauschanisotropie* bezeichnet wird (Kap. 2.3). Der freie FM ( $FM_f$ ) folgt weitestgehend einem äußeren Magnetfeld. Beide FM sind durch die nichtmagnetische Schicht NM voneinander getrennt.

Die aktuelle Entwicklung von bekannten Systemen wie FET (*field effect transistor*) oder LED (*light emitting diode*) mit organischen Materialien führt zu Untersuchungen von GMR-Schichtsystemen mit diesen organischen Materialien, beispielsweise Poly(3-Hexylthiophen-2,5-diyl) (*P3HT*) oder Pentacen (Kap. 3.4.1 und 3.4.2). Hier liegt der Vorteil insbesondere bei den erhofften günstigeren Produktionskosten gegenüber den herkömmlichen Bauelementen.

Diese Entwicklung bildet die Grundlage für die weiteren Zielsetzungen dieser Arbeit, Voruntersuchungen zur Realisierung von organischen, bzw. Hybrid-Spin-Valves mit organischer Zwischenschicht. Anhand des oben genannten Schichtsystems wird zunächst untersucht, ob die hybriden Schichtsysteme das doppelhysteretische Verhalten für den freien und gepinnten FM zeigen. Der Nachweis des GMR-Effektes bei diesen Systemen wird ebenfalls angestrebt. Die Herstellungsparameter und -verfahren werden in Kap. 6.1 vorgestellt, nachdem eine explizite Darstellung der genutzten Messapparaturen in Kap. 4 erfolgte.

Der Nachweis des GMR-Effektes wird mit Hilfe der Vierpunktmeßung durchgeführt. Um die Messungen durchführen zu können, wird zunächst der entsprechende Messplatz wieder in Betrieb genommen, eine Erneuerung der Hardware sowie eine Neuentwicklung des zugehörigen Messprogramms ausgeführt (Kap. 5). In Kap. 6 erfolgt die Diskussion der Ergebnisse der durchgeführten Experimente, wobei auch auf die auftretenden Problematiken eingegangen wird, die besonders bei den organischen Spin-Valves eine Rolle spielen. Den Abschluss der Arbeit bildet eine Zusammenfassung mit dem Ausblick auf mögliche weiterführende Experimente, die ihren Ausgang in den Resultaten der Arbeit finden können.



## 2 Theoretische Grundlagen

Der Thematik der Arbeit liegen magnetische Schichtsysteme zugrunde, deren Funktionalität beschrieben wird durch die Wechselwirkung der unterschiedlichen Materialien. Dabei soll der Blick zunächst auf die Austauschanisotropie gerichtet werden (Abs. 2.1), die im Folgenden theoretisch beschrieben wird. Seit den frühesten Veröffentlichungen zu diesem Thema in den 1950er Jahren sind zahlreiche Beschreibungen und Betrachtungen zum Exchange-Bias-Effekt entwickelt worden. Um einen kleinen Überblick zu schaffen werden nur ausgewählte Modelle näher behandelt. Die Auswahl basiert hauptsächlich auf der Bedeutsamkeit der Beschreibungen und führt vom ersten Modell von MEIKLEJOHN und BEAN zur aktuellen Betrachtung von RADU und ZABEL.

In Abs. 2.2 wird die Theorie zu den verschiedenen Magnetowiderständen erläutert, wobei das Hauptaugenmerk auf den Riesenmagnetowiderstand gerichtet ist, dem für die verwendeten Schichtsysteme wesentlichen Effekt. Weitere Effekte wie der Anisotropie (AMR), Kolossale (CMR) oder der Tunnelmagnetowiderstand (TMR) werden der Vollständigkeit halber, jedoch nicht in aller Ausführlichkeit, angesprochen. Zum Verständnis des Riesenmagnetowiderstands werden unterschiedliche Betrachtungsweisen genutzt. Der Effekt lässt sich sowohl durch ein intuitives, eher oberflächliches Modell erklären, als auch durch Heranziehen des Bändermodells. Die verschiedenen Betrachtungen unterscheiden sich nicht in den grundlegenden Aussagen, jedoch in der Genauigkeit der Beschreibung.

Schichtsysteme mit GMR-Effekt lassen sich auf unterschiedliche Weise realisieren, deren Entwicklung und Beschreibung in Abs. 2.2.4 dargestellt wird. In der vorliegenden Arbeit ist nur eine bestimmte Art Schichtsysteme, die *Spin-Valves*, verwendet worden, sie werden im abschließenden Abs. 2.3 mit ihren Eigenschaften beschrieben. Hier lässt sich zwischen Systemen unterscheiden, deren benachbarte ferromagnetische Schichten unterschiedliche Koerzitivfelder aufweisen und solchen, bei denen

eine ferromagnetische Schicht durch eine benachbarte antiferromagnetische Schicht austauschverschoben ist.

Abschließend werden Spin-Valves mit organischer Zwischenschicht angesprochen. Die stark unterschiedlichen Eigenschaften von metallischen und organischen Materialien führen zu einigen abweichenden Voraussetzungen und Charakteristiken für die organischen Systeme.

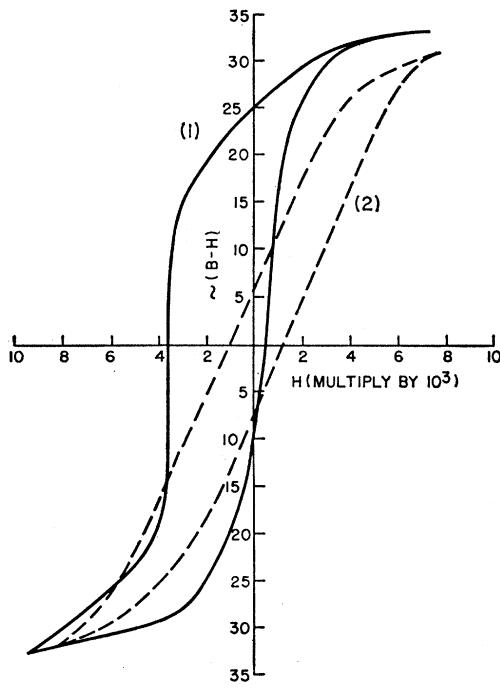
## 2.1 Austauschanisotropie

Über die Austauschanisotropie wurde zuerst von MEIKLEJOHN und BEAN [MB56, MB57] berichtet, die diesen Effekt bei Co-Partikeln mit einer oxidierten Oberfläche beobachtet haben.

Die Austauschanisotropie tritt an der Grenzfläche zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Materialien auf, wenn das System bei anliegendem externen Magnetfeld von einer Temperatur oberhalb der NÉEL-Temperatur ( $T_N$ ) des Antiferromagneten unter diese abgekühlt wird. Voraussetzung dabei ist, dass die CURIE-Temperatur ( $T_C$ ) des Ferromagneten deutlich über  $T_N$  liegt. Der Effekt führt zu einer Verschiebung der Hysteresekurve entlang der Magnetfeldachse und wird als Exchange-Bias bezeichnet (siehe Abb. 2.1, durchgezogene Linie). In der Praxis wird oftmals nur über die sogenannte *Blocking-Temperatur* erhitzt. Unter der Blocking-Temperatur  $T_B$  versteht man diejenige Temperatur, bei der die antiferromagnetische Anisotropie aufweicht und der Exchange-Bias-Effekt verschwindet. Kühlt man von diesem Zustand ungeordneter antiferromagnetischer Spins ( $T > T_B$ ) auf eine Temperatur unterhalb  $T_B$  ab, wird eine Austauschanisotropie zwischen AF und FM induziert.

Während reine Ferromagneten meist eine uniaxiale Anisotropie aufweisen, wird die Austauschanisotropie über eine Funktion beschrieben, die impliziert, dass es sich um eine unidirektionale Anisotropie handelt [Mei62]. Sie wird durch eine magnetische Kopplung zwischen einem Antiferromagneten (AF) und einem Ferromagneten (FM) hervorgerufen und kann als zusätzliches intrinsisches Magnetfeld verstanden werden, das die Magnetisierung des FM beeinflusst.

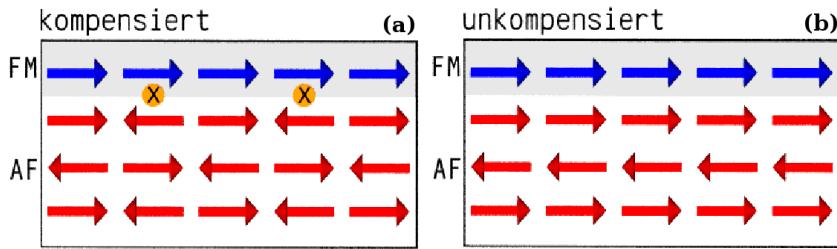
Mittlerweile wurde eine Vielzahl von Systemen beschrieben, die den Exchange-Bias-Effekt zeigen, wie z.B. die Kombination aus ferromagnetischen und antiferromagnetischen, ferromagnetischen und ferrimagnetischen [CK90] oder antiferromagne-



**Abb. 2.1:** Hysteresekurven von oxidierten Cobalt-Partikeln. Die Teilchen sind im externen sättigenden Magnetfeld (durchgezogene Linie) bzw. ohne Magnetfeld (gestrichelte Linie) von 300 K auf 77 K abgekühlt worden (aus [MB56]).

tischen und ferrimagnetischen [ZWB95] Systemen. Darüber hinaus sind einige Modelle entwickelt worden, die sich mit der Theorie des Exchange-Bias beschäftigen und versuchen, diesen Effekt zu erklären. Sie lassen sich zunächst in drei große Bereiche unterteilen: makroskopische, mesoskopische und mikroskopische Modelle. Die Unterteilung erfolgt aufgrund der Genauigkeit der Beschreibung. Während bei den makroskopischen Modellen häufig nur Oberflächeneffekte betrachtet werden, wird bei den mesoskopischen und mikroskopischen Modellen auch der Einfluss der Spinkonfiguration und der Gitterstruktur berücksichtigt.

Es werden im Folgenden die drei für diese Arbeit wichtigsten Modelle vorgestellt. Das Modell von MEIKLEJOHN und BEAN ist das erste seiner Art, während das von STILES und McMICHAIL die Spinkonfiguration im AF und die Bildung antiferromagnetischer Körner berücksichtigt. Abschließend soll das Modell von RADU und ZABEL vorgestellt werden, welches als aktuell und erfolgsversprechend eingestuft werden kann. Es handelt sich beim letzten Modell um eine Erweiterung des Modells von MEIKLEJOHN und BEAN und gehört zu den ersten Modellen, die das Koerzitivfeld berücksichtigen. Als weitreichendere Quellen dienen z.B. [Nog05, NS99] und [Sta00].



**Abb. 2.2:** Schematisch dargestellt ist die kompensierte (a) und unkompensierte (b) Spin-configuration an der atomar glatten Grenzfläche zwischen AF und FM. Im unkompensierten Fall gibt es einen resultierenden Nettospiel des AF in eine Richtung, während sich bei kompensierter Grenzfläche die Momente der antiferromagnetischen Spins gegenseitig ausgleichen. Die Kreuze markieren die Stellen, an denen zueinander ungünstige Spinorientierungen auftreten, wenn angenommen wird, dass eine ferromagnetische Ordnung energetisch bevorzugt ist.

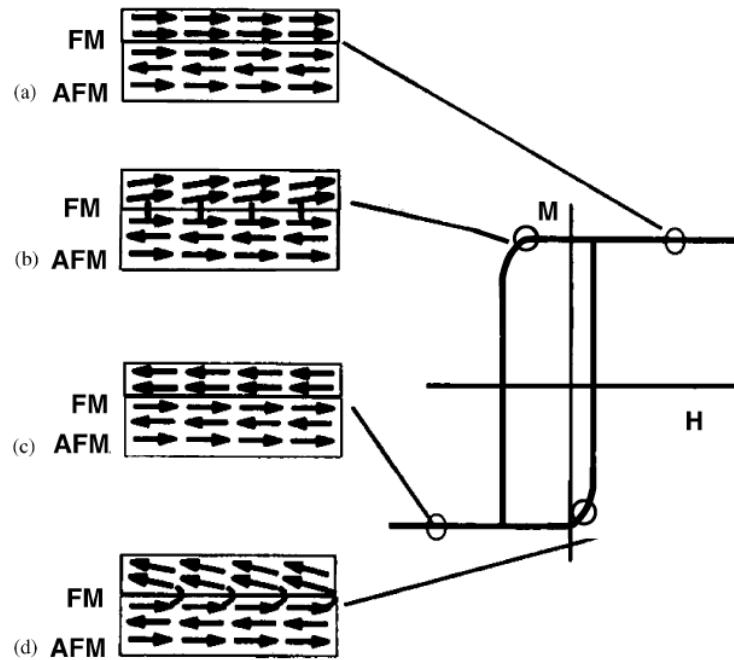
### 2.1.1 Modell von Meiklejohn & Bean

Das Modell von MEIKLEJOHN und BEAN [MB56] ist in den Bereich der makroskopischen Modelle einzuordnen und basiert auf einer Austauschkopplung der Spins von AF und FM an deren Grenzfläche. Sie gehen davon aus, dass beide Schichten eindomäig sind und mit ihren leichten Richtungen parallel zueinander stehen. Betrachtet werden hier die Magnetisierungsrichtungen parallel zur Probenoberfläche, also in-plane<sup>1</sup>. Die leichte Richtung wird hierbei definiert über die minimale Magnetisierungsarbeit, die nötig ist um die Sättigungsmagnetisierung zu erreichen<sup>2</sup>. Als Voraussetzung für dieses Modell wird angenommen, dass es sich um atomar glatte Oberflächen handelt und der AF eine unkompensierte Spinkonfiguration aufweist (Abb. 2.2). Wird weiterhin angenommen, dass die Spins des FM mit den Grenzflächenspins des AF bevorzugt eine ferromagnetische Kopplung eingehen und damit positiv zur Kopplungskonstante  $J_{eb}$  beitragen, wird deutlich, dass bei kompensierter Oberfläche des AF der Exchange-Bias-Effekt verschwindet. Die antiferromagnetisch gekoppelten Spins tragen negativ zur Kopplungskonstanten bei, so dass sich die Kopplungsbeiträge über die Oberfläche kompensieren.

In Abb. 2.3 ist schematisch die Abhängigkeit der Spinkonfiguration in einem externen

<sup>1</sup>Die Magnetisierung senkrecht zur Probenoberfläche bezeichnet man als perpendicular-to-plane Magnetisierung. Wird im Folgenden die Ausrichtung nicht explizit erwähnt, ist die in-plane-Magnetisierung gemeint.

<sup>2</sup>Als schwere Richtung wird jene bezeichnet, bei der die Magnetisierungsarbeit maximal ist.



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung der Spinkonfiguration eines FM-AF-Zweischichtsystems an den unterschiedlichen Positionen der zugehörigen verschobenen Magnetisierungskurve. a) zeigt die Konfiguration nach einem Feldkühlungsprozess im Temperaturbereich unterhalb der NÉEL-Temperatur, b) den Effekt des AF auf die ferromagnetischen Spins, c) die vollständige Ummagnetisierung und d) die erneute Ummagnetisierung (aus [Nog05]).

Magnetfeld kollinear zur leichten Richtung dargestellt. Wird das System zunächst auf eine Temperatur oberhalb der NÉEL-, aber unterhalb der CURIE-Temperatur ( $T_N < T < T_C$ ) erhitzt, so sind die Spins des FM parallel zum Magnetfeld ausgerichtet, während die Spins des AF ungeordnet vorliegen. Durch einen Feldkühlungsprozess, d.h. Abkühlen im externen Magnetfeld, unter die NÉEL-Temperatur richten sich die zum FM benachbarten Spins des AF parallel zu den Spins des FM aus (siehe Abb. 2.3 a).

Kehrt man das Magnetfeld um, bleibt aufgrund der uniaxialen Anisotropie des AF die antiferromagnetische Ordnung bestehen, während der FM dem Magnetfeld in der Magnetisierungsrichtung zu folgen versucht (Abb. 2.3 b). Durch die Spins des AF wird ein Drehmoment auf die ferromagnetischen Spins ausgeübt, wodurch diese in der Ummagnetisierung gehindert werden. So erklärt sich die Verschiebung der Hysterese und damit die Austauschverschiebung nach dem Modell von MEIKLEJOHN und BEAN. Das Drehmoment muss zunächst durch ein zusätzliches Feld überwunden

werden, bis sich die ferromagnetische Ordnung umkehrt (Abb. 2.3 c). Bei erneuter Ummagnetisierung bewirkt das Exchange-Bias-Feld, dass die parallele Ausrichtung der Spins bereits bei geringerem Feld erreicht wird (Abb. 2.3 d).

Die von MEIKLEJOHN und BEAN vorausgesetzten Annahmen, das Drehmoment über der Grenzfläche sei schwächer als innerhalb der Schichten und die Anisotropien lassen sich über  $K \cdot \sin^2\theta$  ausdrücken, führen zu folgendem Ausdruck für die Energie pro Fläche [NS99]

$$E/A = -\mu_0 \cdot H \cdot M_{FM} \cdot t_{FM} \cdot \cos(\theta - \beta) + K_{FM} \cdot t_{FM} \cdot \sin^2(\beta) + K_{AF} \cdot t_{AF} \cdot \sin^2(\alpha) - J_{eb} \cdot \cos(\beta - \alpha) \quad (2.1)$$

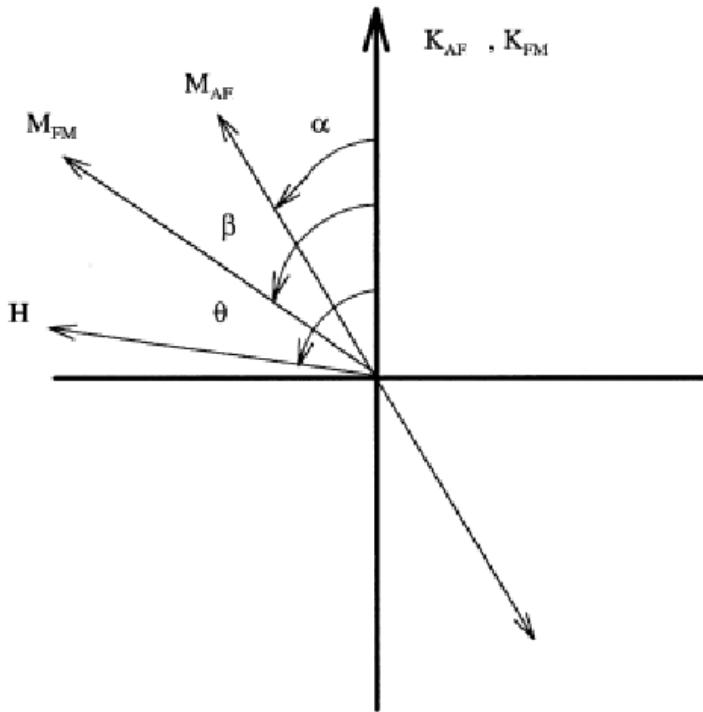
$H$  ist das angelegte Feld,  $M_{FM}$  die Magnetisierung des FM,  $t_{FM}$  ( $t_{AF}$ ) die Dicke der FM (AF) und  $K_{FM}$  ( $K_{AF}$ ) die Anisotropiekonstante des FM (AF).  $J_{eb}$  beschreibt die Grenzflächenkopplung.  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\theta$  beschreiben die Winkel (siehe Abb. 2.4) zwischen der Richtung der niedrigsten Anisotropieenergie des AF ( $M_{AF}$ ) bzw. des FM ( $M_{FM}$ ) und der Anisotropieachse des AF ( $\alpha$ ) bzw. FM ( $\beta$ ) sowie dem externen Feld  $H$  und den Anisotropieachsen ( $K_{AF}$ ,  $K_{FM}$ ) von AF und FM ( $\theta$ ). Dabei muss bedacht werden, dass die Anisotropieachsen von AF und FM nach Definition des Modells in die gleiche Richtung stehen. Der erste Term berücksichtigt den Effekt des externen Feldes auf den FM (ZEEMAN Energie), der zweite Term den Effekt der magnetokristallinen Anisotropieenergie des FM, der dritte Term den der magnetokristallinen AF-Anisotropieenergie und der vierte Term die Austauschanisotropie aufgrund der Grenzflächenkopplung zwischen beiden Schichten.

Mit der Annahme, dass  $K_{FM} \cdot t_{FM} \ll K_{AF} \cdot t_{AF}$  gegeben ist [NS99], folgt aus der Energieminimierung für die Verschiebung der Hysterese

$$H_{eb} = \frac{J_{eb}}{\mu_0 \cdot M_{FM} \cdot t_{FM}} \quad (2.2)$$

Zum Nachvollziehen der Berechnung sind z.B. [RZ07] und die dort zitierten Arbeiten geeignet.

Weiterhin folgt, dass  $K_{AF} \cdot t_{AF} \geq J_{eb}$  gelten muss, um eine Austauschverschiebung beobachten zu können. Andernfalls kehrt sich die Magnetisierung des AF mit dem Feld um und es ergibt sich kein Drehmoment und damit kein zusätzliches Feld auf



**Abb. 2.4:** Schematisches Diagramm der Winkel, die mit dem Exchange-Bias-System verknüpft sind. Die Anisotropieachsen von AF und FM sind collinear angenommen und die Magnetisierung des AF  $M_{AFM}$  weist zwei entgegengesetzte Richtungen auf (aus [NS99]).

die Spins des FM [NS99].

Die Erklärungen von MEIKLEJOHN und BEAN sind leicht verständlich und zeigen die grundlegenden Zusammenhänge, sind aber nicht hinreichend für die quantitative Berechnung und Erklärung der Austauschverschiebung im Detail. Die berechneten Werte sind um einige Größenordnungen größer als experimentell ermittelte Werte. Dennoch ist dieses Modell ein guter Einstieg in die Thematik und liefert einen guten Ausgangspunkt für Weiterentwicklungen. Nachfolgende Modelle berücksichtigen weitere wichtige Parameter wie z.B. Oberflächenrauigkeit, Domänenbildung im AF und FM, Oberflächenspinkonfigurationen oder zufällige Anisotropie des AF.

### 2.1.2 Modell von Stiles & McMichael

Das Modell von STILES und McMICHAELE geht eine Stufe weiter und berücksichtigt mögliche Unterschiede in der Spinkonfiguration in der x/y-Ebene des Schichtsys-

tems. Es ist in den Bereich der mesoskopischen Modelle einzuordnen und beruht auf der Annahme, dass es sich um einen polykristallinen Antiferromagneten handelt. Die Körner des AF sind unterschiedlich groß und unabhängig voneinander. Das angelegte Feld wird dabei so gewählt, dass der Ferromagnet einheitlich magnetisiert ist. Dadurch ist gegeben, dass die antiferromagnetischen Körner an einen eindomänenigen Ferromagneten koppeln. Die Körner werden als klein genug angenommen, dass diese nicht in Domänen zerfallen können. Lediglich partielle Domänenwände parallel zur AF/FM-Grenzfläche sind erlaubt, die durch die Kopplungen entstehen können. Die Kopplungsenergie pro Fläche von einem Korn an den Ferromagneten setzt sich aus drei Termen zusammen [SM99]:

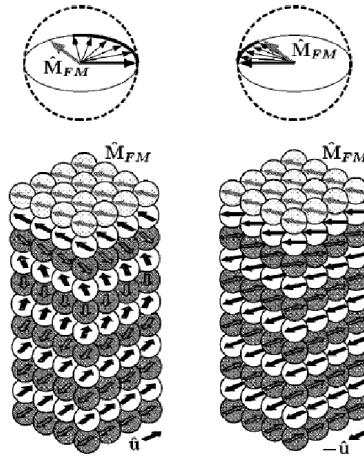
$$\frac{E}{Na^2} = \frac{-J_{\text{net}}}{a^2} \cdot [\hat{M}_{FM} \cdot \hat{m}(0)] + \frac{J_{sf}}{a^2} \cdot [\hat{M}_{FM} \cdot \hat{m}(0)]^2 + \frac{\sigma}{2} \cdot [1 - \hat{m}(0) \cdot (\pm \hat{u})] \quad (2.3)$$

$N$  ist die Anzahl der Spins an der Korngrenzfläche,  $a$  die Gitterkonstante,  $\hat{M}_{FM}$  die ferromagnetische Magnetisierung,  $\hat{m}(0)$  die Richtung der Nettomagnetisierung des AF-Untergitters an der Grenzfläche und  $\pm \hat{u}$  die leichten Anisotropieachsen des Antiferromagneten. Die ausschlaggebenden Größen sind die Austauschkonstante der direkten Kopplung an die antiferromagnetischen Körner  $J_{\text{net}}$ , die "spin-flop coupling"-Austauschkonstante  $J_{sf}$ , und die Energie  $\sigma$  einer  $180^\circ$  Domänenwand im Antiferromagneten.

Der erste Term gibt die direkte Kopplung zwischen FM und AF an der Grenzfläche an, der zweite Term die Spin-Flop Kopplung und der letzte Term die Energie einer partiellen Domänenwand eines AF-Korns.

Die direkte Kopplung ist hierbei abhängig von der Nettomagnetisierung des AF an der Grenzfläche und damit von der Kompensation der magnetischen Momente. Die Oberfläche ist aufgrund der Rauigkeit über einen endlichen Bereich nie exakt kompensiert und so erhält man für die direkte Kopplung eine durchschnittliche Austauschkonstante von  $J_{\text{net}} \approx J_{\text{eb}}/\sqrt{N}$  [SM99]. Die Spin-Flop Kopplung ist abhängig von den Austauschkopplungen an der Grenzfläche  $J_{\text{eb}}$  und den effektiven Austauschkopplungen  $J_{\text{eff}}$ , die über einen numerischen Faktor mit den antiferromagnetischen Austauschkopplungen  $J_{AF}$  zusammenhängen:  $J_{sf} = J_{\text{eb}}^2/J_{\text{eff}}$ .

Neben der grundlegenden Annahme eines polykristallinen Antiferromagneten versucht das Modell die irreversiblen Veränderungen im Antiferromagneten durch partielle Domänenwände parallel zur AF/FM-Grenzfläche zu erklären. Diese werden



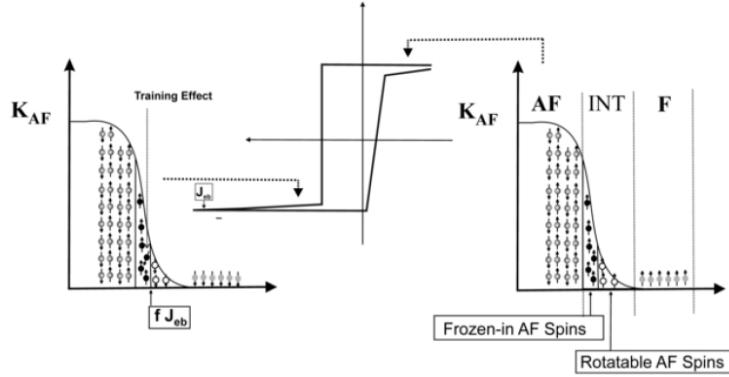
**Abb. 2.5:** Die dargestellten antiferromagnetischen Körner liegen in zwei möglichen Konfigurationen (Rechts- und Links-Schraube) vor, die bei der Kopplung an eine ferromagnetische Schicht möglich sind. Die schwarzen und weißen Kugeln gehören zum Antiferromagneten und zeigen die abwechselnde Spinkonfiguration der kompensierten "Spinschichten", die grauen Kugeln zeigen den Ferromagneten. Die Pfeile innerhalb der Kugeln zeigen die Magnetisierungsrichtung. Die Magnetisierungsrichtung des Ferromagneten  $\hat{M}_{FM}$  und die Spinrichtung eines Untergitters des Antiferromagneten sind zuoberst angegeben (aus [SM99]).

dann gebildet, wenn die Kopplung zwischen FM und AF stark genug ist und verändert die magnetische Ordnung des Korns irreversibel, da der Zustand von diesem instabil wird.

### 2.1.3 Modell von Radu & Zabel

Von RADU und ZABEL [RZ07] wird durch das Spin-Glas-Modell der Exchange-Bias-Effekt auf mikroskopischer Ebene behandelt. Es handelt sich dabei um eine Erweiterung des Modells von MEIKLEJOHN und BEAN (Abs. 2.1.1). Als Spin-Glas (SG) wird ein ungeordnetes physikalisches System mit einer starken magnetischen Frustration bezeichnet. Die Frustration kann als Unvermögen des Systems verstanden werden, einen Zustand niedrigster Energie zu erreichen.

Das Modell von RADU und ZABEL basiert auf der Annahme, dass die Grenzfläche zwischen AF und FM aus einem frustrierten Spinsystem besteht und eingefrorene unkompensierte Spins des AF für den Exchange-Bias-Shift verantwortlich sind.



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung des Spin-Glas-Modells. Für die Grenzfläche zwischen AF und FM werden zwei Typen von AF-Anisotropie nach dem Feldkühlungsprozess angenommen: Frei rotierbare Spins und eingefrorene Spins für den AF. Die frei rotierbaren AF-Spins folgen den FM-Spins bei Umkehrung des Magnetfeldes, während die Mehrheit der eingefrorenen Spins in unveränderter Orientierung verbleibt (aus [RZ07]).

Eine große Rolle spielt die Anisotropie der AF-Spins. Dabei wird zwischen zwei anisotropischen Zuständen unterschieden (Abb. 2.6). Es treten eingefrorene AF-Spins mit einer hohen Anisotropie auf, deren Orientierung sich erst bei großen externen Magnetfeldern ändert, sowie Spins mit geringer Anisotropie, die frei rotieren können und sich bei anliegendem Magnetfeld in Phase mit den FM-Spins ausrichten. Letztere führen zu gesteigerter Koerzitivität und werden von RADU und ZABEL als effektive uniaxiale Anisotropie  $K_{SG}^{eff}$  beschrieben. Der von MEIKLEJOHN und BEAN für die freie Energie pro Fläche aufgestellte Ausdruck wird durch die effektive Anisotropie erweitert und führt zu folgender Beziehung [RZ07]

$$E = -\mu_0 H \cdot M_{FM} \cdot t_{FM} \cdot \cos(\theta - \beta) + K_{FM} \cdot t_{FM} \cdot \sin^2(\beta) + K_{AF} \cdot t_{AF} \cdot \sin^2(\alpha) - K_{SG}^{eff} \cdot \sin^2(\beta - \gamma) - J_{eb}^{eff} \cdot \cos(\beta - \alpha), \quad (2.4)$$

wobei  $K_{SG}^{eff}$  die effektive uniaxiale SG-Anisotropie relativ zu den frustrierten AF-Spins mit reduzierter Anisotropie an der Grenzfläche angibt.  $J_{eb}^{eff}$  gibt die verminderte Austauschenergie der Grenzfläche an und  $\gamma$  den mittleren Winkel der effektiven SG-Anisotropie. Alle übrigen Winkel sind in Abb. 2.4 vermerkt.

Die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen AF und FM und damit der Anteil der eingefrorenen AF-Spins, die zum Exchange-Bias-Shift beitragen, sind im SG-Modell durch einen Umwandlungsfaktor  $f$  berücksichtigt. Wird die Oberfläche als

ideal geordnet angenommen, verhält sich das System wie von MEIKLEJOHN und BEAN beschrieben. Wird von einer ungeordneten Oberfläche ausgegangen, erhält man mittels des SG-Modells für die vorhandene Grenzflächen-Kopplungsenergie

$$\begin{aligned} K_{SG}^{eff} &= (1 - f) J_{eb} \\ J_{eb}^{eff} &= f J_{eb}, \end{aligned} \tag{2.5}$$

wobei  $J_{eb}$  die verfügbare Austauschanisotropie angibt und  $f$  den Umwandlungsfaktor, der den Ordnungsgrad der Grenzfläche anzeigt. Für eine perfekte Grenzfläche gilt  $f=1$ , für eine vollständig ungeordnete Grenzfläche  $f=0$ . Es ergibt sich, dass das Exchange-Bias-Feld direkt proportional ist zu  $f$  [RZ07].

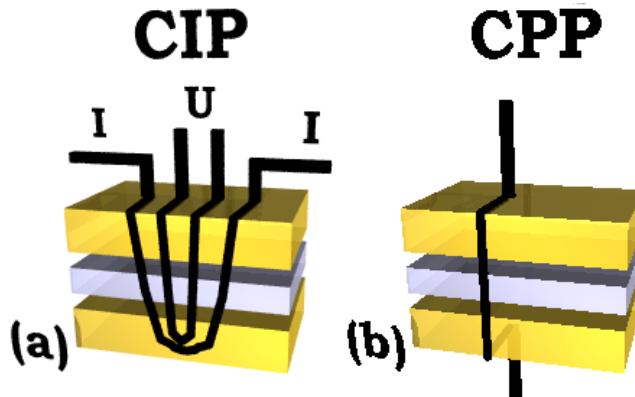
Das SG-Modell stellt einen guten Ausgangspunkt für eine genaue Beschreibung des Exchange-Bias-Effektes dar. Da es sich prinzipiell um eine Erweiterung des von MEIKLEJOHN und BEAN aufgestellte Modell [MB56] handelt, unterstreicht es deren sehr guten Ansatz aus den 1950er Jahren. Durch die Unterscheidung zwischen antiferromagnetischen Spins hoher und niedriger Anisotropie kann der Shift in der Hysterese und die Koerzitivität erklärt werden, da hier durch den Umwandlungsfaktor  $f$  eine direkte Verbindung zwischen der AF/FM-Grenzflächenbeschaffenheit, der Grenzflächenkopplung und der Koerzitivität hergestellt wird.

## 2.2 Magnetowiderstand

Die Grundlage für den Magnetowiderstand bilden magnetische Anisotropien, auf die in dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen werden soll. Sie besagen, dass für die Magnetisierung bestimmte Vorzugsrichtungen existieren und diese damit nicht mehr isotrop ist. Diesem Effekt liegt beispielsweise die Kristallstruktur des Festkörpers zugrunde und er führt zu sogenannten leichten und schweren Magnetisierungsachsen. Einen Überblick über magnetische Anisotropien liefern beispielsweise [IFF99, Bru99] und [Blü99].

Als Magnetowiderstand, Magnetoresistiver Effekt (*MR-Effekt*), werden jene Effekte bezeichnet, die eine Änderung des elektrischen Widerstands eines Materials durch ein sich veränderndes angelegtes externes Magnetfeld beschreiben. Allgemein spricht

man von "XMR"-Effekten, da sich die MR-Effekte unterteilen lassen in den Anisotropen Magnetoresistiven Effekt (*AMR*), den Kolossalnen Magnetoresistiven Effekt (*CMR*), den Tunnelmagnetowiderstand (*TMR*) und den Riesenmagnetowiderstand (*GMR*).

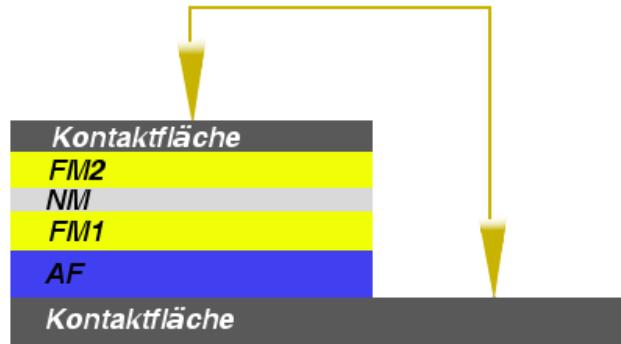


**Abb. 2.7:** Stromfluss durch das Schichtsystem parallel (a) und senkrecht (b) zur Schichtebene. Die Kontaktstellen bzw. -leitungen und der Stromfluss sind für die beiden Messgeometrien CIP und CPP durch die schwarzen Linien angedeutet. Der Stromfluss soll durch die Abbildung nur angedeutet werden, er verläuft durch die Proben, nicht an der Außenkante.

Im Folgenden wird von den genannten Effekten nur der GMR näher beschrieben. Ge-  
messen wird der Magnetowiderstand meist über die Vierpunkt-Messmethode (Abs.  
4.2.1). Im einfachsten Fall werden vier Spitzen, die in Reihe äquidistant angeordnet  
sind, auf eine Probenoberfläche aufgesetzt. Strom wird durch die beiden äußeren  
Spitzen geleitet, während an den inneren Spitzen der Spannungsabfall gemessen  
wird. Der Strom fließt dabei parallel zur Oberfläche und die Anordnung wird als  
CIP (*current in plane*) bezeichnet. Es ist auch möglich, den Strom senkrecht zur  
Probenoberfläche durch die Probe zu leiten und damit eine CPP-Anordnung (*cur-  
rent perpendicular to the plane*) zu realisieren. Bei dieser Variante sind die Spitzen  
nicht in Reihe angeordnet, sondern zwei Spitzen müssen als Kontakte über und  
unter der Schicht angebracht werden. Möglich ist hier auch eine Realisierung der  
CPP-Geometrie über spezielle Probenstrukturierung (Abb. 2.8).

Die CIP-Messmethode hat den Vorteil, dass sie einfach zu realisieren ist, da ein  
Messkopf mit äquidistanter Anordnung der Messspitzen recht einfach herzustellen  
ist und die Kontaktierung der Probenoberfläche keine Schwierigkeit darstellt. Im  
Gegensatz dazu ist die Kontaktierung über die CPP-Anordnung schwierig, da die

meisten Proben auf Substrate aufgebracht werden, die als Isolator fungieren. Es wird zur Kontaktierung dann eine weitere Zuleitung benötigt, was einen höheren Aufwand für die Probenherstellung bedeutet und zusätzliche Lithographieprozesse nötig macht.



**Abb. 2.8:** CPP-Messgeometrie für lithographisch strukturierte Schichtsysteme. Die zwei Kontaktflächen (obere und untere Schicht) dienen der Kontaktierung, die über zwei Spitzen von oben erfolgt.

Die CPP-Anordnung wird aufgrund des gradlinigen Stromflusses (Abb. 2.7 b) für exaktere und empfindlichere Messungen verwendet und liefert die höheren Werte für den Magnetowiderstand [ZMR95]. Da bei der CPP-Geometrie die Kontaktierung an der Ober- und Unterseite der Probe erfolgt, wird der Strom gewissermaßen durch die Probe bzw. die Grenzfläche gezwungen, während es in der CIP-Geometrie zur Kurzschlussströmen kommen kann. Die Elektronen bewegen sich dann beispielsweise nur durch die obere Schicht (Abb. 2.7 a). Oft werden auch speziell strukturierte Proben für die CPP-Geometrie verwendet (Abb. 2.8), bei denen der Strom ebenfalls durch die Grenzflächen gezwungen wird, es möglicherweise aber auch zu Potentialänderungen innerhalb der Kontaktfläche kommen kann.

Bei allen Messkurven dieser Arbeit fließt der Strom parallel zur Probenoberfläche (CIP-Geometrie). Der gemessene Spannungsabfall an den inneren Spitzen ist ein Maß für den Widerstand, wenn die Probe mit konstantem Strom durchflossen ist. Prinzipiell lässt sich auf diese Weise auch der absolute Widerstand bestimmen, jedoch wird im Folgenden nur die relative Änderung betrachtet, die in Abhängigkeit eines sich verändernden äußeren Magnetfeldes gemessen wird:

$$GMR \equiv \frac{\Delta R}{R}(H) = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} \frac{U(H) - U_0}{U_0} \quad (2.6)$$

wobei  $U(H)$  der Spannungswert beim Magnetfeld  $H$  ist und  $U_0$  die Spannung der Probe im sättigenden Magnetfeld.

### 2.2.1 Anisotroper Magnetowiderstand (AMR)

Der AMR ist der am längsten bekannte magnetoresistive Effekt und wurde 1857 von W. THOMSON entdeckt [Tho57]. Bis heute wurde er anhand zahlreicher Materialien und Schichtsystemen untersucht.

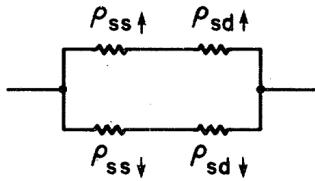
Die magnetische Anisotropie in Ferromagneten führt dazu, dass der elektrische Widerstand abhängig ist von der relativen Orientierung zwischen Magnetisierungs- und Stromrichtung. Dabei ist der Widerstand maximal, wenn die Richtung der Magnetisierung orthogonal zur Stromrichtung steht, während er minimal wird, wenn Strom und Magnetisierung parallel zueinander ausgerichtet sind. Der AMR wird durch folgende Beziehung definiert:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\rho_{av}} \quad (2.7)$$

$\rho_{\parallel}$  und  $\rho_{\perp}$  sind die spezifischen Widerstände, wenn die Magnetisierung parallel bzw. senkrecht zur Stromrichtung stehen,  $\rho_{av}$  der Mittelwert aus den Widerständen von paralleler und senkrechter Orientierung [JCF77, Mal86]. Die Theorie des AMR von JAOUL, CAMPBELL und FERT basiert auf dem Zwei-Strom-Modell (Abb. 2.9). Der Strom verläuft dabei durch zwei parallel geschaltete Kanäle für die Spin-up- und Spin-down-Leitungselektronen mit den Widerständen  $\rho_{\uparrow}$  und  $\rho_{\downarrow}$ , die sich aufsplitten in folgende Anteile:  $\rho_{ss}$  beschreibt die Streuung der Elektronen zwischen den s-Zuständen,  $\rho_{sd}$  die Streuung zwischen s- und d-Zuständen [Mal85].

### 2.2.2 Kolossaler Magnetowiderstand (CMR)

Der CMR wurde bereits 1950 anhand von Manganoxid-Strukturen (beispielsweise  $T_{1-x}D_xMnO_3$ ) beschrieben [JS50], wobei T ein trivalentes Kation der Lanthanoide

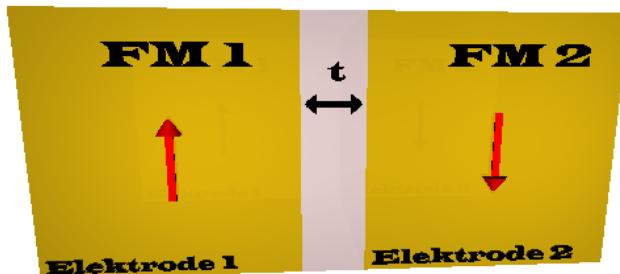


**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung des Zwei-Strom-Modells von Campbell, Fert und Jaoul.

Dargestellt sind die beiden parallel angeordneten Kanäle für die Widerstände der spin-up- und spin-down-Leitungselektronen. Diese enthalten die in Reihe geschalteten Widerstände der Streuung zwischen s-Zuständen und zwischen s- und d-Zuständen (aus [Mal85]).

ist (z.B. La) und D ein divalentes Kation (z.B. Ca, Sr, Ba). Ein großes, externes Magnetfeld kann bewirken, dass sich die Eigenschaften des Materials vom ferromagnetischen Metall zum paramagnetischen Isolator verändern. Diese Veränderung wird durch eine hohe Widerstandsänderung begleitet, die bei tiefen Temperaturen (77 K) bis zu 127000% betragen kann [JMT94]. Durch die bisher durchgeführten Experimente ist nur ein geringer Teil des komplexen CMR verstanden und erklärt worden [JS50, JMT94, Ram97].

### 2.2.3 Tunnelmagnetowiderstand (TMR)



**Abb. 2.10:** Schematische Darstellung des TMR. Die beiden ferromagnetischen Elektroden sind durch eine dünne nichtmagnetische Isolatorschicht der Dicke  $t$  voneinander getrennt. Die beiden ferromagnetischen Elektroden weisen voneinander unabhängige Magnetisierungsrichtungen auf, wodurch die Tunneleigenschaften der Leitungselektronen und damit der Probenwiderstand beeinflusst werden können.

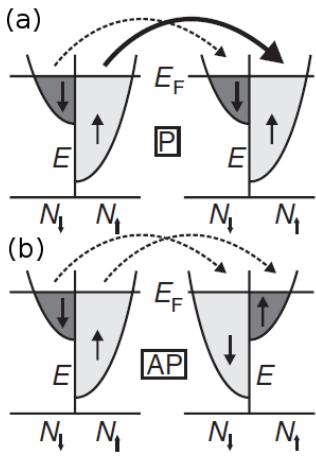
Den einfachsten Fall eines Tunnelementes, das den TMR zeigt, bilden zwei ferromagnetische Elektroden, die sich gegenüberstehen und durch eine dünne nichtmagnetische Zwischenschicht (Isolator) voneinander getrennt sind (Abb. 2.10). Die

ferromagnetischen Elektroden weisen Magnetisierungsrichtungen auf, die zueinander parallel oder antiparallel stehen können. Wird ein elektrisches Feld an das Element angelegt, so tunnellen die Elektronen durch die Isolatorschicht.

$$TMR \equiv \frac{\rho_{\uparrow\downarrow} - \rho_{\uparrow\uparrow}}{\rho_{\uparrow\uparrow}} = \frac{\Delta\rho}{\rho_{\uparrow\uparrow}} \quad (2.8)$$

Die Höhe des TMR bestimmt sich aus den relativen Magnetisierungsrichtungen der Elektroden (Gl. 2.8) und ist stark abhängig von der Qualität der Schichten und Oberflächen sowie der gleichmäßig breiten Zwischenschicht, da die Elektronen sonst nur an der dünsten Stelle tunnellen würden [MA99, Sch03b].

$\rho_{\uparrow\uparrow}$  bzw.  $\rho_{\uparrow\downarrow}$  geben, wie bereits vom AMR bekannt, den spezifischen Schichtwiderstand an, hier jedoch abhängig von der relativen Magnetisierung der benachbarten ferromagnetischen Schichten zueinander.



**Abb. 2.11:** Spinbandmodell für eine TMR-Struktur. (a) gibt den Zustand der parallelen Orientierung beider FM an, (b) die antiparallele Ausrichtung. Die durchzogenen (gestrichelten) Pfeile repräsentieren einen hohen (niedrigen) spinabhängigen Stromfluss (aus [NFW07]).

### 2.2.4 Riesenmagnetowiderstand (GMR)

Der Riesenmagnetowiderstand (engl. giant magnetoresistance, GMR) gehört ebenfalls in die Reihe der Magnetowiderstandeffekte. Der Effekt, für den FERT und GRÜNBERG 2007 den Nobelpreis erhalten haben, wurde zuerst 1988 von BAIBICH et al. beschrieben [BBF88] und trägt seinen Namen aufgrund der sehr hohen Widerstandsänderung.

Untersucht wurden zunächst Fe/Cr/Fe-Schichten (Abb. 2.12), einem Schichtsystem mit Minimalstruktur eines GMR-Systems in Form einer magnetischen Doppelschicht

aus zwei ferromagnetischen Schichten, die durch eine nichtmagnetische Schicht von einander getrennt sind [BGS89]. Bis heute ist in Schichtsystemen mit unterschiedlichsten Materialien wie auch in granularen Systemen, die jedoch nicht tiefergehend behandelt werden, der GMR-Effekt nachgewiesen worden.

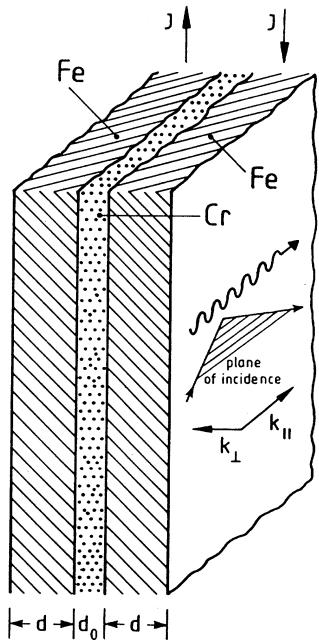


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Fe-Cr-Fe-Schichtstruktur mit antiparalleler Magnetisierung der ferromagnetischen Schichten, anhand derer die GMR-Untersuchungen zunächst hauptsächlich durchgeführt wurden (aus [BGS89]).

Die Grundlage des GMR-Effektes bilden ferromagnetische Bereiche, die unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen aufweisen können. Dafür ist es notwendig, dass die FM-Schichten voneinander getrennt sind, z.B. durch eine nichtmagnetische, leitende Zwischenschicht, und dass die magnetischen Momente der unterschiedlichen Schichten bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken ummagnetisieren. Um letzteres zu erreichen, können die ferromagnetischen Schichten in unterschiedlicher Dicke vorliegen, aus verschiedenen Materialien bestehen oder die eine Schicht kann durch eine benachbarte antiferromagnetische Schicht gepinnt werden.

Der elektrische Widerstand eines GMR-Systems ist davon abhängig, wie die ferromagnetischen Schichten relativ zueinander magnetisiert sind. Weisen sie eine parallele Orientierung der magnetischen Momente (Spins) auf, sind sie ferromagnetisch ausgerichtet und der Widerstand des Systems ( $R_{\uparrow\uparrow}$ ) ist gering, während bei antiferromagnetischer, d.h. antiparalleler Orientierung der Widerstand ( $R_{\uparrow\downarrow}$ ) maximal wird. Die relative Orientierung ist abhängig vom externen Magnetfeld  $H$  und die Widerstandsänderung kann beschrieben werden durch  $\Delta R_{max} = R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}$ . Die Magneto-

widerstandskurve ergibt sich durch die Widerstandsänderung  $\Delta R$  bezogen auf den Widerstand  $R_s$ , wenn das System magnetisch gesättigt ist und die Magnetisierungen parallel ausgerichtet sind.

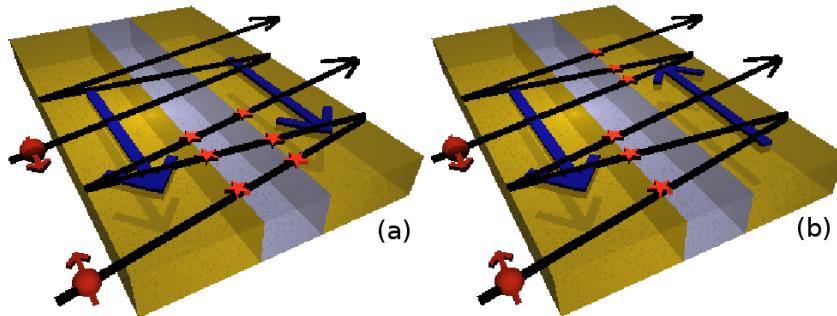
$$\frac{\Delta R(H)}{R_s} = \frac{R(H) - R_s}{R_s} = \frac{R(H) - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (2.9)$$

Als *Magnetowiderstandwert* oder *Effektamplitude* bezeichnet man die maximale Widerstandsänderung

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\downarrow\uparrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (2.10)$$

Der typische Verlauf einer GMR-Kurve ist in Abschnitt 2.3 Abb. 2.18 zu sehen.

### Mikroskopische Betrachtung des GMR-Effektes

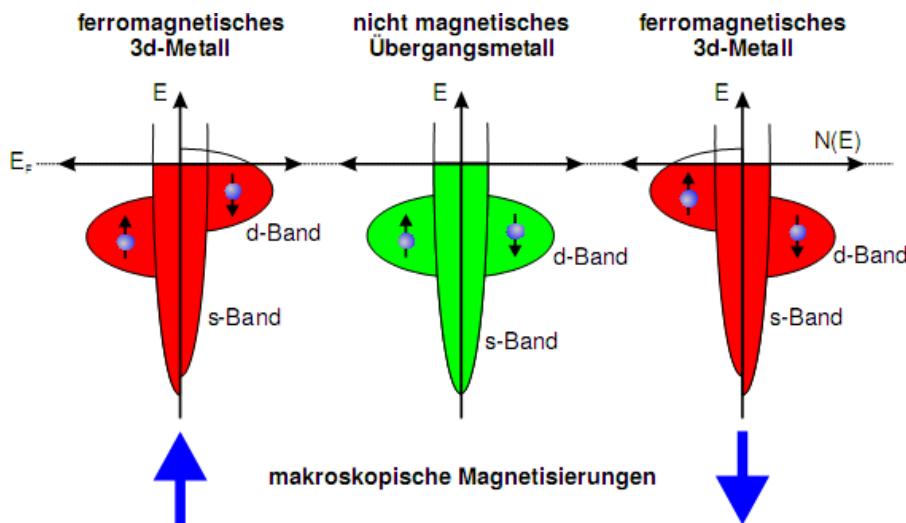


**Abb. 2.13:** Schematische Darstellung des GMR als Grenzflächenstreuung. Bei paralleler Magnetisierung beider ferromagnetischer Schichten (a) erfahren die Elektronen mit Spin in die Magnetisierungsrichtung eine geringe Streuung an den Grenzflächen und somit einen geringen Widerstand. Ist der Spin entgegengesetzt zur Magnetisierung gerichtet, treten starke Streuungen an den Grenzflächen auf. Der Widerstand ist hoch. Sind die Ferromagnete antiparallel zueinander orientiert (b), durchqueren die Elektronen beider Spinrichtungen jeweils eine Grenzfläche mit geringer und eine mit hoher Streuung. Der resultierende Widerstand für ein System mit einer Spingleichverteilung ist für die antiparallele Magnetisierung höher.

Nach aktuellen Betrachtungen beruht der GMR auf spinabhängiger Elektronenstreuung (Abb. 2.13) an den Grenzflächen und im Volumen der ferromagnetischen Schichten. Ist der Spin des Leitungselektrons parallel zum magnetischen Moment der ferromagnetischen Schicht orientiert, erfährt es an der Grenzfläche kaum Steuung. Die

Leitfähigkeit für das Elektron ist hoch und damit der Widerstand gering. Liegt der Spin antiparallel zur Magnetisierungsrichtung, so kommt es an der Grenzfläche zur ferromagnetischen Schicht zu starken Streuungen, womit sich der Widerstand stark erhöht [CS93].

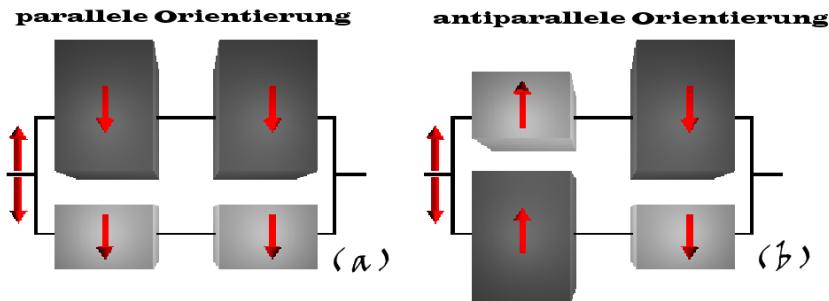
Der Anteil der diffusen Streuung im Volumen ist abhängig von der Schichtdicke der nichtmagnetischen Zwischenschicht. Bei Lagen, die dünner sind als die mittlere freie Weglänge der Elektronen ( $\lambda = 10$  bis  $30$  nm) dominiert die Grenzflächenstreuung und der Anteil der Volumenstreuung ist vernachlässigbar klein [HB94]. Wichtig hierbei ist weiterhin, dass der Spin der Elektronen bei Passieren der Zwischenschicht weitestgehend erhalten bleibt. Für die in dieser Arbeit betrachteten Schichtsysteme wird daher von einem Grenzflächeneffekt ausgegangen.



**Abb. 2.14:** Es werden die Elektronen-Zustandsdichten  $N(E)$  der ferromagnetischen 3d-Metalle und des nichtmagnetischen Übergangsmetalls in der Nähe der FERMI-Energie  $E_F$  dargestellt, die ein einfaches GMR-System im Zustand hohen Widerstands bilden. Anhand dieser Abbildung kann eine theoretische Betrachtung des Streueffektes an den ferromagnetischen Grenzflächen durchgeführt werden. Dabei ist die energetische Lage der Energiebänder wichtig für die Leitung der Ladungsträger, im Endeffekt also für den Schichtwiderstand (aus [Pae02]).

Ein weniger intuitives Modell liefert die Betrachtung des Bandmodells der nichtmagnetischen Übergangs- und ferromagnetischen 3d-Metalle. Bei den nichtmagnetischen Übergangsmetallen sind die Zustände der s- und d-Bänder energetisch entartet für Spin-up- und Spin-down-Elektronen. Für die ferromagnetischen 3d-Metalle kommt es durch die Austauschwechselwirkung zu einer spinabhängigen Verschie-

bung der Energiezustände (Abb. 2.14). Das s-Band ist parabolisch und nicht bzw. kaum austauschgekoppelt für die Spin-up- und Spin-down-Elektronen, während die d-Bänder es sind. Das führt dazu, dass die Zustandsdichte der Elektronen am FERMI-Niveau spinabhängig ist. Da angenommen wird, dass der Streuprozess an den Grenzflächen spinerkontrolliert ist, kann ein Spin-up-s-Elektron in ein Spin-up-s- oder d-Band streuen. Analog dazu kann das Spin-down-s-Elektron in ein Spin-down-s- oder d-Band streuen [CS93].



**Abb. 2.15:** Ersatzschaltplan zu den Darstellungen 2.13 und 2.14. (a) zeigt die parallele Magnetisierung, (b) die antiferromagnetische Magnetisierung der ferromagnetischen Lagen. Die oberen, in Reihe geschalteten Widerstände gelten für die spin-up Elektronen, die unteren für die spin-down Elektronen. Sind die magnetischen Momente der Elektronen parallel zur Magnetisierung gerichtet, folgt ein geringer Widerstand, bei antiparalleler Ausrichtung ein hoher Widerstand.

In der Theorie lässt sich der GMR-Effekt auf vielseitige Weise betrachten. Es gibt unterschiedliche Ansätze wie die Beschreibung mittels der BOLTZMANN-Gleichung mit spinabhängiger Streuung an den Grenzflächen [CB89], die jedoch zu den anfänglichen theoretischen Betrachtungen zählt und viele unbekannte Parameter enthält. Spätere Erklärungen basieren auf einer spinabhängigen Streuung im Volumen oder an Fremdstoffen [JC91] innerhalb des Materials. Die aktuelle Tendenz zeigt eine umfassendere Theorie, die das Verhältnis von spinabhängigen Streuungen an den Grenzflächen und im Volumen betrachtet. Sie basiert auf der FUCHS-SONDHEIMER-Theorie und dem zwei-Strom-Modell, welches bereits zuvor anschaulich und anhand des Bandmodells vorgestellt wurde. Hierbei wird davon ausgegangen, dass eine parallele Leitfähigkeit der zwei Arten von Leitungselektronen besteht, die sich, wie in Abb. 2.15 dargestellt, durch einen Ersatzschaltplan visualisieren lässt [Die92]. Betrachtet man nur eine Grenzfläche, so erhält man für das Gesamtsystem die Leitfähigkeit als Summe der einzelnen, spinabhängigen Leitfähigkeiten  $\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}$ . Betrachtet man die Streuung an zwei Grenzflächen, wie sie bei einem einfachen

GMR-System auftreten, gelten die Beziehungen in erweiterter Form. Der GMR wird definiert durch  $GMR = \frac{\sigma^p}{\sigma^{ap}} - 1$ , wobei  $\sigma^p$  und  $\sigma^{ap}$  die Leitfähigkeiten für die parallele und antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung in den Schichten angeben [ZMR95]. Der Gesamtwiderstand lässt sich als folgende Parallelschaltung berechnen:

$$R = \frac{R_\uparrow \cdot R_\downarrow}{R_\uparrow + R_\downarrow} \quad (2.11)$$

$R_\uparrow$  und  $R_\downarrow$  sind jeweils die Ersatzwiderstände für die spin-up- bzw. spin-down-Elektronen, d.h. die jeweils obere bzw. untere Reihenschaltung.

Neben den bisher dargestellten Modellen kann der GMR auch durch Einbeziehung der elektronischen Struktur [ZMR95] und mittels quantenmechanischer Berechnungen [ZBM98] betrachtet werden. Ausgehend von der Dichtefunktionaltheorie wird mit Hilfe der neuen GREEN's-Methode gezeigt, dass der GMR abhängig von der elektronischen Struktur des Systems ist als Funktion der magnetischen Konfiguration. Auch kann durch diesen Ansatz gezeigt werden, dass Potentialtopf- und Grenzflächenzustände einen hohen Beitrag zur Leitfähigkeit in der Schichtebene leisten.

## GMR-Schichtsysteme

Inzwischen ist eine Vielzahl von unterschiedlichen Schichtsystemen untersucht worden. Angefangen bei den einfachsten Strukturen mit zwei ferromagnetischen Lagen, getrennt durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht. Dabei sind die bekanntesten Untersuchungssysteme sicherlich die Fe/Cr/Fe-Systeme [BBF88, BGS89, CB89]. Später wurde als ferromagnetisches Material hauptsächlich Fe, Co, CoFe oder NiFe verwendet, die Zwischenschicht bildete häufig Cr, Ru oder Cu.

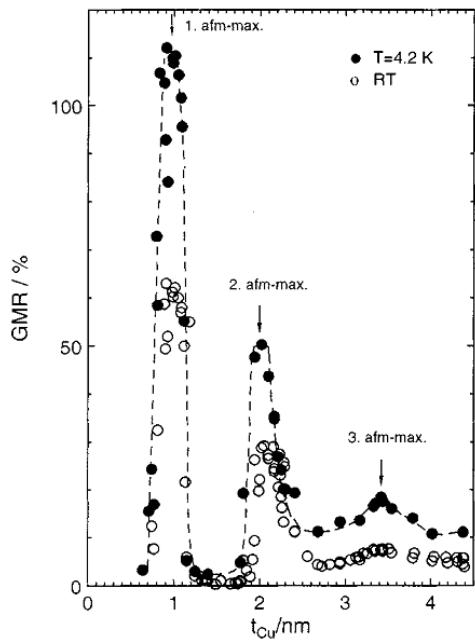
Der Schritt zu Vielschichtsystemen brachte einen höheren Magnetowiderstandswert. Aufgrund der höheren Anzahl an NM/FM-Grenzflächen existiert ein größerer Unterschied zwischen dem Zustand antiparalleler Magnetisierung und dem abgesättigten System, in dem alle Magnetisierungen parallel ausgerichtet sind und der Widerstand damit minimiert ist [CB89, PLS91, CS93]. Die Überlegungen dazu basieren auf der Minimierung der Abstoßungseffekte an den Buffer- und Abschlusssschichten, die hier einen wesentlich geringeren Einfluss haben als bei Sandwichstrukturen. Es wurde u.a. beschrieben, dass der GMR mit zunehmender Schichtanzahl zunimmt, jedoch ab einer bestimmten Anzahl an Doppelschichten wieder reduziert wird. Der Grund

hierfür konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden.

### Antiferromagnetische gekoppelte Systeme

Um einen GMR-Effekt auch bei den im Folgenden vorgestellten Schichtsystemen zu erhalten, muss in Remanenz eine antiparallele Magnetisierung zwischen den ferromagnetischen Schichten bestehen. Durch eine magnetische Austauschkopplung kommt es zur Wechselwirkung der beiden Lagen über die nichtmagnetische Zwischenschicht hinweg, man spricht von einer magnetischen *Zwischenschichtaustauschkopplung*. Diese wurde bereits 1986 von GRÜNBERG et al. mittels Lichtstreuungs- und magnetooptischen Messungen [GSP86] nachgewiesen.

1990 berichteten PARKIN et al. über oszillatorische Änderungen für die Austauschkopplung [PMR90], wobei die Stärke und die Art dieser Kopplung abhängig ist von der Zwischenschichtdicke und periodisch zwischen ferromagnetisch und antiferromagnetisch wechselt (Abb. 2.16). Bei ferromagnetischer Austauschkopplung sind benachbarte ferromagnetische Schichten parallel zueinander ausgerichtet, während sie im antiferromagnetischen Fall antiparallel zueinander orientiert sind. Inzwischen wurde die oszillatorische Zwischenschichtkopplung für zahlreiche Schichtsysteme nachgewiesen mit einer Oszillationsperiode von 10-20 Å.



**Abb. 2.16:** Verhalten der Zwischenschicht-Austauschkopplung abhängig von der Zwischenschichtdicke. Periodischer Wechsel zwischen antiferromagnetischer und ferromagnetischer Kopplung eines Co/Cu/Co-Schichtsystems. Die Art der Austauschkopplung hat direkten Einfluss auf den GMR. Die hier gezeigte Temperaturabhängigkeit ist in der vorliegenden Arbeit nicht weiter relevant, zeigt aber gut, dass bei tiefen Temperaturen der GMR-Effekt deutlich höher ist (aus [ETL01]).

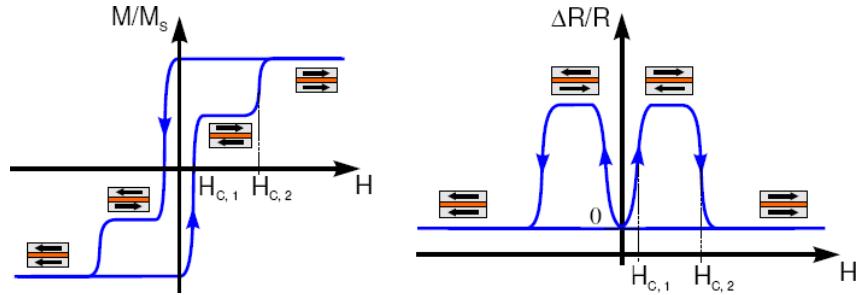
Der GMR nutzt die Zwischenschichtaustauschkopplung, da in diesem Fall die Magnetisierungen der beiden benachbarten ferromagnetischen Schichten antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Bei dieser Orientierung ist der Widerstand des Systems maximal. Wird ein externes Magnetfeld angelegt, das größer ist als die Austauschkopplung, so wird das System abgesättigt, die Magnetisierungen orientieren sich parallel und der Widerstand wird minimal. Bei dickeren Zwischenschichten weicht die antiferromagnetische Austauschkopplung auf und die Mindeststärke des Magnetfeldes zur Ummagnetisierung der Schichten sinkt [BBF88].

Theoretische Untersuchungen der Zwischenschicht-Austauschkopplung basieren u.a. auf der RKKY-Theorie von RUDERMANN, KITTEL, KASUYA und YOSIDA [RC54, Kas56, Yos57], die besagt, dass die Kopplung über das Leitungsband der d-Elektronen geschieht. Lokale magnetische Zentren polarisieren das Leitungsband, wobei je nach Abstand der magnetischen Zentren eine ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung möglich wird. Damit ist die Kopplungsstärke bzw. Kopplungsenergie abhängig von der Zwischenschichtdicke, die die magnetischen Zentren voneinander trennt. Die Theorien zur Beschreibung der magnetischen Austauschkopplung auf Basis der RKKY-Theorie finden sich u.a. in [BC92, HS92].

## 2.3 Spinventile

Die sogenannten *Spin-Valves* (dt.: *Spinventile*) sind magnetische Mehrlagenschichtsysteme, die einen Riesenmagnetowiderstand zeigen. Sie sind aus zwei ferromagnetischen Lagen aufgebaut, die durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht getrennt sind. Die Zwischenschicht ist dabei dicker als bei den in Abs. 2.2.4 beschriebenen GMR-Schichtsystemen, so dass die Zwischenschicht-Austauschkopplung zwischen den FM weitestgehend unterdrückt wird. Prinzipiell lassen sich die Spin-Valves zunächst in zwei Kategorien einteilen, den Pseudo-Spin-Valves und Spin-Valves. Die Pseudo-Spin-Valves sind als  $FM_1/NM/FM_2$ -System aufgebaut, wobei die beiden Ferromagnete durch unterschiedliche Koerzitivfeldstärken ( $H_{c,1} \neq H_{c,2}$ ) unterscheidbar sind. Das kann beispielsweise durch unterschiedliche Schichtdicken erreicht werden oder durch die Verwendung verschiedener ferromagnetischer Materialien. Sind die beiden Lagen magnetisch entkoppelt, sättigen sie bei unterschiedlich starken Magnetfeldstärken. Idealisierte Messkurven für ein Pseudo-Spin-Valve sind in Abb. 2.17 gezeigt [Die91, Die94].

Im Folgenden wird nur auf die Spin-Valves näher eingegangen, da sie in der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht wurden. In Kap. 2.3.1 und 2.3.2 wird eine nähere Betrachtung der Spin-Valves mit antiferromagnetischen Kopplungsschichten durchgeführt.

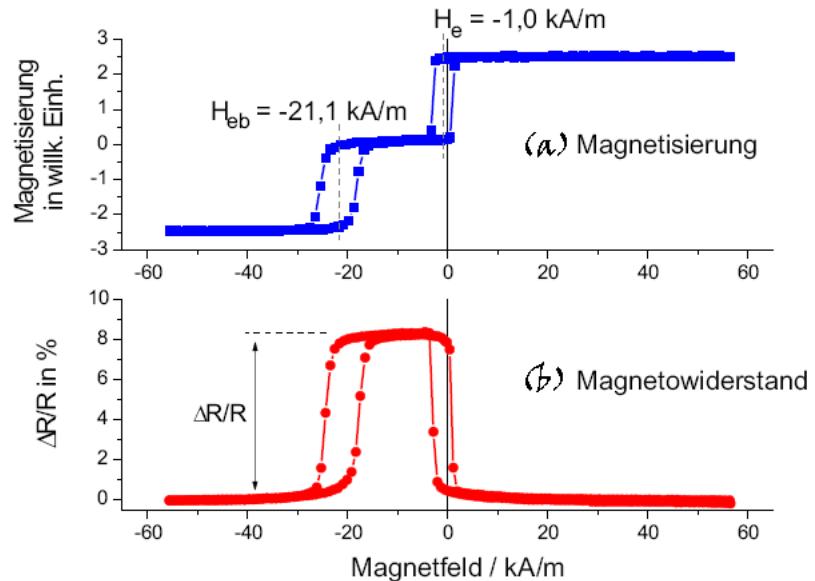


**Abb. 2.17:** Idealisierte Messkurven eines Pseudo-Spin-Valve-Systems. Links: Magnetisierungskurve; die ferromagnetischen Lagen mit unterschiedlichen Koerzitivfeldstärken ( $H_{c,1} < H_{c,2}$ ) sättigen bei verschiedenen hohen Magnetfeldstärken. Recht: Magnetowiderstandskurve; im Bereich geringer Magnetfeldstärken ( $H_{c,1} < H < H_{c,2}$ ) liegt aufgrund der antiparallelen Magnetisierung ein hoher Widerstand vor (angedeutet durch die Schichtsysteme mit eingetragener Spinausrichtung) (aus [Pae02]).

### 2.3.1 Einfache Spinventile

Die einfachsten Spin-Valves mit antiferromagnetischen Kopplungsschichten bestehen aus FM/NM/FM/AF. Die magnetische Zwischenschicht ist hier wiederum so dick, dass die FM magnetisch voneinander entkoppelt sind. Die antiferromagnetische Schicht bewirkt, dass der eine FM magnetisch gekoppelt wird. Dadurch wird die Magnetisierung der Schicht über den Exchange-Bias-Effekt (Kap. 2.1) festgehalten (engl.: *pinning*, gepinnt). Dieser bewirkt, dass die Ummagnetisierung der gepinnten Schicht bei höheren Magnetfeldstärken erfolgt als die des FM ohne benachbarten AF (*freie Schicht*, engl.: *free layer*). Da der freie FM von dem gepinnten FM magnetisch entkoppelt ist, magnetisiert dieser bereits bei Feldstärken um, die seiner Koerzitivfeldstärke entsprechen, während der gepinnte FM durch den AF am Ummagnetisieren gehindert wird (Abs. 2.1). Für dessen Ummagnetisierung ist ein zusätzliches Feld ( $H_{eb}$ ) nötig (Abb. 2.18 a). Die geringe Verschiebung (-1,0 kA/m) der Hysteresekurve des freien FM stammt von einer nicht vollständigen Entkopplung der beiden Ferromagneten, d.h. es liegt eine geringe Zwischenschichtaustauschkopplung vor. Im Magnetfeldbereich zwischen Koerzitivfeld des freien und Austauschverschie-

bungsfeld des gepinnten FM ( $H_{c,1} < H < H_{eb}$ ) sind die beiden Schichten antiparallel zueinander magnetisiert [Die91]. Daraus resultierend erhält man bei der Magnetowiderstandsmessung in diesem Magnetfeldbereich einen hohen Widerstand, während bei  $H > H_{eb}$  und positiven Magnetfeldern der Widerstand gering ist (Abb. 2.18 b).



**Abb. 2.18:** Darstellung der Magnetisierungskurve (a) und der Magnetowiderstandskurve (b) von einem Spin-Valve Schichtsystem mit antiferromagnetischer Schicht. Das Austauschverschiebungsfeld des gepinnten FM und die Verschiebung des freien FM sind explizit angegeben. Erläuterungen siehe Text (aus [Pae02]).

Im vergangenen Jahrzehnt wurden zahlreiche Untersuchungen bezüglich der Spin-Valve-Eigenschaften durchgeführt. Neben den unterschiedlichen Einstellparametern wie Schichtdicke, Schichtfolge, Temperatur ist zunächst vor allem die Wahl der Materialien von Bedeutung. Etablierte Materialien für die ferromagnetischen Schichten sind Übergangsmetalle oder deren Legierungen. Für die technische Nutzung werden oft weichmagnetische Materialien wie Cobalt, Eisen und Nickel sowie Legierungen aus diesen Metallen bevorzugt, da sie sich leicht und mit geringen Feldstärken ummagnetisieren lassen. Ein weiterer Faktor, der für hohe Magnetowiderstandsänderungen vorteilhaft ist, ist eine hohe spinabhängige Verschiebung des Leitungsbandes. Dies lässt sich unter anderem bei Cobalt oder der Cobalt-Eisen-Legierung, Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>, finden.

Als antiferromagnetisches Material hat sich ebenfalls eine Auswahl etabliert. Meist werden Mangan-Legierungen verwendet wie FeMn, IrMn oder PtMn, oder der oxi-

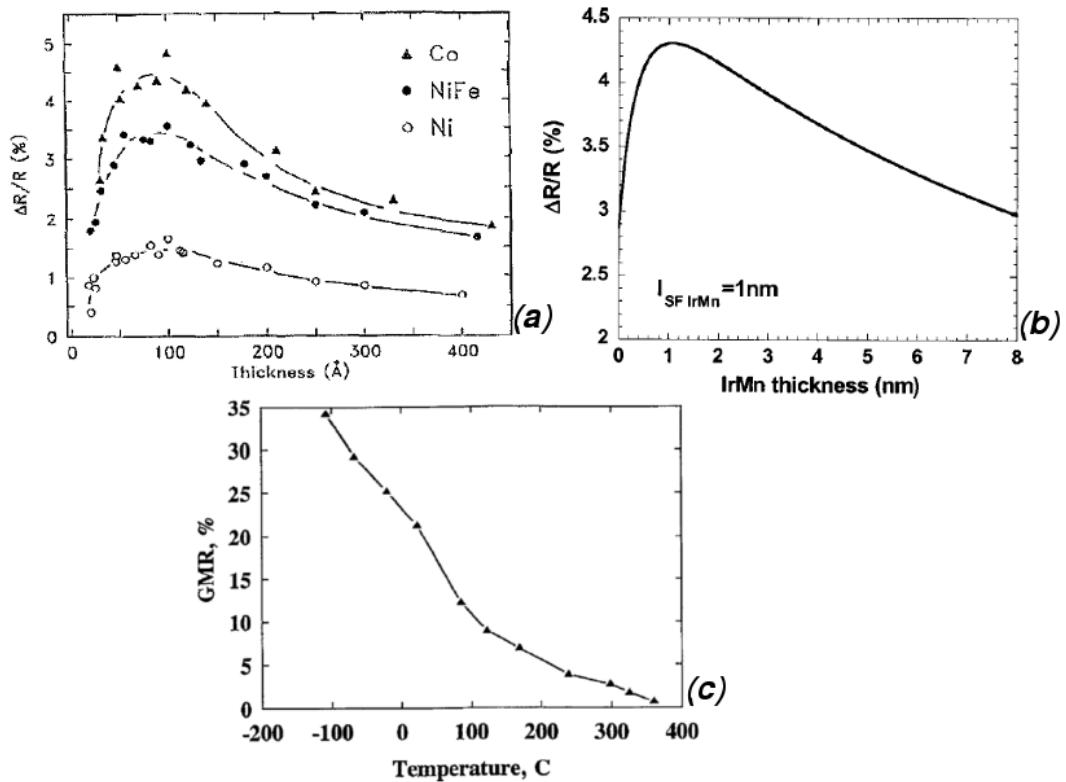
dische Antiferromagnet NiO. Unterschiede zwischen diesen Materialien finden sich vor allem in den Kopplungseigenschaften an einen FM und der Stabilität. FUKE et al. hat 1997 [Fuk97] berichtet, dass sich IrMn als AF besser eignet als FeMn, da es eine bessere Korrosionsbeständigkeit und eine höhere Austauschkopplung mit CoFe zeigt. Außerdem ist MnIr als AF thermisch stabiler aufgrund der höheren Blockingtemperatur. PtMn zeigt die höchste Stabilität und Austauschkopplung für die drei genannten Manganlegierungen, wird aufgrund der Materialkosten jedoch nicht so häufig verwendet. Der Grund für die unterschiedlichen Stabilitäten und Austauschkopplungs-Eigenschaften ist z.B. in der Kristallstruktur der Materialien zu finden. Während FeMn ein eher amorphes Material ist, zeigt sich bei PtMn eine hochpräzise Ordnung.

Kriterien für die nichtmagnetische Zwischenschicht sind gute Leitfähigkeit und geringe Streuprozesse, um Widerstandsbeeinflussung durch die Zwischenschicht minimieren zu können. Erreichen lassen sich diese Eigenschaften, wenn das Leitungsband des Zwischenschichtmaterials mit dem Leitungsband der Ferromagneten weitestgehend überlappt. Eben das lässt sich bei den Edelmetallen wie Ag, Au oder Cu finden. Mit Seltenerdmetallen lässt sich beispielsweise kein GMR beobachten aufgrund der ungünstigen Bandstruktur [Die94].

Phänomenologisch betrachtet zeigen sich generelle Trends für die hauptsächlich relevanten Parameter wie Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit für eine Vielzahl unterschiedlicher Spin-Valve-Systeme. Bei zunehmender Schichtdicke des FM nimmt die Widerstandsänderung zunächst zu bis zu einem Bereich<sup>3</sup> von ca. 10 nm (Abb. 2.19 a). Bei größeren Schichtdicken nimmt die maximale Widerstandsänderung wieder ab [Die91, Ege95, AHM00]. Für die antiferromagnetische Schicht gibt es eine Mindestschichtdicke, unter der kein effektiver Kopplungseffekt vorhanden ist. Für MnIr z.B. liegt diese zwischen 3 nm und 7 nm [AHM00]. Mit zunehmender Schichtdicke des AF nimmt das Austauschfeld zunächst zu bis zu einem Maximalwert, um für größere Schichtdicken wieder abzunehmen (Abb. 2.19 b). Die in Abschnitt 2.2.4 bereits vorgestellten Beobachtungen treffen auch für die Spin-Valves mit antiferromagnetischer Schicht zu. Es gibt eine optimale geringe Schichtdicke, z.B. für Cu 1,8 nm, und bei steigender Schichtdicke fällt die Magnetowiderstandsänderung wieder schrittweise ab, und wechselt periodisch zwischen ferro- und antiferromagnetischer Kopplung.

---

<sup>3</sup>Die genauen Bereiche sind abhängig von unterschiedlichen Parametern wie z.B. Herstellungsbedingungen, Schichtsystemen.

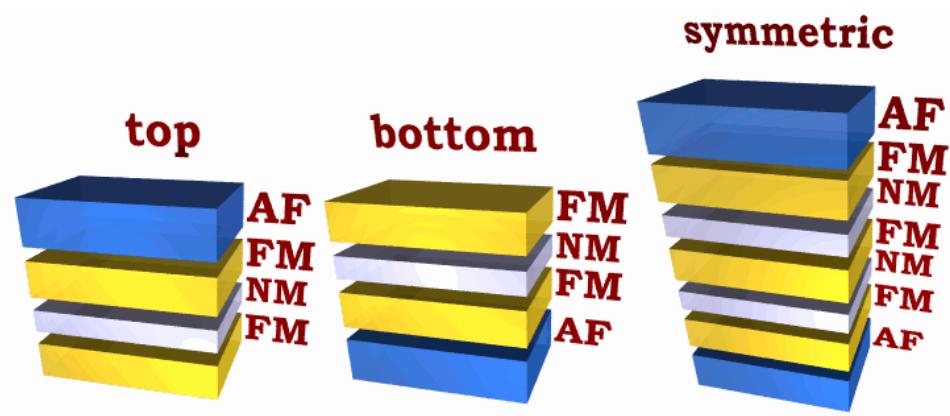


**Abb. 2.19:** Generelle Trends für die Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit von Spin-Valve-Systemen. Dargestellt ist jeweils die Amplitude des GMR in Abhängigkeit von (a) der Schichtdicke des freien Ferromagneten bei RT (aus [Die91]), (b) der Schichtdicke des Antiferromagneten (aus [SVD03]) und (c) der Temperatur bei einem typischen symmetrischen Spin-Valve-System (aus [Ege95]).

Bei steigender Temperatur nimmt die maximale Magnetowiderstandsänderung deutlich ab (Abb. 2.19 c). Dieser Effekt lässt sich auf die auftretende Phononen- und erhöhte relative spinabhängige Streuung zurückführen [Die91, Sou02]. So ist der Widerstand auch an erlaubten<sup>4</sup> Grenzflächen erhöht, so dass der Unterschied zwischen niedrigem und hohem Widerstand geringer wird.

In Abb. 2.20 sind die verschiedenen Typen von Spin-Valves dargestellt. Dabei kann zunächst unterschieden werden zwischen Top-Spin-Valve, bei denen der AF zum Schluss aufgebracht wird, Bottom-Spin-Valve, wo der AF die unterste funktionelle Schicht bildet, und Symmetric-Spin-Valve. Letztere sind Kombinationen aus den

<sup>4</sup>Elektronenspin und Magnetisierungsrichtung der ferromagnetischen Schicht sind parallel zueinander orientiert.



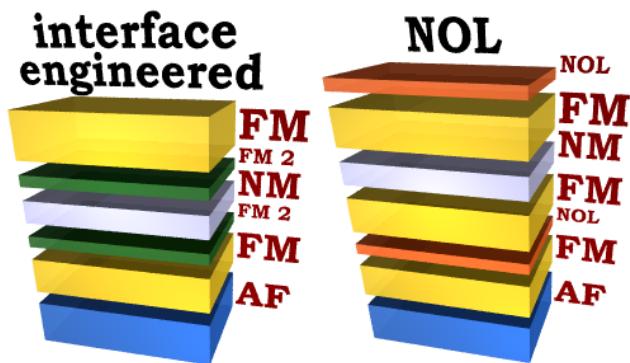
**Abb. 2.20:** Darstellung der typischen Schichtstrukturen von Spin-Valve-Systemen mit antiferromagnetischer Kopplungsschicht.

Top- und Bottom-Spin-Valves, wobei die freie FM-Schicht als gemeinsame Lage das Zentrum des Schichtsystems bildet. In [AHM00] wurden die spezifischen Eigenschaften dieser Spin-Valves untersucht. Es wurde gefunden, dass die Austauschverschiebung bei den Top-Spin-Valves geringer, der Magnetowiderstandseffekt aber größer ist als für die Bottom-Spin-Valves. Die Unterschiede im Austauschfeld lassen sich auf die Textur des AF zurückführen. Bei den Top-Spin-Valves wächst der AF auf einer dicken, rauen Oberfläche auf, was in einer geringeren Textur und höheren Gitterkonstanten resultiert, während der Untergrund für die AF-Schicht in Bottom-Spin-Valves dünn und verhältnismäßig glatt ist.

Höhere Widerstandswerte (bis 21%) erreicht man mit einem symmetrischen Spin-Valve. Der freie FM liegt mittig von zwei gepinnten FM-Schichten, jeweils getrennt durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht. Somit liegen folglich drei magnetische Schichten vor und damit auch eine größere Anzahl an Grenzflächen. Der Vorteil von symmetrischen Spin-Valves ist neben dem hohen Magnetowiderstandswert, dass die benötigten Magnetfelder zur Ummagnetisierung des freien FM nach wie vor klein sind [Ege95].

Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung des Magnetowiderstandswertes bieten das sogenannte *interface engineering*<sup>5</sup> (Abb. 2.21) [Loc99] oder die *nano-oxid layer* (NOL). Bei den NOL entstehen durch partielle Oxidation des freien und des gepinnten FM Oxidschichten, die zur Reflektion der Elektronen führen. Als Folge der Reflektionen

<sup>5</sup>Dünne Schichten hoher Spinpolarisation an den ferromagnetischen Lagen erhöhen die spinabhängige Grenzflächenstreuung und damit den Magnetowiderstandswert.



**Abb. 2.21:** Schematische Darstellung weiterer Typen von Spin-Valve-Strukturen. Die ferromagnetischen Schichten werden jeweils durch eine Doppelschicht aus zwei ferromagnetischen Materialien ersetzt. Die dünne zusätzliche Schicht weist eine hohe Spinpolarisation auf, wodurch der Effekt der spinabhängigen Streuung erhöht wird (links). Die nano-oxide layers erzeugen eine Reflektion der Ladungsträger. Sie erhöhen damit den Magnetowiderstandswert, da die Elektronen im Mittel längere Wege im System zurücklegen und mehrere Grenzflächen passieren, was zu einem größeren Einfluss der Grenzflächenstreuungen führt.

können die Elektronen erneut die Spin-Valve-Struktur durchqueren, wodurch der Magnetowiderstandswert erhöht wird. Dieser erreicht Werte von bis zu 21,2% anstatt 10% ohne Oxidschichten für MnIr/CoFe/Cu/CoFe-Schichtsysteme [Sou02, Ven07].

### 2.3.2 Organische Spinventile

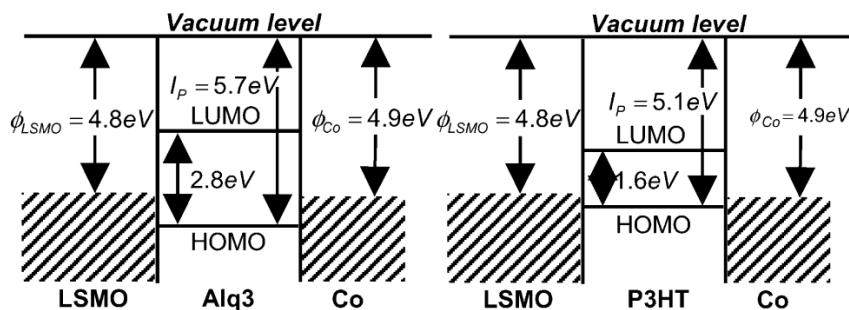
Ein neuer erfolgversprechenden Bereich der Spintronik wurde mit der Verwendung von organischem Material als Zwischenschicht (Spacer) für die Spin-Valves betreten. Die ersten Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen basieren auf der Nutzung vom *small molecule* Alq<sub>3</sub> (Aluminium 8-Hydroxichinolat bzw. Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium) als Spacer und LSMO (La<sub>0,67</sub>Sr<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub>, Lanthan- Strontium- Manganoxid) oder LCMO (La<sub>0,67</sub>Ca<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub>, Lanthan-Kalzium-Manganoxid) als eine der ferromagnetischen Elektroden. Als zweites Elektrodenmaterial wird Cobalt verwendet [XWV03, Zhi06]. Spätere Untersuchungen basieren auf der Nutzung vom regioregularen Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT, einem  $\pi$ -konjugierten Polymer [Maj06b].

Die betrachteten Spin-Valves mit organischer Zwischenschicht werden im Folgenden

als organische Spin-Valves bezeichnet, wenngleich diese in den Bereich der hybridischen Spin-Valves fallen, da für ein System sowohl anorganische, metallische als auch organische Materialien verwendet werden. Der Vorteil der organischen Spin-Valves liegt physikalisch gesehen hauptsächlich bei den schwachen Spin- Bahn- Wechselwirkungen [Maj06a], den starken Elektron-Phonon-Kopplungen und der großen Spin-relaxationslänge und -zeiten [XWV03, Zhi06]. Die Spininformation bleibt über die Spinrelaxationslänge (-zeit) bestehen, bei größeren Wegstrecken (längeren Zeiten) kann es zu spin-flop-Prozessen kommen. Andere wichtige Aspekte sind günstigere Materialien und damit Herstellungskosten, einfache Prozessierbarkeit, geringeres Gewicht, mechanische Flexibilität und die Möglichkeit der chemischen Wechselwirkung [NFW07].

Nachteilige Eigenschaften der organischen Zwischenschichten sind u.a. eine geringere Leitfähigkeit im Vergleich zu den metallischen Zwischenschichten, geringere Reinheit und rauhere Grenzflächen zwischen FM und NM. Die Grenzflächen und die allgemeinen Materialeigenschaften erschweren die Kontaktierung zwischen FM und NM, da die Grenzflächen anfällig sind für Schäden und schlecht reproduzierbar sind.

Die elektrische Leitung in dünnen organischen Filmen erfolgt durch sogenanntes Leitungsträger-*Hopping* zwischen lokalisierten Zuständen. Die Leitfähigkeit der organischen Materialien beruht auf dem  $\pi$ -konjugierten Elektronensystem<sup>6</sup>. Dabei ist sie in Polymeren höher als in kleinen Molekülen wie Alq<sub>3</sub>, da sich die  $\pi$ -Konjugation über einen größeren Bereich erstreckt. Bei Alq<sub>3</sub> ist die Konjugation im Bereich der Molekülgröße gegeben, während beim Übergang zu benachbarten Molekülen nicht garantiert ist, dass die Konjugation weiterhin besteht [NFW07].



**Abb. 2.22:** Schematische Darstellung des Energieband-Diagramms zweier Spin-Valve Systeme mit organischer Zwischenschicht Alq<sub>3</sub> und P3HT (aus [Maj06a]).

<sup>6</sup>Der periodische Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen zwischen benachbarten Atomen in einem Molekül wird als  $\pi$ -konjugiertes Elektronensystem bezeichnet.

Aufgrund der Bandstruktur (Abb. 2.22) lässt sich erkennen, dass der elektrische Kontakt zwischen den ferromagnetischen Lagen LSMO und Co beim Polymer P3HT besser ist. Während die Energie des HOMO<sup>7</sup> von  $Alq_3$  um 0,9 eV unterhalb des FERMI-Niveaus der FMe liegt, stimmt die Energie des HOMO vom P3HT (5,1 eV) gut mit der Austrittsarbeit von LSMO (4,8 eV) und Co (4,9 eV) überein. Da der Übergang der Leitungselektronen vom FM in den NM einen der zwei wichtigen Aspekte des Spintransfers für organische Spin-Valves ausmachen, sind auch hier dem Polymer als Zwischenschichtmaterial die besseren Eigenschaften zuzuordnen.

Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit von  $Alq_3$  deutlich höher. Bei einer Temperatur von 5 K liegt die maximale Magnetowiderstandsänderung mit  $Alq_3$  bei 38% (Schichtdicke  $d=130$  nm), während für Spin-Valves mit P3HT bei 5 K und  $d=100$  nm Werte von 22% erreicht werden. Jedoch ist ab 150 K für  $Alq_3$  kein GMR mehr messbar, während für P3HT bei 300 K noch eine geringe Änderung von 0,5% messbar ist [Maj06a, Maj06b].

---

<sup>7</sup>HOMO: highest occupied molecular orbital; den Gegenpart bildet das LUMO: lowest unoccupied molecular orbital.



### 3 Experimentelle Grundlagen

Anfänglich wurden rein metallische Spin-Valve-Proben untersucht, deren Präparation über die Kathodenzerstäubung (engl. *sputtering*, daher auch als *Sputtern* bezeichnet) erfolgte. Daher wird im Folgenden der Prozess der Kathodenzerstäubung (Abs. 3.1) prinzipiell beschrieben und anschließend wird die verwendete Sputteranlage (Abs. 3.2) vorgestellt, die im Hochfrequenz-(HF)-Modus arbeitet. Die grundsätzlichen Betriebsarten *DC*- und *HF-Dioden-Zerstäubung* werden dabei ausführlicher behandelt, die weiterhin vorkommenden Modi *Bias-Zerstäubung* und *reaktives Zerstäuben* werden nur kurz dargestellt.

Für die Beschichtung der Proben mit einem organischen Material ist die Kathodenzerstäubung ungeeignet. Stattdessen wird das Polymer mittels Rotationsbeschichtung (Abs. 3.3) (engl. *spin coating*) aufgebracht. Es handelt sich dabei um eine einfache Möglichkeit, in Lösung vorliegende Materialien als dünne Schicht auf ein Substrat aufzubringen. Dieses Verfahren wird unter anderem in der Halbleiter-Industrie zur Beschichtung mit Fotolack eingesetzt oder in der Massenspeicher-Industrie zur Oberflächenversiegelung oder zum gleichmäßigen Aufbringen von magnetischem Material auf Schreib-/Lese-Köpfe.

In Abs. 3.4 wird ein Überblick über die verwendeten Materialien, insbesondere über die Struktur und die Eigenschaften des organischen Polymers Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) und des kleinen Moleküls Pentacen gegeben. Aufgrund der Molekülstruktur sind verschiedene Regiosomere möglich, deren physikalischen Eigenschaften variieren und die unterschiedlich gut für die industrielle Anwendung geeignet sind. Besonders die elektrische Leitfähigkeit des Polymers hängt von dessen Konfiguration ab. Des Weiteren wird kurz die Herstellung der Polymerlösung und die Vorbehandlung vor der Schichtherstellung erläutert. Die verwendeten metallischen Materialien werden tabellarisch mit ihren wichtigsten Parametern am Ende des Kapitels vorgestellt.

### 3.1 Prinzip der Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Das Prinzip des Sputterns beruht auf dem Materialabtrag eines Festkörpers durch Ionenbeschuss und der Abscheidung dieses Materials als dünne Schicht auf einem Substrat.

Dem folgenden Absatz liegen hauptsächlich die Literaturquellen [DT87] und [VB95a] zugrunde.

Zunächst erfolgte das Aufbringen von dünnen Schichten über Aufdampftechniken. Erst seit den 60er Jahren ist die Ionenerstäubung ein ernsthafter Konkurrenz gegenüber dem Aufdampfen. Heute werden vielseitige Vorteile der Ionenerstäubung genutzt [VB95b]:

- Mit der Verwendung des HF-Sputterns können beliebige Festkörper-Targets genutzt werden, nicht nur leitende Materialien.
- Die Ionenerstäubung ist ein über Atomstöße ablaufender ballistischer Prozess, so dass das Target relativ kalt bleibt.
- Segregations- und Entmischungsprozesse nichtelementarer Ausgangsmaterialien spielen keine bzw. kaum eine Rolle.
- Nach Erreichen des sogenannten Sputtergleichgewichts entspricht die Zusammensetzung der gesputterten Schichten der des Targets.
- Reaktives Sputtern ermöglicht gezielte chemische Reaktionen zwischen den Gasen und definierte Schichten der Reaktionsprodukte.
- Durch großflächige Ionenerstäubung ist eine hohe laterale Homogenität der aufgebrachten Schichten möglich.
- Die hergestellten Schichten weisen eine hohe Qualität, Reinheit und geringe Oberflächenrauigkeit auf.

Nach der Evakuierung des Rezipienten der Sputteranlage auf einen Basisdruck (genutzte Anlage: ca.  $10^{-6}$  mbar) wird dieser mit (genutzte Anlage: ca.  $10^{-2}$  mbar) Inertgas (meist Argon) geflutet. Durch die Gasentladung wird das Gas ionisiert und

besteht aus freien Elektronen, positiv geladenen Argon-Ionen und neutralen Atomen. Es ist makroskopisch gesehen elektrisch neutral. Durch ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigen die  $\text{Ar}^+$ -Ionen in Richtung Target (Kathode) und treffen dort mit hoher Geschwindigkeit auf. Durch direkten Impulsübertrag und thermische Verdampfung kommt es zur Ablösung von Atomen und Molekülfragmenten aus der Targetoberfläche. Das zerstäubte Material besteht zu mehr als 99% aus neutralen Teilen und scheidet sich auf einem am Rand der Gasentladungszone positionierten Substrat (Anode) ab. Das Einwirken der Ionen auf das Targetmaterial ruft weitere Vorgänge hervor, die jedoch gegenüber dem Zerstäubungsprozess nur einen sekundären Einfluss haben und meist vernachlässigt werden: Gasionen werden absorbiert und erzeugen Gitterfehlstellen im Target, das Targetmaterial erwärmt sich und es tritt Strahlung durch Sekundärelektronenemission auf.

Die quantitative Messgröße beim Sputtern ist die Zerstäubungsausbeute  $S$  (engl. *sputter yield*). Sie gibt Auskunft über die aus dem Target herausgelösten Festkörperatome pro einfallendem Plasma-Ion und ist definiert über

$$S = \frac{\text{Anzahl der herausgeschlagenen Festkörperatome}}{\text{Anzahl der Initialteilchen}}. \quad (3.1)$$

Die Zerstäubungsausbeute ist abhängig von der Art und Energie der Edelgasionen, dem Targetmaterial, der kristallographischen Orientierung des Targetmaterials und der Targettemperatur. Weiterhin sind Massenverhältnis, die Ion/Target-Kombination und der Einschusswinkel der Edelgasionen, sowie die Oberflächenrauigkeit, adsorbierte Fremdatome oder Oberflächenschichten grundlegende Parameter für den Sputterprozess.

Der Einschusswinkel des Ionenstrahls auf das Target wirkt näherungsweise nach folgender Beziehung auf die Sputterausbeute ein:

$$S' = S_0 \cdot (\cos \alpha)^{-1} \quad (3.2)$$

$\alpha$  beschreibt den Einschusswinkel (bezogen auf die Oberflächennormale). Das Maximum der Sputterausbeute tritt bei einem Einschusswinkel der Plasma-Ionen zwischen  $10^\circ$  und  $20^\circ$  auf. Bei Einschusswinkeln  $< 10^\circ$  (streifender Einfall) sind die Reflexionen an der Targetoberfläche sehr ausgeprägt, die Energie wird nicht an das Targetmaterial abgegeben und es kommt zu keiner Zerstäubung. Mit zunehmendem Winkel kommt es zur stärkeren Energiedeponierung in die Oberflächenschicht, was zu einer Steigerung der Sputterausbeute führt. Der erneute Abfall der Ausbeute bei

### 3.1 Prinzip der Kathodenzerstäubung (Sputtern)

---

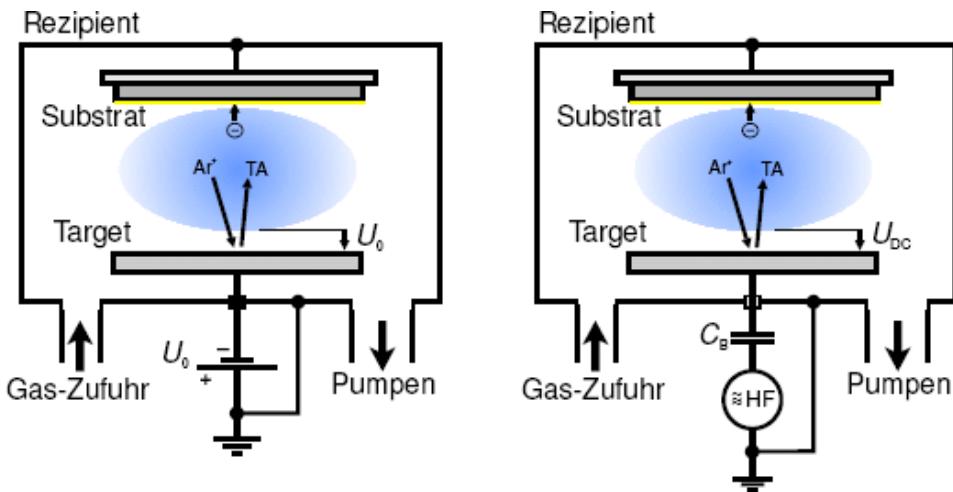
Einschusswinkel >20° lässt sich auf eine erhöhte Eindringtiefe der Gasionen zurückführen. Die Energie der Plasmaionen wird an Atome des Targets abgegeben, die weiter von der Targetoberfläche entfernt liegen. In Richtung der Targetoberfläche nimmt die Energie durch zusätzliche Teilchenstöße ab, wodurch sie nicht mehr zum Herauslösen der Oberflächenatome ausreicht.

Der Zerstäubungseffekt tritt jedoch erst bei Überschreiten der Sublimationsenergie des Targetmaterials auf. Bei dem Aufprall der Gasionen auf das Target verteilt sich ein Teil ihrer kinetischen Energie auf die Gitteratome im angrenzenden Volumen der Aufprallposition durch eine Folge quasielastischer Teilchenstöße. Ein Teil der energetischen Rückstoßatome wird zur Oberfläche zurückgestreut und kann das Gitter verlassen, wenn die Energie die Oberflächenbindungsenergie übersteigt. Ist die noch vorhandene Energie geringer als die Oberflächenbindungsenergie kann das Atom das Gitter nicht verlassen und es findet kein Zerstäubungsprozess statt.

#### 3.1.1 DC- & HF-Dioden-Zerstäubung

Bei der Dioden-Geometrie der Sputteranlage sind zwei ebene metallische Kathoden parallel in geringem Abstand zueinander angeordnet und befinden sich meistens in einem Hochvakuum-Rezipienten. Abb. 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der DC- und HF-Dioden-Anordnung. DC steht für *direct current*, HF für *high frequency sputtering*.

Bei der DC-Dioden-Anordnung liegt die Kathode (Target) an einer negativen Gleichspannung von einigen kV, die Anode (Substrat bzw. Substrathalter) liegt auf Masse. Durch das Fluten des Rezipienten mit Sputtergas wird eine anomale Glimmentladung (Plasma) erzeugt, die aus Elektronen und Sputtergas-Ionen besteht. Es besteht ein Potentialunterschied zwischen der Kathode und dem Plasma und damit kommt es zur Ausbildung eines schmalen sogenannten *dunklen Raumes* in Kathodennähe, der CROOKESCHEN Zone. Hier liegt der größte Teil des Potentialgefälles, während im nachfolgenden Bereich die Entladung nahezu äquipotential verläuft. In der CROOKESCHEN Zone werden die Argon-Ionen am stärksten beschleunigt und treffen mit hoher Geschwindigkeit auf die Kathode auf. Die Energie von einigen keV wird an die Targetatome übertragen und es kommt zum Zerstäubungsprozess. Auf dem gegenüberliegend zur Kathode angebrachten Substrat lagern sich die herausgeschlagenen



**Abb. 3.1:** Prinzip der Kathodenerstäubung in DC- (links) und HF-Dioden-Geometrie (rechts). Positiv geladene Argon-Ionen ( $Ar^+$ ) schlagen Targetatome (TA) und -ionen aus dem Target heraus, die sich auf dem Substrat als dünne Schicht ablagern (aus [Pae02]).

Teilchen ab und bilden eine dünne Schicht.

Die DC-Dioden-Anordnung kann nur für elektrisch leitende Materialien verwendet werden. Bei nichtleitenden Substanzen können die positiven Ladungen der auf die Kathode auftreffenden Sputtergas-Ionen nicht abgeführt werden. Dadurch lädt sich die Kathode zusehends positiv auf und es kommt zum Potentialabbau. Ohne starkes Potentialgefälle verringert sich die auf die Sputtergas-Ionen einwirkende Beschleunigung und damit deren Energie beim Auftreffen auf das Target. Der Zerstäubungsprozess käme zum Erliegen.

Eine Modifikation der DC-Dioden-Anordnung stellt das HF-Sputtern dar. Hier wird an die Verbindungsleitung zum Target ein Blockkondensator eingebaut und eine Hochfrequenz-Spannung angelegt (Abb. 3.1, rechts). Typische Frequenzen für die anliegende Spannung sind 2 MHz, 13,56 MHz und 27,2 MHz [VB95a]. Am übrigen Aufbau der Dioden-Geometrie ändert sich nichts.

Das Prinzip des Potentialaufbaus beruht auf der unterschiedlichen Beweglichkeit von Elektronen und Ionen im elektrischen Feld. Aufgrund der höheren Beweglichkeit gelangen während der positiven Halbwelle der Wechselspannung mehr Elektronen zum Target als Ionen in der negativen Halbwelle der Wechselspannung. Bei Anliegen einer negativen Halbwelle können die Elektronen über die Erdung des Substrathalters

### 3.2 Sputteranlage

---

abfließen. Als Folge lädt sich die Target-Elektrode negativ auf. Es bildet sich ein DC-Potential aus bis ein Gleichgewicht zwischen Ionen- und Elektronenstrom besteht. Durch das DC-Potential werden die Argon-Ionen in die Richtung des Targets beschleunigt und zerstäuben dort das Material.

Der Vorteil des HF-Sputterns gegenüber des DC-Sputterns ist, dass sowohl elektrisch leitende wie auch nichtleitende Materialien auf diese Weise zerstäubt werden können.

#### 3.1.2 Bias-Zerstäubung & Reaktives Zerstäuben

Bei der Bias-Zerstäubung liegt der Substrathalter nicht auf Masse. Hier wird eine geringe Vorspannung auf die Anode gegeben, wodurch der Film während des Aufwachsens stetig mit Sputtergas-Atomen bombardiert wird. Die resultierenden Schichten weisen eine höhere Qualität auf, da die zusätzlichen Sputtergas-Atome die Oberfläche von adsorbierten Gaspartikeln reinigen.

Mit wachsender Biasspannung nimmt die Defekterzeugung durch das Sputtergas in der Schicht wieder zu, so dass die Qualität abnimmt.

Das reaktive Sputtern dient der Beschichtung mit mehrkomponentigen Materialien. In den Rezipienten wird zusätzlich ein reaktives Gas eingelassen, das mit dem Targetmaterial oder den herausgeschlagenen Atomen chemisch reagieren kann. So lassen sich beispielsweise Metall-Oxid- oder Metall-Nitrid-Schichten herstellen. Die chemische Reaktion kann dabei am Target oder am Substrat stattfinden, bei geeignet hohem Arbeitsdruck auch im Plasma.

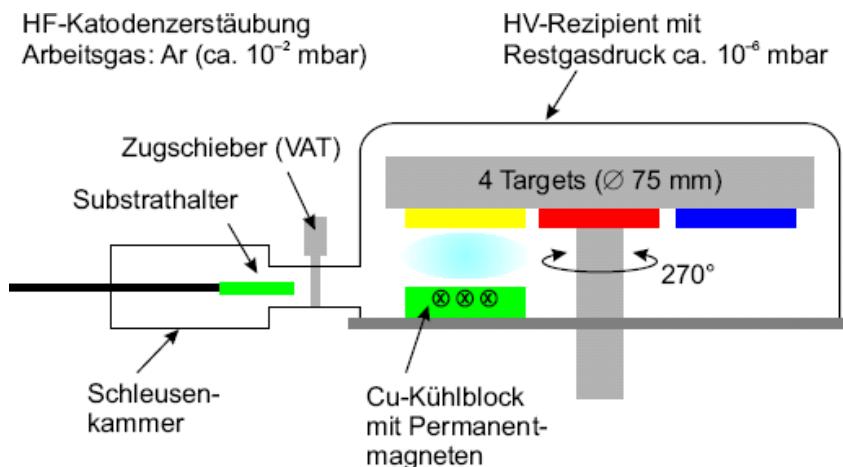
Die Sputterausbeute und die resultierende Schicht sind beim reaktiven Sputtern jedoch stark abhängig von verschiedenen Parametern wie den Kathodenstrom  $I_C$ , der Kathodenspannung  $U_C$ , dem Anodenstrom  $I_A$ , der Anodenspannung  $U_A$ , dem Gesamtdruck  $p$  und den beiden Gasflüssen  $f_{Ar}$  (Argon) und  $f_R$  (Reaktivgas).

## 3.2 Sputteranlage

Zur Herstellung der Proben diente eine HF-Dioden-Sputteranlage des Typs *Z400* der Firma *Leybold-Heraeus*. Nach Erzeugen eines Vorpakiums mittels Drehschieber-

pumpe wird im Rezipienten ein Hochvakuum erzeugt. Hierbei wird eine Turbomolekularpumpe der Firma *Leybold-Heraeus* genutzt (Typ *Turbovac 450*), wobei ein Basisdruck von ca.  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht wird. Im Rezipienten befindet sich der Substrathalter auf einer festen Position zwischen zwei Permanentmagneten (Hartferrite). Am Probenort liegt durch die Magnete ( $33,5 \times 12 \times 6$  mm $^3$ ) ein Magnetfeld von ca. 8 kA/m vor, das für Feldwachstumsprozesse genutzt wird.

Vier Targets sind hängend an einem drehbaren Turm befestigt, so dass nacheinander unterschiedliche Schichten auf das Substrat aufgebracht werden können (Abb. 3.2). Der HF-Sender wird mit einer Frequenz von 13,56 MHz betrieben, durch dessen Betriebsspannung das DC-Potential eingestellt und über einen Kondensator auf die Position des verwendeten Targets geleitet wird.



**Abb. 3.2:** Aufbau der verwendeten Sputteranlage mit hängend montierten Targets am drehbaren Turm und angebauter Schleuse (aus [Pae02]).

Die Sputteranlage ist zusätzlich mit einer Schleuse ausgestattet, die es ermöglicht, einen Probenwechsel durchzuführen ohne den relativ großen Rezipienten belüften und neu evakuieren zu müssen. Die Schleuse wird durch ein Ventil der Firma *VAT* vom Rezipienten getrennt und kann so unabhängig vom Rezipienten belüftet werden, bzw. durch eine zweite Turbopumpe (Typ *Pfeiffer TPU 060*) evakuiert werden. Mit einem Transfermechanismus wird die auf dem Substrathalter befestigte Probe in den Rezipienten gebracht, so dass der Substrathalter in den Cu-Kühlblock mit den Permanentmagneten (Abb. 3.2) einrastet.

Die Zufuhr des Sputtergases zum Rezipienten wird durch Massendurchflussregler der Firma *MKS Instruments* geregelt und wird in der Einheit *sccm* (Standard-Kubik-

Hochfrequenz	13,56 MHz
Leistungsaufnahme	max. 500 W
Anzahl der Targets	4
Durchmesser der Targets	75 mm
Abstand: Target $\leftrightarrow$ Substrat	46 mm
Restgasdruck	$6 \cdot 10^{-6}$ mbar
Sputtergas (Reinheit)	Ar (> 99,999%)

**Tab. 3.1:** Technische Daten *Leybold-Heraeus, Z400*

zentimeter pro Minute)<sup>1</sup> angegeben.

Die Druckmessung im Hochvakuum erfolgt durch ein Ionisationsvakuummeter mit Glühkathode (*Leybold-Heraeus, Ionivac IM 110*), das eine Messung im Druckbereich zwischen  $2 \cdot 10^{-7}$  bis 1 mbar ermöglicht. Der Druck des Vorvakums der Schleuse und des Rezipienten werden ebenfalls durch Messröhren und Vakuummeter der Firma *Leybold-Heraeus* bestimmt.

Weitere Beschreibungen und Erläuterungen der Sputteranlage *Z400* können den Arbeiten [Pae02] und [Sch08] entnommen werden.

### 3.2.1 Sputterratenbestimmung

Um mit der Sputteranlage definierte Schichtdicken deponieren zu können, müssen die Sputterraten für die unterschiedlichen Targets bestimmt sein, da nicht die Möglichkeit besteht, die Schichtdicken während des Sputterprozesses zu messen. Die Kalibrierproben müssen für die einzelnen Targetmaterialien hergestellt werden, wie auch für unterschiedliche Sputterbedingungen, z.B. eine veränderte Hochspannung. Bei konstant gehaltenen Sputterbedingungen gilt für die Schichtdicke:

$$d = r \cdot t. \quad (3.3)$$

Schichtdicke (d) und Sputterzeit (t) stehen durch den Proportionalitätsfaktor r (Sputterraten) miteinander in Beziehung. Daraus ergibt sich für die Sputterrate eine Angabe in ( $nm/min$ ) bzw. ( $nm/s$ ). Abb. 3.4 verdeutlicht den für die Schichtherstellung genutzten Zusammenhang. Durch die Bestimmung der Sputterrate lässt

---

<sup>1</sup>Der Gasmengenstrom bezieht sich auf Normbedingungen (273 K und 1,013 mbar), so dass gilt [VT91]:  $1 \text{ sccm} = 18,12 \cdot 10^{-3} \text{ mbar l/s}$

Basisdruck	$\leq 1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar
Ar-Zufluss	80,1 sccm
Arbeitsdruck	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mbar
Vorsputterzeit	2 Minuten
Sputterzeit	40 Minuten

**Tab. 3.2:** Typische Bedingungen bei der Herstellung der Kalibrierproben für die Sputterratenbestimmung

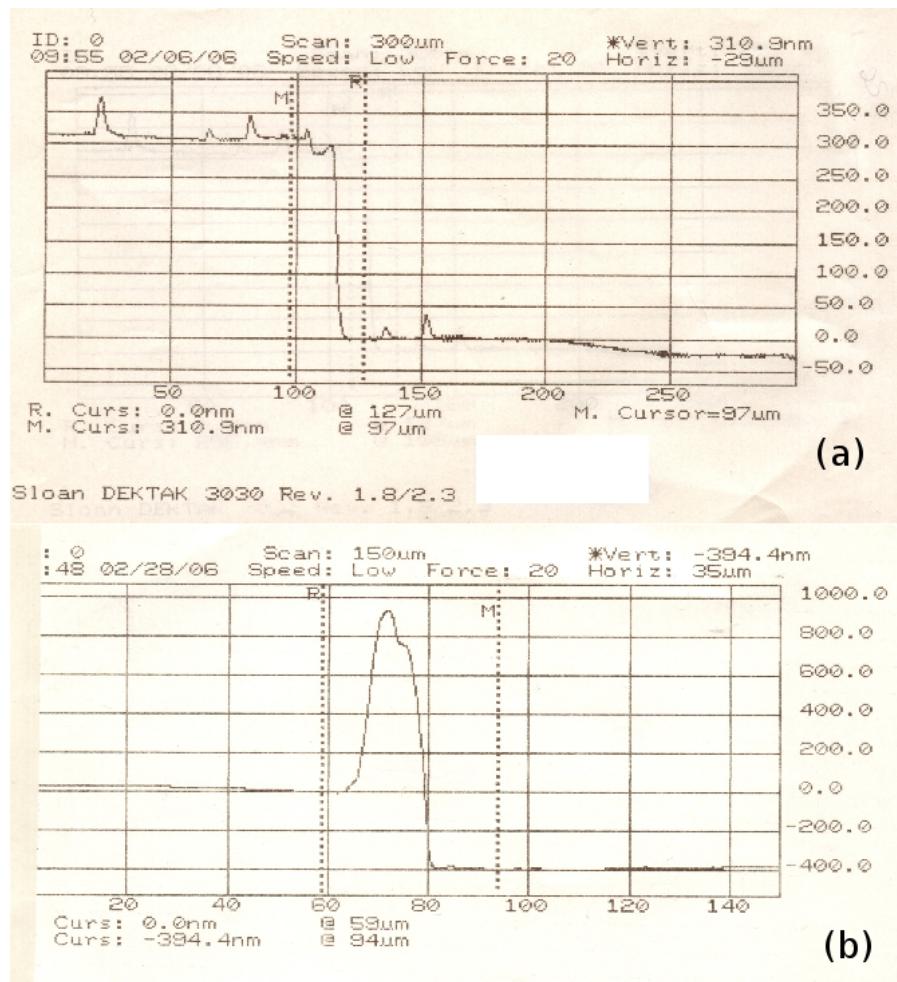
sich über die Sputterzeit die Schichtdicke einstellen. In Tab. 3.2 sind die typischen allgemeinen Bedingungen für die Herstellung der Kalibrierproben angegeben.

Die Bestimmung der Schichtdicken wurde mit einem Tiefen-Profilometer DEKTAK 3030 der Firma *Veeco Instruments Inc.* durchgeführt. Die Messung beruht auf der Abtastung der Probenoberfläche durch eine feine Diamant-Spitze.

Die Spitze hat einen  $12,5 \mu\text{m}$  Radius und kann mit einer konstanten Kraft zwischen 1 und 40 mg über die Probe fahren. Die Probe befindet sich auf einer Plattform unterhalb der Spitze, die präzise verschoben werden kann. Bei Höhenänderungen der Oberfläche wird die Spitze vertikal verschoben. Durch das Gerät wird dadurch ein zweidimensionales Höhenprofil erstellt, aus dem sich die Schichtdicke bestimmen lässt. Bedingung zur Bestimmung der Schichtdicke ist, dass auf der Probe ein Übergang zwischen unbeschichtetem Substrat und Schicht besteht. Um eine entsprechende Kante zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder beschichtet man einen Teil des Substrats mit einem Permanent-Fineliner, der nach dem Beschichtungsprozess mit Aceton oder im Ultraschallbad wieder abgelöst werden kann, oder man verwendet einen Klebestreifen. Beide Verfahren sind möglich, wobei bei der Nutzung von Klebestreifen die Gefahr besteht, dass Klebereste auf dem Substrat zurückbleiben und sich die Schicht am Rand des Klebestreifens aufwölbt. Das Verfahrens mit dem Permanent-Fineliner kann als eine Art *Lift-off-Verfahren* bezeichnet werden.

Die Auflösung des verwendeten Geräts in vertikaler Richtung beträgt 1 Å bei geringstem vertikalem Messbereich ( $6,5 \mu\text{m}$ ). Zusätzlich zu den in Tab. 3.3 angegebenen Unsicherheiten tragen unsaubere und unebene Oberflächen zur höheren Unsicherheit bei. Weiterhin vergrößert sich die Unsicherheit durch Überschwingen der Messspitze und hochstehende Schichtkanten (siehe Abb. 3.3 b). Schlussendlich kann gesagt werden, dass die bestimmte und die tatsächliche Schichtdicke zu mindestens 90% übereinstimmen. Dennoch sollten die Kalibrierproben mehrfach hergestellt werden

### 3.2 Sputteranlage



**Abb. 3.3:** Beispieldurchmessungen vom Dektak. (a) zeigt eine Probenmessung mit nahezu idealer Kantenform. Es handelt sich dabei um eine CoFe-Schicht auf Glas, hergestellt mit 1,2 kV Hochspannung und 40 Minuten Sputterzeit. In (b) ist eine typische Probenmessung mit aufgewölbter Kante gezeigt, die bei einer Au-Schicht auf Glas, 30 Minuten gesputtert mit 1,0 kV Hochspannung auftritt.

und pro Probe mehrere Messungen durchgeführt werden, die anschließend gemittelt werden. Die in dieser Arbeit durchgeföhrten Sputterratenbestimmungen basieren auf der Messung von 25-30 Messpunkten pro Probe und 2-3 Proben pro Kalibrierung. Außerdem wurden die Bestimmungen für verschiedene Hochspannungswerte während des Sputterprozesses durchgeföhr. Als Substrat für die Kalibrierschichten wurden dünne Glasplättchen (12 mm Ø) verwendet. Tab. 3.3 zeigt die ermittelten Sputterraten in Abhängigkeit von der anliegenden Hochspannung.

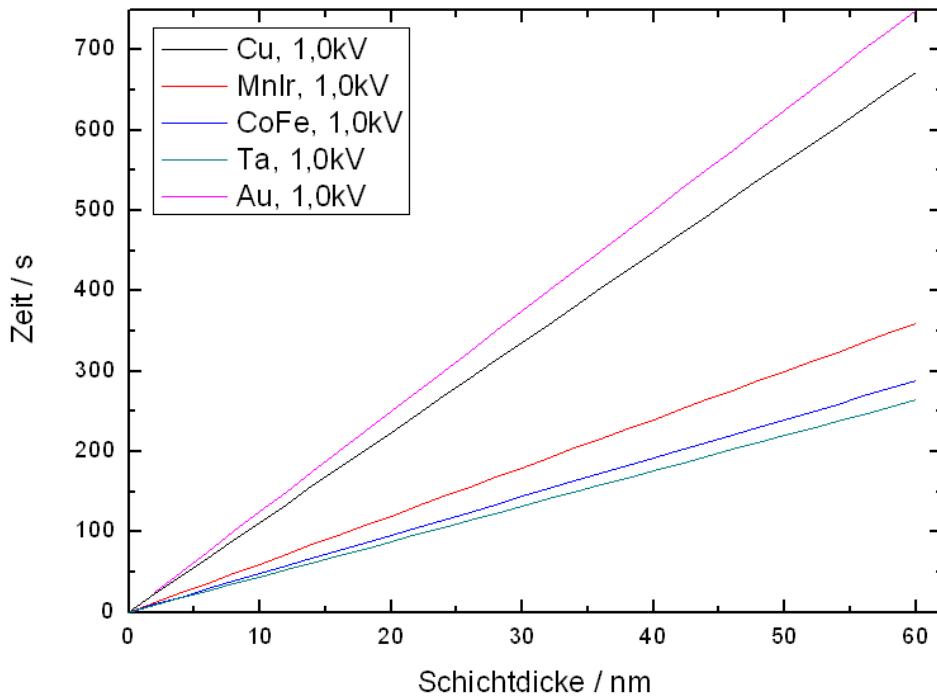
Target-material	Hochspannung /kV	Ar-Fluss /sccm	DC-Potential /kV	Sputterrate /nm min <sup>-1</sup>
Cu	1,3	80,1	1,30	19,1 ± 0,3
Cu	1,0	80,1	1,10	11,2 ± 0,6
Mn <sub>83</sub> Ir <sub>17</sub>	1,3	80,1	1,30	10,6 ± 0,5
Mn <sub>83</sub> Ir <sub>17</sub>	1,0	80,1	1,15	6,0 ± 0,3
Co <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	1,3	80,1	1,30	12,4 ± 0,6
Co <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	1,0	80,1	1,05	4,8 ± 0,3
Ta	1,3	80,1	1,30	9,2 ± 0,4
Ta	1,0	80,1	1,10	4,4 ± 0,4
Ta	0,8	80,1	0,95	2,7 ± 0,2
Au	1,3	80,1	1,30	25,2 ± 1,5
Au	1,0	80,1	1,15	12,5 ± 1,0

**Tab. 3.3:** Beschichtungsparameter und ermittelte Beschichtungsraten für verschiedene Materialien. Als Substrat diente jeweils Glas. Die Herstellung erfolgte bei 273 K und den in Tab. 3.2 angegebenen Herstellungsparametern.

### 3.3 Rotationsbeschichtung

Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) ist eine gängige Methode, um verdünnte Lösungen als dünne gleichmäßige Schicht auf ein planares Substrat aufzubringen. Sie wird z.B. in der Halbleiter-Industrie eingesetzt, um Fotolacke aufzubringen. Der Prozess besteht aus zwei hauptsächlichen Prozessschritten, die ineinander übergehend ablaufen.

Das Substrat befindet sich auf einer Rotatorplatte (Abb. 3.5), dessen Rotationsgeschwindigkeit einstellbar und definiert ist. Zunächst wird die Lösung mit bekannter Konzentration auf das ruhende Substrat aufgebracht. Die Rotatorplatte wird anschließend stark beschleunigt bis zur gewünschten Rotationsgeschwindigkeit (ca. 3000 U/min bis zu 10000 U/min). Durch die Zentrifugal-Kraft fließt die Lösung radial nach außen und die überschüssige Flüssigkeit wird vom Substrat abgeschleudert. Während dieses Prozessschrittes wird die Schichtdicke hauptsächlich vom radialen Überlauf bestimmt, die Verdampfung des Lösungsmittels ist hier vernachlässigbar und die Konzentration der Lösung ist konstant [HUT98]. Anschließend ist es notwen-



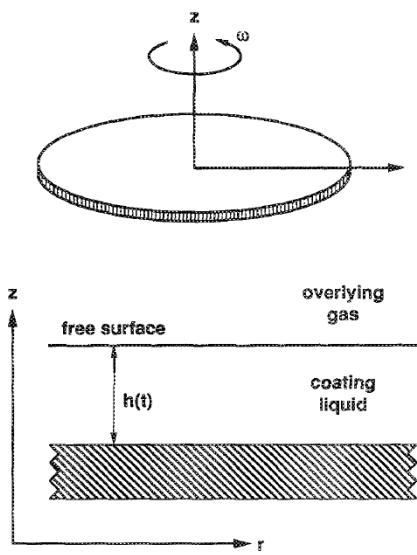
**Abb. 3.4:** Darstellung der linearen Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Sputterzeit.

Der Proportionalitätsfaktor ist die bestimmte Sputterrate, die für die verschiedenen Targetmaterialien bei einer Hochspannung von 1,0 kV und einem Argon-Fluss von 80,1 sccm ermittelt wurde.

dig das Lösungsmittel zu entfernen. Um eine lösungsmittelfreie und feste Schicht zu erhalten ist es nötig, das beschichtete Substrat mittels Heizplatte auszuheizen. Bei leicht fluchtigenden Lösungsmitteln wie Chloroform verdunstet bereits ein Großteil beim Rotationsprozess.

Die Schichtdicke ist abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration der Lösung. Die Rotationszeit wird nicht zum Einstellen der Schichtdicke genutzt, sondern wird konstant bei 15 s gehalten. Als Grund sei der geringe Zeiteinfluss zu nennen. Während der ersten ca. 5 s wird das überschüssige Material abgeschleudert und die Schichtdicke stellt sich ein. Bei anhaltender Rotation bleibt diese aber konstant.

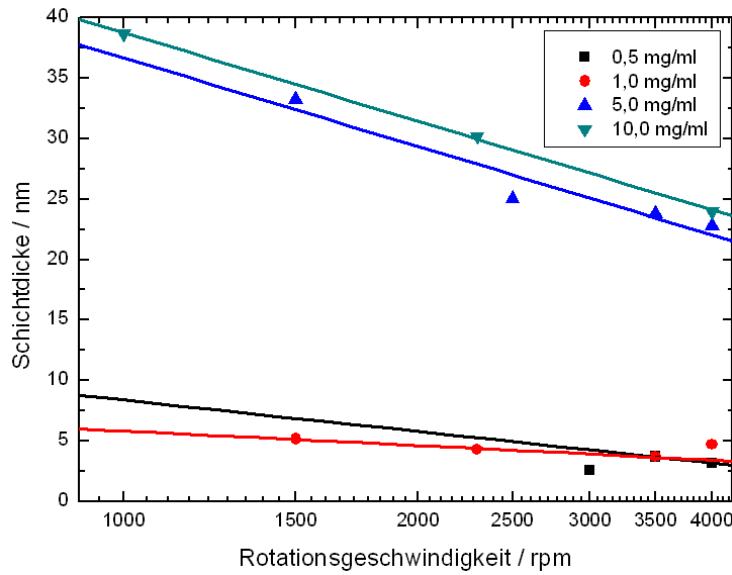
Die Auftragung in Abb. 3.6 ist logarithmisch; die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Winkelgeschwindigkeit ist exponentieller Art. Mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit nimmt die resultierende Schichtdicke ab. Das lässt sich damit erklären, dass bei erhöhter Geschwindigkeit die Zentrifugalkraft zunimmt und ein größeres Vo-



**Abb. 3.5:** Darstellung des prinzipiellen Aufbaus für den Spin-Coating-Prozess (oben) mit Angabe der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und des Radius  $r$ . Unten: Schematische Darstellung der aufgebrachten dünnen planaren Schicht mit der Dicke  $h(t)$  (aus [BMS89]).

lumen der Lösung vom Substrat geschleudert wird ohne sich absetzen zu können. Mit zunehmender Konzentration der eingesetzten Lösung nimmt die Schichtdicke zu. Der Grund ist hier die erhöhte Viskosität der Lösung. Bei geringerer Viskosität verteilt sich die Lösung nicht gleichmäßig auf dem Substrat, es wird mehr vom Substrat heruntergeschleudert. Mit zunehmender Viskosität "haftet" das Material besser auf dem Substrat und bildet - dicker werdende - Schichten aus.

Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte in dieser Arbeit mittels Ellipsometrie. Dabei wird die Schichtdicke durch die Änderung des Polarisationszustands des reflektierten Lichts gegenüber dem eingestrahlten (meist linear) polarisierten Licht bestimmt. Über die experimentellen Daten können bei bekannten optischen Konstanten die Schichtdicken der Probe bestimmt werden. Vorteil dieser Methode ist, dass es sich um eine berührungslose und damit zerstörungsfreie Messmethode handelt. Da die Bestimmung der Schichtdicken für die weitere Arbeit nur am Rande Bedeutung hat, wird diese nicht weiter erläutert. Gute Informationsquellen sind beispielsweise [HE05] oder [Fal07].



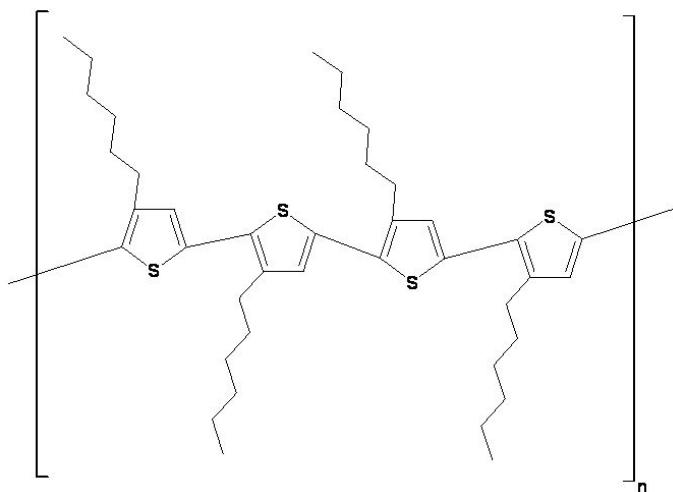
**Abb. 3.6:** Darstellung der Abhängigkeiten der P3HT-Schichtdicke von der Konzentration und Rotationsgeschwindigkeit für verschiedene Konzentrationen.

## 3.4 Verwendete Materialien

### 3.4.1 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (Abb. 3.7) gehört zu den halbleitenden Polymeren, die industrielle Anwendung finden. Besonders in Verbindung mit organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET) und organischen Solarzellen (in Kombination mit [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Butansäuremethylester (PCBM) [Zau07]) wird dieses Polymer häufig genutzt. Die Anwendung in organischen Spin-Valves ist dagegen bisher kaum ausgeprägt. Die Schwierigkeit, Spin-Valves oder Feldeffekt-Transistoren auf organischer Basis herzustellen, liegt besonders in den wesentlich geringeren Ladungsträgerbeweglichkeiten der organischen Materialien. Aus diesem Grund können nahezu nur Materialien aus der Klasse der konjugierten Polymere verwendet werden<sup>2</sup>. Diese besitzen ein ausgeprägtes und ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem und eine geringe Bandlücke (siehe Abb. 2.22 in Abs. 2.3.2). Das  $\pi$ -Elektronensystem führt zu einer guten Ladungsträgerbeweglichkeit und damit zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit.

<sup>2</sup>Ein weiteres Material mit industrieller Anwendung ist das kleine Molekül Aluminium 8-Hydroxychinolat (Alq3) (siehe Kap. 2.3.2)



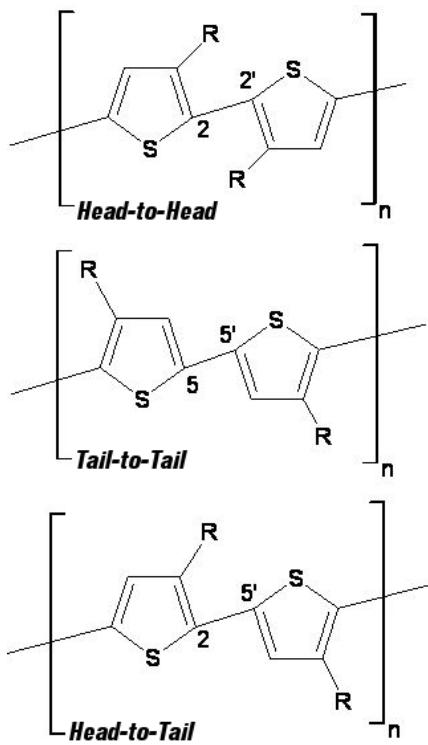
**Abb. 3.7:** Darstellung der Molekülstruktur vom regioregulären P3HT in *head-to-tail*-Regioisomerie. Die einzelnen Thiophenstrukturen sind über Diyl-Brücken miteinander verbunden. Die Hexyl-Seitenketten sind am Thiophenring über die Kohlenstoff-Atome verbunden, nicht wie auch möglich über das  $\pi$ -Elektronensystem des Thiophenrings. *Head-to-tail* bezeichnet die Orientierung und Positionierung der Hexyl-Seitenketten (vergl. Abb. 3.8).

keit. Die geringe Bandlücke ermöglicht einen relativ verlustfreien Elektronenübergang zwischen dem Polymer und den angrenzenden Ferromagneten (hier: CoFe) (siehe Abb. 2.22). So kommt es beim Durchgang der Elektronen durch das Polymer zu geringen Streuverlusten.

Dass unter anderem P3HT verwendet wird, liegt in der guten Löslichkeit und Prozessierbarkeit begründet. Außerdem ist es relativ temperaturbeständig, chemikalienresistent und bildet in flüssigkristallinem Zustand leicht geordnete Filme aus [Zau07].

Es lassen sich verschiedene Strukturen (Abb. 3.8) des konjugierten Polymers P3HT unterscheiden. Abhängig von der Anordnung der Hexyl-Seitenketten an benachbarten Thiophenringen spricht man entweder von *Head-to-Head*-, *Tail-to-Tail*- oder von *Head-to-Tail*-Strukturen.

Bei der *Head-to-Head*-Struktur (HH) sind benachbarte Thiophenringe mit den Hexylgruppen so ausgerichtet, dass die Seitenketten (**3**-Position des Rings) in Nachbarposition zur verbindenden Diyl-Brücke stehen. Sie weisen in dieser Position den geringstmöglichen Abstand zueinander auf. Die Diyl-Brücke verbindet hier die Po-



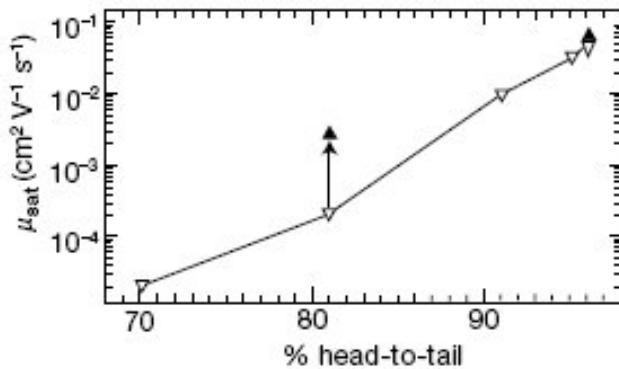
**Abb. 3.8:** Übersicht über die Regioisomere von RR-P3HT. Die *Head-to-Head*- und *Tail-to-Tail*-Regioisomere stellen Defekte in der Mikrostruktur der Polymerketten dar, da die Hexyl-Seitenketten sich gegenseitig sterisch behindern und die Thiophenringe drehen sich aus der  $\pi$ -Ebene heraus. Das *Head-to-Tail*-Regioisomer weist aufgrund der Orientierung der Seitenketten die höchste Leitfähigkeit auf (aus [Asa03]).

sitionen **2** und **2'** der Thiophenringe<sup>3</sup>. Analog weisen die Hexylgruppen bei der *Tail-to-Tail*-Struktur (TT) den größtmöglichen Abstand auf und die Diyl-Brücke verbindet die Thiophenringe an der Stelle (**5**, **5'**). Diese beiden Regioisomere von P3HT, besonders die HH-Bindungen, weisen eine ungünstige räumliche Konfiguration auf. Die Hexylgruppen befinden sich in sterischer Hinderung zueinander und können in der Polymerkette Defekte hervorrufen, die erwünschte physikalische Effekte wie die elektrische Leitfähigkeit verringern. Durch die sterische Hinderung verdrehen sich die Thiophenringe und drehen sich aus der  $\pi$ -Elektronenebene heraus. Dadurch verringert sich die  $\pi$ -Konjugation des Systems und die makroskopische elektrische Leitfähigkeit nimmt ab.

Die *Head-to-Tail*-Struktur (HT) weist einen mittleren Abstand zwischen den Hexylgruppen auf, die Diyl-Brücke verbindet die Thiophenringe zwischen den Positionen (**2**, **5'**). Die Seitenketten unterliegen keiner sterischen Hinderung und die Thiophenringe befinden sich planar in der  $\pi$ -Elektronenebene. Das Polymer liegt in der für die Leitfähigkeit günstigsten Konfiguration vor. Man spricht hier auch von regioregula-

<sup>3</sup>Bei bicyclischen Molekülstrukturen gibt X jeweils die Position am ersten Ring an, während X' die Position für den zweiten Ring angibt

rem P3HT (RR-P3HT). Die Regioregularität (engl. regioregularity) beschreibt den Anteil an HT-Bindungen im Polymer. RR-P3HT besitzt mindestens eine Regioregularität von > 90 %, andernfalls spricht man von regioirregularm P3HT (RRa-P3HT) (engl. regio-random). Das in dieser Arbeit verwendete RR-P3HT weist eine Regioregularität von 99,995 % und ein Molekulargewicht von  $M_W \approx 17500 \text{ g/mol}$  auf.



**Abb. 3.9:** Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Regioregularität bei P3HT bei RT (aus [Sir99]).

In Abb. 3.9 ist die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Regioregularität aufgetragen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit von P3HT wurde von Sirringhaus et al. [Sir99] und anderen [PTN00] u.a. über die Flugzeitmethode (engl. *time-of-flight*, TOF) ermittelt. Für RR-P3HT (96%) wurden beispielsweise Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu = 0,05 - 0,1 \text{ cm}^2 \text{ (Vs)}^{-1}$  bei Raumtemperatur ermittelt, während RRa-P3HT (86%) nur Werte von  $\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ (Vs)}^{-1}$  erreicht [Sir99]. Darüber hinaus sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten des Polymers weitaus geringer als die der Metalle, die im Bereich von  $\mu = 10^5 \text{ cm}^2 \text{ (Vs)}^{-1}$  liegen.

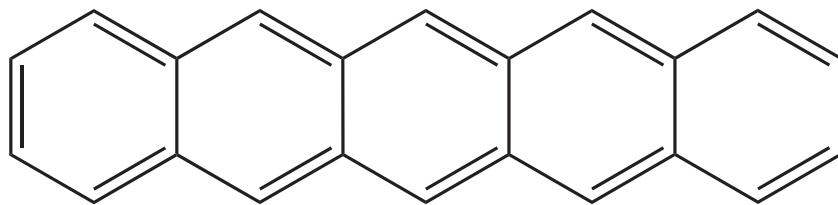
Die Glasübergangstemperatur des Polymers liegt im Bereich zwischen 12°C und 110°C [Zha95, Kim05, Ma05]. Hier liegt die größte Änderung der Verformungsfähigkeit vor. Dieser Temperaturbereich ist jedoch deutlich geringer als der für den Feldkühlungsprozess (6.1.2) von CoFe/MnIr-Schichtsystemen erforderliche ( $\sim 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ), so dass sich die Probenpräparation mit organischer Zwischenschicht auch in diesem Schritt von der mit metallischer Zwischenschicht unterscheidet.

Für die Lösungspräparation wird eine definierte Menge des schwarz-violetten Pulvers in Chloroform gelöst und auf einem Magnetrührer in eine homogene Lösung gebracht. In dieser Form liegt eine definierte Konzentration der Lösung vor. Mit

manueller Mikroliterpipette wird für die Schichtpräparation ein vorgegebenes Volumen der Lösung (hier:  $50\ \mu\text{l}$ ) auf das Substrat überführt.

#### 3.4.2 Pentacen

Pentacen ( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ ) kann als kleines Molekül bezeichnet werden, ähnlich wie das bereits angesprochene Molekül  $\text{Alq}_3$ . Es handelt sich dabei um ein planares Molekül, das aus 5 Benzen-Ringen aufgebaut ist (Abb. 3.10) [RCN04]. Die Besonderheit dieses Materials liegt in der guten Verwendbarkeit in Feldeffekttransistoren (FET) als organische Zwischenschicht. Durch Funktionalisierung und Dotierung des Materials können Leitfähigkeiten von bis zu  $\sigma = 150\ \text{Scm}^{-1}$  und Ladungsträgerbeweglichkeiten bis  $\mu = 0,038\ \text{cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$  erreicht werden [DBP96]. Auch für undotierte Pentacen-filme, wie sie auch hier verwendet werden, sind gute Ladungsträgerbeweglichkeiten ermittelt worden [CKI02, PPP06]. Der gute Ladungsträgertransport hängt auch hier vom Überlapp der  $\pi$ -Orbitale zwischen den einzelnen Molekülen ab. Weitere Gründe sind bei Pentacen in der Möglichkeit begründet, geordnete Filme zu bilden.



**Abb. 3.10:** Molekülstruktur von Pentacen. Fünf Benzenringe sind linear aneinander gereiht und bilden eine planare Struktur aus. Die gute Ladungsträgerbeweglichkeit wird durch das ausgeprägte  $\pi$ -Elektronensystem über das gesamte Molekül erreicht (nach [RCN04]).

Die Beschichtung des Substrats mit Pentacen erfolgt über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapor deposition*). Für die aufgedampften Schichten lassen sich zwei Phasen unterscheiden: die thermodynamisch stabile sogenannte *bulk*-Phase und die metastabile, kinetisch-begünstigte *thin-film*-Phase [RCN04, DBP96]. Abhängig von der Substrat- und Prozesstemperatur und der Depositionsraten unterscheiden sich die hergestellten Schichten stark in den Ladungsträgerbeweglichkeiten und den Leitfähigkeiten.

Für hohe Temperaturen ( $60^\circ\text{C}$ ) und hohe Depositionsraten ( $7\ \text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ) erhält man amorphe Schichten mit Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu = 0,3\ \text{cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{1-}$ . Die-

se nehmen jedoch mit abnehmender Depositionsrate und abnehmender Temperatur stark ab. Durch das Aufdampfen mit mittlerer Rate ( $5 \text{ \AA \cdot s}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur sind die entstehenden Schichten gemischter Natur. Sowohl die amorphe *bulk*-Phase als auch die kristalline *thin-film*-Phase sind enthalten. Es wurden hier Beweglichkeiten von  $\mu = 0,1 \text{ cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$  ermittelt. Geringe Depositionsraten ( $1 \text{ \AA \cdot s}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur führen zu kristallinen Phasen ( $\mu = 0,02 \text{ cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ) [CKI02]. Die Widerstände von 20 nm dicken Pentacenschichten wurden in [PPP06] beschrieben, die nach einem Tag Lagerung in unterschiedlichen Gasen mit einem Druck von  $p=1 \text{ atm}$  bestimmt wurden. Die ermittelten Widerstände liegen zwischen  $\rho_{vac} = 4,7 \cdot 10^4 \Omega \cdot m$  für Lagerung in Vakuum und  $\rho = 2,0 \cdot 10^3 \Omega \cdot m$  für Lagerung an Luft.

Die Schichten für die in Tab. 3.4 dargestellten Werte sind mit Depositionsraten zwischen  $1,8 \text{ \AA \cdot s}^{-1}$  und  $2,5 \text{ \AA \cdot s}^{-1}$  und einer Substrattemperatur von  $25^\circ\text{C}$  hergestellt worden. Wie erkennbar, weichen die für die verwendeten Pentacen-Schichten ermittelten Widerstandswerte stark von den in [PPP06] beschriebenen Werten ab. Der Unterschied kann unter anderem damit begründet werden, dass die eigene Probe anders gereinigt wurde, so dass die Qualität der Schichten stark unterschiedlich ist. Für qualitativ hochwertige Pentacen-Schichten ist es nötig, das technische, gekaufte Pentacen zweimal aufzureinigen. Diese Reinigung blieb hier aus. Während die Elektroden des Experiments der Veröffentlichung auf die Probe aufgewachsen wurden, erfolgte hier die Kontaktierung wie in der beschriebenen Vierpunkt-messmethode (Abs. 4.2). Die Prozesstemperatur wurde nicht näher erläutert, so dass hier keine Vergleiche gezogen werden können. Die Depositionsrate fällt hier mit  $1,8 \text{ \AA \cdot s}^{-1}$  gegenüber  $0,02 \text{ \AA \cdot s}^{-1}$  [PPP06] sehr groß aus.

### 3.4.3 Metallische Materialien

Tab. 3.4 zeigt die Ergebnisse der Widerstandsmessungen, die für die vorliegende Arbeit durchgeführt wurden. Verwendet wurde dabei die 4-Punkt-Messmethode (siehe 4.2). Man erkennt den deutlichen Unterschied zwischen den metallischen Materialien und dem organischen Polymer. Besonders beim spezifischen Widerstand variieren diese stark voneinander. Ebenso bestehen deutliche Unterschiede für die Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur der Materialien. Dadurch ergibt sich eine weitere Schwierigkeit für die Herstellung von organischen Spin-Valves. Für die Feldkühlung der Proben ist eine höhere Temperatur nötig als diese bei Verwendung des

Material	spezifischer Widerstand $\rho$ / $\Omega \cdot cm$	Leitfähigkeit $\sigma$ / $S \cdot cm^{-1}$
Cu (12 nm)	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^2$
CoFe (10 nm)	$9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^5$
IrMn (20 nm)	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^2$
P3HT (3,7 nm)	$4 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^{-2}$
Pentacen (7,7 nm)	$7 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^0$
Ta (5 nm)	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^2$

**Tab. 3.4:** Übersicht über die Widerstands- und Leitfähigkeitswerte der verwendeten Materialien.

P3HT möglich ist. Bei Feldkühlung vor Aufbringen der organischen Schicht unterliegen die Proben einem Vakuumbruch, was zu Oxidationen der ferromagnetischen Schicht führen kann. Die Oxidschicht fungiert als sogenannte *quenching*-Schicht für die Leitungselektronen. Viele der Elektronen werden an der Grenzschicht zwischen FM und Oxidschicht gestreut bzw. absorbiert. Somit nimmt der Grundwiderstand des Systems stark zu und die Widerstandsänderung bei paralleler Ausrichtung der ferromagnetischen Lagen wird dementsprechend reduziert.

## 4 Messapparaturen

Die magnetische Analyse der Schichtsysteme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, erfolgte zunächst durch ein Vibrationsmagnetometer (VSM). Verwendet wurde ein VSM nach der Art von FONER, der 1956 das Prinzip und den Aufbau als erstes beschrieb [Fon56]. Die Methode beruht auf der Detektion des Dipol-Feldes einer oszillierenden magnetischen Probe in einem homogenen magnetischen Feld und wird in Abs. 4.1 vorgestellt.

Das verwendete VSM bietet zudem die Möglichkeit GMR-Messungen durchzuführen. Mit dem vorhandenen GMR-Messkopf und geringen Änderungen an der Steuerung lässt sich eine Magnetowiderstandsmessung realisieren.

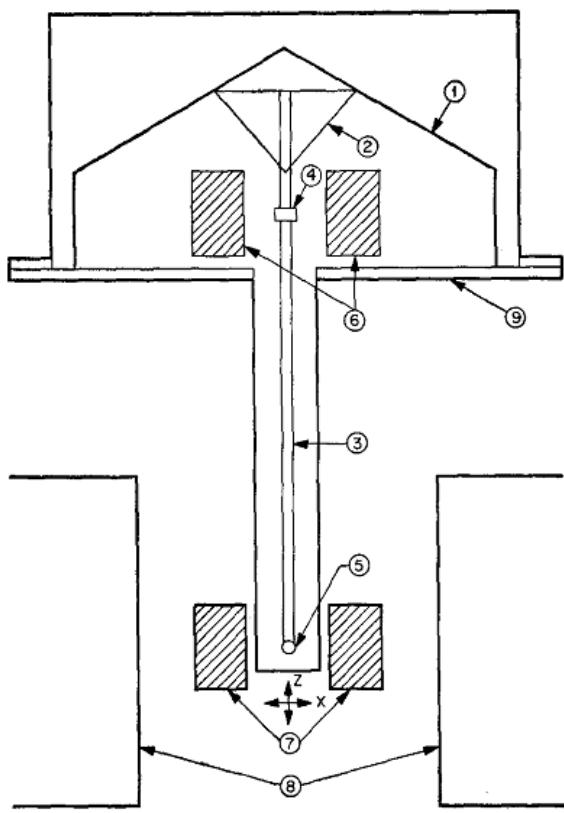
Die Bestimmung der Widerstandsänderung im externen Magnetfeld wird in dieser Arbeit mittels eines eigenständigen Vierpunktmessplatzes durchgeführt. Der Vorteil liegt hier darin, dass vor der Messung keine Änderungen am Messplatz vorgenommen werden müssen und der auftretende GMR-Effekt direkt berechnet werden kann.

Für eine Magnetowiderstandsmessung ist eine CIP- (*current-in-plane*) oder CPP- (*current-perpendicular-to-plane*) Anordnung möglich (Abs. 2.2). Im Fall der CIP-Geometrie werden vier in Reihe angeordnete Messspitzen auf die Probe aufgesetzt und der Strom parallel zur Probenoberfläche durch die Probe geleitet, während bei der CPP-Geometrie der Strom senkrecht durch die Probe geleitet wird und eine Kontaktierung ober- und unterhalb der Probe nötig ist. In Abs. 4.2 wird der verwendete Messplatz beschrieben, der ausschließlich für Messungen in CIP-Geometrie ausgelegt ist.

## 4.1 Vibrationsmagnetometer (VSM)

Zur Bestimmung des Magnetowiderstands ist es zunächst von Bedeutung, die Magnetisierung der Proben zu charakterisieren. Eine Möglichkeit hierfür besteht in der Aufnahme einer magnetischen Hysteresekurve mittels VSM. Daraus kann eine erste Aussage über das Verhalten des Magnetowiderstands getroffen werden, da die unterschiedlichen ferromagnetischen Schichten bei verschiedenen Feldstärken ummagnetisieren.

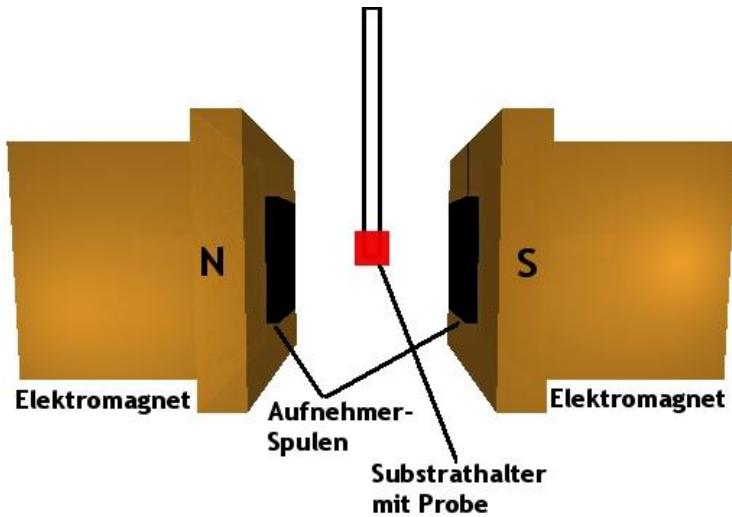
### 4.1.1 Aufbau und Funktionsweise des VSM



**Abb. 4.1:** Erstes Modell des VSM nach FONER. (1) Lautsprecher, (2) Halterung für den Substrathalter, (3) Substrathalter, (4) Referenz-Probe, (5) Probe, (6) Referenz-Spulen, (7) Aufnehmer-Spulen, (8) Polschuhe des Elektromagneten, (9) Container, um eine Evakuierung zu ermöglichen (aus [Fon56]).

Abb. 4.1 zeigt das erste Modell des VSM nach FONER, dessen prinzipieller Aufbau auch beim verwendeten VSM zu finden ist. Der grundlegende Aufbau lässt sich in drei Teile unterteilen: einem Vibrationsantrieb für die Probe, einem Elektromagneten zur Erzeugung eines homogenen Magnetfeldes und einer Detektionseinheit in Form

von "pick-up"-Spulen.



**Abb. 4.2:** Schematischer Aufbau eines VSM in Aufsicht. Die Probe ist zentral zwischen den Aufnehmer-Spulen positioniert, die Vibration erfolgt entlang des Substrathalters (nach [Loc99]).

Die zu charakterisierende Probe wird zunächst mittels Vakuumchuck auf dem Substrathalter befestigt, der zentriert zwischen den "pick-up"-Spulen positioniert wird. Durch den Lautsprecher wird auf den Probenhalter eine periodische Schwingung übertragen, so dass sich die Probe senkrecht zum homogenen Magnetfeld im Elektromagneten bewegt. Durch diese Bewegung wird eine Spannung in den Aufnehmer-Spulen induziert, die nach Verstärkung durch Lock-In-Verstärker im Computerprogramm ausgelesen und dargestellt wird. Die Messungen der induzierten Spannung lassen Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften der Probe zu [Hel93, Fon59].

Der Substrathalter ist drehbar gelagert, so dass die Magnetisierung sowohl in-plane als auch out-of-plane gemessen werden kann. Es können magnetische Flussdichten von  $\pm 2\text{ T}$  erzeugt werden, so dass Magnetfeldstärken von bis zu ca.  $1600\text{ kA/m}$  erreicht werden können.

Besitzt die untersuchte Probe ein magnetisches Moment  $m$  parallel zur Spulenachse, wird durch die Probenbewegung in der Aufnehmer-Spule mit  $N$  Windungen ein sich zeitlich ändernder magnetischer Fluss ( $\Phi$ ) bewirkt und die Spannung

$$U_{ind} = -N \cdot \frac{\partial}{\partial t} \Phi \quad (4.1)$$

induziert. Diese Spannung ist dem magnetischen Moment der Probe proportional,

## 4.1 Vibrationsmagnetometer (VSM)

---

da  $\Phi = B \cdot A$  gilt. Ist das Volumen  $V$  der Probe bekannt, kann von der Spannung auf die Magnetisierung der Probe geschlossen werden [Hel93]:

$$B_{probe} = \mu_0 \cdot \left( H + \frac{m}{V} \right) \quad (4.2)$$

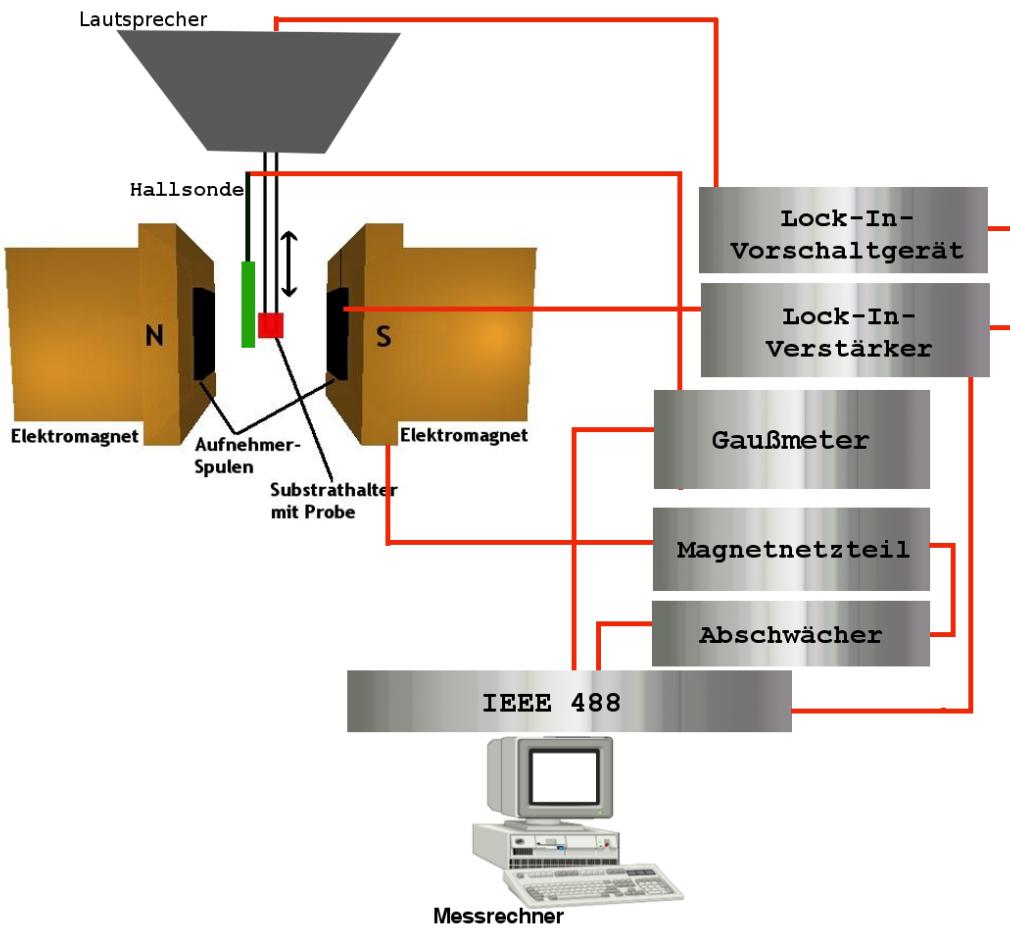
Durch einen Lock-In-Verstärker wird die Induktionsspannung gemessen, wobei das Referenzsignal das Signal an der Referenzspule ist. Detektiert wird dabei nur die Spannung, die von der vibrierenden Probe erzeugt wird, indem durch einen Schmalband-Verstärker nur die Frequenz detektiert wird, die mit der Referenz übereinstimmt. Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers wird vom Computer aufgenommen und durch gleichzeitige Messung des angelegten Magnetfeldes gegen dieses aufgetragen [Fon56, ZF82]. Abb. 4.3 zeigt einen Überblick über das System des Vibrationsmagnetometers, einschließlich Gerät und elektronischer Verschaltung.

Die Genauigkeit eines VSM reicht bis zu Größenordnungen von  $m \approx 10^{-8} \text{ Am}^2$ . Damit lassen sich sehr geringe magnetische Momente in Proben mit geringen Schichtdicken messen [Fon59]. Der Vorteil der magnetischen Charakterisierung einer Probe mittels VSM gegenüber eines Kerr-Magnetometers liegt darin, dass hier die magnetischen Momente der kompletten Probe zum Signal beitragen und nicht nur der kleine Ausschnitt, der vom Laserstrahl bestrahlt wird.

Das Kerr-Magnetometer basiert auf dem magneto-optischen Kerr-Effekt (MOKE), der 1876 von JOHN KERR entdeckt wurde [Ker76]. Der MOKE besagt, dass sich die Polarisationseigenschaften des auf die Probe eingestrahlten Lichtstrahls durch Reflexionen an der Oberfläche eines magnetischen Materials ändern. Da bereits zahlreiche andere Arbeiten den magneto-optischen Kerr-Effekt und das verwendete Kerr-Magnetometer ausführlich beschreiben, wird an dieser Stelle lediglich auf andere Arbeiten verwiesen, wie z.B. die Arbeiten [Wei04] und [Sch03a].

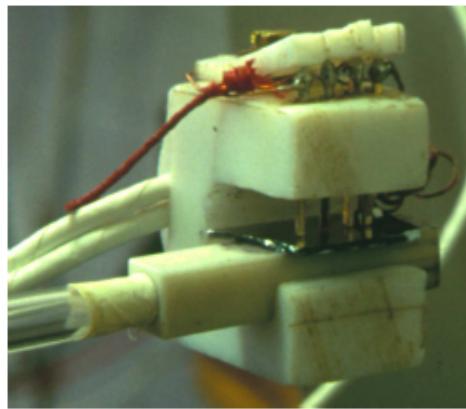
### 4.1.2 Variation des VSM für Magnetowiderstandsmessungen

Um das eben beschriebene VSM für die Magnetowiderstandsmessung zu nutzen, ist eine elektrische Kontaktierung der Probe nötig. Diese wird durch das Aufsetzen eines GMR-Sensors auf den Substrathalter und das Aufsetzen der vier Messspitzen des Sensors (Abb. 4.4) realisiert (Abs. 4.2). Der Abstand zwischen den Messspitzen beträgt 2,5 mm.

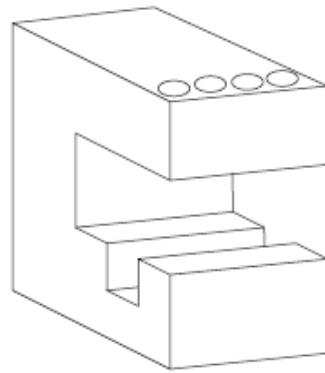


**Abb. 4.3:** Übersichtsdiagramm des VSM. Sowohl das Gerät mit dem Substrathalter und den Magnetspulen als auch die Verschaltung der externen Geräte sind hier dargestellt. Der Pfeil stellt die Bewegungsrichtung der vibrierenden Probe dar.

Die elektronischen Schaltungen der externen Geräte müssen für die Magnetowiderstandsmessung am VSM geringfügig verändert werden. Zunächst wird eine Wechselstromquelle (1 mA) mit einer definierten Frequenz von 1 kHz angeschlossen, von der zusätzlich ein Signal an den Lock-In-Verstärker geliefert wird. Dieses beträgt 1 V bei einer Frequenz von 1 kHz und dient als Referenz zur Messspannung. So kann die relative Widerstandsänderung gemessen werden, da nur diese von Interesse ist. Die inneren Elektroden werden über einen Operationsverstärker an den Lock-In-Verstärker angeschlossen. Durch diese Anordnung können geringe Widerstandsänderungen an den beiden inneren Elektroden gemessen werden, da der Spannungsabfall, durch



(a) Foto des GMR-Messkopfes.



(b) „Chassis“ des GMR-Messkopfes.

**Abb. 4.4:** Gezeigt ist der GMR-Messkopf (a) für den VSM-Messplatz. Zu erkennen sind die auf die Probe aufgesetzten Messspitzen, die elektrischen Zuleitungen und das "Chassis" aus Teflon. In (b) ist die Konstruktionszeichnung des "Chassis" des GMR-Messkopfes dargestellt (aus [Kra03]).

den Operationsverstärker verstärkt, in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes am Lock-In-Verstärker registriert wird.

## 4.2 Vierpunktmeßung

Für die eigentlichen Magnetowiderstandsmessungen wurde ein Vierpunktmeßplatz in Betrieb genommen. Die Vierpunktmeßmethode ist die Standardmethode zur Bestimmung des elektrischen Widerstands. Durch vier auf die Probe aufsetzende Messspitzen wird die Widerstandsänderung  $\Delta R$  der Probe oder des Schichtsystems bei sich veränderndem Magnetfeld  $H$  bestimmt.

### 4.2.1 Aufbau und Funktionsweise der Vierpunktmeßung

Der GMR-Sensor (Abb. 4.5) besteht aus vier in Reihe, in äquidistantem Abstand  $s$  angeordneten Messspitzen. Die Spitzen sind mit l-förmigen Stahlfedern versehen, die sie leicht nach unten drücken. Wird der Sensor auf die Probenoberfläche gebracht,



**Abb. 4.5:** Konstruktionsbild des GMR-Messkopfes. Zu sehen ist der Grundkörper mit den eingearbeiteten Kabel- und Messspitzen-Führungen. Als Abschluss wird der Körper durch einen Deckel fest verschlossen, um das System bestmöglich vor äußeren Einflüssen zu schützen. Die eingelassenen Spitzen werden anschließend durch Federn auf die Probenoberfläche gedrückt und so wird ein Ausgleich zwischen unterschiedlichen Spitzenhöhen geschaffen.

sorgen die Federn dafür, dass die Spitzen auf der Probenoberfläche aufsetzen und einen leichten Druck auf sie ausüben. Kleinste Höhenunterschiede können so ebenfalls überwunden werden.

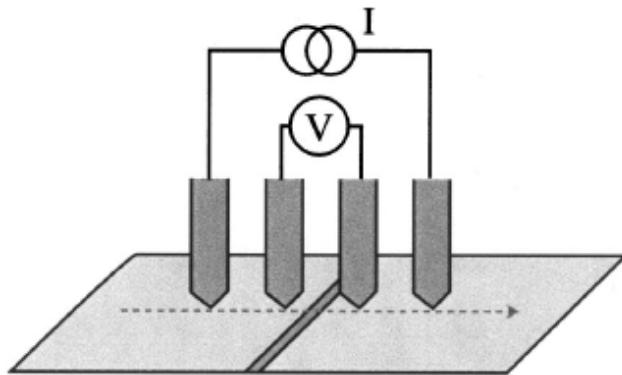
In der Standardkonfiguration wird über die äußeren beiden Spitzen ein konstanter Strom  $I$  angelegt und durch die Probe geleitet [Han03] (Abb. 4.6). An den inneren beiden Spitzen wird die abfallende Spannung  $V$  erzeugt, die mit einem hochohmigen Voltmeter gemessen wird. Für eine homogene zweidimensionale, leitfähige Oberfläche gilt mit der Oberflächenleitfähigkeit  $G_S$  für das Strom-zu-Spannungs-Verhältnis [Han03]

$$\frac{I}{V} = \frac{\pi}{\ln 2} G_S. \quad (4.3)$$

Anhand der gemessenen Spannung lässt sich die relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit zum externen Magnetfeld bestimmen. Werden der maximale und minimale Widerstand über

$$GMR \equiv \frac{\Delta R}{R}(H) = \frac{U(H) - U_0}{U_0} \quad (4.4)$$

in Relation gesetzt, erhält man die GMR-Effektamplitude.



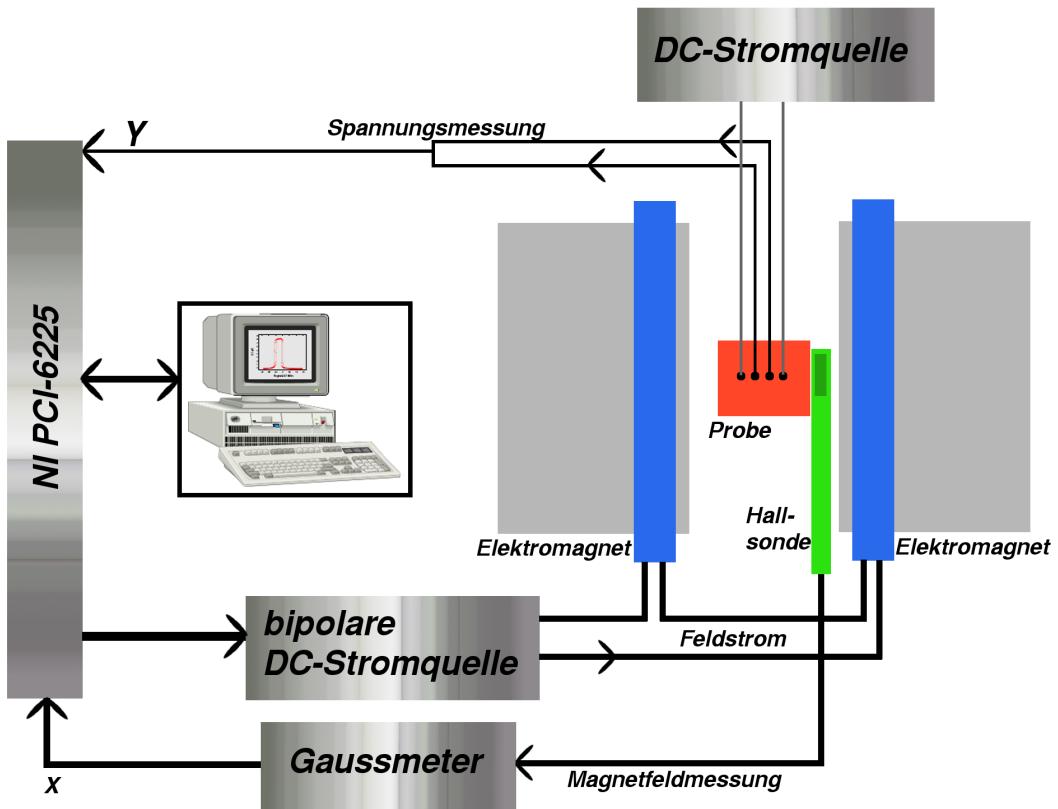
**Abb. 4.6:** Prinzip der Vierpunktmeßmethode. Vier Messspitzen, in äquidistantem Abstand  $s$  und in Reihe angeordnet, werden auf die Probe aufgebracht. Durch die äußeren beiden Spitzen wird ein konstanter Strom geleitet, an den inneren beiden Spitzen wird die Spannung gemessen (aus [Han03]).

Für die Vierpunktmeßmethode lassen sich grundsätzlich zwei Geometrien für die Widerstandsmessung und zwei Geometrien für den Strom unterscheiden. Die hier vorgestellte Methode basiert auf der CIP-Geometrie, die einfacher zu realisieren ist als die CPP-Geometrie, jedoch auch geringere Genauigkeiten in der Bestimmung liefert (siehe hierzu Abs. 2.2).

Des Weiteren unterscheidet man, ob der durch die Probe geleitete Strom (Prüfstrom) parallel zu den Magnetfeldlinien oder senkrecht dazu fließt. Man spricht dann von longitudinaler (parallel) bzw. transversaler (senkrecht) Messanordnung. Abb. 4.7 stellt den experimentellen Aufbau des Vierpunktmeßplatzes dar. Hier wird deutlich, dass für die Magnetowiderstandsmessungen, die durchgeführt wurden, die CIP-Geometrie mit longitudinaler Messanordnung verwendet wurde.

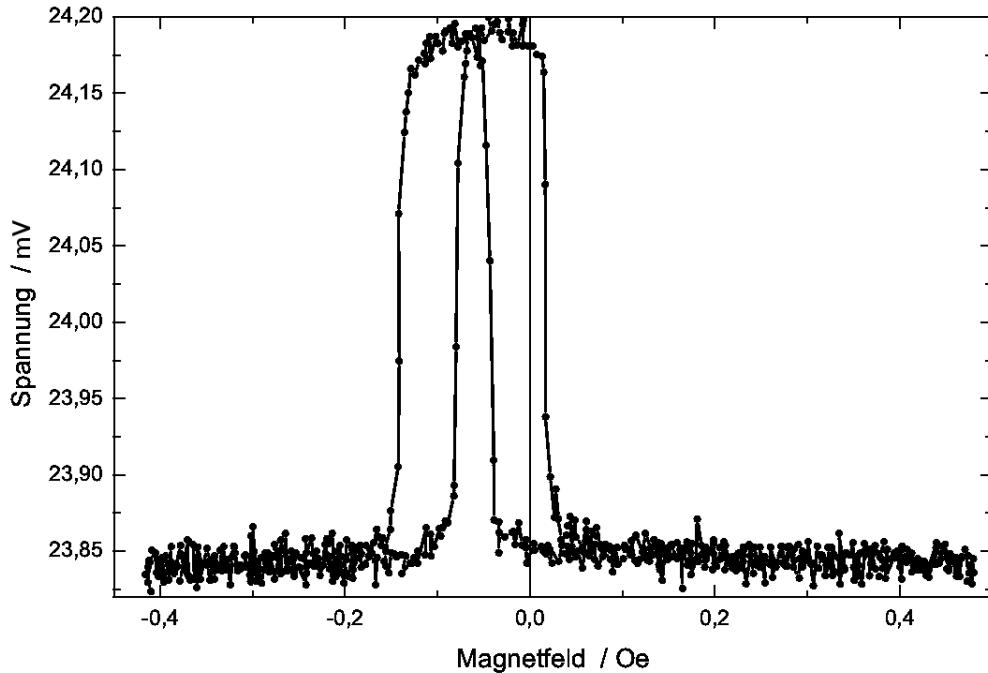
Eine Magnetowiderstandskurve wird aufgenommen, indem der Widerstand einer Probe in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfeldes gemessen wird (Abb. 4.8). Dazu wird der Messkopf auf die im Vierpunkt-Messgerät positionierte Probe herabgesenkt, so dass durch die vier Spitzen ein elektrischer Kontakt entsteht. Die Federn sorgen dafür, dass die Spitzen einen geringen Druck auf die Probe ausüben und sie gleichzeitig aber nicht beschädigen.

Für den zunächst hauptsächlich genutzten GMR-Sensor beträgt der Abstand zwischen zwei benachbarten Spitzen  $1 \text{ mm}^2$  und die Aufdruckfläche der Spitzen ca.  $0,1 \text{ mm}$ . Die Spitzen des neuen GMR-Messkopfes (Abb. 4.5) haben einen Abstand von  $2,5 \text{ mm}$ . Der eingespeiste Konstantstrom  $I$  variiert bei den Messungen zwischen  $4,8 \text{ mA}$  und



**Abb. 4.7:** Experimenteller Aufbau für den GMR-Messplatz. Vom Rechner wird eine bipolare Stromquelle gesteuert, die einen Feldstrom auf die Elektromagneten gibt. Die Probe ist mit den vier Messspitzen kontaktiert, wobei über die äußersten beiden Spitzen ein Konstantstrom geleitet wird. Die Spannung (Y-Achse) wird über eine Messkarte ausgelesen und zusammen mit der Magnetfeldmessung (X-Achse) über ein Gaußmeter im PC dargestellt. Die Probe ist relativ zum Elektromagneten sehr klein, so dass das externe Magnetfeld als homogen angesehen werden kann.

11 mA. Die Spannung  $U$  wird über eine Messkarte im PC ausgelesen. Bei konstantem Strom ist die Spannung proportional zum Widerstand:  $R(H) \propto U(H)$ . Die zeitgleich zur Spannungsmessung erfolgte Magnetfeldmessung ermöglicht die Bestimmung des Magnetfeldes und damit die direkte Darstellung der Widerstandsabhängigkeit vom externen Magnetfeld.



**Abb. 4.8:** Dargestellt ist eine typische Messkurve für eine GMR-Messung mit der Vierpunktmeßmethode. Bei der vermessenen Probe handelt es sich um ein Ta(5 nm)/CoFe(10 nm)/Cu(2,5 nm)/CoFe(10 nm)/MnIr(20 nm)/Ta(5 nm)-Spin-Valve-System mit einer 2,5 nm dicken metallischen Cu-Zwischenschicht.

#### 4.2.2 Steuerung und Messwerterfassung für die Vier-Punkt-Messung

Für die Messwerterfassung der GMR-Messung wird computergestützt ein LabVIEW<sup>TM</sup>-Programm genutzt. Basierend auf dem ursprünglich vorhandenen Messprogramm (siehe [Wei04]) wurde eine neue Software, abgestimmt auf den GMR-Messstand, für die Messung programmiert. Hauptziel war dabei die Umstellung des Programms von einer Messung, bei der über eine endliche Anzahl von Hystereseschleifen gemittelt wird, auf eine punktuelle Messmethode, bei der in einem Feldwert gemittelt wird. Es wird hier einmal vom maximalen über das minimale zum maximalen Magnetfeld gemessen (Abb. 4.8).

Im Folgenden wird die prinzipielle Funktionsweise des Programms vorgestellt. Dabei wird ein Überblick gegeben über die Geräteschnittstelle, die Benutzeroberfläche inklusive der Einstellmöglichkeiten und die Programmfunctionen.

## Software und Geräteschnittstellen

Für die Steuerung wurde als Programmierumgebung das von *National Instruments (NI)* entwickelte Softwaresystem LabVIEW™(*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*), Version 8.5 genutzt. Während diese Software in der Industrie bereits seit Jahren eingesetzt wird, setzt sie sich erst seit einiger Zeit an den Hochschulen durch. Man kann als Beschreibung Begriffe wie *strukturierte Programmierung* oder *objektorientierte Programmierung* nennen, da es sich bei LabVIEW™ sowohl um eine Entwicklungsumgebung als auch um eine graphische Programmiersprache handelt [EL07].

Als Schnittstelle zwischen PC und Steuerungs- bzw. Messgeräten fungiert ein Multi-funktions-Datenerfassungsmodul der M-Serie von *NI*. Die Karte PCI-6221M weist 80 Analogeingänge mit einer 16-bit-Auflösung und einer 250 kS/s-Abtastrate auf. Vorhanden sind weiterhin 2 Analogausgänge mit einer 16-bit-Auflösung und 833 kS/s-Abtastrate. Die ebenso enthaltenen digitalen Ein- und Ausgänge sind für die Verwendung hier nicht weiter von Relevanz.

Eine Besonderheit der M-Serien-Karte sind die benötigten (neuen) *DAQmx*-Treiber von *NI*. Die zuvor noch nutzbaren *traditionellen* Treiber werden hier nicht mehr unterstützt.

Hervorgerufen durch technische Schwierigkeiten am Messstand wurde die ursprüngliche DC-Stromquelle durch ein *SourceMeter 2400* der Firma *Keithley Instruments, Inc.* ausgetauscht. Diese ist zudem über eine GBIP-Karte mit dem PC verbunden. Über die Karte ist ein Ansteuern und Auslesen des Geräts vom PC aus möglich, so dass die Möglichkeit besteht, die Spannungswerte über das SourceMeter und die GBIP-Karte an den PC zu schicken.

## Benutzeroberfläche

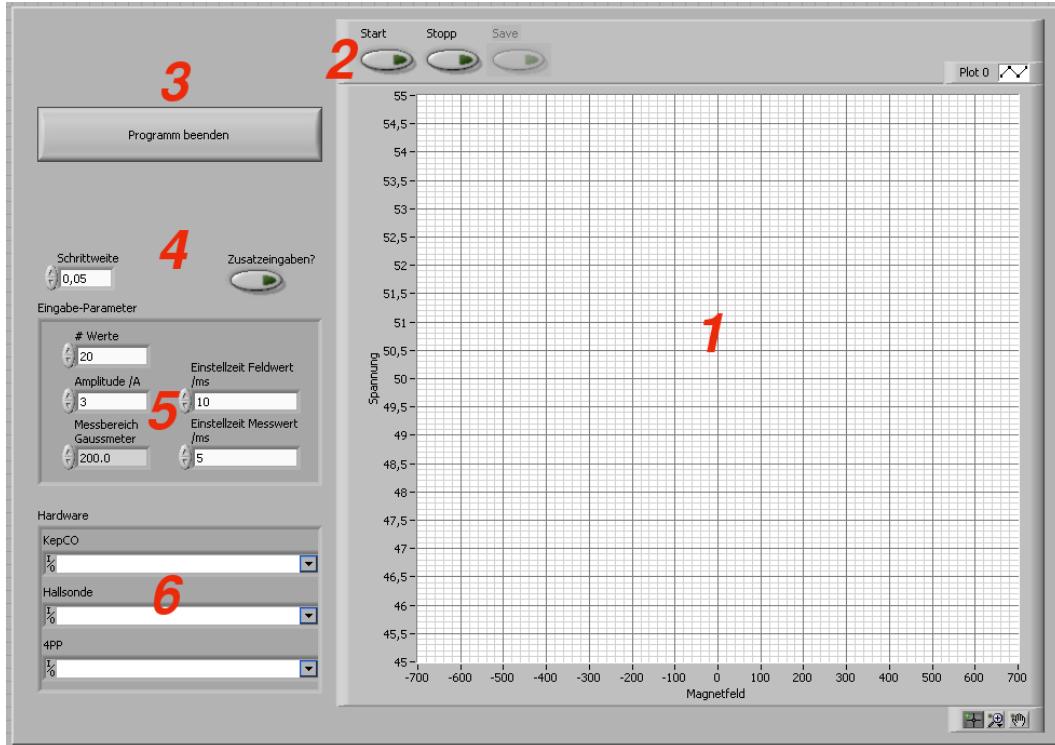
Abb. 4.9 zeigt das Interface der Messsoftware. Unterteilen kann man es grob in fünf Abschnitte, die über Zahlen in der Abbildung gekennzeichnet sind. Bereich (1) zeigt die Fläche zur Darstellung des Graphen, wobei hier die Spannungswerte gegen die Magnetfeldstärke aufgetragen werden.

Die Schaltflächen in Bereich (2) sind im Wesentlichen für die Steuerung des Pro-

## 4.2 Vierpunktmeßung

gramms nötig. Bei Start des Programms über LabView ist die Schaltfläche "Start" aktiviert, während "Stop" und "Save" ausgegraut und deaktiviert werden. Läuft die Messung, wird "Start" deaktiviert und "Stop" aktiviert. Ist die Messung abgeschlossen, kann "Save" gewählt werden, um die aktuelle Messung zu speichern.

Die Beendigung des Programms innerhalb der LabView-Umgebung erfolgt durch die "Programm-beenden"-Schaltfläche, die mit (3) gekennzeichnet ist.



**Abb. 4.9:** Benutzeroberfläche des Messprogramms für die Vierpunktmeßung. (1) zeigt den Graphen, in dem die Spannungswerte gegen die Magnetfeldwerte der Messung aufgetragen werden. Die Schaltflächen von (2) sind für die wesentliche Steuerung des Programms nötig. Beim Starten des LabView-Programms werden die Schaltflächen "Stop" und "Save" ausgegraut und deaktiviert. Wird über (3) das Programm beendet, ist der Originalzustand, wie hier zu sehen, wieder hergestellt. Über die Eingabefelder (4) und (5) sind einige Parameter für die Messung einstellbar, wobei die Felder bei (6) für die Schnittstellen zwischen PC, Labview und Steuerungs- bzw. Messgerät zuständig sind.

Das linke Eingabefeld bei (4) definiert die Schrittweite zwischen unterschiedlichen Magnetfeldstärken, bei denen Messungen durchgeführt werden. Die Einstellung der Schrittanzahl erfolgt hier über die Umrechnung zwischen der eingestellten Amplitude und der Schrittweite. Durch Aktivieren der Schaltfläche "Zusatzeingaben" können

einige weitere Parameter eingegeben werden, die in der erzeugten Textdatei als Header auftauchen.

In (5) kann der Messbereich über das Eingabefeld "Amplitude" eingestellt werden. Das Auswahlfeld "Messbereich Gaussmeter" gibt die Einstellung des Gaussmeters wieder, wobei dieser Wert für die Berechnung der Abszissenwerte in Oersted verwendet wird. Weiterhin ist über die Einstellzeiten von Feld- und Messwert die Geschwindigkeit der Messung bestimmbar. Nach Einstellung eines Magnetfeldwertes vergeht eine vorgegebene Zeitdauer (in der Abb.: 10 ms), bevor der erste Messwert aufgenommen wird. Zwischen den einzelnen Messwerten sind wiederum Wartezeiten (hier: 5 ms), damit die zu mittelnden Messwerte aus einem größeren Zeitbereich aufgenommen werden. Die Anzahl der Messungen pro Magnetfeldstärke werden über "# Werte" angegeben.

Über die in Bereich (6) angegebenen Auswahlfelder werden die Schnittstellen zwischen dem Programm und den Steuerungs- und Messgeräten ausgewählt. Die möglichen Kanäle müssen hierfür zunächst im MAX (Measurement and Automation Explorer) definiert werden. Der MAX ist eine für die Konfiguration von LabVIEW genutzte Software, die Teil des LabVIEW-Systems ist.

## Programmablauf

Das Steuerungsprogramm für die GMR-Messung ist unterteilt in unterschiedliche SubVIs (Abb. 4.10). Als VI wird ein Funktionsblock in LabVIEW bezeichnet, prinzipiell ein vollwertiges Programm. SubVIs sind Programme, die eigenständig funktionsfähig sind, jedoch in einem VI eingebunden werden. Prinzipiell kann also jedes Programm als SubVI oder als VI verwendet werden. Die Unterteilung in SubVIs wurde deshalb gewählt, um die Progammblöcke auch in anderen, ähnlich ablaufenden Messmethoden (wie z.B. für das optische Magnetometer) verwenden zu können, ohne jedes Mal von Grund auf neu programmieren zu müssen.

Das Programm befindet sich nach dem Aufrufen der Datei im Standby- Modus (Abb. 4.10 a). Nach Einstellen der gewünschten Parameter auf der Benutzeroberfläche wird das Programm durch Bedienen der "Start"-Schaltfläche gestartet (Abb. 4.10 b). Zunächst wird ein Magnetfeldwert eingestellt, von dem aus die eigentliche Messung

## 4.2 Vierpunktmeßung

---

starten wird. Hierzu ist eine Funktion definiert, die die Magnetfeldstärke vom Nullpunkt (0 Oe) linear auf das maximale Magnetfeld erhöht (Abb. 4.10 c).

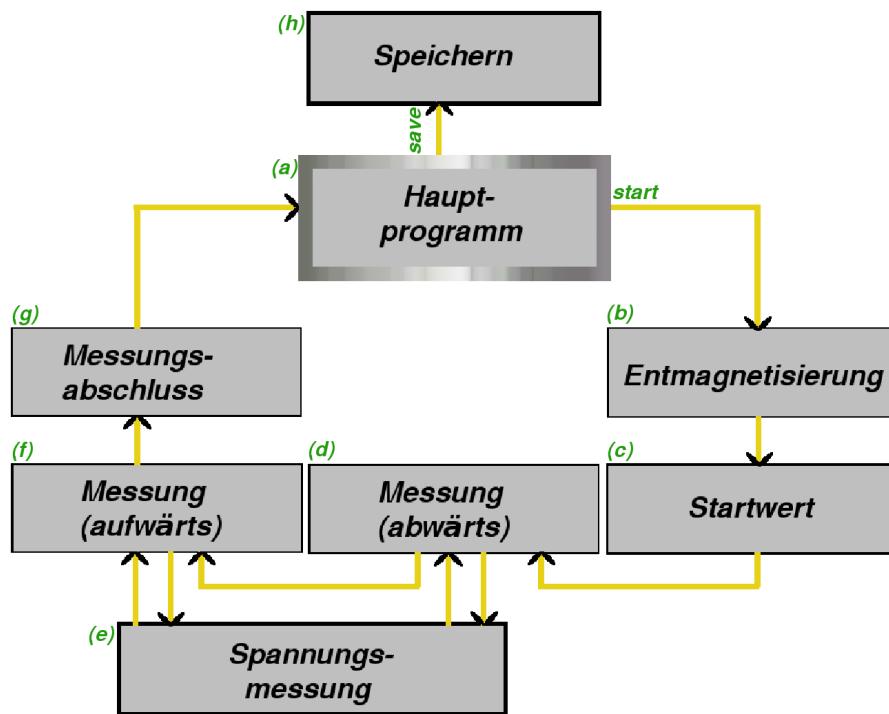
An diesem Punkt startet die eigentliche Messung. Es erfolgt, definiert durch die eingestellten Parameter, jeweils eine Erniedrigung des Magnetfeldes um einen bestimmten Wert (Abb. 4.10 d). Nachdem die kurze Feldwert-Wartezeit abgelaufen ist, wird der Wert der Hallsonde ausgelesen und in einer Programm-internen Tabelle (Array) gespeichert. Anschließend wird im Abstand der eingestellten Messwert-Wartezeit die vorbestimmte Anzahl an Spannungs-Messwerten vom GMR-Sensor ausgelesen (Abb. 4.10 e). Diese Werte werden ebenfalls in einem Array gespeichert und gemittelt.

Die gleiche Abfolge vom Einstellen des Magnetfeldes, Messung des Magnetfeldes mittels Hallsonde und Auslesen des Spannungswertes wird nun wiederholt, bis zur minimalen Magnetfeldstärke, bzw. dem maximalen negativen Magnetfeld. Das Magnetfeld wird in diesem Schritt letztendlich linear von der maximalen positiven bis zur maximalen negativen Magnetfeldstärke erniedrigt (Abb. 4.10 d). Die Messwerte werden nach jedem Magnetfeldwert der angelegten programminternen Tabelle zugefügt.

Im nachfolgenden Programmschritt wird der eben beschriebene Vorgang gewissermaßen wiederholt. Hier erfolgt eine Erhöhung des Magnetfeldes vom maximalen negativen bis zum maximalen positiven Magnetfeld (Abb. 4.10 f). Die Messungen von Magnetfeld und Spannung erfolgt nach gleichem Prinzip.

Im Abschluss wird das Magnetfeld durch eine ebenfalls wieder lineare Funktion auf den Nullpunkt zurückgesteuert (Abb. 4.10 g).

Die Auswertung der Messung erfolgt auf zweierlei Weise. Zum Einen erfolgt eine Darstellung im Graphen, in dem die Spannungswerte gegen die Magnetfeldwerte aufgetragen werden. Des Weiteren wird die Tabelle mit den Messwerten in eine Funktion überführt, die durch Betätigen der "Save"-Schaltfläche als Textdatei im ASCII-Format abgespeichert werden kann (Abb. 4.10 h). Ist es gewünscht, kann beispielsweise die verwendete Stromstärke und andere Parameter der Messung als Header eingetragen werden, wenn der Schaltknopf "Zusatzeingaben" aktiviert wird.



**Abb. 4.10:** Übersichtsdiagramm über den Programmablauf. Beim Starten des Programms durch "start" werden die VIs der Reihe nach (den Pfeilen folgend), wie im Text beschrieben, durchlaufen.



## 5 Apparative Weiterentwicklung des Vierpunktmessplatzes

Für die Durchführung der Arbeit ist es nötig, den zunächst nicht funktionsfähigen Vierpunktmessplatz wieder in Betrieb zu nehmen. Dies beinhaltet den generellen Aufbau des Messplatzes sowie sich ergebende Veränderungen der Hard- und Software. Diese Umbaumaßnahmen werden in den folgenden Abschnitten erläutert. In Abs. 5.1 wird zunächst die anfängliche Konstruktion des Messplatzes vorgestellt. Weiterhin zeigen die Abs. 5.2 bis 5.6 die unterschiedlichen Veränderungen, die am Messplatz vorgenommen wurden. Zu nennen sind da beispielsweise Änderungen an der ersten Konstantstromquelle und der Messapparatur zur Verbesserung der Messqualität und zur Verringerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Die Hauptmodifikationen betreffen den Austausch der Messkarte und die damit verbundene Neuprogrammierung des Messprogramms, den Austausch der Konstantstromquelle und die Neukonstruktion des GMR-Messsensors.

Abschließend in Abs. 5.7 werden Überlegungen zur Verbesserung des apparativen Messaufbaus durchgeführt, so dass eine zufriedenstellende Funktionsfähigkeit des Messplatzes erreicht werden kann.

### 5.1 Basiskonstruktion

Die Konstruktion des Vierpunktmessplatzes besteht aus sieben Geräten. Ein Teil davon ist in Abb. 5.1 zu sehen. Ein PC steuert ein bipolares Netzteil des Typs BOP 50-2M von der Firma *KepCo, Inc.* zur Erzeugung des Spulenstroms. Ein Elektromagnet (Armco-Reinsteisen der Firma *AK Steel*, Sättigungsinduktion 2,13 T, Koerzitivität 66,1 A/m) ist so am Probenhalter positioniert, dass die Probe zentriert im homogenen Magnetfeld platziert werden kann. Durch eine modifizierte Vierpunkt-

## 5.2 Modifikation der Konstantstromquelle

---

Widerstands-Messapparatur des Typs S-302-4 der Firma *Signatone* wird mittels einer einfachen Konstantstromquelle ein definierter Strom auf die Probe geleitet. Die gemessene Spannung wird über eine Messkarte, Typ PCI-6024E, der Firma *National Instruments* im PC ausgelesen. Zeitgleich wird über eine Hallsonde das aktuelle Magnetfeld bestimmt. Die Messkarte wird über ein PCI-Kabel mit einem sogenannten Connectorblock verbunden, der die Verbindung zwischen der Messkarte und den elektrischen Zuleitungen zu den Messgeräten wie z.B. Netzgerät oder Gaußmeter darstellt, die über Koaxialkabel am Connectorblock angeschlossen sind.



**Abb. 5.1:** Foto des GMR-Messplatzes. Enthalten sind die Messapparatur der Firma *Signatone* mit dem ursprünglichen GMR-Messkopf und der Magnet, der über den Substrathalter verschoben werden kann. Die Halterung oberhalb des Magneten dient als Führung für die Hallsonde.

## 5.2 Modifikation der Konstantstromquelle

Nach dem ersten Aufbau kam es zu starken Störungen des Messsignals, so dass eine Messung nicht möglich war. Zunächst wurde die Stromquelle, gefertigt in der Elektronikwerkstatt der Universität Kassel verbessert, wodurch die Messung des GMR-Effekt möglich wurde, wenn auch mit großen Ungenauigkeiten durch ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Bedingt durch Umzug einiger Laborgeräte und Umbau

einiger Labore der Arbeitsgruppe war es in der Stromquelle zu Fehlern im elektrischen Stromkreis und zu Kurzschlüssen gekommen. Die Abschirmung der Stromquelle, deren vereinfachter Schaltplan in Abb. 5.2 dargestellt ist, wurde durch Umsetzen von elektrischen Verbindungsstellen erhöht. Die elektrische Abschirmung der einzelnen Leitungen ist so wieder gegeben. Zusätzlich wurde ein weiterer Kondensator in das Gerät eingebaut und der Widerstand R2 wurde auf Masse bezogen.

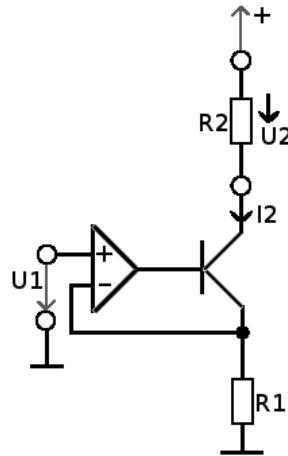


Abb. 5.2: Vereinfachter Schaltplan der Eigenbau-Stromquelle.

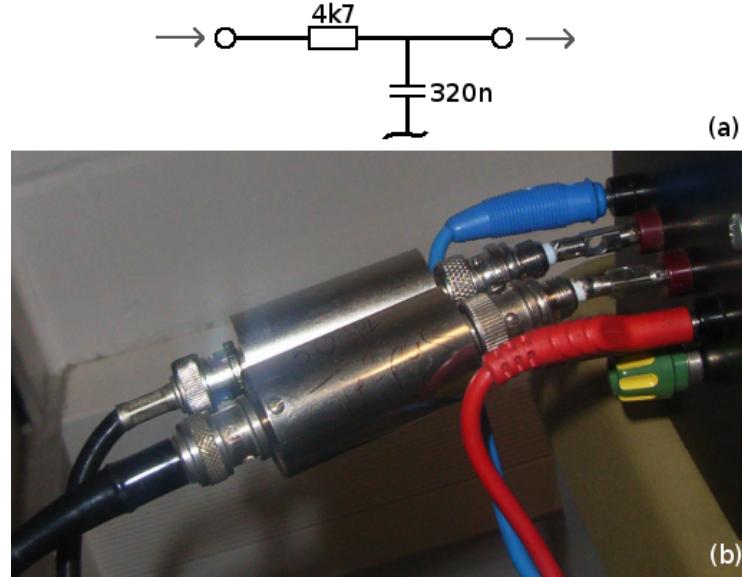
### 5.3 Modifikation der Vierpunkt-Widerstands-Messapparatur

Aufgrund des weiterhin schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurden der Vierpunktmeßapparatur Tiefpassfilter hinzugefügt. Hierbei handelt es sich um ein RC-Glied (Abb. 5.3 a), bei dem ein Widerstand R ( $4,7 \text{ k}\Omega$ ) in Reihe geschaltet ist und ein Kondensator C ( $320 \text{ nF}$ ) parallel dazu liegt. Hohe Frequenzen werden durch diesen Aufbau gedämpft und herausgefiltert, während die tiefen Frequenzen weitestgehend ungehindert passieren können.

Aus den Werten für Widerstand und Kondensator ergibt sich eine Zeitkonstante von  $\tau = 1,5 \text{ ms}$ . Diese beschreibt den elektronischen Kennwert, der sich für die Aufladung des Kondensators über den Widerstand ergibt und sich aus dem Widerstandswert und der Kapazität des Kondensators berechnet:

$$\tau = R \cdot C = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_c}, \quad (5.1)$$

wobei  $f_c$  die Grenzfrequenz bezeichnet<sup>1</sup>, einen weiteren Kennwert für Tiefpassfilter, frequenzabhängige Vierpole und andere analoge Filter.



**Abb. 5.3:** Schaltplan (a) und Foto (b) des Tiefpassfilters. Das Einbinden der Tiefpassfilter dämpft die hohen Frequenzen der Spannungsmessung, wirkt sich dagegen nicht auf die tiefen Frequenzen aus. Die Zeitkonstante ergibt sich hier zu 1,5 ms.

Die Tiefpassfilter wurden an die elektrischen Zuleitungen der Spannungs-Messspitzen montiert (Abb. 5.3 b). Durch diese Konstruktion konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden, lieferte aber noch kein zufriedenstellendes Ergebnis.

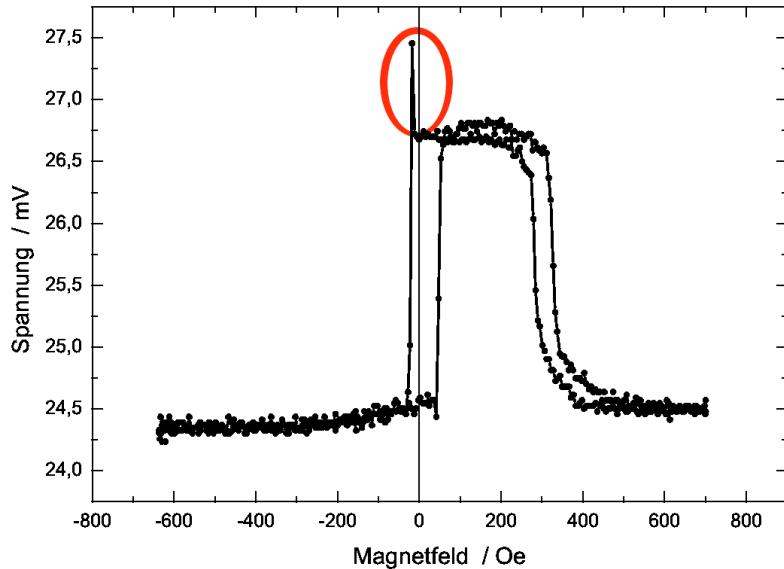
## 5.4 Modifikation des PC-Interfaces

Nachfolgende Veränderungen beziehen sich hauptsächlich auf das PC-Interface. Die weiteren Messgeräte sind im direkten Streubereich des Magneten positioniert sind, wodurch gute Abschirmungen nötig sind, um den Störeinfluss des Magnetfeldes zu minimieren.

Das nicht abgeschirmte PCI-Kabel, das die Verbindung zwischen Messkarte und

<sup>1</sup>Die Signalanteile mit Frequenzen unterhalb der Grenzfrequenz können ungehindert passieren.

Connectorblock darstellte, wurde durch ein abgeschirmtes PCI-Kabel ersetzt. Es konnte durch diese Änderung eine geringfügige Verbesserung für die Messungen erreicht werden.



**Abb. 5.4:** Beispieldurchmessung eines Permalloy(6 nm)/ Co(1,5 nm)/ Cu(2,1 nm)/ Co(4 nm)/ MnIr(9 nm)/ Ta(4 nm)-Spin-Valves mit dem GMR-Messstand während der apparativen Weiterentwicklung. Bei langsamem Messungen erhält man verwertbare Graphen, verläuft die Messung jedoch zu schnell, sind Überschwinger (roter Kreis) enthalten.

Um ausschließen zu können, dass es sich um einen Fehler am Messkopf handelt, ist dieser durch einen Sensor baugleichen Typs ausgetauscht worden. Mit diesem Aufbau sind zunächst zufriedenstellende Ergebnisse erreicht worden (Abb. 5.4), so dass im Folgenden die Programmierung des Messprogramms durchgeführt wurde. Während der Programmierung wurde dem PC eine zweite Messkarte (*PCI NI-6221M*) von der Firma *National Instruments* (NI) eingebaut. Die alte Karte, *PCI-6024E*, unterstützt sowohl die traditionellen als auch die DAQmx-Treiber<sup>2</sup>, während die neue Karte, *PCI-6221M*, ausschließlich mit den neuen DAQmx-Treiber betrieben werden kann. Die Programmierung wurde kontinuierlich mit beiden Karten getestet, um ausschließen zu können, dass Messfehler durch die Messkarte bedingt sind.

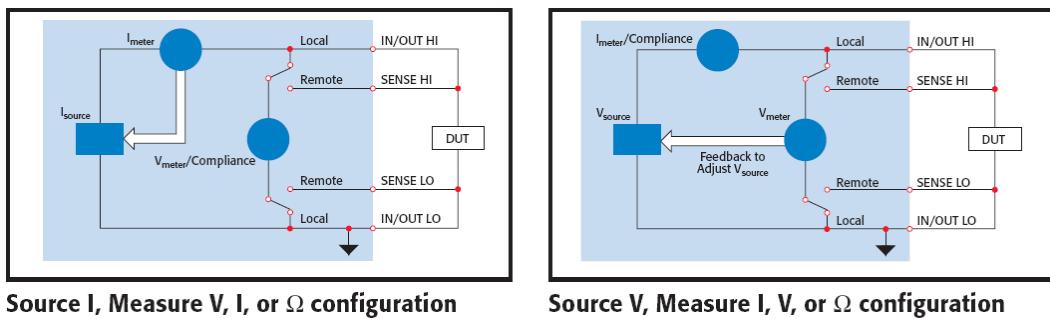
Die Beschreibung des entwickelten Messprogramms erfolgte prinzipiell in Abs. 4.2.2 und soll hier nicht tiefergehend beschrieben werden. Weitere Details sind im Anhang zu finden.

<sup>2</sup>DAQ = Data Acquisition; Datenerfassungsstandard von NI

## 5.5 Austausch der Konstantstromquelle und Modifikation an der Spannungsmessung

Die Messprobleme lassen sich also zunächst auf Hardware-Probleme zurückführen, im speziellen auf den verwendeten Messkopf. Es ist beispielsweise möglich, dass der Messkopf durch das externe Magnetfeld aufmagnetisiert wird und somit keine fehlerlose Messung möglich ist. Ein Aufmagnetisieren des Messsensors beeinflusst die Spinausrichtung innerhalb der zu messenden Probe zusätzlich zu dem externen Magnetfeld, so dass sich diese beiden Einflüsse überlagern und nicht voneinander getrennt werden können.

## 5.5 Austausch der Konstantstromquelle und Modifikation an der Spannungsmessung



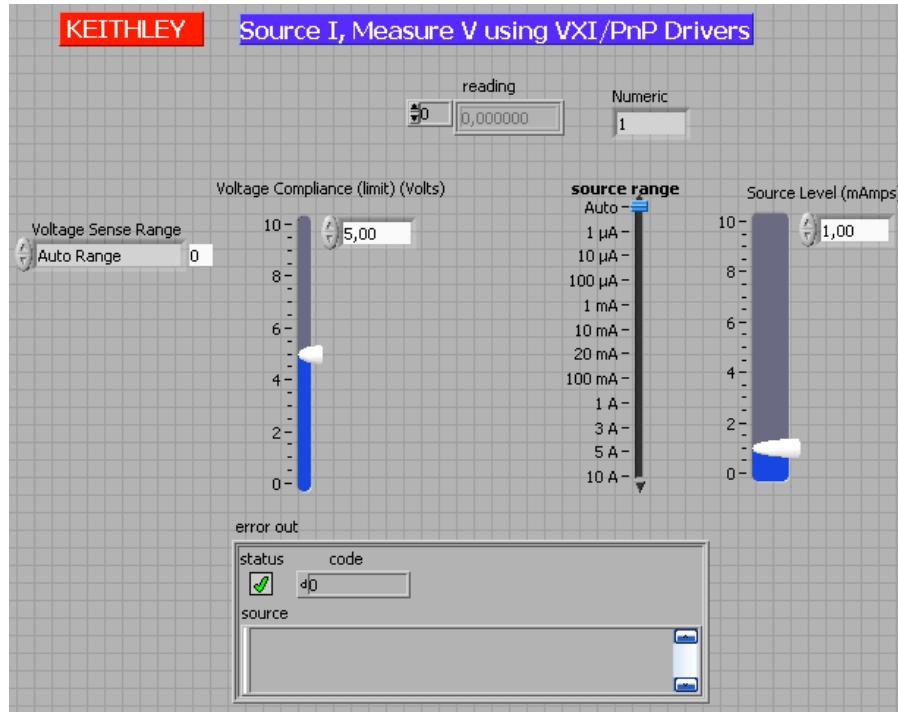
**Abb. 5.5:** Unterschied in der elektrischen Schaltung bei Nutzung des Geräts als Strom- bzw. Spannungsquelle (aus [K2400]).

Nachdem einige zusätzliche Experimente im Labor aufgebaut waren, ergaben sich wiederum ähnliche Resultate aus den Messungen wie bei Inbetriebnahme des Messplatzes.

Der von der genutzten Konstantstromquelle erzeugte Strom lieferte nicht mehr die nötige Stabilität, so dass kein konstanter Strom auf die Probe geleitet wurde. Um Abhilfe zu schaffen, wurde die Stromquelle durch ein *SourceMeter 2400* von der Firma *Keithley Instruments, Inc.* ersetzt.

Der Vorteil dieses Gerätes liegt darin, dass es sowohl als Quelle, als auch als Messgerät eingesetzt werden kann. Es steht ein spezielles Programm am Gerät zur Verfügung, dass die Kombination von Quelle und Messgerät ermöglicht. Ein weiterer Vorteil des Keithley Sourcemeters ist der große Strom-, Spannungs- und Widerstandsbereich, der genutzt werden kann:  $10\text{ pA}$  bis  $10\text{ A}$ ,  $1\text{ }\mu\text{V}$  bis  $1100\text{ V}$  und  $20\text{ W}$  bis  $1000\text{ W}$ . Das Gerät kann als Strom- oder als Spannungsquelle verwendet werden,

wobei der Unterschied in der elektrischen Schaltung in Abb. 5.5 gezeigt ist. Weitere Charakteristiken können der Bedienungsanleitung oder dem Datenblatt [K2400] des Gerätes entnommen werden.



**Abb. 5.6:** Frontpanel des Programms DCIV\_LV8.vi. Zur Verfügung gestellt und für LabVIEW™-Version 8.5 umfunktioniert wurde das gezeigte Programm durch Boris Adlung von *Keithley Instruments Inc.*. Der Stromwert kann sehr genau eingestellt werden. Weiterhin lassen sich der Messbereich und der maximal erlaubte Messwert einstellen.

Die Messwerte des Keithley Sourcemeters können über eine GPIB-Schnittstelle ausgelesen werden. Um diese Funktion nutzen zu können, wurde der PC mit einer GPIB-Karte (*PCI-GPIB 183617 C-01*) der Firma *National Instruments* ausgestattet. Für die Spannungsmessung wurde eine direkte elektrische Verbindung der Messspitzen mit dem Keithley Sourcemeter hergestellt. Über den speziellen Vier-Kanal-Modus des Keithley Sourcemeters kann nun die Spannungsmessung über das Keithley Sourcemeter und die GPIB-Karte erfolgen. Um zunächst die grundsätzliche Funktionalität zu prüfen, wurde ein Programm (*DCIV\_LV8.vi*) genutzt, das von einem Mitarbeiter<sup>3</sup> der Firma *Keithley Instruments Inc.* zur Verfügung gestellt wurde und ein einfaches Auslesen der Strom-, Spannungs- oder Widerstandswerte ermöglicht

<sup>3</sup>Einen besonderen Dank an Boris Adlung von *Keithley Instruments Inc.*

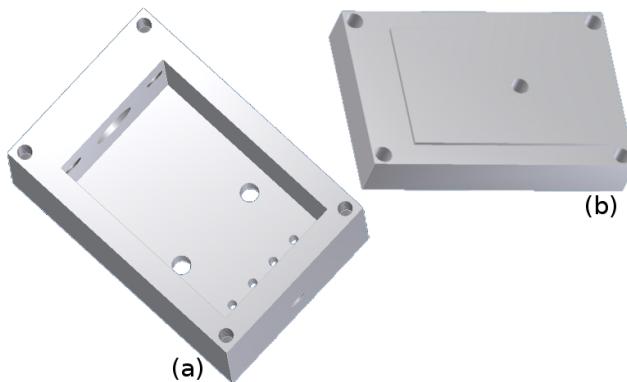
## 5.6 Konstruktion eines neuen GMR-Messkopfes

---

(Abb. 5.6).

Für die Nutzung des Vier-Kanal-Modus des Keithley Sourcemeters ist es erforderlich, das Auslesen der Spannungswerte über die GPIB-Karte in das bestehende Messprogramm zu implementieren. Hierzu sind einige Änderungen nötig, die testweise durchgeführt wurden, jedoch nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führten. Während das Display des Keithley Sourcemeters während einer Messung die korrekten Werte anzeigt, führt das Auslesen dieser Werte über den PC zu fehlerhaften Messungen. Der Grund hierfür kann nicht eindeutig bestimmt werden, so dass die nachfolgende Änderung des Messplatzes den Austausch des GMR-Sensors betrifft, damit ausgeschlossen werden kann, dass der Messkopf durch die im Labor bestehenden Magnetfelder aufmagnetisiert wird.

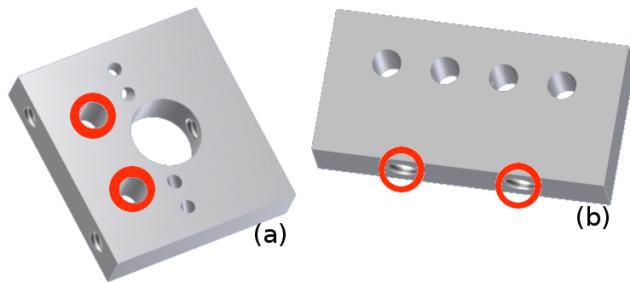
## 5.6 Konstruktion eines neuen GMR-Messkopfes



**Abb. 5.7:** Konstruktionsbilder der äußeren Bauteile des GMR-Messkopfes. (a) zeigt den Grundkörper der Konstruktion, der die äußeren Abgrenzungen des Messkopfes bildet. Durch die vier linear angeordneten Löcher werden die Messspitzen geführt, die weiteren Kontaktstellen am Boden und an Vorder- und Rückseite des Bauteils dienen der Befestigung weiterer Bauteile und der Kabelführung. (b) zeigt den Deckel des Messkörpers, der abschließend die Konstruktion bedecken und das System abgrenzen soll.

Grundidee für die Konstruktion eines neuen GMR-Messkopfes war zum Einen die Kompatibilität mit der bestehenden Widerstands-Messapparatur, bei der der Messkopf ausgewechselt werden kann. Zum Anderen war es von Bedeutung, dass Konstruktion und Aufbau unkompliziert waren, so dass mögliche Reparaturen oder Um-

bauten am Messsensor mit wenig Aufwand durchgeführt werden können. Abb. 5.7 und 5.8 zeigen die Einzelteile des Messkopfes, der sich aus zwei umschließenden Bauteilen und zwei Innenteilen zusammensetzt. Die rot markierten Schraubenlöcher (Abb. 5.8) werden verbunden, so dass ein rechter Winkel entsteht.

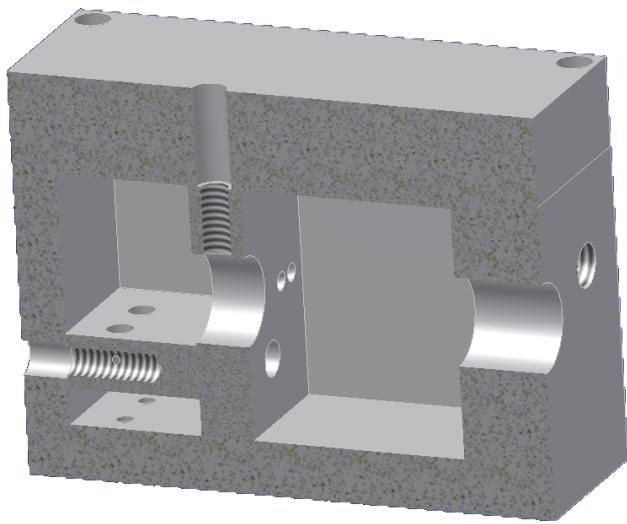


**Abb. 5.8:** Konstruktionsbilder der inneren Bauteile des GMR-Messkopfes. (a) wird senkrecht in den Grundkörper eingebaut, wobei durch die vier kleinen Öffnungen die Federn geführt werden, die abgewinkelt von den Stiften ausgehen. Durch die große Öffnung wird das Kabel mit den elektrischen Kontakten für die Messspitzen geführt. (b) ist waagrecht an (a) befestigt, wobei die roten Kreise die Verbindungsstellen markieren. Die Öffnungen dienen als Führungselement für die oberen Abschnitte der Messstifte.

Die Innenkonstruktion des Messkopfes dient der Halterung und Führung der Messspitzen mit der elektrischen Zuleitung. Die Stifte werden durch die unteren Führungen der Konstruktion gesteckt. Durch die Verdickung, die die Stifte in der Mitte aufweisen, werden sie im Grundkörper gehalten. Durch das Innenteil (Abb. 5.8 b) werden die oberen Abschnitte der Stifte geführt, wobei diese von oben durch Federn mit einer durch die Federkonstante festgelegten Kraft nach unten gedrückt werden, bzw. unten gehalten werden. Dies sorgt dafür, dass die Messspitzen leicht aufdrücken, wenn sie auf die Probe aufgesetzt werden. Dadurch können geringe Höhenunterschiede ausgeglichen werden und die Andruckfläche aller Spitzen ist gleich.

Die großen Aussparungen (Abb. 5.7 a und 5.8 a) werden für die Kabelführung genutzt, da der elektrische Kontakt der Messspitzen über die l-förmigen Federn geleitet wird. Die Befestigung an der Messapparatur erfolgt durch Schrauben an der Rückseite des Messkopfes.

Die Abb. 5.9 zeigt das Konstruktionsbild des vollständigen, zusammengesetzten GMR-Messkopfes in durchgeschnittener Ansicht, um die Bauweise zu erkennen.



**Abb. 5.9:** Konstruktionsbild des zusammengesetzten GMR-Messkopfes. Für die Ansicht ist ein Schnitt durch die Mitte der Konstruktion gelegt worden, um die Anordnung der Bauteile zu erkennen.

## 5.7 Möglichkeiten zur Verbesserung der Messqualität

Ansätze zur Verbesserung des GMR-Messplatzes lassen sich im Messprogramm selbst finden. Da es sich hier um eine Neuentwicklung handelt, ist eine Weiterentwicklung und Optimierung erstrebenswert. Ein erster Ansatz ist, den Funktionsumfang des Programms zu verbessern, so dass das Laden alter Messungen möglich ist. Des Weiteren lässt sich die Abbruch-Funktion verfeinern, so dass eine Messung frühzeitig abgebrochen werden kann, wenn Probleme auftreten und die Messung unbrauchbar erscheint. Ein weiterer Punkt liegt darin, die Datenspeicherung zu optimieren, indem der Eintrag von Zusatzinformationen oder Messparametern automatisiert wird.

Einen weiteren Ansatz zur Optimierung liefert der Messsensor, besonders im Bereich der Messspitzen. Durch Veränderung der Geometrie der verwendeten Stifte sind beispielsweise definiertere, besonders aber wesentlich kleinere Aufdruckflächen möglich. Um dies zu erreichen, ist ein Anspitzen der Stifte denkbar.

Möglich ist auch, die Messspitzen aus dünnem Draht zu fertigen, die von Beginn an einen kleineren Durchmesser aufweisen. Hier ist weiterhin ein Zusammenführen der Spitzen und der Federn vorstellbar. Als Material für die Spitzen ist Federdraht möglich, so dass eine Konstruktion der Stift-Feder-Verbindung entfällt. Inwieweit

dadurch eine gute Federung und ein funktioneller Messaufbau möglich ist, gilt es zunächst zu testen.

Aus der Modifikation der Messspitzen, beispielsweise mit geringerem Durchmesser, ist nachfolgend eine Verringerung des Abstandes zwischen den Messspitzen möglich. Somit wird es möglich, auch kleine Proben zu vermessen. Für den aktuellen Messkopf ist eine Minimalgröße der Proben von 0,85 cm nötig, um alle Messspitzen auf der Probe platzieren zu können.



# 6 Experimentelle Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Herstellung von Spin-Valves mit einer organischen Zwischenschicht durchgeführt. Ausgehend von bekannten Spin-Valve-Systemen auf metallischer Basis (MnIr/CoFe/Cu/CoFe-Systeme) wurde die metallische Cu-Zwischenschicht durch eine organische Zwischenschicht ersetzt und die Eigenschaften solcher Systeme wurden untersucht.

Zunächst wird die Probenpräparation (Abs. 6.1), inklusive des durchgeführten Feldkühlungsprozesses dargestellt. Nachfolgend werden verschiedene Abhängigkeiten für jede Spin-Valve-Art aufgezeigt. So wird in Abs. 6.2 der Einfluss des Schichtaufbaus, die Effektabhängigkeit von der Zwischenschichtdicke und der Einfluss des Temperns betrachtet. Für die in Abs. 6.3 beschriebenen Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht werden Veränderungen des Schichtaufbaus und der Zwischenschichtdicke erläutert, während nachfolgend der Einfluss der Zwischenschichtdicke auf das System für Spin-Valves mit organischer Pentacen-Zwischenschicht in Abs. 6.4 beschrieben werden.

Im abschließenden Abs. C wird ein Vergleich der Ergebnisse der drei vorgestellten Spin-Valve-Arten durchgeführt.

## 6.1 Probenpräparation

### 6.1.1 Herstellung der Schichten

Bei der Probenpräparation wird für die metallischen Schichten die Kathodenzerstäubung (Abs. 3.1) und für die organischen Schichten die Rotationsbeschichtung (Abs. 3.3) genutzt. Im Rahmen der Arbeit wurden drei Schichtsysteme untersucht, die sich anhand der verwendeten Zwischenschichtmaterialien Cu, P3HT und Pen-

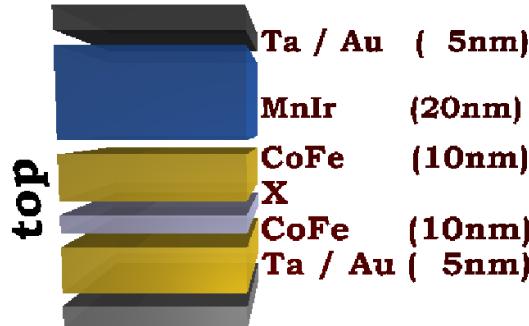
## 6.1 Probenpräparation

Parameter	Wert
Basisdruck	$3 \cdot 10^{-6}$ mbar
Arbeitsdruck	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar
Ar-Zufluss	80, 1 sccm
Hochspannung	1, 3 kV

**Tab. 6.1:** Typische Prozessparameter für die Kathodenzerstäubung an der Z400-1.

tacen unterscheiden lassen. Weiterhin sind für Cu- und P3HT-Spin-Valves sowohl *Top*- als auch *Bottom-Spin-Valves* (siehe Abb. 6.1, 6.2) untersucht und verglichen worden.

Den ersten Typ bilden hier die rein metallischen Spin-Valves mit einer Cu-Zwischenschicht, die vollständig mittels Kathodenzerstäubung hergestellt werden können. Das mit Aceton und Isopropanol gesäuberte Substrat wird in die Sputteranlage (Abs. 3.2) eingeschleust und die verschiedenen Materialien werden nacheinander in der vorgegebenen Schichtdicke darauf abgeschieden.



**Abb. 6.1:** Grundsätzliches Schichtsystem (*Top-Spin-Valves*) der untersuchten Proben. Die Materialien und Schichtdicken der umgebenden und funktionellen Schichten ist dargestellt und wird bei den verwendeten Proben konstant gehalten, für die nichtmagnetische Zwischenschicht wird zum Einen unterschiedliches Material und werden zum Anderen unterschiedliche Schichtdicken genutzt, daher ist diese Schicht lediglich mit "X" markiert.

Den zweiten Typ bilden Spin-Valve-Systeme mit organischer P3HT-Zwischenschicht (Abs. 3.4.1), die prinzipiell in drei nacheinanderfolgenden Arbeitsschritten hergestellt werden. Zunächst werden in der Sputteranlage die unteren anorganischen Schichten (Ta bzw. Au, CoFe und MnIr) unterhalb der Zwischenschicht abgeschieden. Das Produkt wird aus der Sputteranlage ausgeschleust und im Temperstand (Abs. 6.1.2) bei der nötigen Temperatur ( $T_{FC}=320^{\circ}\text{C}$ ) zwei Stunden feldgekühlt.

Nachdem das P3HT mittels eines Spin-Coaters (Abs. 3.3) aufgebracht wurde, erfolgt ein zweites Einschleusen in die Sputteranlage um das Schichtsystem fertigzustellen. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass durch die Rotationsbeschichtung und den Feldkühlungsprozess die Probe einen Vakuumbruch erfährt und somit Verschmutzungen und Oxidationsprozessen ausgesetzt ist. Das aufgesputterte CoFe wird der Luft ausgesetzt, wodurch schnell eine Oxidation einsetzt.

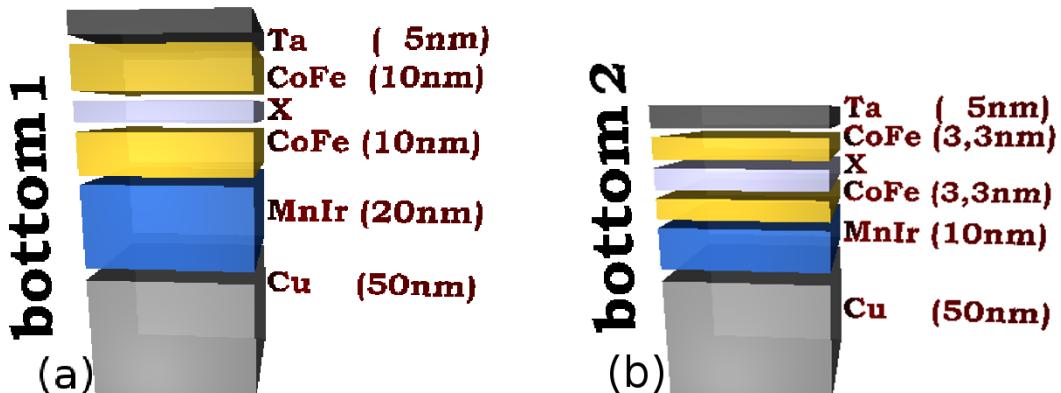


Abb. 6.2: Grundsätzliche Schichtsysteme (Bottom-Spin-Valves) der untersuchten Proben.

Die mit "X" markierten Schichten repräsentieren die nichtmagnetische Zwischenschicht (Cu, P3HT oder Pentacen) mit variierender Schichtdicke. Die Schichtstruktur (a) weist dickere funktionelle Schichten auf, bei denen die Austauschverschiebung geringer ist als für die Schichtsysteme (b) mit dünneren Schichten [NS99].

Abhilfe soll hier ein an die Sputteranlage angeschlossenes Stickstoffsystem schaffen, in das die Proben für die Rotationsbeschichtung überführt werden. So kommen die Proben nicht direkt mit Luft in Kontakt und der Zeitraum außerhalb des Vakuums wäre auch stark verkürzt, so dass der Oxidationsprozess eingeschränkt oder sogar verhindert würde.

Erste Untersuchungen diesbezüglich ergaben keine aussagekräftigen Ergebnisse. Der Feldkühlungsprozess im Glove-Bag ist zurzeit nicht möglich und wie ein primärer Test ergab, führt ein Feldkühlen an Luft bzw. in Stickstoff-Atmosphäre bei der CoFe/MnIr-Kombination nicht zum Erfolg. Weitere Untersuchungen sind hier jedoch nötig. Bei den ungetemperten Proben konnte bisher kein Exchange-Bias und kein doppelhysteretisches Verhalten beobachtet werden.

Ein Lösungsansatz für die benannten Schwierigkeiten der Kopplungsinitialisierung von AF und FM bietet der Ionenbeschuss. Dieser kann nach Fertigstellung des Schichtsystems angewendet werden, die Probe wird einer geringeren thermischen Belastung ausgesetzt und die Austauschkopplung wird erreicht.

## 6.1 Probenpräparation

---

Die organische Zwischenschicht des dritten Typs der Spin-Valves besteht aus Pentacen und wird mittels Gasphasenabscheidung auf das Substrat aufgebracht. Wiederum werden die unteren Schichten über Kathodenzerstäubung in der Sputteranlage abgeschieden, anschließend erfolgt das Feldkühlen im Temperstand. Die Proben werden auch hier einem Vakuumbruch unterzogen, wenn sie für die Pentacen-Schicht aus der Sputteranlage ausgeschleust werden. Für die Schichten über der Pentacen-Schicht erfolgt wieder das Einschleusen in die Sputteranlage, wo die letzten Schichten abgeschieden werden.

Auch hier wird die Qualität der Proben durch den Vakuumbruch sicherlich nicht verbessert, jedoch verbleiben die Proben eine geringere Zeitspanne an Luft, da sie sich für die Gasphasenabscheidung ebenfalls im Vakuum befinden.

Zunächst wurden Schichtsysteme verwendet, bei denen erst der freie FM ( $FM_f$ ), anschließend der gepinnte FM ( $FM_p$ ) aufgebracht wird (Abb. 6.1). Diese Struktur wurde gewählt, da zunächst bei Bottom-Schichtsystemen mit Ta bzw. Au als Bufferlayer keine Austauschkopplung erreicht werden konnte. Für das Schichtsystem mit den in Abb. 6.1 dargestellten Schichtdicken wurden erste Untersuchungen bezüglich des GMR-Effektes (Abs. 2.2.4) durchgeführt und Abhängigkeiten beobachtet, die in Abs. 6.2 diskutiert werden.

Dieser Aufbau birgt besonders für die CIP-Messgeometrie<sup>1</sup> Nachteile: Der Strom wird von oben in das Schichtsystem eingeschleust, wo die Elektronen zunächst auf den AF treffen. Die MnIr-Schicht ist dicker als die übrigen Schichten, so dass die Elektronen einen langen Weg zurücklegen müssen, bevor sie den relevanten Bereich von  $FM_p$  und  $FM_f$  erreichen. In diesem Bereich sind die Streumöglichkeiten zahlreich.

Da für Bottom-Spin-Valves bei GMR-Messungen in CIP-Geometrie größere Effekte erwartet werden, wird das Schichtsystem aus Abb. 6.1 gewissermaßen umgedreht (Abb. 6.2 a). Zunächst wird jetzt der  $FM_p$  aufgebracht und der  $FM_f$  befindet sich oberhalb der Zwischenschicht. Da hier der Antiferromagnet nicht auf einem FM abgeschieden wird, ist der Feldkühlungsprozess erforderlich, um eine Austauschkopplung zu initialisieren. Weiterhin wurde eine dicke Bufferschicht aus Cu hinzugefügt, um zu gewährleisten, dass die Körnerstruktur des AF in einer Form vorliegt, die eine ausreichende Kopplung zwischen  $FM_p$  und AF ermöglicht [PHA00, YTT01]. Die erreichte Austauschverschiebung liegt bei ca.  $H_{eb} = 150\text{Oe}$ .

---

<sup>1</sup>CIP: current-in-plane, Messgeometrie für die Vierpunkt-messmethode.

Für dieses Schichtsystem greift der beschriebene Präparationsprozess für die Spin-Valve-Systeme mit P3HT-Zwischenschicht, da nach Aufbringen der  $FM_p$ -Schicht die Probe feldgekühlt werden kann, ohne dass die organische Zwischenschicht zerstört wird, da diese erst anschließend durch Rotationsbeschichtung aufgebracht wird. Zwar wird durch das Feldkühlen die Zeitspanne vergrößert, in der sich die Probe an Luft befindet, jedoch wird so gewährleistet, dass der Exchange-Bias initialisiert wird und die P3HT-Schicht nicht durch das Erhitzen zerstört wird. Zudem wird das Feldkühlen ebenfalls im Vakuumsystem durchgeführt. Die für das Schichtsystem Abb. 6.2 b erreichten Austauschverschiebungen reichen bis zu  $H_{eb} = 600Oe$ , was für die Untersuchungen, wie auch für andere Experimente, eine gute Grundlage bildet. Dies war auch zu erwarten, da das Exchange-Bias-Feld mit der Schichtdicke des  $FM_p$  nach  $H_{eb} \sim 1/d_{FM}$  skaliert [NS99].

### **6.1.2 Initialisierung der unidirektionalen Anisotropie**

Um eine Initialisierung der unidirektionalen Anisotropie in gekoppelten Schichtsystemen (Abs. 2.1), bestehend aus AF und  $FM_p$ , zu induzieren gibt es drei Möglichkeiten.

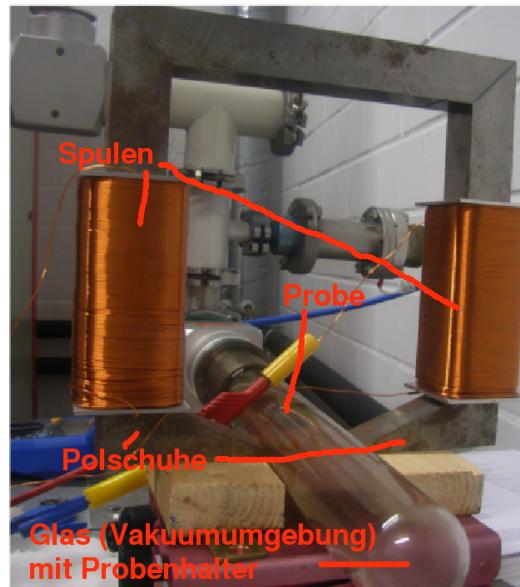
Bei der ersten Methode wird die Schichtherstellung in einem externen Magnetfeld durchgeführt, wobei hier zunächst der FM und anschließend der AF abgeschieden wird (Feldwachstum). Die magnetischen Spins des FM richten sich im externen Magnetfeld aus. Den Spins des AF wird dadurch, ausgehend von den Grenzflächen spins des FM, eine Orientierung aufgeprägt.

Die zweite Methode zum Erreichen einer Austauschkopplung zwischen AF und  $FM_p$  ist der sogenannte *Feldkühlungsprozess* (engl. *field cooling*). Bei diesem Verfahren werden die Proben nach der Herstellung in einem Temperstand (Abb. 6.3) im externen Magnetfeld erhitzt. Das externe Magnetfeld  $H_{FC}$  des Temperstands verläuft parallel zur Probenoberfläche und die Proben werden anschließend in diesem auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die notwendige Temperatur  $T_{FC}$  wird durch zwei Temperaturen definiert, die NEÉL-Temperatur  $T_N$  des AF und die CURIE-Temperatur  $T_C$  des FM. Wird der AF über die NEÉL-Temperatur erhitzt, geht der AF von der antiferromagnetischen in eine paramagnetische Phase über, in der keine magnetische Ordnung im System vorhanden ist. Wird das System im externen Magnetfeld wieder unter die NEÉL-Temperatur

## 6.1 Probenpräparation

---



**Abb. 6.3:** Ansicht auf Substrathalter und Magnet des Temperstandes. In der Glasröhre herrscht Unterdruck ( $10^{-6}$  mbar), auf dem Kupferteller werden die Proben positioniert und ausgerichtet. Der Magnet erzeugt ein Magnetfeld (500 Oe) und ist über die Holzblöcke in Position gebracht, damit die Proben auf einer Höhe mit den Polschuhen des Magneten liegen, so dass das Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche verläuft.

abgekühlt, wird die antiferromagnetische Phase wieder hergestellt und die Spins an der Grenzfläche des AF koppeln an die Spins des  $FM_p$ . Dadurch werden die Spins des AF eingefroren und die unidirektionale Anisotropie initialisiert.

Wichtig bei dem Prozess ist, dass nicht über die CURIE-Temperatur des FM erhitzt wird, da dort die ferromagnetische Ordnung des FM in die paramagnetische Phase übergeht. Für den Feldkühlungsprozess gilt daher:

$$T_N < T_{FC} < T_C. \quad (6.1)$$

Der Übergang von der antiferromagnetischen in die paramagnetische Phase beginnt bei einigen Antiferromagneten bereits bei einer Temperatur, die unter die NEÉL-Temperatur liegt und als Blocking-Temperatur  $T_B$  bekannt ist. Bei dieser Temperatur verringert sich die magnetische Ordnung des AF bereits so stark, dass durch den Erhitzungsprozess die Kopplung zwischen AF und FM praktisch nicht mehr besteht und der Exchange-Bias verschwindet. Für den Feldkühlungsprozess muss also nur noch die Blocking-Temperatur überschritten werden, um die Kopplung zwischen AF und FM zu erreichen.

Parameter	Wert
$T_{B,CoFe/MnIr}$	$\approx 275$ °C ([AHM00])
$T_{N,MnIr}$	375 °C ([LB86])
$T_{C,CoFe}$	920 °C ([LB86])
$T_{FC}$	320 °C
$H_{FC}$	500 Oe
Zeitdauer $t_{FC}$ bei $T_{FC}$	2 Stunden
Zeitdauer ( $T_{FC} \rightarrow 120$ °C)	5 °C/min
Zeitdauer (120 °C → RT)	7 °C/min
Probenoberfläche $\parallel H_{FC} \downarrow\downarrow H_{sp}$	

**Tab. 6.2:** Übersicht über die typischen Prozessparameter für einen Feldkühlungsprozess. Gezeigt sind die Werte für die durchgehend genutzte Materialkombination CoFe/MnIr. Obwohl in der Literatur 275 °C als Blockingtemperatur angegeben sind, sind 320 °C als Prozesstemperatur gewählt worden, da zum Einen die Blockingtemperatur Schichtdicken-abhängig [Ali03] ist und sich Desweiteren gezeigt hat, dass bei 320 °C bessere Ergebnisse erzielt werden konnten.

Die Sputteranlage Z400-1 (Abs. 3.2) ist mit Magneten ausgestattet, so dass am Probenort ein Magnetfeld  $H_{sp}$  vorliegt. Dadurch können beide Methoden der Initialisierung der Austauschkopplung angewendet werden. Durch das interne Magnetfeld wird bereits eine Vorzugsrichtung für den FM definiert, so dass für den Tempervorgang im Anschluss wichtig ist, dass die initialisierte leichte Richtung im Temperstand parallel zum externen Magnetfeld orientiert ist. In Tab. 6.1 sind die wichtigsten Parameter für den Tempervorgang zusammengefasst.

Bei der dritten Methode wird die Probe in einem äußeren schichtebenenparallelen Magnetfeld mit keV-He-Ionen beschossen, wodurch der Austauschverschiebungseffekt lokal und gezielt beeinflusst werden kann [Eng04, Jun03, Pae02, Wei04].

## 6.2 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit metallischer Cu-Zwischenschicht

Ein Teil der Arbeit befasst sich mit metallischen Spin-Valves, die in einem Schritt in der Sputteranlage *Z400-1* (Abs. 3.2) der Arbeitsgruppe Ehresmann hergestellt (Abs. 6.1) wurden. Dabei wurden hauptsächlich die zwei unterschiedlichen Schichtsysteme (Abb. 6.1 und 6.2 b) verwendet, die in Tab. 6.3 aufgelistet sind. Davon abweichende Materialien und/oder Schichtdicken werden im Weiteren explizit erwähnt.

Das in Tab. 6.3 a) dargestellte Schichtsystem wird als *Top-Spin-Valve* bezeichnet, da der AF den Abschluss des Spin-Valve-Systems bildet und sich der gepinnte FM oberhalb der Zwischenschicht befindet. Analog dazu wird das in Tab. 6.3 b) gezeigte Schichtsystem als *Bottom-Spin-Valve* bezeichnet, denn der AF bildet die Basis für die weiteren Schichten und der  $FM_p$  befindet sich unterhalb der Zwischenschicht. Sowohl auf die Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke (Abs. 6.2.1) als auch auf die Auswirkungen bei Veränderung des Schichtaufbaus, d.h. dem Vergleich zwischen *Top*- und *Bottom-Spin-Valves* (Abs. 6.2.2) wird im Folgenden eingegangen.

Material	Schichtdicke	Material	Schichtdicke
(a)		(b)	
Au <sup>**</sup>	5	Ta	5
MnIr	20	CoFe	3,3
CoFe	10	Cu	variabel
Cu	variabel	CoFe	3,3
CoFe	10	MnIr	10
Au <sup>**</sup>	5	Cu	50

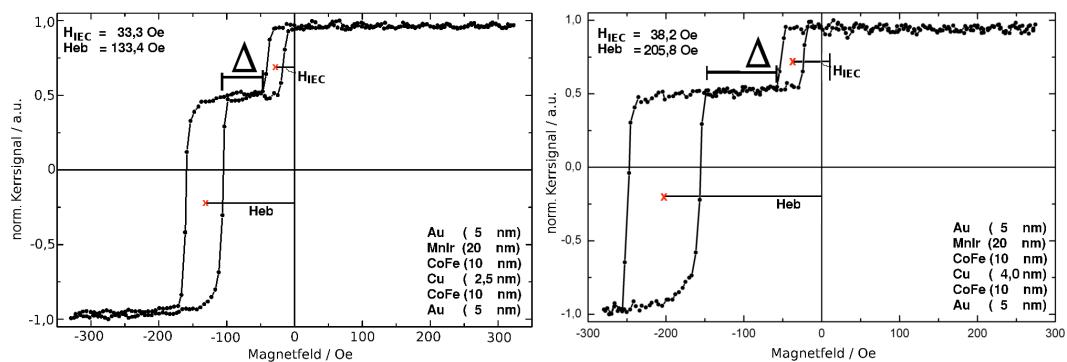
*Silizium-Substrat*

**Tab. 6.3:** Die Schichtdaten für die untersuchten Spin-Valves mit metallischer Cu-Zwischenschicht. (a) Der  $FM_p$  ist der obere der FM und die Cu-Zwischenschichtdicke variiert. Für die Buffer- und die Abdeckschicht sind wahlweise Au oder Ta verwendet worden (Au<sup>\*\*</sup>). Bei den in (b) dargestellten Systemen ist eine umgekehrte Schichtfolge gewählt worden, so dass der  $FM_p$  zuunterst platziert ist. Die Cu-Zwischenschicht weist auch hier variierende Dicken auf.

### 6.2.1 GMR- und $H_{IEC}$ -Abhängigkeit von der Cu-Zwischenschichtdicke

#### Betrachtung der *Top-Spin-Valves*

Die Variation der Zwischenschichtdicke ist hier lediglich auf zwei unterschiedliche Schichtdicken beschränkt, da es zunächst galt, ein Schichtsystem zu finden, das den GMR-Effekt aufweist. Die als Target zur Verfügung stehenden Materialien waren dabei Mn<sub>83</sub>Ir<sub>17</sub> (antiferromagnetisch), Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> (ferromagnetisch), Cu (nichtmagnetisch), Au und Ta (nichtmagnetisch und chemisch inert). Die Untersuchungen basieren also, wie bereits erwähnt, auf Spin-Valves mit gepinntem Ferromagneten mit Ta als schützende Deckschicht. Unterschieden werden kann hier zwischen Proben, die als Buffer- und Deckschicht Ta enthalten, und solchen, bei denen Au verwendet wurde.



**Abb. 6.4:** Beispiel-MOKE-Messung einer ungetemperten Probe (*Top-Spin-Valve*) zur Veranschaulichung der Zwischenschichtaustauschkopplung des  $FM_f$  bei dünner Cu-Zwischenschicht. Die verschobene Hysterese des  $FM_f$  weist auf eine bestehende Wechselwirkung zwischen beiden FM hin, wohingegen die Form und die Breite der Hysteren auf ein weichmagnetisches Verhalten deutet, d.h. die Ummagnetisierung der Spins erfolgt sprunghaft.  $\Delta$  gibt den Bereich der antiparallelen Magnetisierung beider FM wieder.

Der GMR-Messung vorausgehend werden für jede Probe MOKE- bzw. VSM-Messungen durchgeführt, da für das Auftreten des GMR-Effektes eine Doppelhysterese notwendig ist. Außerdem kann so überprüft werden, wie gut die Trennung der beiden ferromagnetischen Schichten ist. Ist die Hysterese des  $FM_f$  nicht symmetrisch um Null, sondern ebenfalls verschoben, sind Wechselwirkungen zwischen den beiden FM vorhanden (Zwischenschichtaustauschkopplung,  $H_{IEC}$ ).

## 6.2 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit metallischer Cu-Zwischenschicht

---

Zur Veranschaulichung ist beispielhaft die Messkurve einer MOKE-Messung für ein untersuchtes Top-Spin-Valve-System in Abb. 6.4 im ungetemperten Zustand dargestellt. Man erkennt hier deutlich, dass bei dünneren Zwischenschichtdicken von  $d=2,5$  nm eine starke Wechselwirkung zwischen den ferromagnetischen Schichten besteht, die zu einer relativ großen Zwischenschichtaustauschkopplung des  $FM_f$  führt. Nimmt die Schichtdicke der nichtmagnetischen Zwischenschicht zu (hier:  $d=4,0$  nm), sinkt die Zwischenschichtaustauschkopplung (Tab. 6.4) des  $FM_f$  von  $\frac{H_{IEC}}{H_{eb}} = \frac{33,3\text{ Oe}}{133,4\text{ Oe}} = 0,25$  auf  $\frac{H_{IEC}}{H_{eb}} = \frac{38,2\text{ Oe}}{205,8\text{ Oe}} = 0,19$ .

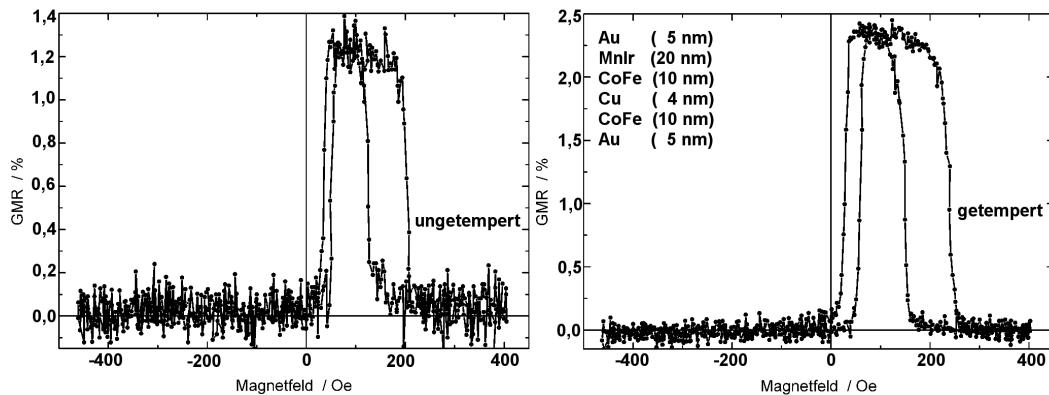
Material	Zwischenschicht- schichtdicke / nm	Probenzustand	$H_{eb}$ / Oe	$H_{IEC}$ / Oe	$H_{c1}$ / Oe	$H_{c2}$ / Oe
Cu (Au)	2,5	ungetempert	105	50	6	38
Cu (Au)	2,5	ungetempert	100	45	28	56
Cu (Au)	2,5	getempert	133	33	50	83
Cu (Ta)	2,5	ungetempert	96	12	31	42
Cu (Ta)	2,5	getempert	114	12	7	23
Cu (Au)	4,0	ungetempert	133	27	12	27
Cu (Au)	4,0	ungetempert	133	33	17	47
Cu (Au)	4,0	getempert	206	38	15	47
Cu (Au)	4,0	getempert	157	33	17	57

**Tab. 6.4:** Vergleich des Exchange-Bias-Feldes und des Zwischenschichtaustauschkopplungsfeldes bei ungetemperten und getemperten Proben des *Top-Spin-Valve*-Typs in Abhängigkeit von der Cu-Zwischenschichtdicke. Durch den Feldkühlungsprozess wird ein erhöhtes Exchange-Bias-Feld erreicht.

Durch einen Feldkühlungsprozess (Tab. 6.4) wurde bei allen untersuchten Schichtsystemen das Exchange-Bias-Feld deutlich erhöht wie auch der Bereich  $\Delta$ , in dem eine antiparallele Stellung der Magnetisierungen vorliegt. Die Squareness der Hysteresen, die einen Hinweis geben, wie hart- bzw. weichmagnetisch das Material ist (eckige Kurve: weichmagnetisch, schnelles spontanes Ummagnetisieren; runde Kurve: hartmagnetisch, Ummagnetisieren erfolgt nach und nach), wird ebenfalls durch das Temperiern erhöht, wohingegen bei den Koerzitivfeldstärken keine klare Tendenz erkennbar ist.

Die Folge der besseren Kopplung zwischen AF und  $FM_p$  ist nicht nur die größere Austauschverschiebung des  $FM_p$ , sondern ebenfalls ein höherer GMR-Effekt (Abb. 6.5).

Dieses Verhalten ist durch die Einflüsse des Feldkühlungsprozesses auf die Schichten und insbesondere auf die Grenzflächen zu begründen. Durch das Heizen kann es zu weiteren Diffusionsprozessen innerhalb der Schicht bzw. an der Grenzfläche kommen, so dass die Ordnung und damit die Qualität der Schicht erhöht wird. Eine höhere Ordnung an der Grenzfläche bedeutet eine geringere Anzahl an Störstellen. Da der GMR-Effekt hauptsächlich ein Grenzflächeneffekt ist, wird damit der Grundwiderstand der Probe bei paralleler Orientierung der beiden FM verringert. Ist der Widerstand bei antiparalleler Ausrichtung der FM gleichbleibend, ist der resultierende GMR-Effekt vergrößert.



**Abb. 6.5:** Die Abbildung zeigt den Einfluss des Feldkühlungsprozesses auf die Höhe des GMR-Effektes anhand eines metallischen Spin-Valves mit 4,0 nm-Zwischenschicht.

Untersuchungen haben gezeigt, dass für die Höhe des GMR-Effektes nicht nur die Zwischenschichtdicke ausschlaggebend ist. Bei identischen ferromagnetischen, antiferromagnetischen und nichtmagnetischen Schichtdicken werden deutlich unterschiedliche GMR-Effekte erreicht, wenn ein anderes Material für Buffer- und Deckschicht verwendet wird.

Untersuchungen von *Pakala* et al. und *Yagami* et al. haben ergeben, dass beispielsweise Kristallstruktur, Oberflächenrauigkeit und Korngrößen einen großen Einfluss auf die Kopplungseigenschaften zwischen AF und FM hat [PHA00, YTT01]. Als Grund ist also der Einfluss der Bufferschicht auf das Schichtwachstum der darüberliegenden Schicht zu nennen.

Das verwendete Substrat (Si) liegt in einer fcc(100)-Kristallstruktur<sup>2</sup> vor, während Ta und Au unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen. Ta kristallisiert in einer

<sup>2</sup>fcc: *face centered cubic*, kubisch flächenzentriertes Kristallgitter

bcc-Struktur<sup>3</sup>, wohingegen Au ebenfalls eine fcc-Kristallstruktur aufweist [CE90]. Da die auf die Bufferschicht aufgebrachte CoFe-Schicht ebenfalls vom Typ "kubisch" (sc: *simple cubic*) ist, lässt sich die Austauschkopplung nicht in einen direkten Zusammenhang mit der Kristallstruktur bringen [Sch03c].

Im Hinblick auf die Oberflächenrauigkeit zeigt Au hohe rms-Werte, d.h. es werden sehr rauhe Oberflächen gebildet, was sich prinzipiell im ungetemperten Zustand positiv auf den Exchange-Bias-Effekt auswirkt. Durch den Feldkühlungsprozess kommt es zum Einen zu einer höheren Ordnung der Schichten, die Oberflächenrauigkeit nimmt ab, zum Anderen wird die Austauschverschiebung indes durch die Korngröße beeinflusst [PHA00]. Da der Exchange-Bias-Effekt für die Proben mit Au-Bufferschicht deutlich höher ausfällt (Abb. 6.5), zeigt sich, dass sich der Einfluss des Au auf den GMR-Effekt selbst beschränkt.

### Betrachtung der *Bottom-Spin-Valves*

Für die untersuchten metallischen Schichtsysteme in Bottom-Spin-Valve-Geometrie (Tab. 6.3 b) lassen sich vergleichbare Tendenzen beobachten. Der Feldkühlungsprozess ist hier nötig, um eine Kopplung zwischen AF und FM zu erreichen. Die dicke Bufferschicht ( $d=50\text{ nm}$ ) aus Kupfer bildet eine gute Grundlage für die darüberliegende MnIr-Schicht. Durch dieses Schichtsystem können Austauschverschiebungen von bis zu 630 Oe erreicht werden (Abb. 6.6).

In anderen Arbeiten [JDM03, PHA00, Sch03c] ist der Einfluss des Bufferschicht-Materials auf den Exchange-Bias untersucht worden. Cu eignet sich als Buffermaterial sehr gut, die Gründe dafür sind vielfältig.

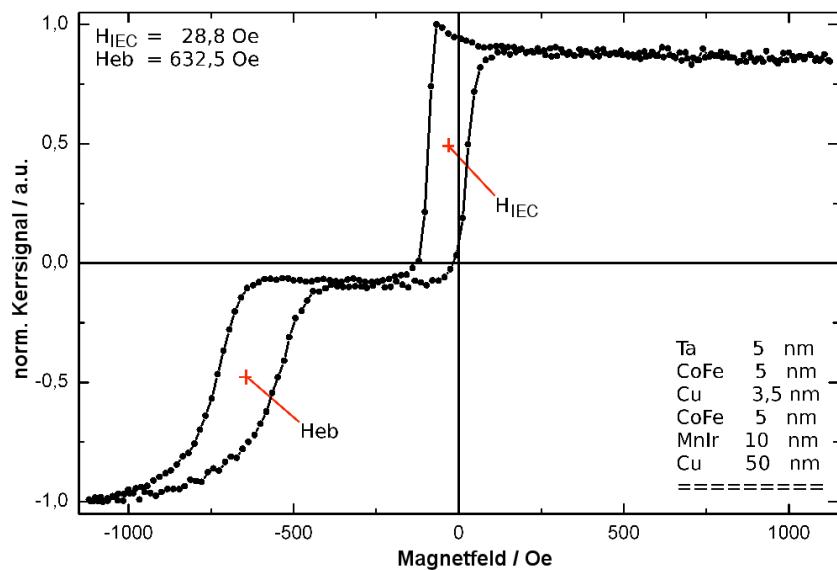
Ist die CoFe-Schicht auf eine Cu-Bufferschicht aufgebracht, wird eine stark ausgeprägte uniaxiale Anisotropie erreicht, die mit anderen Materialien, beispielsweise Ta nicht möglich ist [JDW02]. Zudem kann durch das Cu für das CoFe eine bevorzugte (111)-Textur erreicht werden kann, die mit der (111)-Textur des MnIr korreliert. Werden die Sputterparameter oder die Bufferschichtdicken und/oder -materialien verändert, lassen sich die CoFe- und MnIr-Texturen beliebig einstellen, so dass sich die Kopplungseigenschaften stark ändern [Sch03c].

Es wurde außerdem gezeigt, dass der Exchange-Bias-Effekt durch die Korngrößen

---

<sup>3</sup>bcc: *body centered cubic*, kubisch raumzentriertes Kristallgitter

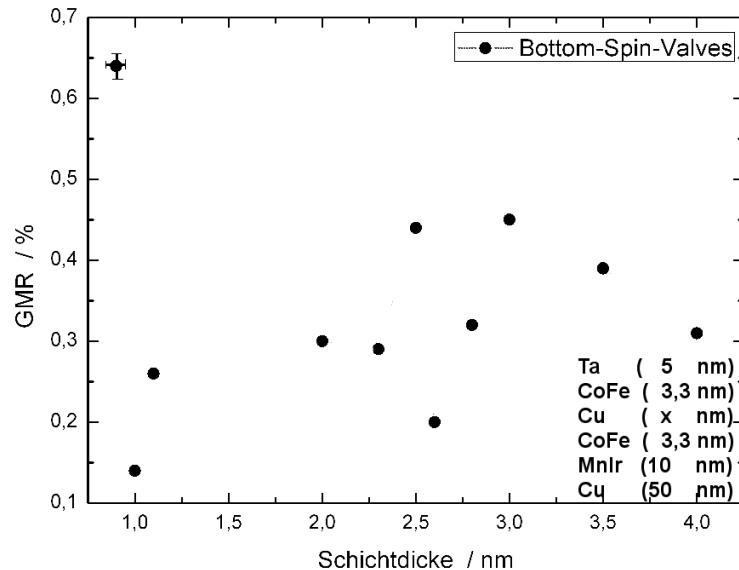
der verwendeten Materialien beeinflusst wird [PHA00], wobei möglichst kleine Korngrößen (untersuchte Materialien waren Ru, Cu/Ru und Cu) nach dem Feldkühlungsprozesses den größten Effekt hervorbrachten. Vergleiche diesbezüglich zeigten, dass die Verwendung von Cu bei den verfügbaren Materialien am sinnvollsten war, denn bereits durch eine dünne ( $d=2,5\text{ nm}$ ) Bufferschicht kann die Korngröße von CoFe auf ca. 10 nm verringert werden, wohingegen sie ohne Cu wenig reproduzierbar ist und zwischen 25 nm und 70 nm variiert [JDW02, JDM03].



**Abb. 6.6:** Beispieldmessung für ein metallisches Bottom-Spin-Valve-System. Es lässt sich die gute Trennung, bzw. geringe Wechselwirkung der beiden FM erkennen, da der freie FM eine geringe Zwischenschichtaustauschkopplung ( $H_{IEC} \approx 29\text{ Oe}$ ) aufweist. Die Kopp lung des zweiten FM führt für dieses Schichtsystem zu einem Exchange-Bias von über  $H_{eb}=600\text{ Oe}$ .

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, dass eine starke Austauschverschiebung nicht unbedingt zu einem großen GMR-Effekt führt. Für die Bottom-Spin-Valves mit den beschriebenen Materialien und Schichtdicken sind lediglich Effekte von  $GMR \approx 0,6\%$  in CIP-Geometrie erreicht worden (Abb. 6.7). Begründet ist dies dadurch, dass die Qualität der Austauschkopplung nichts über die Beschaffenheit der Grenzfläche im Hinblick auf die Grenzflächenstreuung, d.h. den GMR-Effekt aussagt. Es kann zwar davon ausgegangen werden, dass eine klare Grenzfläche zwischen MnIr und CoFe besteht, da diese Materialkombination als äußerst stabil gegenüber Interdiffusion an der Grenzfläche gilt [Sch03c], die Widerstandsänderung wird allerdings

durch die Grenzflächen zwischen CoFe und Cu beeinflusst.



**Abb. 6.7:** Der GMR-Effekt ist abhängig von der Zwischenschichtdicke. Die Untersuchung bezieht sich auf Schichtdicken der nichtmagnetischen Zwischenschicht zwischen  $d=0,9$  nm und  $d=4,0$  nm. Für geringe Veränderungen der Zwischenschichtdicke variiert der erreichte GMR-Effekt stark, wie man besonders im Bereich kleiner Schichtdicken ( $d=0,9$  nm bis  $d=1,1$  nm) beobachten kann.

Dennoch lassen sich die erreichten Ergebnisse mit früheren Ergebnissen in gewissen Punkten vergleichen. Beispielsweise mit dem in Abb. 2.16 in Abs. 2.2.4 dargestellten Verlauf des GMR-Effektes in Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke lassen sich einige Parallelen erkennen. Die Art der Spin-Valves basiert auf unterschiedlichem Prinzip (Abb. 2.16: Co/Cu/Co, Zwischenschicht-Austauschkopplung; hier: MnIr/CoFe/Cu/CoFe, Exchange-Bias), dennoch lassen sich Entsprechungen erkennen, da es sich um das gleiche Zwischenschichtmaterial handelt. Auffällig ist, dass der GMR-Effekt bei geringer Zwischenschichtdicke deutlich höhere Werte erreicht. Für das Co/Cu/Co-System werden hohe Werte für Zwischenschichtdicken zwischen  $d=0,9$  nm und  $1,1$  nm erreicht, während bei den vorliegenden Systemen ebenfalls für  $d=0,9$  nm ein stärkerer Effekt beobachtet werden konnte.

### 6.2.2 GMR- und $H_{IEC}$ -Abhängigkeit vom Schichtaufbau

Der Vergleich zwischen den *Top*- und *Bottom-Spin-Valves* hat unerwartete Ergebnisse bezüglich der GMR-Effekthohe geliefert. Zu erwarten wäre eine größere Effektamplitude für die *Bottom-Spin-Valves*, da bei diesem Schichtaufbau die Elektronen nicht die antiferromagnetische Schicht durchlaufen müssen. Der Elektronenfluss beschränkt sich auf die funktionellen Schichten ( $FM_f/NM/FM_p$ ). Streuungen, die im verhältnismäßig dicken AF auftreten können, haben dadurch keinen Einfluss auf den Widerstand und die Widerstandsänderungen im System.

Betrachtet werden hier die Schichtsysteme, wie in Tab. 6.3 dargestellt, d.h. die Unterschiede bestehen in der Schichtfolge, aber auch in den Schichtdicken von AF und FM. Der direkte Vergleich ist dementsprechend schwer möglich, da die Schichtdickenänderung ebenfalls Einfluss haben kann. Dennoch fällt auf, dass der GMR-Effekt für die untersuchten *Bottom-Spin-Valves* um das ca. zehnfache geringer ist.

Eine logische Begründung basiert auch hier auf dem Einfluss der Bufferschicht. Es wurde durch andere Arbeiten bestätigt, dass sich der Effekt des Buffermaterials bei *Top*- und *Bottom-Spin-Valves* stark voneinander unterscheidet [PHA00]. Außerdem sind Untersuchungen zu Spin-Valves mit MnIr/CoFe-Kombination durchgeführt worden, die zeigten, dass der gemessene GMR-Effekt bei *Bottom-Spin-Valves* geringer ist als bei *Top-Spin-Valves* [AHM00], was sich durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigen lässt.

## 6.3 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht

Im Anschluss an die vorgestellten Untersuchungen ist die metallische Cu-Zwischenschicht durch das Polymer P3HT (Abs. 2.3.2 und 3.4.1) ausgetauscht worden. Ziel ist die Umsetzung von Spin-Valve-Systemen mit organischem Zwischenschichtmaterial und dem Vergleich dieses Typs mit den zuvor untersuchten metallischen Spin-Valves.

### 6.3 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht

---

Die Hauptaufgabenstellung war die Herstellung eines Schichtsystems dar, das eine unidirektionale Anisotropie und damit verbunden ein doppelhysteretisches Verhalten zeigen sollte, da auch hier Spin-Valves mit  $FM_f$  und  $FM_p$  untersucht wurden. Die Herausforderung stellt dabei die Kombination der verschiedenen Präparationsmethoden dar. Die metallischen Schichten werden mittels Kathodenzerstäubung im Hochvakuum abgeschieden, während die organische Schicht über Rotationsbeschichtung bei Atmosphärendruck aufgebracht wird. Dadurch erfährt die Probe während der Herstellung einen Vakuumbruch, wodurch die Schichten (insbesondere die CoFe-Schicht) Einflüssen wie Oxidation und Verunreinigung ausgesetzt sind.

Eine Kernproblematik stellt der geringe GMR-Effekt dar (bis 1,5% bei RT, mit LS-MO als Elektrodenmaterial), der für Spin-Valves mit organischer Zwischenschicht bisher erreicht wurde ([Maj06a, Maj06b]). Veränderte Laborbedingungen, die nötig sind, um die beschriebenen Schwierigkeiten zu bewältigen, sind im Ansatz durchgeführt worden und sind weiterzuverfolgen. Der Schwerpunkt der nachfolgenden Abschnitte liegt daher auf der Darstellung der durchgeföhrten Messungen, deren Ergebnisse und der Diskussion möglicher Fehlerquellen und Verbesserungsmöglichkeiten.

Die Tabelle 6.5 gibt einen Überblick über die Schichtsysteme der untersuchten organischen Spin-Valves mit P3HT als Zwischenschichtmaterial. Hierbei sind sowohl *Top*- als auch *Bottom-Spin-Valves* betrachtet worden, wie sie in Abb. 6.1 und 6.2 a dargestellt sind. Das zweite Schichtsystem (Tab. 6.5 b) ist ebenfalls ein *Bottom-Spin-Valve*, ist jedoch nur kurzzeitig verwendet worden, da sich die dünne Ta-Schicht als Buffermaterial als ungeeignet herausstellte (siehe Erläuterungen Abs. 6.2.1). Im Folgenden wird der Einfluss verschiedener Schichtfolgen (Abs. 6.3.1) und der Einfluss der Modifikation der Zwischenschichtdicke (Abs. 6.3.2) auf die Zwischenschichtaustauschkopplung betrachtet.

#### 6.3.1 GMR-, $H_{eb}$ und $H_{IEC}$ -Abhängigkeit vom Schichtaufbau

Die physikalischen Eigenschaften, insbesondere der elektrische Widerstand, der organischen Zwischenschichten weichen stark von denen der metallischen Schichten ab (Abs. 3.4.3). Die maximal mögliche Temperatur, der das Polymer ausgesetzt

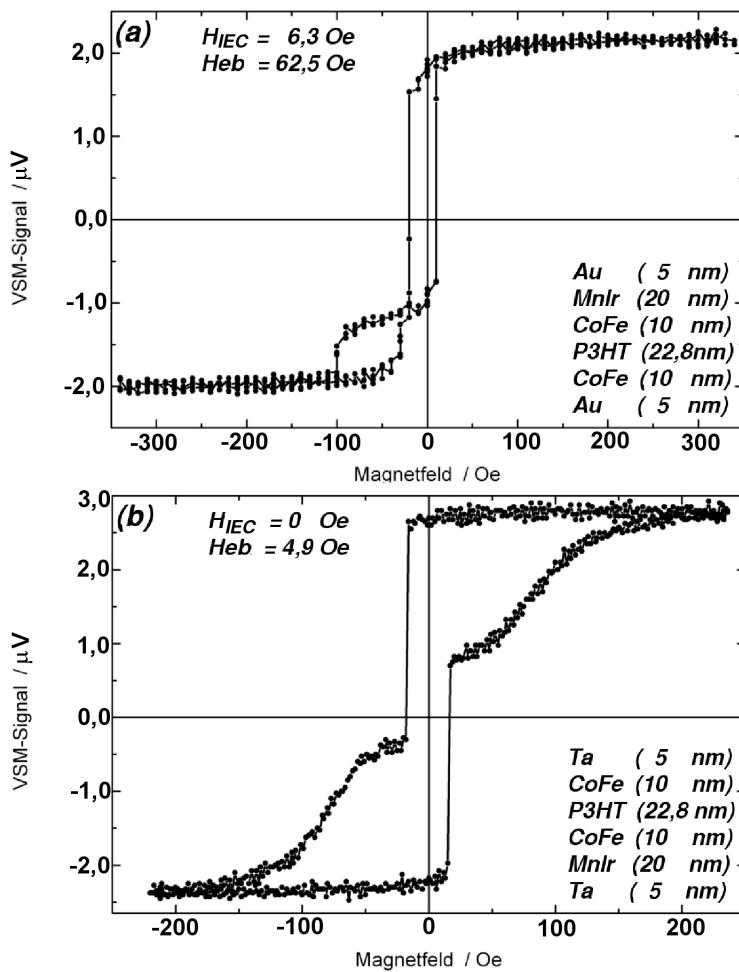
Top		Bottom		Bottom	
Material	Schichtdicke / nm	Material	Schichtdicke / nm	Material	Schichtdicke / nm
<b>(a)</b>		<b>(b)</b>		<b>(c)</b>	
Au <sup>**</sup>	5	Ta	5	Ta	5
MnIr	20	CoFe	10	CoFe	10
CoFe	10	P3HT	variabel	P3HT	variabel
P3HT	variabel	CoFe	10	CoFe	10
CoFe	10	MnIr	20	MnIr	20
Au <sup>**</sup>	5	Ta	5	Cu	50
<i>Silizium-Substrat</i>					

**Tab. 6.5:** Die Schichtdaten für die untersuchten Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht. Es werden für die Experimente drei verschiedene Schichtsysteme genutzt, die sich in der Reihenfolge der Schichten und den Schichtdicken unterscheiden. (a) zeigt das Schichtsystem eines *Top-Spin-Valves*, bei denen für Buffer- und Deckschicht wahlweise Ta oder Au verwendet wurden (Au<sup>\*\*</sup>), (b) und (c) sind *Bottom-Spin-Valves*, die sich lediglich in der eingesetzten Bufferschicht unterscheiden. Die dünne Ta-Bufferschicht hat sich als nicht geeignet erwiesen, weswegen Cu (d=50 nm) verwendet wurde.

werden kann, ohne chemisch verändert zu werden, wird zwischen 12°C und 110°C angegeben (Abs. 3.4.1). Da das P3HT also keine ausreichend hohen Temperaturen ( $T_{FC}=320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) unbeschadet übersteht, kann ein Feldkühlungsprozess für die *Top-Spin-Valves* nicht durchgeführt werden, denn der  $FM_p$  wird erst nach dem Polymer aufgebracht.

Wie zu erwarten zeigen die *Top-Spin-Valves* einen Exchange-Bias-Effekt (Abb. 6.8 a), da die Initialisierung der AF/FM-Kopplung erreicht wurde, indem der AF im Magnetfeld nach dem  $FM_p$  aufgebracht wurde. Dem  $FM_p$  wiederum wird durch das bestehende Magnetfeld während der Herstellung eine uniaxiale Vorzugsrichtung zugeordnet.

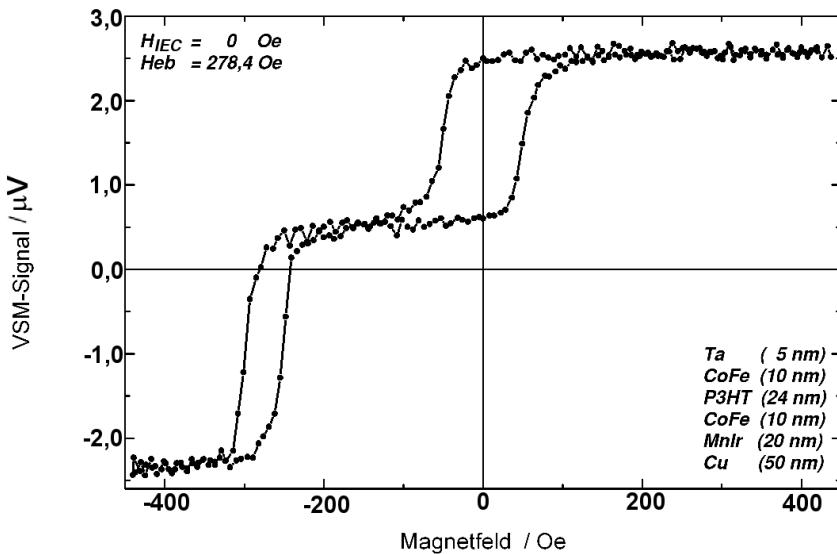
Um die Feldkühlung der Proben dennoch zu ermöglichen, wird das Schichtsystem gewissermaßen umgedreht, so dass der gepinnte FM vor Aufbringen der Zwischenschicht getempert werden kann. Durch die Änderung des Schichtaufbaus konnte somit eine bessere Austauschkopplung erreicht werden, wobei hier jedoch zwischen den



**Abb. 6.8:** Beispieldmessungen der Proben mit P3HT-Zwischenschicht. (a) zeigt die VSM-Messung eines *Top-Spin-Valve* (Zwischenschichtdicke  $d=22,8\text{ nm}$ ), bei der ein deutliches doppelhysteretisches Verhalten zu beobachten ist. Für das analoge *Bottom-Spin-Valve* mit identischen Schichtdicken und dünner Ta-Bufferschicht zeigen sich nur überlagerte Hysteren ohne erkennbare Trennung oder Austauschverschiebung.

Schichtsystemen (b) und (c) (aus Tab. 6.5) unterschieden werden muss. Während bei einem *Top-Spin-Valve* mit P3HT-Zwischenschicht ein doppelhysteretisches Verhalten mit voneinander getrennten Hysteresen beobachtet werden kann (Abb. 6.8 a), zeigen die *Bottom-Spin-Valves* mit dünner Ta-Bufferschicht zwar auch zwei Hysteresen, die jedoch ineinander übergehen und sich lediglich in der Koerzitivfeldstärke unterscheiden (Abb. 6.8 b).

Einen Lösungsansatz bietet der Austausch der Bufferschicht gegen eine dicke Cu-



**Abb. 6.9:** Beispieldmessung für ein *Bottom-Spin-Valve* mit 50 nm-Cu-Bufferschicht (Zwischenenschichtdicke  $d=24,0$  nm). Bereits der Austausch der Bufferschicht verändert das magnetische Verhalten der Systeme nachhaltig. Die untersuchten Systeme zeigten klar getrennte Doppelhysteresen und eine ausgeprägte Austauschverschiebung.

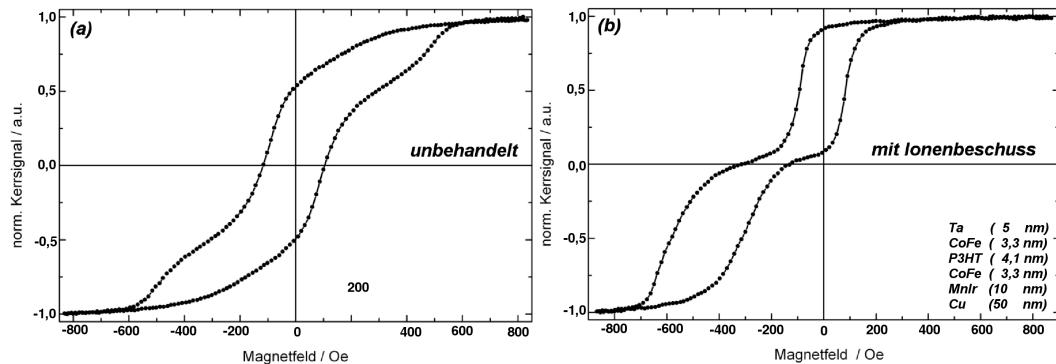
Schicht ( $d=50$  nm), die in der Arbeitsgruppe zurzeit standardmäßig verwendet wird. Die so erreichten Austauschverschiebungen liegen bei ca.  $H_{eb2}=278$  Oe (Abb. 6.9). Im Vergleich zu dem Aufbau in Tab. 6.5 (a) weist die Hysterese des freien FM bei den zuletzt angesprochenen Systemen selbst mit relativ dünner Zwischenenschicht ( $d=2,4$  nm) keinerlei Austauschverschiebung auf und befindet sich symmetrisch um Null des Magnetfeldes. Hier lässt sich klar erkennen, dass das organische Material die Wechselwirkung zwischen den FM besser unterdrückt als dies mit Cu der Fall ist. Dieses Verhalten ist möglicherweise auf die Struktur der organischen Zwischenenschicht zurückzuführen, die nicht kristalliner Art ist, sondern ein eher amorphes Verhalten aufweist.

Auffällig ist aber das große Koerzitivfeld,  $H_c=52$  Oe, welches auf die Rauigkeit der Unterlage zurückzuführen ist. P3HT als Zwischenenschicht bildet eine rauere Unterlage für die nachfolgende CoFe-Schicht als Cu, wodurch das Koerzitivfeld erhöht wird.

Eine Alternative zur Feldkühlung bietet der keV-He Ionenbeschuss [Eng05] zur Initialisierung des Exchange-Bias.

Die Auswertung des 10 keV-He Ionenbeschusses auf das hysteretische Verhalten des

### 6.3 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht



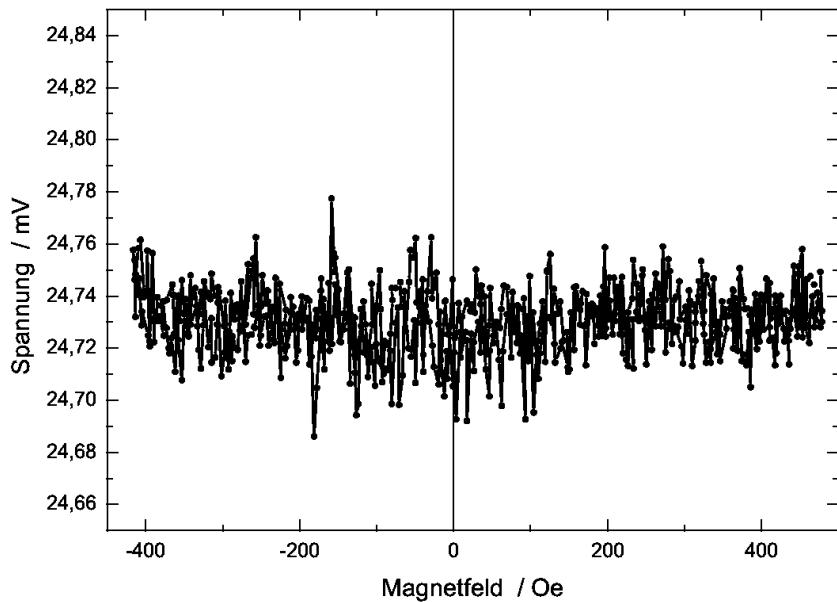
**Abb. 6.10:** Einfluss des Ionenbeschusses auf ein Spin-Valve-System mit organischer P3HT-Zwischenschicht. Durch den Ionenbeschuss mit einer Ionendosis von  $D=1,5 \cdot 10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup> (b) konnte eine Trennung der sich überlagernden Hysteresen (a) und ein Exchange-Bias-Effekt erzielt werden. Eine Zwischenschichtaustauschkopplung besteht zwischen den beiden FM nicht.

Schichtsystems mit organischer P3HT-Zwischenschicht ist in Abb. 6.10 dargestellt. Während die unbeschossenen Proben zwei symmetrisch um das Nullfeld verteilte, überlagerte Hysteresen zeigte, konnte durch den Ionenbeschuss ( $D=1,5 \cdot 10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup>) eine Trennung der Hysteresen und die Initialisierung des Exchange-Bias im FM<sub>p</sub> erzeugt werden. Es wurde für den FM<sub>p</sub> ein Exchange-Bias-Feld von  $H_{eb}=445$  Oe erzielt, während keine Zwischenschichtaustauschkopplung zwischen FM<sub>f</sub> und FM<sub>p</sub> über die organische Zwischenschicht besteht.

Bedauerlicherweise lässt die Austauschverschiebung keinen Rückschluss auf die Höhe des GMR zu. Der Magnetfeldbereich, in dem die magnetischen Momente der benachbarten FM antiparallel zueinander ausgerichtet sind, ist vergrößert, wenn der Exchange-Bias größer ist, ein direkter Zusammenhang mit dem GMR-Effekt besteht jedoch nicht.

Die durchgeführten Vierpunktmessungen zur Bestimmung des GMR-Effektes in CIP-Geometrie dieser Schichtsysteme führte jedoch nicht zum Erfolg (typische Messkurve: Abb. 6.11). Der von anderen Arbeitsgruppen gemessene GMR-Effekt für Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht konnte nicht nachvollzogen werden [Maj06b]. Die Gründe können zahlreich sein.

- 1) Der Vakuumbruch bei Herstellung der Proben, da die Proben nach Aufbringen der CoFe-Schicht aus dem Vakuum entnommen und getempert werden, um anschließend an Luft das P3HT aufzubringen. Während dieses Prozessschrittes ist die



**Abb. 6.11:** Typische GMR-Messkurve der organischen Spin-Valves. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist zu gering, um eine geringe Widerstandsänderung von <0,5 % detektieren zu können.

CoFe-Schicht Oxidationseinflüssen und Verunreinigungen ausgesetzt. Dieser Faktor ist dadurch zu verbessern, indem diese Arbeitsschritte in ein geschlossenes System verlegt werden, welches in Planung ist. Ein mit Stickstoff gefülltes Glove-Bag soll die Schutzatmosphäre für den Coating-Prozess und das Temperiern liefern. So kann verhindert werden, dass die Probe Luftsauerstoff ausgesetzt ist, durch den sich eine Oxidationsschicht auf der CoFe-Schicht ausbildet, die als Isolator fungiert.

2) Der hohe Flächenwiderstand der organischen Schicht. Lässt sich dieser an den Widerstand der metallischen Schichten anpassen, wird der Elektronenfluss durch die funktionellen Schichten ( $FM_p/NM/FM_f$ ) möglicherweise verbessert. Ist der Flächenwiderstand der Zwischenschicht stark erhöht gegenüber dem des angrenzenden FM, dringen die Elektronen gegebenenfalls nicht in die organische Schicht ein. Der Elektronenfluss bei CIP-Geometrie beschränkt sich so auf die Schichten oberhalb der Zwischenschicht.

Ein weiterer kritischer Punkt ist der Nachweis des GMR-Effekts bei organischen Spin-Valves mittels Vierpunktmeßung. Bei Raumtemperatur sind bisher sehr kleine Effekte (0,5% [Maj06a], 1,5% [Maj06b]) für Schichtsysteme mit P3HT als nichtmagnetische Zwischenschicht gemessen worden. Bei diesen Experimenten sind jedoch

### 6.3 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht

---

LSMO und Co als Elektroden verwendet worden. LSMO, das zur Klasse der Perowskite gehört, zeigt eine weit höhere Spinpolarisation und gilt somit als besonders geeignet für den Einsatz in Spin-Valve-Systemen [Maj06b]. Dennoch bleibt auch für diese Materialien das sogenannte *conductivity mismatch problem* bestehen, das beim Kontakt von metallischen FM mit (organischen) halbleitenden Materialien auftritt. Es besagt, dass die Leitfähigkeit des Halbleiters wesentlich geringer ist als die des Metalls. Der hohe Widerstand des Materials dominiert das gesamte System und führt zu einem hohen Grundwiderstand, so dass kleine Widerstandsänderungen verschwindend gering werden und möglicherweise nicht mehr messbar sind.

Eine Steigerung des Effektes lässt sich durch Herabkühlen des Systems erreichen [Zhi06]. Der zur Verfügung stehende Messplatz (Abs. 4.2) kann bisher nicht bei tiefen Temperaturen verwendet werden, da kein Kühlsystem vorhanden ist. Durch Zufügen dieser Funktionalität in Verbindung mit den oben beschriebenen Verbesserungsmöglichkeiten lassen sich voraussichtlich bessere Effekte erreichen. In Kooperation mit Dr. Jan Schmalhorst von der Universität Bielefeld sind Tieftemperatur-Messungen ( $T=13\text{ K}$ ) durchgeführt worden, durch die jedoch auch kein GMR-Effekt nachgewiesen werden konnte.

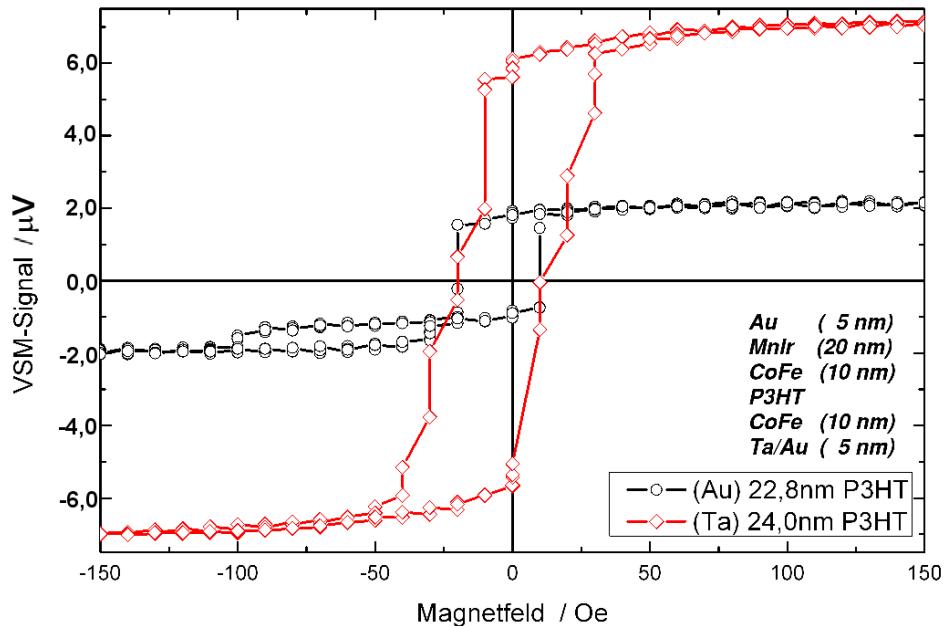
#### 6.3.2 $H_{IEC}$ - und $H_{eb}$ -Abhängigkeit von der P3HT-Zwischenschichtdicke

##### Betrachtung der *Top-Spin-Valves* (a)

Es lässt sich auch hier wieder zwischen Proben differenzieren, bei denen Ta als Buffermaterial verwendet wurde und denen, für die Au verwendet wurde (Abb. 6.12). Ist die CoFe-Schicht auf Ta aufgebracht, so tritt weder bei dünner ( $d=3,7\text{ nm}$ ) noch bei dicker ( $d=24,0\text{ nm}$ ) Zwischenschicht eine Zwischenschichtaustauschkopplung auf. Es wird kein doppelhysteretisches Verhalten beobachtet und die Hysterese ist symmetrisch um den Magnetfeldnullpunkt.

Wird dagegen für die Bufferschicht Au verwendet, kommt die Austauschkopplung zwischen AF und FM zum Tragen und man erhält voneinander getrennte Hysteresen, wobei die auftretende Austauschverschiebung jedoch nur gering ( $H_{eb2} \approx 50\text{ Oe}$ ) ist. Zurückzuführen sind diese Ergebnisse auf die in Abs. 6.2.1 beschriebenen Ein-

flüsse der Bufferschicht auf die CoFe-Schicht. Abb. 6.12 zeigt den Effekt durch den direkten Vergleich zweier bis auf die Bufferschicht nahezu identisch aufgebauten Proben sehr deutlich.

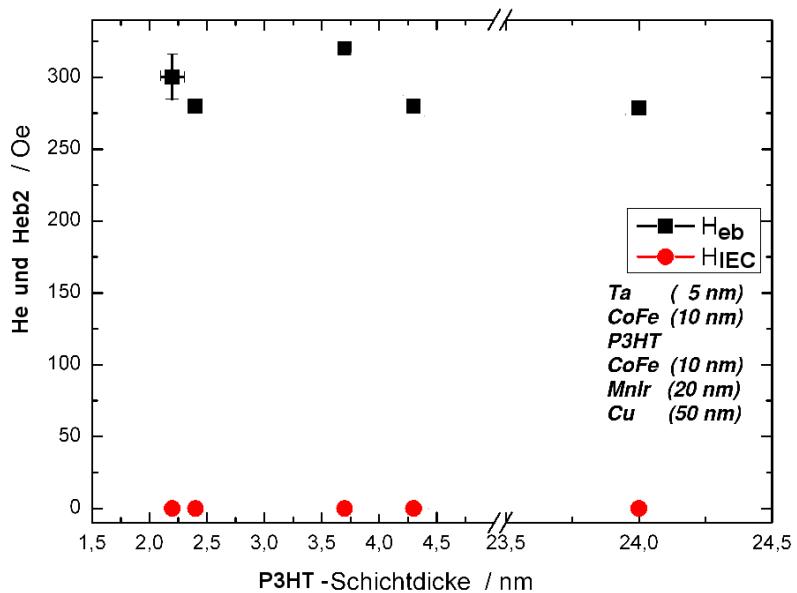


**Abb. 6.12:** Vergleich der VSM-Messungen zweier *Top-Spin-Valves*, deren Bufferschichtmaterial (jeweils  $d=5\text{ nm}$ ) variiert wurde. Die Probe mit dünner Ta-Schicht (roter Graph mit Rauten) zeigt weder doppelhysteretisches Verhalten noch einen Exchange-Bias-Effekt, wobei bei der Probe mit dünner Au-Schicht (schwarzer Graph mit Kreisen) beides beobachtbar ist.

### Betrachtung der *Bottom-Spin-Valves* (c)

Vielversprechende Messergebnisse lieferten die *Bottom-Spin-Valves* mit dicker Cu-Bufferschicht ( $d=50\text{ nm}$ ). Die Proben zeigen ausgeprägtes doppelhysteretisches Verhalten, bei dem die Hysteresen klar voneinander getrennt sind. In Abb. 6.13 sind die Austauschverschiebungen der beiden Ferromagneten in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke dargestellt. Wie man klar erkennen kann, sind die Exchange-Bias-Felder der freien FM weitestgehend symmetrisch um 0 Oe, so dass angenommen werden kann, dass bereits eine dünne P3HT-Zwischenschicht ausreicht, um die Wechselwirkung zwischen den FM zu minimieren.

Die gepinnten FM dagegen weisen eine starke und relativ konstante Austauschverschiebung auf, so dass angenommen werden kann, dass die Dicke der Zwischenschicht relativ geringen Einfluss auf die Kopplungseigenschaften der gepinnten Schicht hat. Sehr gut zu erkennen ist diese Charakteristik durch den Vergleich der dünnen ( $d=2,2\text{ nm}$  bis  $4,3\text{ nm}$ ) Zwischenschichten mit der verhältnismäßig dicken Schicht von  $d=24,0\text{ nm}$ .



**Abb. 6.13:** Die Austauschverschiebungen des freien FM (rote Kreise) und des gepinnten FM (schwarze Quadrate) sind in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke aufgetragen.

Die Ergebnisse der metallischen Spin-Valves bezüglich der Austauschkopplung lassen sich also auf die organischen Spin-Valve-Systeme übertragen. Die Bufferschicht hat einen großen Einfluss auf die AF/FM-Kopplungseigenschaften und die magnetische Entkopplung der beiden FM kann durch die organische Zwischenschicht bewerkstelligt werden. Im Hinblick auf den geringen erreichten GMR-Effekt der analogen metallischen Spin-Valves lässt eine Prognose über die hier erreichbare Widerstandsänderung einen sehr geringen Wert erwarten.

Der hohe Grundwiderstand des Systems, der sich durch die organische P3HT-Schicht ergibt, führt zu einer verschwindend geringen Widerstandsänderung bei der Ummagnetisierung des einen FM. Eine weiterhin einflussnehmende Größe, die eine Messbarkeit des geringen GMR-Effektes verhindert, ist das hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Vierpunktmeßplatzes.

Der Vorteil dieses Schichtaufbaus gegenüber beispielsweise den *Top-Spin-Valves* ist die Möglichkeit der Feldkühlung. Nach Abscheiden des AF und des FM auf das Substrat wird die Probe in den Temperstand überführt, in dem die Kopplung zwischen beiden Schichten initialisiert wird. Erst anschließend wird die organische Schicht aufgebracht.

## 6.4 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer Pentacen-Zwischenschicht

Im abschließenden Teil der Arbeit wurde die organische P3HT-Schicht durch Pentacen (Abs. 3.4.2) ausgetauscht, womit ein weiteres  $\pi$ -konjugiertes Molekül bezüglich seiner Eigenschaften als nichtmagnetische Trennschicht in organischen Spin-Valves untersucht wurde. Die Herstellung der Proben fand in Kooperation mit Dr. Tobat Saragi aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Josef Salbeck aus dem Institut für Chemie (Universität Kassel) statt. Die Abscheidung der metallischen Schichten wurde weiterhin in der Arbeitsgruppe Ehresmann durchgeführt, während die chemische Gasphasenabscheidung vom Pentacen von Dr. Tobat Saragi übernommen wurde.

Pentacen wurde aufgrund des Überlapps der  $\pi$ -Orbitale und der daraus folgenden guten Leitfähigkeit gewählt. Die ermittelten Leitfähigkeiten der hergestellten Pentacen-Schichten sind um Größenordnungen höher als die der P3HT-Schichten (Abs. 3.4.3), so dass zunächst ein messbarer GMR-Effekt erwartet werden kann.

Für die Experimente wurde auf *Bottom-Spin-Valves* zurückgegriffen, die zuletzt bereits bei den metallischen und P3HT-Spin-Valves verwendet wurden (Abb. 6.2 b) und deren Schichtaufbau in Tab. 6.6 der übersichtshalber dargestellt ist.

Für die Proben wurden wiederum MOKE- und VSM-Messungen als Voruntersuchung durchgeführt. Die so erhaltenen Messdaten bieten eine vielversprechende Grundlage für die Bestimmung des GMR-Effektes. Dennoch treten hier die gleichen Probleme auf, wie sie für die P3HT-Proben beschrieben wurden. Der Grundwiderstand des Materials bzw. der Proben ist zwar bereits um zwei Größenordnungen geringer (vgl. Tab. 3.4), voraussichtlich ungeachtet dessen zu hoch, um die sehr geringe Widerstandsänderung detektieren zu können. Zudem sind bislang keine Spin-Valves bekannt, für die als organische Zwischenschicht Pentacen verwendet wurde. Als Ma-

## 6.4 CoFe/MnIr-Spin-Valves mit organischer Pentacen-Zwischenschicht

Material	Schichtdicke / nm
Ta	5
CoFe	3,3
Pentacen	variabel
CoFe	3,3
MnIr	10
Cu	50
<i>Silizium-Substrat</i>	

**Tab. 6.6:** Die Schichtdaten für die untersuchten Spin-Valves mit organischer Pentacen-Zwischenschicht. Ausschließlich die Schichtdicke von Pentacen wurde variiert, während alle weiteren Schichtdicken konstant gehalten wurden.

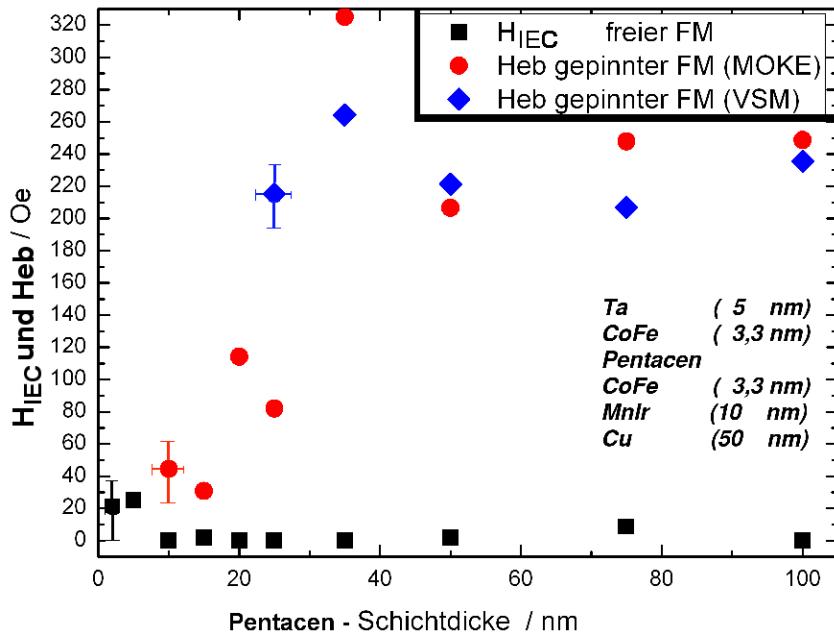
terial in organischen Feldeffekt-Transistoren ist es vielversprechend [RCN04], die Eigenschaften und die Möglichkeiten von Pentacen in GMR-Sensoren gilt es zu untersuchen.

### 6.4.1 $H_{IEC}$ - und $H_{eb}$ -Abhängigkeit von der Pentacen-Zwischenschichtdicke

Anhand der MOKE- und VSM-Messungen sind zwei Merkmale der Proben und der Messapparaturen gut zu beobachten.

Zum Einen lässt sich bei diesem Schichtsystem gut erkennen, dass eine Mindestdicke der Zwischenschicht erforderlich ist, um ein doppelhysteretisches Verhalten zu erreichen. Die Grenze liegt für die untersuchten Proben bei einer Zwischenschichtdicke zwischen  $d=5,0$  nm und 10 nm, erst dann sind die Hysterese des  $FM_f$  und des  $FM_p$  getrennt und lassen sich unterscheiden. Ab dieser Grenze besteht jedoch keine Wechselwirkung zwischen beiden ferromagnetischen Schichten, was man daran erkennt, dass die Hysterese des freien FM keine magnetische Kopplung aufweist. Dieses Verhalten wird aus Abb. 6.14 deutlich, in der die Austauschverschiebung gegen die Zwischenschichtdicke aufgetragen ist.

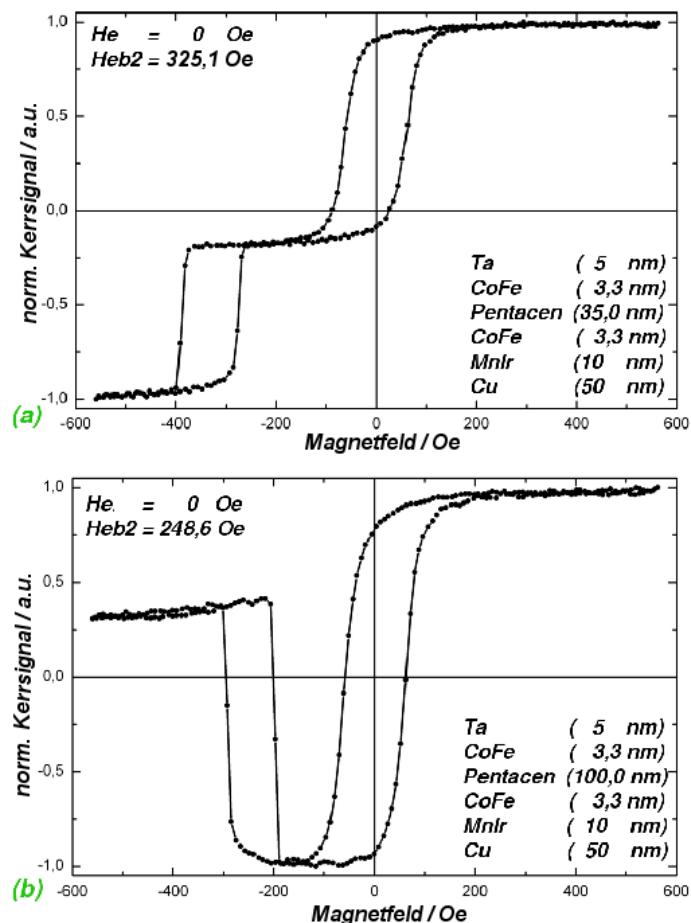
Das Exchange-Bias-Feld des  $FM_f$  ist nahezu konstant bei  $H_e=0$  Oe, während das des



**Abb. 6.14:** Übersicht des Exchange-Bias in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke. Die Hysterese des freien FM (rote Kurve, Kreise) ist nahezu konstant symmetrisch um den Magnetfeldnullpunkt, während die Austauschverschiebung des gepinnten FM (schwarze Kurve, Rauten) mit zunehmender Zwischenschichtdicke zunimmt. Man erkennt, dass ein doppelhysteretisches Verhalten erst ab einer gewissen Dicke der nichtmagnetischen Zwischenschicht auftritt ( $d=10$  nm) und die Kopplung und Verschiebung für den gepinnten FM nicht konstant ist, sondern einer gewissen Statistik unterworfen ist (z.B. für  $d=25$  nm), da hier die Verschiebung wieder abfällt.

FM ( $H_{eb2}$ ) mit zunehmender Zwischenschichtdicke stetig größer wird. Der Abfall zwischen den Schichtdicken  $d=10$  nm und 15 nm bzw.  $d=20$  nm und 25 nm ist auf die statistische Charakteristik der Austauschkopplung zurückzuführen. Beispielsweise durch verringerte Schichtqualität der MnIr- oder CoFe-Schicht bzw. deren Grenzfläche wird eine geringere Kopplung und damit eine geringere Austauschverschiebung erreicht. Zur Kontrolle des beobachteten Verhaltens bei den untersuchten Proben ist die Herstellung einiger baugleicher Proben nötig, um den statistischen Einfluss zu minimieren.

Die weitere Beobachtung, die anhand dieser Proben gemacht werden konnte, ist die Messgrenze des verwendeten Magnetometers. In Abb. 6.15 sind zwei Beispieldmessungen dargestellt, die den Unterschied zwischen der Messung einer relativ dünnen Probe (gesamte Dicke der funktionellen Schichten plus Deckschicht: 56,6 nm) und der

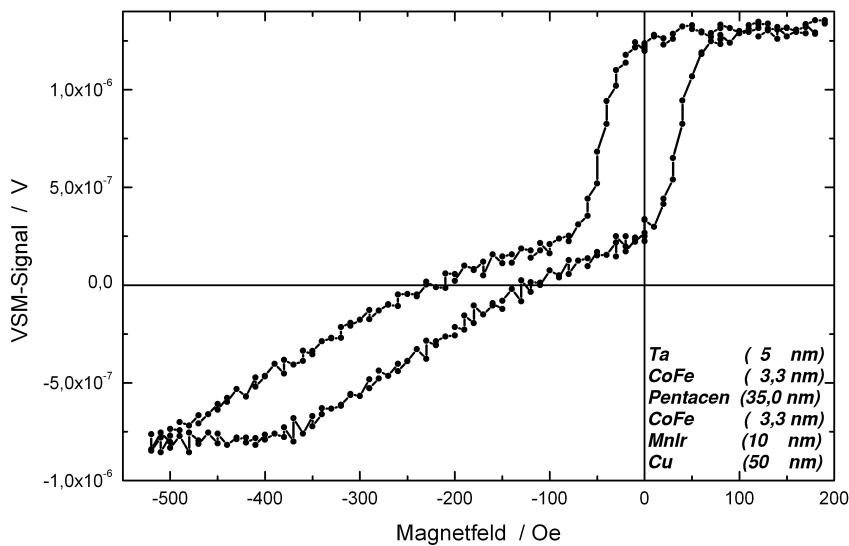


**Abb. 6.15:** Messbeispiele zur Demonstration der Messgrenze des MOKE. Während für die Probe mit der dünneren Zwischenschicht ( $d=35,0$  nm) ein typisches Verhalten zeigt (a), wird bei dickeren Zwischenschichten ( $d=100,0$  nm) die Auflösungs- bzw. Messgrenze des optischen Kerr-Magnetometers erreicht. Durch Interferenzeffekte kommt es zu einem "Umklappen" der Hysterese des gepinnten FM.

Messung einer relativ dicken Probe (gesamt: 121,6 nm) verdeutlichen. Während in Abb. 6.15 a eine typische Messkurve einer MOKE-Messung eines Spin-Valve-Systems zu sehen ist, überrascht die Abb. 6.15 b zunächst. Die Hysterese des gepinnten FM ist gewissermaßen hochgeklappt, wenn man die Abb. a und b vergleicht. Der Grund für dieses Umklappen sind Interferenzeffekte, die bei der MOKE-Messung auftreten, wenn die Schichten zu dick werden.

Der Laserspot, der für die Messung genutzt wird, hat eine endliche Eindringtiefe in die Probe, das darüber hinausgehende, d.h. tieferliegende Material hat keinen Ein-

fluss auf die Messung. Durch die dicke Materialschicht und die tiefliegende Grenzfläche zwischen zwei Schichten kommt es zu einer Phasenverschiebung des polarisierten Lichts des Lasers, das auf die Probe gestrahlten wird. Das Magnetometer detektiert jedoch die Polarisation des Lichts, welches von der Probe reflektiert wird. Kommt es zu Phasenverschiebungen des Laserlichts, wird die Messung gewissermaßen verfälscht, da die Polarisation um  $90^\circ$  Phasenverschoben vorliegt. Die prinzipielle Messmethode wird durch diesen Effekt nicht beeinflusst, so dass die Bestimmung des Exchange-Bias nach wie vor möglich ist.



**Abb. 6.16:** Messkurve einer VSM-Messung der organischen Pentacen-Spin-Valves. Die Schicht des organischen Materials weist keine geordnete Struktur auf (wie beispielsweise die kristalline Struktur von Cu), so dass unterschiedliche Dicken innerhalb der Schicht entstehen. Zudem sind die magnetischen Körner aus diesem Grund nicht mehr gleich groß und weisen unterschiedliche Eigenschaften auf. Die breite ungleichmäßige Hysteresekurve wird durch Domänenwachstum und Wandverschiebungen hervorgerufen.

Eine andere Besonderheit ist zu beobachten, wenn für dieses Schichtsystem VSM-Messungen durchgeführt werden. Während die MOKE-Messung zwei eindeutig von einander getrennte Hysteresen hervorbringt, die zudem noch eher rechteckig sind, erhält man aus der VSM-Messung ineinander übergehende Hysteresen (Abb. 6.16). Der Anteil des freien FM ist auch hier eher rechteckig, während der des gepinnten FM breit und flach ist. Der Grund ist in der Methode der Messung zu finden. Beim MOKE ist die Messung durch den Laserspot auf einen kleinen Punkt von ca.  $50 \mu\text{m}$  beschränkt, wobei beim VSM die Magnetisierung der gesamten Probe gemessen

wird.

Damit lässt sich nun die Form der verschobenen Hysterese aus Abb. 6.16 erklären. Der ausschlaggebende Punkt ist die Beschaffenheit der Zwischenschicht. Die metallische Cu-Zwischenschicht beispielsweise liegt auf dem Substrat in einer kristallinen Struktur vor. Dies trifft jedoch für Pentacen nicht zu, da es sich zunächst nicht um einzelne Atome handelt, die durch Plasmastöße aus einem Target herausgeschlagen werden, sondern um Moleküle, die verhältnismäßig groß sind. Die Moleküle, bestehend aus fünf Benzen-Ringen, werden während des Abscheidens auf das Substrat nicht verändert, so dass sie ein gewisses Volumen für sich beanspruchen. Abhängig von der Orientierung der Moleküle in der Schicht ist die Schichtstruktur und -dicke gleichmäßiger oder variiert stärker. Die breite und ungleichmäßige Hysterese des gepinnten FM, die die VSM-Messung ergeben hat, kann aufgrund der eben beschriebenen Schichteigenschaften auf die magnetische Struktur der zurückgeführt werden. Besteht keine Gleichmäßigkeit in der Schicht, sind voraussichtlich auch die magnetischen Körner nicht gleich. Wird durch das externe Magnetfeld eine Ummagnetisierung der Spins erzwungen, kann es zu Wandverschiebungen der Körner kommen, so dass einige Körner auf Kosten anderer wachsen. Diese magnetisieren nun aber nicht alle gleichzeitig um, sondern anschaulich beschrieben zunächst die Spins des ursprünglichen Korns, anschließend diejenigen, die durch die Wandverschiebungen später dem Korn ebenfalls angehören. So kommt es nach und nach zu einem Domänenwachstum, in dem die Spins gewissermaßen wie Dominosteine nacheinander ummagnetisieren. Hierdurch entsteht eine breit gezogene Hysterekurve, wie sie in Abb. 6.16 zu sehen ist.

## 7 Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit beinhaltete die Realisierung und Untersuchung von Spin-Valves mit freiem ( $FM_f$ ) und durch eine angrenzende antiferromagnetische Schicht gepinntem ( $FM_p$ ) Ferromagneten, die durch eine nichtmagnetische leitende Zwischenschicht voneinander magnetisch entkoppelt sind. Ausgehend von der Untersuchung rein metallischer Spin-Valves mit Cu als Zwischenschichtmaterial erfolgte die Umsetzung von Spin-Valve-Systemen mit organischer P3HT- und weiterhin Pentacen-Zwischenschicht, anhand derer der GMR-Effekt untersucht werden sollte.

Der GMR-Effekt bezeichnet die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom externen Magnetfeld, dessen Nachweis über die Vierpunkt-messmethode erfolgte.

Der entsprechende Messplatz wurde im Rahmen der Arbeit wieder in Betrieb genommen. Einige Komponenten, wie beispielsweise die Stromquelle und das Messprogramm wurden ausgetauscht, die durch Umbaumaßnahmen und Treiberaktualisierungen nicht mehr lauffähig waren.

Im ersten Schritt der Arbeit wurden an rein metallischen Spin-Valves die Auswirkung der Zwischenschichtdicke und die Modifikation der Schichtfolge innerhalb der Schichtsysteme auf die GMR-Effekthöhe untersucht. Dabei wurde bei den Spin-Valves mit CoFe/MnIr/Cu/CoFe-Aufbau die Cu-Zwischenschichtdicke variiert und zwischen *Top*- und *Bottom-Spin-Valves* unterschieden. Die Auswirkung der Zwischenschichtdicke auf die GMR-Effektamplitude kann mit den Ergebnissen, die beispielsweise in [ETL01] dokumentiert sind, verglichen werden. Der Unterschied zwischen *Top*- und *Bottom-Spin-Valves* lieferte nicht das erwartete Ergebnis, dass an den *Bottom-Spin-Valves* ein höherer GMR-Effekt messbar ist, führte jedoch zu Untersuchungen bezüglich der Auswirkungen des Buffermaterials, für das ein starker Einfluss nachgewiesen werden konnte. Mit Ta als Buffermaterial kann eine höhere GMR-Effektamplitude erreicht werden, wenn CoFe die nachfolgende Schicht bildet,

---

während Au als Buffermaterial in dem Fall eher ungeeignet ist. Bildet MnIr die angrenzende Schicht, ist Cu als Bufferschicht das geeignete Material, Ta hingegen ist ungeeignet. Begründet liegen diese Ergebnisse in den Texturen der Materialien.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die metallische durch eine organische P3HT-Zwischenschicht ausgetauscht. Ziel war die Untersuchung, inwieweit sich die metallischen Spin-Valves als organische Analoga umsetzen lassen, d.h. die Schichtdicken und der prinzipielle Schichtaufbau bleiben unverändert, lediglich die Zwischenschicht wird verändert.

Es wurde beobachtet, dass die Umsetzung prinzipiell möglich ist, jedoch ein Vakuumbruch zwischen dem Aufbringen der metallischen und organischen Schichten zu Problemen führt. Als Lösungsansatz wurde bereits mit apparativen Weiterentwicklungen begonnen, die das Herstellen des Schichtsystems in Schutzatmosphäre ermöglichen. Die Untersuchungen lassen erwarten, dass auch bei den Spin-Valves mit organischer P3HT-Zwischenschicht ein GMR-Effekt nachweisbar ist, wenn die Prozessbedingungen optimiert sind.

Zudem konnte nachgewiesen werden, dass sich der keV-He-Ionenbeschuss für die Initialisierung des Exchange-Bias bei Spin-Valves mit organischer Zwischenschicht eignet. Diesbezügliche Untersuchungen wurden durchgeführt, da für *Bottom-Spin-Valves* mit gepinntem FM eine Initialisierung der Austauschkopplung über einen Feldkühlungsprozess nötig ist, dieser jedoch für die Spin-Valves mit organischer Zwischenschicht nicht ohne Weiteres möglich. Wird feldgekühlt bevor die organische Schicht aufgebracht wird, treten Oxidationen an der freiliegenden CoFe-Schicht auf, wird jedoch nach Fertigstellen des Schichtsystems feldgekühlt, wird das organische Material durch die Temperaturen ( $T_{FC}=320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) beschädigt.

Den Abschluss der Arbeit bildeten Untersuchungen an Spin-Valves mit organischer Pentacen-Zwischenschicht. Bei diesem Material handelt es sich um ein sogenanntes *small molecule*, das ebenfalls ein  $\pi$ -konjugiertes Elektronensystem aufweist wie das Polymer P3HT. Die Leitfähigkeit des hier verwendeten Materials ist um zwei Größenordnungen besser als das von P3HT, so dass es möglicherweise geeigneter für die Anwendung in Spin-Valves ist.

Die durchgeführten Voruntersuchungen mittels MOKE und VSM dieser Schichtsysteme lassen prinzipiell einen GMR-Effekt erwarten. Der Nachweis kann jedoch auch hier voraussichtlich nur bei tiefen Temperaturen und einer hochsensitiven Messapparatur erfolgen.

Um die Thematik dieser Arbeit weiter zu verfolgen, ist der erste Schritt die Verbesserung der Messapparatur, bestenfalls die Installation einer Messanlage mit der Möglichkeit, bei tiefen Temperaturen zu messen, da hier die größte Problematik für den Nachweis des GMR-Effektes gesehen werden kann. Für die Herstellung der Schichtsysteme in Schutzatmosphäre wurden bereits erste Arbeiten durchgeführt, sind jedoch zunächst weiterzuverfolgen und abzuschließen.



# A Magnetische Größen und Einheiten

Für die magnetischen Größen werden in der Literatur häufig unterschiedliche Einheiten genutzt. So werden sowohl das veraltete cgs-System (*centimeter-gram-second system*) als auch das eigentlich aktuelle SI-System (*Système International d'Unités*) genutzt. Die folgende Tabelle A.1 gibt einen Überblick über die Zusammenhänge der in dieser Arbeit verwendeten Einheiten im cgs- und SI-System.

Physikalische Größe	SI-Einheit	cgs-Einheit
magnetische Feldstärke $H$	$1 \text{ A/m}$	$4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe}$
magnetische Flussdichte $B$	$1 \text{ T} = 1 \text{ Vs/m}^2$	$10^4 \text{ G}$
Magnetisierung $M$	$1 \text{ A/m}$	$4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe}$

**Tab. A.1:** Magnetische Einheiten im SI-System (*Système International d'Unités*) und im cgs-System (*centimeter-gram-second system*) sowie deren Zusammenhänge.

Unter Berücksichtigung der Beziehung  $B = \mu_0 \mu_r H$  ( $\mu_r \approx 1$  für Luft) und der allgemeinen Faustregel für die Umrechnung zwischen den Einheiten Oe und A/m,

$$\begin{aligned} 1 \text{ Oe} &\approx 80 \text{ A/m} \\ 1 \text{ kA/m} &\approx 12,5 \text{ Oe}, \end{aligned} \tag{A.1}$$

lässt sich eine übersichtliche Umrechnungstabelle für die verschiedenen Einheiten von magnetischer Feldstärke und Flussdichte im SI- und cgs-System erstellen:

In der Arbeit wird für die Magnetisierung und die magnetische Feldstärke hauptsächlich die cgs-Einheit Oe verwendet, da sich diese im Bereich des Magnetismus

---

	<b>kA/m</b>	<b>G</b>	<b>Oe</b>	<b>mT</b>
<b>kA/m</b>	1	12,5	12,5	1,25
<b>G</b>	0,08	1	1	0,1
<b>Oe</b>	0,08	1	1	0,1
<b>mT</b>	0,9	10	10	1

**Tab. A.2:** Gerundete Umrechnungsfaktoren für die gebräuchlichen Einheiten von magnetischer Feldstärke und Flussdichte in Luft.

etabliert hat und die noch gebräuchlichere Einheit ist.

## B Häufig verwendete Abkürzungen

**AF** – Antiferromagnet

**FM** – Ferromagnet

**FM<sub>p</sub>** – gepinnter Ferromagnet

**FM<sub>f</sub>** – freier Ferromagnet

**NM** – Nichtmagnet

**AMR** – Anisotroper Magnetowiderstand

**CMR** – Kolossal Magnetowiderstand

**TMR** – Tunnelmagnetowiderstand

**GMR** – Riesenmagnetowiderstand

**T<sub>N</sub>** – NÉEL-Temperatur des Antiferromagneten

**T<sub>C</sub>** – CURIE-Temperatur des Ferromagneten

**T<sub>B</sub>** – Blocking-Temperatur

---

**H<sub>eb</sub>** – Austauschverschiebungsfeld, Exchange-Bias-Feld

**H<sub>C</sub>** – Koerzitivfeld

**P3HT** – Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

**LSMO** – La<sub>0,67</sub>Sr<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub>, Lanthan-Strontium-Manganoxid

**CoFe** – Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>

**MnIr** – Mn<sub>83</sub>Ir<sub>17</sub>

**CIP-Geometrie** – Messgeometrie der Vierpunkt-messmethode  
current-in-plane

**CPP-Geometrie** – Messgeometrie der Vierpunkt-messmethode  
current-perpendicular-to-plane

**MOKE** – Magneto-optischer Kerreffekt, Magneto-optisches Kerrmagnetometer

**VSM** – Vibrationsmagnetometer, Vibrating-Sample-Magnetometer

## C Vergleich der untersuchten Spin-Valve-Systeme

Ein Vergleich der verschiedenen Spin-Valve-Systeme lässt sich nur bedingt durchführen, da die verwendeten Materialien an sich bereits nicht vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Durch die unterschiedlichen Herstellungsmethoden sind auch die Prozessparameter nicht direkt vergleichbar.

Für eine grobe, übersichtliche Gegenüberstellung werden im Folgenden die relevanten Daten der untersuchten Systeme tabellarisch dargestellt.

metallische Spin-Valves mit Cu-Zwischenschicht							
Typ	Zwischen-schicht / nm	ge-tempert	H <sub>IEC</sub> / Oe	H <sub>eb</sub> / Oe	H <sub>c1</sub> / Oe	H <sub>c2</sub> / Oe	GMR / %
<i>Top-Spin-Valves, Typ (a)</i>							
(Ta)	2,5	⊗	11,6	96,3	31,0	42,4	1,4
(Ta)	2,5	√	11,6	113,6	7,4	23,1	3,7
(Au)	2,5	⊗	50,0	105,6	5,6	37,5	0,9
(Au)	2,5	⊗	44,5	100,1	27,8	55,6	0,7
(Au)	2,5	√	33,3	133,4	50,0	83,4	2,0
(Au)	4,0	⊗	26,7	133,4	11,7	26,7	1,2
(Au)	4,0	√	38,2	205,8	14,7	47,0	2,2
(Au)	4,0	⊗	33,4	133,4	16,7	46,7	1,3
(Au)	4,0	√	33,4	156,7	16,7	56,7	2,3

**Tab. C.1:** Übersichtstabelle der metallischen Spin-Valves mit Cu-Zwischenschicht. Typ (a): Au/Ta(5 nm)-CoFe(10 nm)-Cu(X nm)-CoFe(10 nm)-MnIr(20 nm)-Au/Ta(5 nm). Die Zwischenschichtdicke, getempert oder ungetempert und welche Buffer-/Deckschicht ist in der Tabelle angegeben mit den zugehörigen Messdaten.

metallische Spin-Valves mit Cu-Zwischenschicht							
Typ	Zwischen-schicht / nm	ge-tempert	H <sub>IEC</sub> / Oe	H <sub>eb</sub> / Oe	H <sub>c1</sub> / Oe	H <sub>c2</sub> / Oe	GMR / %
<i>Bottom-Spin-Valves, Typ (b)</i>							
(Cu)	0,9	✓	210,6	263,3	10,5	18,4	0,64
	1,0	✓	113,4	328,2	11,2	33,4	0,14
	1,1	✓	115,8	358,0	5,3	21,0	0,26
	2,0	✓	105,8	423,4	8,8	23,5	0,30
	2,1	✓	152,9	–	82,4	–	0,00
	2,3	✓	66,7	383,4	8,3	33,3	0,29
	2,5	✓	61,8	176,3	9,5	19,0	0,44
	2,6	✓	129,0	433,4	16,6	62,4	0,20
	2,8	✓	71,4	600,0	42,9	85,7	0,32
	3,0	✓	43,1	596,6	43,1	79,1	0,45
	3,5	✓	28,8	632,5	57,5	93,4	0,39
	4,0	✓	28,8	495,9	53,9	100,6	0,31

**Tab. C.2:** Übersichtstabelle der metallischen Spin-Valves mit Cu-Zwischenschicht. Typ (b): Cu(50 nm)-MnIr(10 nm)-CoFe(3,3 nm)-Cu(X nm)-CoFe(3,3 nm)-Ta(5 nm).

organische Spin-Valves mit P3HT-Zwischenschicht						
Typ	Zwischen-schicht / nm	ge-tempert	H <sub>IEC</sub> / Oe	H <sub>eb</sub> / Oe	H <sub>c1</sub> / Oe	H <sub>c2</sub> / Oe
<i>Top-Spin-Valves, Typ (a)</i>						
(Ta)/(Au)	22,8	⊗	6,3	62,5	8,5	32,8
(Au)/(Au)	24,0	⊗	4,3	‘	14,3	
(Au)/(Au)	25,1	⊗	5,6	55,6	15,3	36,1
<i>Bottom-Spin-Valves, Typ (b)</i>						
(Ta)	3,7	⊗	0,0	–	13,9	–
	22,8	⊗	0,0	4,9	17,1	146,4
	24,0	⊗	0,0	10,7	18,7	100,1
	25,1	⊗	0,0	14,6	19,5	146,4
	52,0	⊗	0,0	7,1	19,6	149,9
	96,4	⊗	4,7	4,7	20,9	144,2
<i>Bottom-Spin-Valves, Typ (c)</i>						
(Cu)	2,2	✓	0,0	300,0	32,5	45,0
	2,4	✓	0,0	280,0	20,0	47,5
	3,7	✓	0,0	289,1	11,1	66,7
	3,7	✓	0,0	320,0	20,0	35,0
	4,3	✓	0,0	280,0	27,5	40,0
	24,0	✓	0,0	278,4	63,9	21,8

**Tab. C.3:** Übersichtstabelle der organischen Spin-Valves mit P3HT-Zwischenschicht. Typ (a): Ta/Au(5 nm)-CoFe(10 nm)-P3HT(X nm)-CoFe(10 nm)-MnIr(20 nm)-Ta/Au(5 nm); Typ (b): Ta(5 nm)-MnIr(20 nm)-CoFe(10 nm)-P3HT(X nm)-CoFe(10 nm)-Ta(5 nm); Typ (c): Cu(50 nm)-MnIr(20 nm)-CoFe(10 nm)-P3HT(X nm)-CoFe(10 nm)-Ta(5 nm). Die tabellarische Übersicht enthält die verfügbaren Messdaten, der GMR ist für diese Schichtsysteme nicht bestimmbar gewesen.

organische Spin-Valves mit Pentacen-Zwischenschicht						
Zwischen-schicht / nm	ge- tempert	H <sub>IEC</sub> / Oe	H <sub>eb</sub> / Oe	H <sub>c1</sub> / Oe	H <sub>c2</sub> / Oe	MOKE/VSM
<i>Bottom-Spin-Valves, Typ (a)</i>						
2	✓	20,9	–	29,2	–	MOKE
5	✓	25,0	–	39,4	–	MOKE
10	✓	0,0	44,5	44,5	29,2	MOKE
15	✓	1,9	30,8	41,4	40,4	MOKE
20	✓	0,0	114,2	35,7	109,5	MOKE
25	✓	0,0	82,0	45,9	38,9	MOKE
25	✓	3,0	215,1	33,3	206,0	VSM
35	✓	0,0	325,0	62,9	57,2	MOKE
35	✓	0,0	264,2	39,3	221,3	VSM
50	✓	1,7	206,7	41,7	40,0	MOKE
50	✓	7,1	221,3	35,7	203,5	VSM
75	✓	8,7	247,8	65,2	60,9	MOKE
75	✓	3,6	207,1	46,4	189,2	VSM
100	✓	0,0	248,6	60,0	45,7	MOKE
100	✓	7,1	235,6	44,6	214,2	VSM

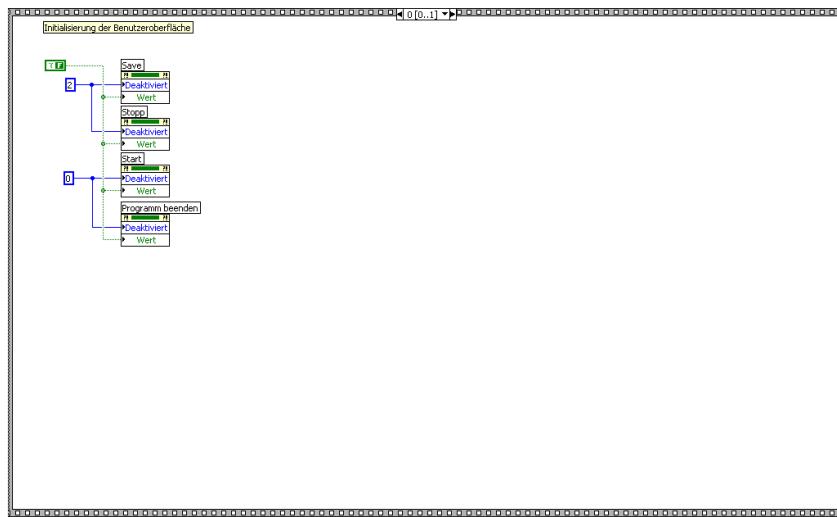
**Tab. C.4:** Übersichtstabelle der organischen Spin-Valves mit Pentacen-Zwischenschicht.

Typ (a): Cu(50 nm)-MnIr(10 nm)-CoFe(3,3 nm)-Pentacen(X nm)-CoFe(3,3 nm)-Ta(5 nm). Bestimmbare Messdaten sind entsprechend der Schichtsysteme eingetragen, der GMR ist nicht bestimmbar gewesen.

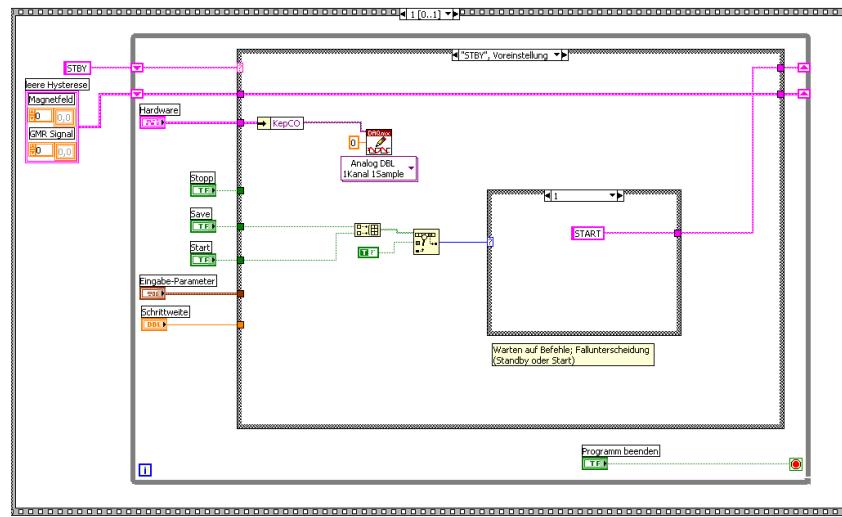
## D Graphischer Quellcode des Messprogramms

Wie in Kap.4.2.2 beschrieben, wurde das Messprogramm für den Vierpunktmessplatz erneuert, da aufgrund der Umstellung auf neue Treiber und Modifikation des Messaufbaus das ursprüngliche Programm nicht mehr lauffähig war.

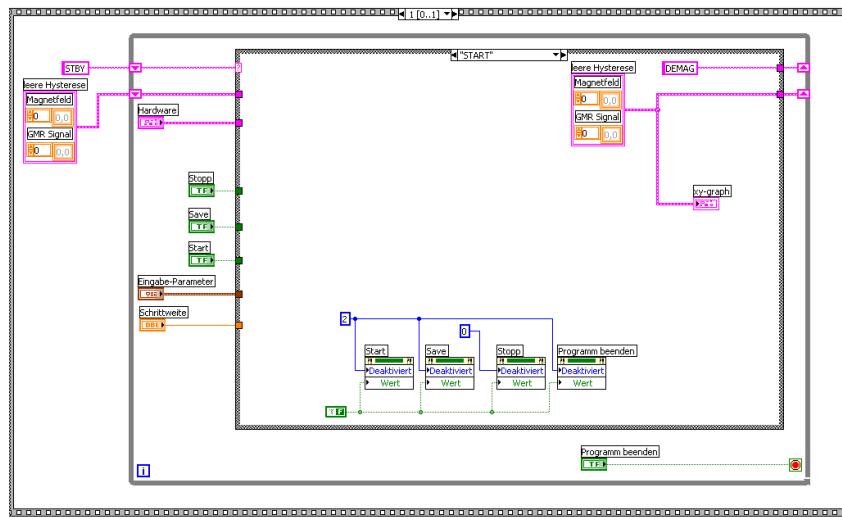
Im Folgenden wird hier für die vollständige Beschreibung der im Rahmen der Arbeit erneuerten Software der Quellcode des Messprogramms der Programmierung in LabVIEW™ abgebildet. Zunächst erfolgt eine Beschreibung des Hauptprogramms, der die Vorstellung der Unterprogramme folgt.



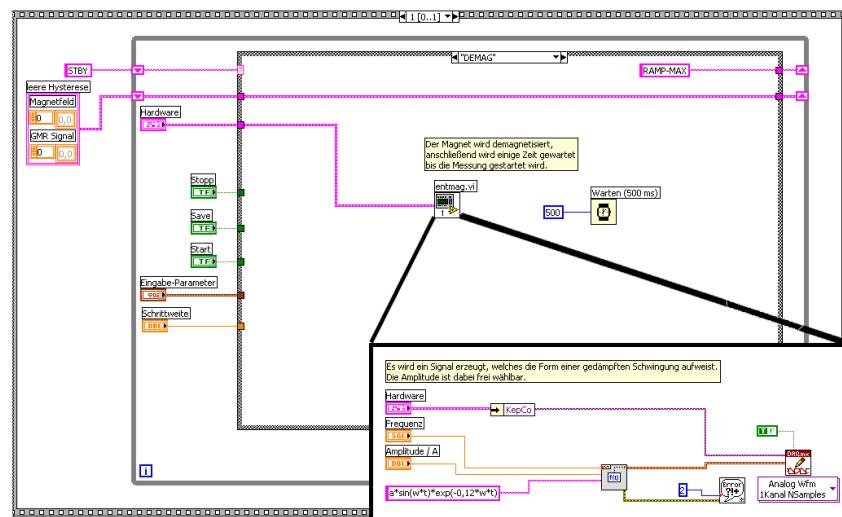
**Abb. D.1:** Quellcode der Initialisierung der GUI des Messprogramms: Es wird festgelegt, wie die Benutzeroberfläche bei Start des Programms aussieht, welche Bedienelemente aktiviert bzw. deaktiviert sind und welchen Wert sie haben (Wahr oder Unwahr, Standardwert, etc.).



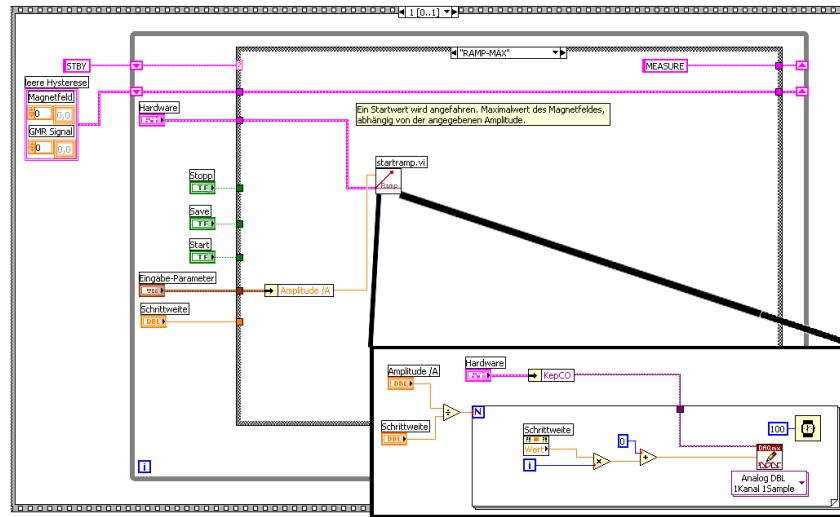
**Abb. D.2:** Quellcode des Bereitschaftsmodus des Messprogramms: Bei Start des Programms werden die Werte (Wahr, Unwahr) der Bedienelemente "Start" und "Save" überprüft, nach denen sich der weitere Verlauf des Programms orientiert. Sind beide Werte Unwahr, bleibt das Programm ohne Änderung in diesem Zustand. Ändert sich einer der Werte auf Wahr, werden die Funktionen ausgeführt, die mit diesen Werten verknüpft sind (Abb. D.3 oder Abb. D.10). Zusätzlich wird in diesem Abschnitt des Programms das KepCo auf Null gesetzt.



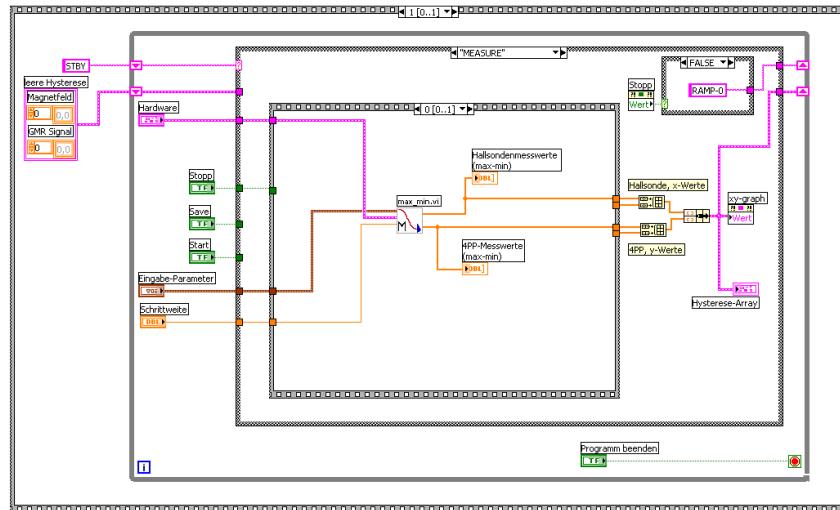
**Abb. D.3:** Quellcode der Initialisierung einer Messung nach Betätigen der Schaltfläche "Start": Die Status und Werte der Schaltflächen wird dem Mess-Modus angepasst, "Start", "Save" und die Beendigung des Programms sind in diesem Modus nicht möglich, lediglich das Stoppen ("Stop") der Messung. Die aktuelle Matrix des dargestellten Graphen wird durch eine leere Matrix ersetzt.



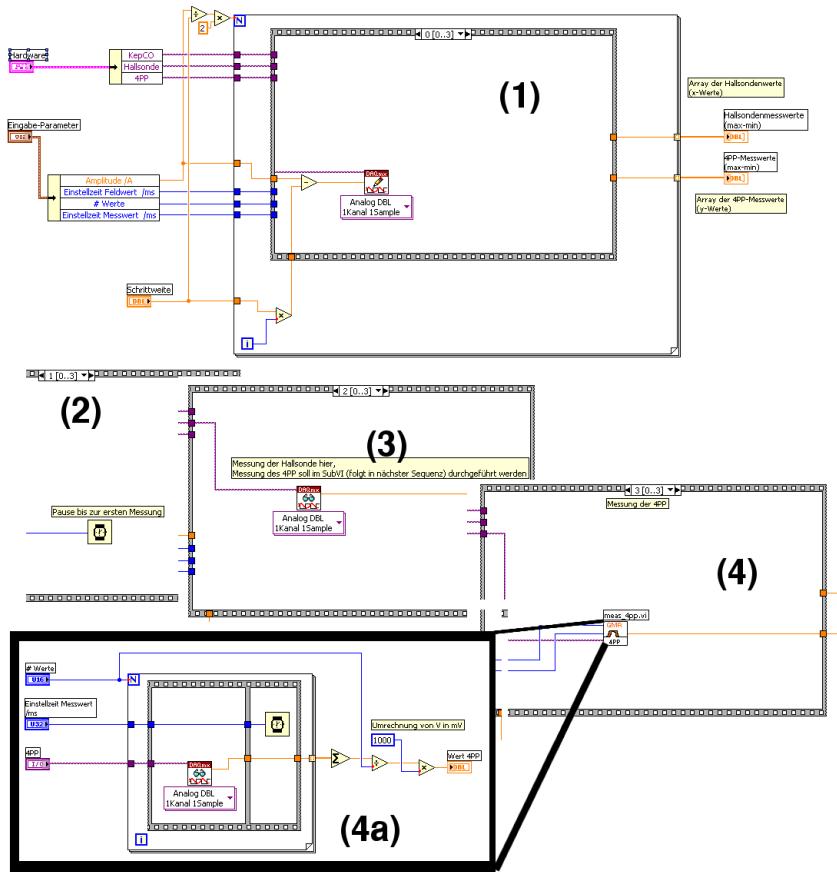
**Abb. D.4:** Quellcode der Demagnetisierung des Magneten zu Beginn einer Messung: Es wird eine gedämpfte Schwingung auf das KepCo gegeben, die zur Erzeugung eines Magnetfeldes führt, das ebenfalls eine gedämpfte Schwingung aufweist.



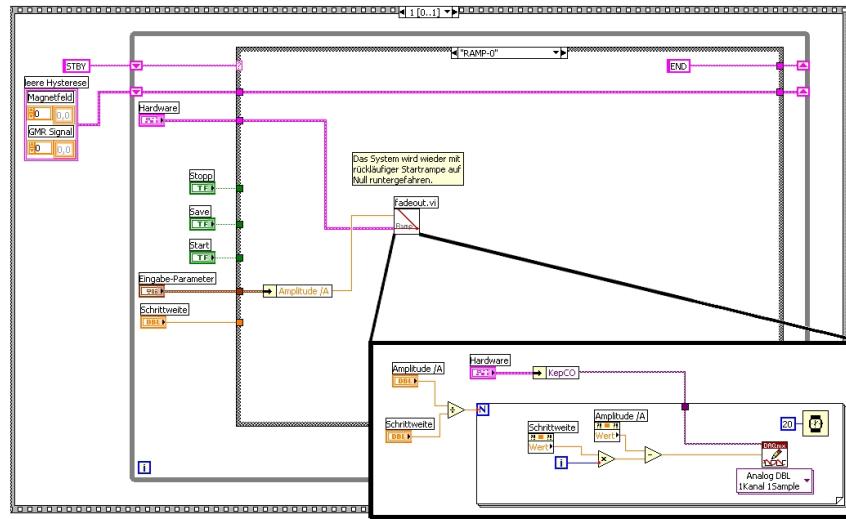
**Abb. D.5:** Quellcode zum Anfahren des Mess-Startpunktes: Die Messung beginnt am Punkt des Magnetfeldes mit maximaler Amplitude. Vor Beginn der Messung wird das maximale Magnetfeld eingestellt, das Anfahren erfolgt durch eine lineare Erhöhung des Magnetfeldes. Die Gerade wird durch die Einstellungen "Schrittweite" und "Amplitude" definiert und sind damit vorgegeben.



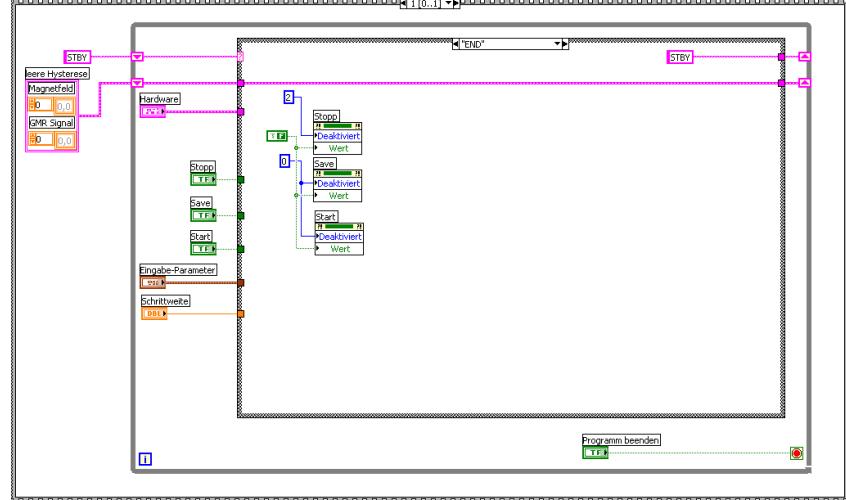
**Abb. D.6:** Quellcode zum ersten Messabschnitt: Das Magnetfeld wird vom maximalen positiven Magnetfeld zum maximalen negativen Magnetfeld verändert, wobei die Veränderung linear mit einer bestimmten "Schrittanzahl" erfolgt. Während dieses Programmabschnittes werden die Messungen des Magnetfeldes mittels Hall-Sonde und der Vierpunktmessung durchgeführt, die in Abb. D.7 dargestellt werden.



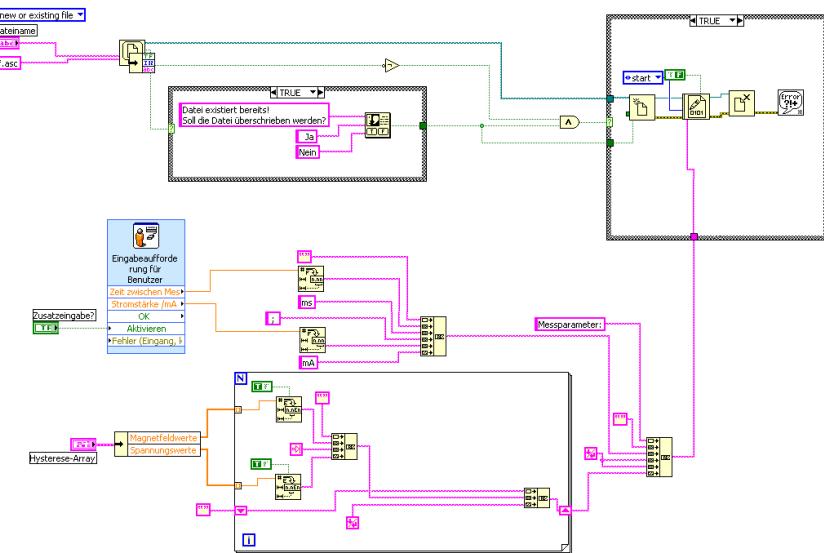
**Abb. D.7:** Quellcode zu den Messungen im ersten Messabschnitt: (1) Auf das KepCo wird zur Einstellung des Magnetfeldes ein Wert geschrieben, (2) um das Einstellen des Magnetfeldes zu gewährleisten, wird einige Zeit gewartet, bis das Programm weiterläuft, (3) der Wert der Hallsonde wird ausgelesen, (4) das Unterprogramm (4a) zur Vierpunktmeßung wird aufgerufen, durch das der Wert des GMR-Sensors ausgelesen wird. Die Werte der Hallsonde sowie der Vierpunktmeßung werden jeweils in einem Array (programminterne Tabelle) gespeichert.



**Abb. D.8:** Quellcode zum Abschluss der Messung: Das KepCo wird so gesteuert, dass kein Magnetfeld mehr anliegt. Hier wird wiederum die lineare Gleichung des Schemas  $y = ax + b$  genutzt, bei dem vom maximalen Magnetfeld, das am Ende der Messung anliegt, schrittweise auf Null (kein Magnetfeld, keine Spannung) zurückgeregelt wird.



**Abb. D.9:** Quellcode der Beendigung einer Messung: Die Schaltfläche "Stopp" wird deaktiviert und "Start" und "Save" wieder aktiviert, so dass weitere Messungen durchgeführt werden können ("Start", erneuter Programmdurchlauf) bzw. die durchgeführte Messung gespeichert werden kann ("Save").



**Abb. D.10:** Quellcode der Speicherfunktion: Die Werte (Magnetfeld und Spannung) werden aus den Arrays ausgelesen und in eine Tabstopp-getrennte Tabelle geschrieben. Ist die Schaltfläche "Zusatzeingaben" aktiviert, wird durch Eingabeaufforderung abgefragt, was in die Kopfzeile der Datei eingetragen werden soll. Prinzipiell wird jeweils eine neue Datei begonnen, soll die Datei unter gleichem Namen abgespeichert werden, wird als Sicherheit abgefragt, ob die bestehende Datei überschrieben werden soll.



## **E Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die in Form von Unterstützung jeglicher Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich besonders PROF. DR. ARNO EHRESMANN danken, der mir die Durchführung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat, im Speziellen natürlich für die interessante Aufgabenstellung und dass er auch bei arger Arbeitskrise motivieren konnte.

Weiterhin einen besonderen Dank an DR. DIETER ENGEL und TANJA WEIS für die Betreuung der Arbeit, gute Ratschläge, Hilfestellung und allgemeiner Unterstützung bei diversen apparativen Schwierigkeiten.

Einen speziellen Dank auch an DR. TOBAT P. I. SARAGI an die vielseitige Unterstützung, insbesondere bei der Herstellung der organischen Spin-Valves und einigen hilfreichen Diskussionen.

Allen weiteren aktiven und ehemaligen Gruppenmitgliedern der AG Ehresmann danke ich für die sehr nette Zeit, besonders ANDREAS NEHLS für die große Hilfsbereitschaft und Unterstützung in apparativen Problemen, OLIVER BUHL für Hilfestellungen und Diskussionen über LabVIEW™-Problematiken, FLORIAN AHREND für die netten Kapitel-Schreib-Angebote und den Kuchen, STEPHAN KLUMPP für die Unterstützung bei LabVIEW™.

BORIS ADLUNG von der Keithley Instruments GmbH ein Danke für das Umschreiben des Messprogramms für's Keithley 2400 für LabVIEW™ Version 8.5.

VOLKER HÖINK und DR. JAN SCHMALHORST aus der Arbeitgruppe "Dünne Schichten und Nanostrukturen" der Universität Bielefeld sowie PIOTR KUSWIK aus dem "Instytut Fizyki Molekularnej" der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Posen danke ich für die Messung einiger Proben, da der verfügbare GMR-Messplatz

---

aufgrund einiger apparativer Schwierigkeiten nicht einsatzfähig war.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, die mich in naturwissenschaftlichen Dingen positiv vorbelastet haben und für die jahrelange Unterstützung in allen möglichen Bereichen des Lebens. Ohne sie wäre ich sicher nicht hier wo ich heute bin. Und für jeglichen guten Rat und jede gute Tat besonders während der letzten fünf Jahre sowie überhaupt die Möglichkeiten und Freiheiten, die sie mir boten und damit erst ein Studium ermöglichten.

Meinen Geschwistern danke ich für die Ablenkungen, die Diskussionen und das Reden über interessante und belanglose Thematiken. Ich habe mich immer wieder über das offene Ohr, die offene Telefon- oder Internetleitung sowie die offene Tür gefreut. In diesem Zusammenhang danke ich ebenfalls meinen Nichten und Neffen, die zwar noch nicht viel davon verstehen, aber die bereits für viel Aufregung, Überraschung und erfreuliche Zeiten gesorgt haben.

Ebenso ein Dank an die speziellen Nano-Eckstein-Chaoten SVEN, FLO, SANDRA, DANY, AXE mit ihren Anhängen für die immer wieder erheiternden Nano-, Spiele- und sonstwas-für-Abende oder Cafeteria-Stunden. Besonders die Vorlesungen und Praktika wären ohne euch nicht halb so gut gewesen :). In diesem Sinne danke ich auch allen anderen, die mich in dieser Zeit begleitet haben, besonders WIEBKE, ANKE, BENEDIKT, FELIX und natürlich denen, die ich vergessen habe.

Abschließend, aber im Speziellen danke ich meinem Schatzi DANIEL für seine Geduld und das Aufmuntern während des letzten Jahres und besonders der letzten Wochen/Monate, sowie für das Korrekturlesen und natürlich besonders für das ganze Drumherum.

## F Literaturverzeichnis

- [AHM00] G. Anderson, Y. Huai, L. Miloslavsky: *CoFe/MnIr exchange biased top, bottom, and dual spin valves*  
J. Appl. Phys. **87** (2000) 6989
- [Ali03] M. Ali et al.: *Antiferromagnetic layer thickness dependence of the IrMn/Co exchange-bias system*  
Phys. Rev. B **68** (2003) 214420
- [Asa03] U. Asawapirom: Dissertation *Flüssigkristalline Polymere und Copolymere auf Thiophenbasis*, Bergische Universität Wuppertal (2003)
- [BBF88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff: *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*  
Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2472
- [BC92] P. Bruno, C. Chappert: *Rudermann-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling*  
Phys. Rev. B **46** (1992) 261
- [BGS89] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn: *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*  
Phys. Rev. B **39** (1989) 4828
- [Blü99] S. Blügel: *Magnetische Schichtsysteme, Magnetische Anisotropie und Magnetostriktion (Theorie)*  
Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1999, pp. C.1–C.68.
- [BMS89] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven: *Spin coating: One-*

*dimensional model*

J. Appl. Phys. **66** (1989) 5185

[Bru99] P. Bruno: *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy*  
Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1993, pp. 24.1–24.28

[CB89] R.E. Camley, J. Barnás: *Theory of Giant Magnetoresistance Effects in Magnetic Layered Structures with Antiferromagnetic Coupling*  
Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 664

[CE90] *Chemie der Elemente*

Herausgeber: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Wiley-VCH-Verlag, 1990

[CK90] W. C. Cain, M. H. Kryder: *Investigation of the exchange mechanism in NiFe-TbCo bilayers*  
J. Appl. Phys. **67** (1990) 5722

[CKI02] M. H. Choo, J. H. Kim, S. Im: *Hole transport in amorphous-crystalline-mixed and amorphous pentacene thin-film transistors*  
Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4640

[CS93] R.E. Camley, R.L. Stamps: *Magnetic multilayers: spin configurations, excitations and giant magnetoresistance*  
J. Phys.: Condens. Matter **5** (1993) 3727

[DBP96] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp: *Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications*  
J. Appl. Phys. **80** (1996) 2501

[Die91] B. Dieny et al.: *Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited)*  
J. Appl. Phys. **69** (1991) 4774

[Die92] B. Dieny: *Classical theory of giant magnetoresistance in spin-valve multilayers: influence of thickness, number of periods, bulk and interfacial spin-dependent scattering*  
J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 8009

- [Die94] B. Dieny: *Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers*  
J. Magn. Magn. Mater. **136** (1994) 335
- [DT87] *Dünnschicht-Technologie*  
Herausgeber: H. Frey, G. Kienel, VDI-Verlag, 1987
- [Ege95] W.F. Egelhoff et al.: *Magnetoresistance values exceeding 21% in symmetric spin valves*  
J. Appl. Phys. **78** (1995) 273
- [Eng04] D. Engel: Dissertation *Modifikation der magnetischen Eigenschaften von polykristallinen Mehrschichtsystemen mit Austauschverschiebung durch He-Ionenbeschuss*, Technische Universität Kaiserslautern (2004)
- [Eng05] D. Engel et al.: *Initialization of unidirectional anisotropy in a ferromagnet-antiferromagnet bilayer by keV-He ion bombardment*  
J. Magn. Magn. Mater. **293** (2005) 849
- [EL07] *Einführung in LabVIEW*  
Herausgeber: W. Georgi, E. Metin, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2007
- [ETL01] D. Elefant, D. Tietjen, L. van Luyen, I. Moench, C.M. Schneider: *Dominant role of the size effect for saturation resistivity and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers*  
J. Appl. Phys. **89** (2001) 7118
- [Fal07] D. Faltermeier: Dissertation *Ellipsometrie an organischen Dünnsfilmen und Einkristallen zur Bestimmung der optischen und strukturellen Eigenschaften*, 1. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart (2007)
- [Fon56] S. Foner: *Vibrating Sample Magnetometer*  
Rev. Sci. Instrum. **27** (1956) 547
- [Fon59] S. Foner: *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*  
Rev. Sci. Instrum. **30** (1959) 548
- [Fuk97] H.N. Fuke et al.: *Spin-valve giant magnetoresistive films with antiferromagnetic*

## *F Literaturverzeichnis*

---

- gnetic Ir-Mn layers*  
J. Appl. Phys. **81** (1997) 4004
- [GSP86] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers: *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*  
Phys. Rev. Letters **57** (1986) 2442
- [Han03] T. M. Hansen et al.: *Resolution enhancement of scanning four-point-probe measurements of two-dimensional systems*  
Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 3701
- [HB94] B. Heinrich, J. A. C. Bland (eds.): *Ultrathin Magnetic Structures II*  
Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [HE05] *Handbook of ellipsometry*  
Herausgeber: H. G. Tomkins, E. A. Irene, Springer-Verlag, 2005
- [Hel93] R. Held: *Improving a vibrating sample magnetometer*  
Senior Research Project, unpublished, 1993
- [HS92] F. Herman, R. Schrieffer: *Generalized Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida theory of oscillatory exchange coupling in magnetic multilayers*  
Phys. Rev. B **46** (1992) 5806
- [HUT98] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson: *Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films*  
Pol. Engineering and Sience **38** (1998) 2039
- [IBM01] IBM Storage Technology Division, San Jose: *IBM Travelstar 60GH and 40GH 2.5-inch hard disk drives (Datasheet)*, 2001
- [IFF99] *30. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung 1999 - Magnetische Schichtsysteme*  
Vorlesungsmanuskripte, Forschungszentrum Jülich
- [JC91] B.L. Johnson, R.E. Camley: *Theory of giant magnetoresistance effects in*

- Fe/Cr multilayers: Spin-dependent scattering from impurities*  
Phys. Rev. B **44** (1991) 9997
- [JCF77] O. Jaoul, I.A. Campbell, A. Fert: *Spontaneous Resistivity Anisotropy In Ni Alloys*  
J. Magn. Magn. Mater. **5** (1977) 23
- [JDM03] H. S. Jung, W. D. Doyle, S. Matsunuma: *Influence of underlayers on the soft properties of high magnetization FeCo films*  
J. Appl. Phys. **93** (2003) 6462
- [JDW02] H. S. Jung, W. D. Doyle, J. E. Wittig, J. F. Al-Sharab, J. Bentley: *Soft anisotropic high magnetization Cu/FeCo films*  
Appl. Phys.Lett. **81** (2002) 2415
- [JMT94] S. Jin et al.: *Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films (Invited)*  
J. Appl. Phys. **76** (1994) 6929
- [JS50] J.H. Jonker, J.H. van Santen: *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*  
Physica **16** (1950) 337
- [Jun03] D. Junk: Diplomarbeit *Aufbau einer Ionenstrahlanlage und Untersuchung von ionenbeschussinduzierten magnetischen Modifikationen in polykristallinen Zweischichtsystemen und Tunnelementen*, Universität Kaiserslautern (2003)
- [K2400] Data Sheet: *Model 2400 Series SourceMeter Line*
- [Kas56] T. Kasuya: *A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model*  
Progress of Theoretical Physics **16** (1956) 45
- [Ker76] J. Kerr:  
fixme, Rep. Brit. Ass. **5** (1876)
- [Kim05] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, J. R. Durrant: *Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-*

*hexylthiophene) and soluble fullerene*  
Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 063502

[Kiw01] M. Kiwi: *Exchange bias theory*  
J. Magn. Magn. Mater. **234** (2001) 584

[Kra03] H. Krause: Diplomarbeit *Software zur Messung der magn. Eigenschaften dünner Schichten und Messung an IrMn/FeMn-Spin-Valves*, Universität Kassel (2003)

[Kru02] I. Krug: Diplomarbeit *Charakterisierung von ionenstrahlinduzierten lateralen magnetischen Strukturen in austauschverschobenen Zweifachschichten durch Magnetkraftmikroskopie*, Universität Kaiserslautern (2002)

[Law88] C. J. Lawrence: *The mechanics of spin coating of polymer films*  
Phys. Fluids **31** (1988) 2786

[LB86] Wijn, Adachi, Bonnenberg, Franse, Gersdorf, Hempel et al.: *LANDOLT-BÖRNSTEIN - Zahlen und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Band 19: Magnetische Eigenschaften von Metallen, Teilband a*, Herausgeber: H. P. J. Wijn, Springer, Berlin, Heidelberg (1986)

[Loc99] C. Loch: Dissertation *Struktur und thermische Stabilität von Spin-Valve Systemen*, Universität Kassel (1999)

[Ma05] W. Ma, C. Yang, X. Gong, L. Lee, A. J. Heeger: *Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology*  
Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 1617

[MA99] J. Mathon, A. Umerski: *Theory of tunneling magnetoresistance in a junction with an nonmagnetic metallic interlayer*  
Phys. Rev. B **60** (1999) 1117

[Maj06a] S. Majumdar et al.: *Comparing small molecules and polymer for future organic spin-valves*  
J. Alloys Compounds **423** (2006) 169

- [Maj06b] S. Majumdar et al.: *Application of regioregular polythiophene in spintronic devices: Effect of interface*  
Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 122114
- [Mal85] A.P. Malozemoff: *Anisotropic magnetoresistance of amorphous and concentrated polycrystalline iron alloys*  
Phys. Rev. B **32** (1985) 6080
- [Mal86] A.P. Malozemoff: *Anisotropic magnetoresistance with cubic anisotropy and weak ferromagnetism: A new paradigm*  
Phys. Rev. B **34** (1986) 1853
- [Mal87] A.P. Malozemoff: *Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces*  
Phys. Rev. B **35** (1987) 3679
- [Mal88a] A.P. Malozemoff: *Heisenberg-to-Ising crossover in a random-field model with uniaxial anisotropy*  
Phys. Rev. B **37** (1988) 7673
- [Mal88b] A.P. Malozemoff: *Mechanisms of exchange anisotropy (invited)*  
J. Appl. Phys. **63** (1988) 3874
- [MB56] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean: *New Magnetic Anisotropy*  
Phys. Rev. **102** (1956) 1413
- [MB57] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean: *New Magnetic Anisotropy*  
Phys. Rev. **105** (1957) 904
- [Mei62] W.H. Meiklejohn: *Exchange Anisotropy*  
J. Appl. Phys. **33** (1962) 1328
- [NFW07] W.J.M. Naber, S. Faez, W.G. van der Wiel: *Organic spintronics*  
J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) R205
- [Nog05] J. Nogués et al.: *Exchange bias in nanostructures*  
Physics Reports **422** (2005) 65

## *F Literaturverzeichnis*

---

- [NS99] J. Nogués, I.K. Schuller: *Exchange bias*  
J. Magn. Magn. Mater. **192** (1999) 203
- [Pae02] A. Paetzold: Dissertation *Thermische Stabilität und Modifizierung der magnetischen Austauschanisotropie in Schichtsystemen*, Universität Kassel (2002)
- [PHA00] M. Pakala, Y. Huai, G. Anderson, L. Miloslavsky: *Effect of underlayer roughness, grain size, and crystal texture on exchange coupled IrMn/CoFe thin films*  
J. Appl. Phys. **87** (2000) 6653
- [PLS91] S.S.P. Parkin, Z.G. Li, D.J. Smith: *Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu-multilayers*  
J. Appl. Phys. **58** (1991) 2710
- [PMR90] S.S.P. Parkin, N. Moore, K.P. Roche: *Oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr*  
Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2304
- [PPP06] P. Parisse, M. Passacantando, S. Picozzi, L. Ottaviano: *Conductivity of the thin film phase of pentacene*  
Organic Electronics **7** (2006) 403
- [PTN00] S. S. Pandey, W. Takashima, S. Nagamatsu, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto: *Regioregularity vs Regiorandomness: Effect on Photocarrier Transport in Poly(3-hexylthiophene)*  
Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L94
- [Ram97] A.P. Ramirez: *Colossal magnetoresistance*  
J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 8171
- [RC54] M.A. Rudermann, C. Kittel: *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*  
Phys. Rev. **96** (1954) 99
- [RCN04] R. Ruiz et al.: *Pentacene Thin Film Growth*  
Chem. Mater. **16** (2004) 4497

- [RZ07] F. Radu, H. Zabel: *Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures*  
Condens. Matter - Materials Science; arXiv:0705.2055
- [Sch03a] A. Schindler: Diplomarbeit *Aufbau eines Kerrmagnetometers zur Messung des longitudinalen magnetooptischen Kerreffektes und dessen Nutzung zur Untersuchung ionenbeschussinduzierten Modifikationen der magnetischen Eigenschaften von austauschverschobenen Schichtsystemen*, Universität Kaiserslautern (2003)
- [Sch03b] J. Schmalhorst et al.: *Influence of ion bombardment on transport properties and exchange bias in magnetic tunnel junctions*  
J. Appl. Phys. **94** (2003) 5556
- [Sch03c] D. Schondelmaier: *Herstellung und Charakterisierung von gekoppelten Ir-Mn / CoFe Schichtsystemen*  
JüI-4060, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich
- [Sch08] C. Schmidt: Diplomarbeit *Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit ionenbeschussinduzierter Modifikationen der Austauschverschiebung in Exchange-Bias-Schichtsystemen*, Universität Kassel (2008)
- [Sir99] H. Sirringhaus et al.: *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*  
Nature **401** (1999) 685
- [SM99] M.D. Stiles, R.D. McMichael: *Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers*  
Phys. Rev. **59** (1999) 3722
- [Sou02] J.B. Sousa et al.: *Comparative study of magnetoresistance and magnetization in nano-oxide specular and nonspecular MnIr/CoFe/Cu/CoFe spin valves from 10 to 300 K*  
J. Appl. Phys. **91** (2002) 5321
- [Sta00] R.L. Stamps: *Mechanisms for exchange bias*  
J. Appl. Phys. **33** (2000) R247

## *F Literaturverzeichnis*

---

- [SVD03] N. Strelkov, A. Vedyayev, B. Dieny: *Extension of the semiclassical theory of current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance including spin flip to any multilayered magnetic structures*  
J. Appl. Phys. **94** (2003) 3278
- [TB00] D. A. Thompson, J. S. Best: *The future of magnetic data storage technology*  
IBM J. Res. Develop. **44** (2000) 311-322
- [Tho57] W. Thomson:  
Proc. R. Soc (London) **8** (1857) 546
- [VB95a] *Vakuum-Beschichtung 1 - Plasmaphysik - Plasmadiagnostik - Analytik*  
Herausgeber: H. Frey, VDI-Verlag, 1995
- [VB95b] *Vakuum-Beschichtung 2 - Verfahren und Anlagen*  
Herausgeber: G. Kienel, K. Röll, VDI-Verlag, 1995
- [Ven07] J. Ventura et al.: *Distribution of blocking temperatures in nano-oxide layers of specular spin valves*  
J. Appl. Phys. **101** (2007) 113901
- [VT91] *Vakuumtechnik - Grundlagen und Anwendungen*  
Herausgeber: W. Pupp, H. K. Hartmann, Fachbuchverlag Leipzig, Hanser, 1991
- [Wei04] T. Weis: Diplomarbeit *Einfluss des Ferromagneten und der Ioneneindringtiefe bei Modifikationen der Austauschverschiebung von polikristallinen Antiferromagnet/Ferromagnet-Zweilagenschichtsystemen*, Technische Universität Kaiserslautern (2004)
- [XWV03] Z.H. Xiong, D. Wu, Z. Valy Vardeny, J. Shi: *Giant magnetoresistance in organic spin-valves*  
Nature **02325** (2003) 821
- [Yos57] K. Yosida: *Magnetic Properties of Cu-Mn-Alloys*  
Phys. Rev. **106** (1957) 893
- [YTT01] K. Yagami, M. Tsunoda, M. Takahashi: *Enhancement of exchange bias in Mn-Ir/Co-Fe based spin valves with an ultrathin Cu underlayer and in situ*

- Mn-Ir surface modification*  
J. Appl. Phys. **89** (2001) 6609
- [YZS98] R. Yang, W. Zhang, W.J. Song: *Theory of giant magnetoresistance of magnetic granular films*  
J. Appl. Phys. **84** (1998) 2044
- [Zau07] E. S. Zaus: Dissertation *Entwicklung und Charakterisierung von organischen Photodetektoren*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2007)
- [ZBM98] P. Zahn, J. Binder, I. Mertig, R. Zeller, P.H. Dederichs: *Origin of Giant Magnetoresistance: Bulk or Interface Scattering*  
Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4309
- [ZF82] A. Zieba, S. Foner: *Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers*  
Re. Sci. Instrum. **53** (1982) 1344
- [Zha95] Y. Zhao, G. Yuan, P. Roche, M. Leclerc: *A calorimetric study of the phase transitions in poly(3-hexylthiophene)*  
Polymer **36** (1995) 2211
- [Zhi06] P. Zhi-Yong et al.: *Giant Magnetoresistance in  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/Alq_3/Co$  Sandwiched-Structure Organic Spin-Valves*  
Chin. Phys. lett. **23** (2006) 1566
- [ZL93] S. Zhang, P.M. Levy: *Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films (invited)*  
J. Appl. Phys. **73** (1993) 5315
- [ZMR95] P. Zahn, I. Mertig, M. Richter, H. Eschrig: *Ab Initio Calculations of the Giant Magnetoresistance*  
Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2996
- [ZWB95] P. J. van der Zaag, R. M. Wolf, A. R. Ball, C. Bordel, L. F. Feiner, R. Jungblut: *A study of the magnitude of exchange biasing in (111)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO bilayers*  
J. Magn. Magn. Mater. **148** (1995) 346



## **G Erklärung**

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt zu haben.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Karin Schultz  
Kassel, 12.12.2008