

Thermische Stabilität und Mikrostruktur von GMR-Systemen aus dünnen metallischen Filmen

Vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften

der
Technischen Universität Darmstadt

genehmigte Dissertation zur Erlangung des Grades eines

Doktor-Ingenieur

von

Dipl.-Ing. Jörg Ebert

aus Dieburg

Referent: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fuess

Tag der Abgabe: 21.6.2007
Tag der mündlichen Prüfung: 31.8.2007

Darmstadt 2007
D17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	8
2.1	Der elektrische Widerstand	8
2.2	Widerstand in einem äußeren Magnetfeld	10
2.3	Der Riesenmagnetowiderstand	11
2.4	Spinabhängige Streuung	13
2.5	Antiparallele Einstellung der Magnetisierung benachbarter Schichten	17
2.5.1	Austauschkopplung in Multilagen	17
2.5.2	Entkoppelte Systeme (Spin-Valves)	23
2.5.3	Granulare GMR-Systeme	24
2.6	Die Magnetowiderstands-Kennlinie	25
2.6.1	Vollständige Kennlinie („Major-Loop“)	26
2.6.2	Kennlinie in der Anwendung („Minor-Loop“)	29
2.7	Anforderungen für den automobilen Einsatz	31
2.7.1	Langzeitstabilität unter thermischer Belastung	33
2.7.2	Kurzzeitstabilität	38
3	Probenpräparation und Materialwahl	40
3.1	Materialwahl	42
3.1.1	Materialsystem Co-Cu	43
3.1.2	Materialsystem Co-Fe	46
3.1.3	Materialsystem Cu-Ag-Au	47
3.1.4	Materialsystem Cu - Fe	52
3.1.5	Zusammenfassung charakteristischer Größen	54
3.2	Sputtern	54
3.2.1	Prinzip	55
3.2.2	Magnetron-Sputtern	56
3.2.3	Die Sputteranlage	57
3.2.4	Standardprozess	59
3.3	Thermisches Verdampfen	61
3.3.1	Prinzip	61
3.3.2	Die MBE-Anlage	61
3.3.3	Standardprozess	64
3.3.4	Mini-MBE	65
3.4	Das Schichtwachstum	66
3.4.1	Atomare Mechanismen	66
3.4.2	Wachstum mit oberflächenaktivierenden Substanzen	70
3.5	Abscheidung der Passivierungsschicht	74
3.6	Wärmebehandlung	75
3.6.1	Untersuchung der Langzeitstabilität	75
3.6.2	Untersuchung der Kurzzeitstabilität	76

4	Charakterisierung	77
4.1	Die Messung des Magnetowiderstandes	77
4.1.1	Prinzip der 4-Punkt Messung	77
4.1.2	Messungen im Major-Loop: GMR-Kennlinie	79
4.1.3	Messungen im Minor-Loop: Sensitivität am Arbeitspunkt	80
4.1.4	Major-Loop bei tiefen Temperaturen	82
4.2	Röntgen-Diffraktometrie (XRD)	82
4.3	Röntgen-Reflektometrie	84
4.3.1	Messprinzip	84
4.3.2	Reflektometrie an periodischen Mehrlagensystemen	87
4.3.3	Einfluss der Grenzflächenrauigkeit	88
4.3.4	Synchrotron-Messungen	89
4.4	Mößbauer-Spektroskopie	90
4.4.1	Mößbauer-Effekt	90
4.4.2	Messaufbau	92
4.5	Transmissionselektronen-Mikroskopie	94
4.6	Rasterkraftmikroskopie	98
5	Ergebnisse und Diskussion	100
5.1	Optimierung des „Buffers“	100
5.1.1	Optimierung der Zwischenschichtdicke	100
5.1.2	Variation der Buffer-Materialien und -dicken	101
5.1.3	Strukturuntersuchung	104
5.1.4	Zusammenfassung	111
5.2	Kurzzeitstabilität	112
5.2.1	Optimierung der Zwischenschichtdicke	112
5.2.2	Die Wärmebehandlung	116
5.3	Langzeitstabilität	120
5.3.1	Optimierte Testsensoren direkt nach der Prozessierung	121
5.3.2	Langzeitauslagerung	125
5.3.3	Auswertung der alternativen Arbeitspunkte	133
5.4	Degradationsmechanismen von CoFe / Cu und CoFe / Cu _{Leg}	139
5.4.1	Strukturelle Charakterisierung von Co ₉₀ Fe ₁₀ /Cu	140
5.4.2	Strukturelle Untersuchung von Co ₉₀ Fe ₁₀ /Cu ₈₅ Ag ₁₀ Au ₅	147
5.4.3	Modellbildung	153
5.4.4	Zusammenfassung	156
5.5	Degradationsmechanismen von Fe / Cu	156
5.5.1	Magneto-Widerstand	157
5.5.2	Röntgen-Reflektometrie	159
5.5.3	Mößbauer-Spektroskopie	164
5.5.4	Zusammenfassung und Interpretation	170
6	Zusammenfassung und Ausblick	172
	Literaturverzeichnis	173

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt...

- ... Herrn Prof. Dr. H. Hahn für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, die gute Betreuung und seine beständige Förderung.
- ... Herrn Prof. Dr. H. Fuess für seine freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.
- ... Herrn Dr. M. Ghafari für die intensive persönliche Betreuung, die Diskussionen, die besonders zum Fortschritt der Arbeit beitrugen, und seine stets fröhliche und motivierende Arbeitsweise.
- ... Herrn Dr. B. Stahl für die intensive Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung aller Experimente zur Mössbauer-Spektroskopie.
- ... Herrn Dr. H. Siegle für die intensive Zusammenarbeit während des Aufenthalts bei der Robert Bosch GmbH und die Diskussionen über die Ergebnisse dieser Arbeit.
- ... Herrn Dr. D. Rafaja für die Durchführung der Strukturanalyse am HASYLAB in Hamburg und dem damit verbundenen großen Anteil an der gemeinsamen Veröffentlichung.
- ... Herrn Prof. Dr. G. Miehe für die TEM-Untersuchungen.
- ... Frau M. Lejard für die im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführten Experimente.
- ... Herrn Dr. J. Brehm für das Korrekturlesen.
- ... der Arbeitsgruppe Dünne Schichten für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.
- ... den Mitarbeitern der Abteilung FV/FLT der Robert Bosch GmbH, die mich sehr herzlich aufgenommen haben, insbesondere Herr Peter Schmollngruber.
- ... ganz besonders meiner Mutter und meinem Vater, die mich trotz unseres großen Schicksalsschlags während dieser Arbeit stets unterstützt haben.
- ... last but not least Sonja, die durch Ihre Liebe, Unterstützung und Verständnis das Fertigstellen dieser Arbeit ermöglicht hat.

1 Einleitung

Die Zahl der im Automobil verwendeten elektronischen Bauelemente nimmt seit Jahren stetig zu. Durch die Regelungselektronik für Antiblockiersysteme wird zum Beispiel die aktive Sicherheit des Fahrzeugs im Betrieb gesteigert, durch Überwachung der Temperatur in Verbindung mit einer Klimaautomatik der Komfort beim Fahren verbessert, oder durch Motorsteuerung die Effizienz der Energienutzung erhöht und damit die Belastung der Umwelt reduziert. Eine wichtige Rolle spielen dabei Sensoren für die Messung mechanischer Größen wie Drehmoment des Motors und der Antriebsachse oder Beschleunigungskräften in alle drei Raumrichtungen. Magnetische Sensoren, deren Funktionsweise auf dem Hall-Effekt basiert, werden seit langem zur Vermessung von Linear- oder Drehbewegungen eingesetzt. Seit ca. 15 Jahren gewinnen magnetische Sensoren, die auf dem „Riesenmagnetowiderstands-Effekt“ (Englisch „Giant Magnetoresistance Effect“, GMR) beruhen, zunehmend an Bedeutung für Forschung und Entwicklung, da sie die Leistungsfähigkeit von wichtigen Komponenten, wie z.B. der Steuerung von Antiblockiersystemen, steigern und zu einer weiteren Miniaturisierung der Elektronik beitragen können.

Speziell für sicherheitsrelevante Bauteile existieren dabei enge Parameterfenster für die Herstellung und strenge Spezifikationen für das Ausfallverhalten in der Anwendung. Eine besondere Herausforderung für diese beiden Phasen des Produktlebenszyklus stellt dabei das Einwirken von erhöhten Temperaturen dar, deshalb werden in Kapitel 2.7 die Größenordnungen dieser Belastung eingestuft und theoretische Ansätze zur quantitativen Beschreibung der Abhängigkeit der Lebensdauer eines Bauteils von äußeren Einflussparametern beschrieben. Für eine effiziente Entwicklung qualitativ hochwertiger und zuverlässiger Produkte ist die Einbeziehung dieser Anforderungen von Beginn an essentiell, um wirtschaftlichen Schaden durch Kundenreklamationen und Imageverluste zu vermeiden („design for reliability“ [Won00]). Dies gilt auch und besonders für die Automobilelektronik, durch die laut „Spiegel“ (Nr. 40, 2003) mittlerweile fast die Hälfte aller Betriebsstörungen verursacht werden.

Die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des GMR werden in Deutschland sowohl von der Industrie (Bosch, Siemens, Infineon, HL-Planar) als auch von vielen Universitäten und Forschungsinstituten getragen. Vereinigt wurden akademische und industrielle Seite durch

das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Leitprojektes „Magnetoelektronik“ unter der Fördernummer 13N7379/4. Dabei wird die Grundlagenforschung der Institute und der Universitäten mit der Produktentwicklung der Industrie gemeinsam vorangetrieben. Ob dabei eine neue Technologie zur Produktreife gelangt, hängt dabei neben der Erfüllung der sicherheitsrelevanten Anforderungen auch von ihrer Überlegenheit gegenüber Standardsystemen ab. In Tabelle 1.1 werden deshalb qualitativ verschiedene magnetische Sensortechniken verglichen:

	GMR	Hall	AMR	Induktiv
Abmaße	sehr klein	klein	groß	sehr groß
Signal	groß	klein	mittel	größenabhängig
Empfindlichkeit	hoch	gering	hoch	mittel
Temperaturstabilität	gut	schlecht	mittel	gut
Leistungsaufnahme	klein	klein	groß	größenabhängig

Tabelle 1.1: Qualitativer Vergleich magnetischer Sensorsysteme [AES00], [Fuk01], [Rüd98]

Ein gemeinsamer Vorteil der magnetischen Sensoren ist die berührungslose und damit verschleißfreie Arbeitsweise, die sie zuverlässig und unabhängig von Verschmutzungen arbeiten lässt. Die physikalischen Grundlagen dieser Sensoren werden in Kapitel 2 beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf GMR-Schichtsysteme gelegt wird.

Diese Schichtsysteme lassen sich wie in Kapitel 3 beschrieben mit Hilfe von Dünnschichttechnik monolithisch mit der zugehörigen Mess- und Auswerte-Elektronik kostengünstig herstellen [Tre01], [Fuk01]. Ebenfalls in diesem Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Materialien dargestellt.

Ein Hauptproblem für die Grundlagenforschung ist es, den Zusammenhang zwischen den strukturellen Eigenschaften der Vielschichtproben und deren magnetoresistiven Charakteristika darzustellen. Speziell die Qualität der Grenzflächen, der Grad der Unordnung und die davon beeinflusste Art und Stärke der magnetischen Kopplung haben einen großen Einfluss auf die makroskopisch messbare Größe (Widerstandsänderung aufgrund des GMR-Effektes). Die Grundlagen der elektrischen und strukturellen Charakterisierung der verwendeten Proben wird in Kapitel 4 beschrieben.

Die Darstellung und Bewertung der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5. Dabei werden speziell die Einflüsse verschiedener Unterschichten (engl. „Buffer-Layer“), der Umweltbedingungen bei Probenherstellung und in der Anwendung auf die magnetoresistiven Kenngrößen untersucht, und in Zusammenhang mit strukturellen Eigenschaften gesetzt.

Abgeschlossen wird diese Ausarbeitung mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse, einem Ausblick auf zukünftige Fragestellungen sowie der Nennung der verwendeten literarischen Referenzen.

2 Grundlagen

2.1 Der elektrische Widerstand

Der elektrische Widerstand ρ eines Metalls in der klassischen Beschreibung nach Drude ist die Folge von Streuprozessen der freien Elektronen eines Festkörpers, die sich in Richtung eines elektrischen Feldes bewegen. Als Streuzentren wirken Fehler im dreidimensionalen Aufbau des Festkörpers. Man unterscheidet dabei zwischen 0-dimensionalen Störungen wie Leerstellen und Fremdatomen, 1-dimensionalen Störungen wie Versetzungen und 2-dimensionalen Störstellen wie innere Grenzflächen und Korngrenzen. Je größer die Zahl der Streuzentren ist, desto größer ist auch die Streuwahrscheinlichkeit und damit auch ρ . Das Summieren der voneinander unabhängigen Widerstandsbeiträge erfolgt nach der so genannten Matthiessen-Regel:

$$\rho = \rho_i + \rho(T) + \rho(\dots) \quad (2.1)$$

ρ_i : Restwiderstand, der durch die o.g. Streuzentren verursacht wird

$\rho(T)$: Streuung an Photonen (stark temperaturabhängig)

$\rho(\dots)$: Beitrag von anderen Streupotentialen

Der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ist die elektrische Leitfähigkeit σ . Bei Metallen hängt die Leitfähigkeit von der Zahl der quasi-freien Elektronen mit Energien nahe der Fermi-Energie E_F (vergleiche Abbildung 2.3) ab:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (2.2)$$

n : Elektronenkonzentration = Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit

e : Elementarladung

m_e : Masse eines Elektrons

τ : Relaxationszeit

Im Zeitraum τ werden die Elektronen von einem äußeren elektrischen Feld E ohne Stoßprozess beschleunigt. Der Impuls p des Elektrons wird dabei durch das äußere Feld geändert:

$$F = -eE = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (2.3)$$

F: beschleunigende Kraft

\hbar : Drehimpulsquantum ($\hbar = h/2\pi = 1,05457 * 10^{-37}$ Js)

h: Planck'sches Wirkungsquantum ($h = 6,62607 * 10^{-37}$ Js)

k: Ort im Impulsraum

t: Zeit

Aus der Relaxationszeit kann die mittlere freie Weglänge l zwischen zwei Streuvorgängen berechnet werden:

$$l = \tau v_F \quad (2.4)$$

v_F : Fermi-Geschwindigkeit

Die Geschwindigkeit v_F ist dabei den Elektronen mit der Energie E_F zugeordnet, da wie oben erwähnt nur diese zur Leitung des elektrischen Stromes beitragen.

Im Festkörper unterliegen die Elektronen zusätzlich dem Potential des Gitters und sind deshalb nicht völlig frei beweglich (Sommerfeld-Modell). Dieses Gitterpotential wird durch die Kristallstruktur bestimmt, die somit einen grundlegenden Einfluss auf die elektrische Leitung in Festkörpern besitzt. Das Gitterpotential spiegelt sich wider in der Form der Fermi-Oberfläche, welche eine Darstellung jener elektronischer Zustände ist, die im Festkörper das höchste energetische Niveau besitzen und damit den Fluss des elektrischen Stroms tragen. Die Überlagerung der energetischen Zustände von einzelnen Atomen im Festkörper wird durch das Bändermodell beschrieben. Die Zahl der beweglichen Elektronen hängt von der Lage von E_F und vom Abstand der Bänder ab.

Bei gut leitenden Metallen wie z.B. den Edelmetallen, liegt E_F innerhalb des s-Bandes, während die d-Bänder unterhalb dieser Energie liegen. Die frei beweglichen Elektronen entstammen also den s-Zuständen, weshalb man von s-Leitung spricht. Bei anderen Übergangsmetallen liegen auch die d-Bänder energetisch auf dem Niveau von E_F , sodass neben den s- auch d-Elektronen an der Leitung des Stroms beteiligt sind. Somit wird der elektrische Widerstand durch Streuprozesse von s- und d- Zuständen bestimmt.

2.2 Widerstand in einem äußeren Magnetfeld

Befindet sich das leitende Material in einem äußeren Magnetfeld, so folgen Elektronen aufgrund der Lorentz-Kraft einer gekrümmten Bahn (Hall-Effekt). Der elektrische Widerstand wird also durch das Magnetfeld beeinflusst, man spricht deshalb vom Magnetowiderstand (englisch „Magnetoresistance“, MR). Die Änderung des Widerstands ist für nichtmagnetische Metalle wie Kupfer oder Gold relativ klein, so dass diese Materialien alleine keine Anwendung in der Sensorik von Magnetfeldern finden.

In einer Hall-Sonde zur Messung der Stärke magnetischer Felder wird als Sensormaterial ein dünnes Halbleiterplättchen eingesetzt. Bei diesen Materialien ist die Änderung des elektrischen Widerstandes durch die Lorentzkraft größer als bei den o.g. Metallen. Auch auf diesem Gebiet der Magnetfeld-Sensorik wird angewandte Forschung betrieben. So beschreibt z.B. das Fraunhofer-Institut für Integrierte Schaltungen Magnetfeldsensoren für die Großserie, die mit Standard CMOS-Technologie auf Siliziumbasis hergestellt werden [Fra02].

In den ferromagnetischen Metallen Fe, Co und Ni ist die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von einem äußeren Feld stärker ausgeprägt. Zum Hall-Effekt kommt die Abhängigkeit des Widerstandes von dem Winkel zwischen der Richtung der Magnetisierung im Material und der Richtung des Stromflusses hinzu. Die Richtung und der Grad der Magnetisierung werden dabei durch das äußere Magnetfeld bestimmt. Man unterscheidet zwei Grenzfälle:

- Strom und äußeres Feld parallel zueinander: longitudinaler Magnetowiderstand $\rho_{||}$
- Strom und äußeres Feld senkrecht zueinander: transversaler Magnetowiderstand ρ_{\perp}

Da sich der transversale und der longitudinale Widerstand in Abhängigkeit des äußeren Feldes unterschiedlich verändern, wird dieser Effekt anisotroper Magnetowiderstand („Anisotropic Magnetoresistance“, AMR) genannt. Die Definition des AMR-Effektes wird in der folgenden Gleichung gegeben:

$$AMR = \frac{\rho_{||} - \rho_{\perp}}{\rho_{\perp}} \quad (2.5)$$

In Abbildung 2.1 ist die Abhängigkeit des Widerstandes einer $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ -Legierung („Permalloy“) schematisch dargestellt. Zur Verdeutlichung des AMR-Effektes wird in der Abbildung der Verlauf der beiden Widerstände auf die y-Achse extrapoliert. Dort werden die beiden Widerstandsbeiträge $\rho_{||}$ und ρ_{\perp} für parallele und senkrechte Ausrichtung zwischen elektrischem und magnetischem Feld abgelesen.

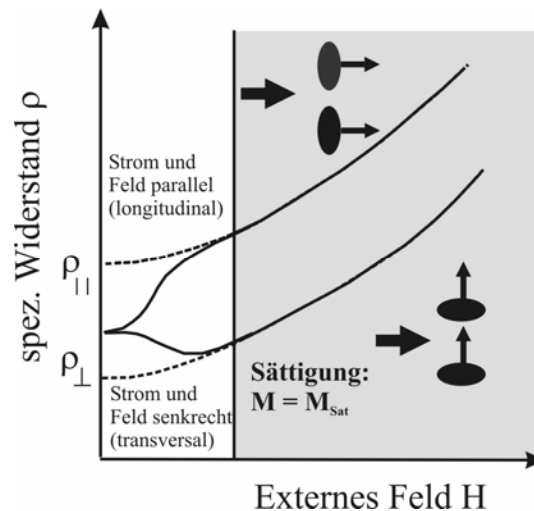


Abbildung 2.1 Anisotroper Magnetowiderstand in $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ bei paralleler und senkrechter Einstellung zwischen Magnetfeld und Stromrichtung

Die Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen Strom und Feld wird in der folgenden Gleichung beschrieben:

$$\rho(\theta) = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2 \theta \quad (2.6)$$

Bei Erreichen der Sättigungsmagnetisierung M_{Sat} ist die Differenz zwischen ρ_{\parallel} und ρ_{\perp} maximal, der AMR erreicht seinen Sättigungswert. Die physikalische Ursache des AMR liegt in der Spin-Bahn Kopplung, die eine asymmetrische Ladungsverteilung hervorruft und so den Wirkungsquerschnitt für die Streuung in den beiden verschiedenen Konfigurationen unterschiedlich verändert [Fer99]. Dies ist schematisch durch die beiden Piktogramme in Abbildung 2.1 dargestellt. Die weitere Abhängigkeit des MR nach Erreichen der Sättigung wird wie oben beschrieben durch die Lorentz-Kraft hervorgerufen.

Die prozentuale Änderung des Widerstands zwischen der parallelen Ausrichtung von Strom und Magnetisierung auf die senkrechte Ausrichtung beträgt nur wenige Prozent, für ein Permalloy-Schichtsystem ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) wird z.B. bei Raumtemperatur $\text{AMR} \approx 4\%$ erreicht [Par96]. Sensoren auf AMR-Basis werden momentan zur berührungslosen Positionsbestimmung eingesetzt [Men97].

2.3 Der Riesenmagnetowiderstand

1988 entdeckten zwei unabhängige Arbeitsgruppen um M.N. Baibich [Bai88] und P. Grünberg [Grü89] einen neuen MR-Effekt in Dünnschichtproben aus magnetischem (Eisen) und nichtmagnetischem Material (Chrom). Die Schichtdicke des Cr war dabei so gewählt, dass benachbarte Fe-Lagen bei Abwesenheit eines äußeren Feldes antiferromagnetisch

koppeln ($d_{\text{Cr}} = 0,9 \text{ nm}$) (vergleiche Kapitel 2.5.1). Durch Anlegen eines äußeren Feldes hinreichend großer magnetischer Feldstärke wurde eine Reduzierung des Widerstandes beobachtet, die bei einem System aus Fe/Cr-Multilaggen bei 4,2 K mit ca. 50 % besonders groß ausfiel. Als Erklärung wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf der unterschiedlichen Ausrichtung der magnetischen Momente in benachbarten Fe- Schichten basiert. Für den Grenzfall der antiparallelen Ausrichtung wird ein großer Widerstand erhalten, der durch die parallele Ausrichtung durch das Einwirken des äußeren Feldes stark reduziert wird. Die beiden unterschiedlichen Konfigurationen werden in Abbildung 2.2 dargestellt.

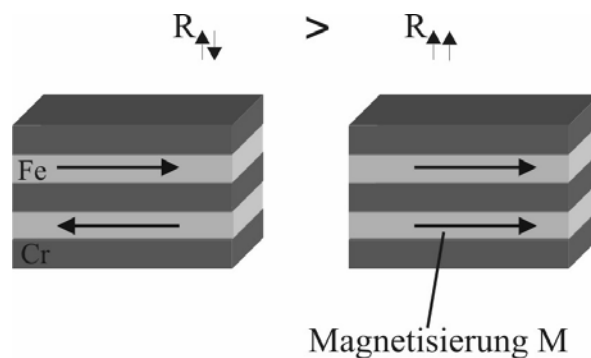


Abbildung 2.2: Unterschiedliche Einstellung der Magnetisierung in einer Fe/Cr-Vielfachschicht und der Einfluss auf den elektrischen Widerstand

Für den neuen Magnetowiderstandseffekt wurde die Bezeichnung Riesenmagnetowiderstand („Giant Magnetoresistance“, GMR) gewählt. Die englische Bezeichnung hat sich auch im deutschen Sprachgebrauch durchgesetzt, so dass in der vorliegenden Arbeit die Abkürzung GMR standardmäßig benutzt wird.

Die Größe des GMR-Effektes ist definiert durch:

$$GMR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\min}} \quad (2.7)$$

Dabei werden die jeweiligen Widerstände wie folgt definiert:

$R_{\uparrow\downarrow} = R_{\max}$ = Widerstand bei antiparalleler Ausrichtung der magnetischen Momente

$R_{\uparrow\uparrow} = R_{\min}$ = Widerstand bei paralleler Ausrichtung der magnetischen Momente

Die physikalischen Hintergründe der beobachteten Widerstandsänderung werden in Kapitel 2.4 (Spinabhängige Streuung) und die verschiedenen Arten der antiparallelen Einstellung der Magnetisierung im Kapitel 2.5 beschrieben.

2.4 Spinabhängige Streuung

In Metallen wird die Leitung des elektrischen Stroms getragen von Elektronen mit Energien nahe der Fermi-Kante E_F (siehe Kapitel 2.1). Um das Verhalten von nanoskaligen Schichtpaketen aus magnetischen und nichtmagnetischen Materialien zu verstehen, muss man sich daher mit der Bandstruktur der Elektronen in der Nähe von E_F befassen. In Abbildung 2.3 ist die Bandstruktur für einige Übergangsmetalle schematisch dargestellt. Es werden dabei nur die 3d- und 4s- Bänder gezeigt, weil diese sowohl die magnetischen als auch die Leitungseigenschaften der Metalle bestimmen. Besetzte Zustände in den jeweiligen Bändern sind dabei durch Schraffierung hervorgehoben.

nichtmagnetische Metalle

magnetische Metalle

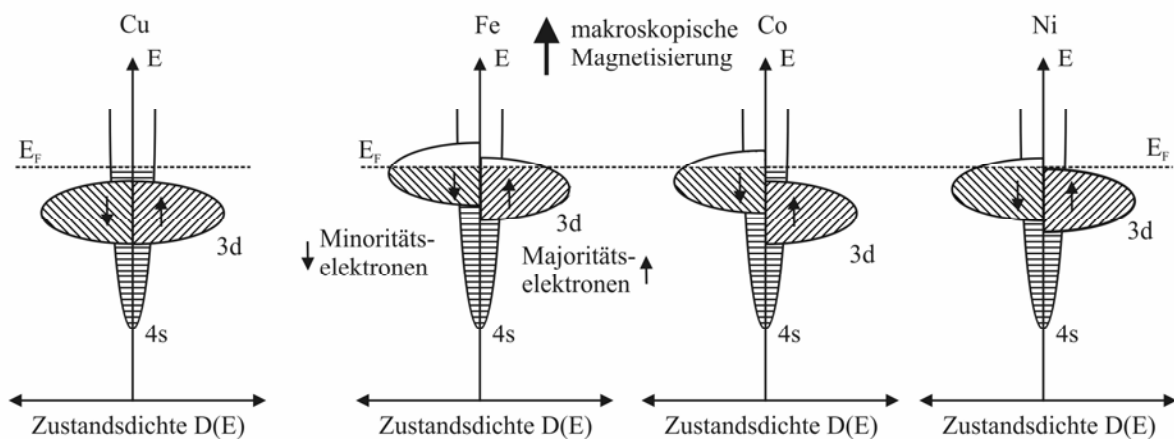


Abbildung 2.3: Zustandsdichte $D(E)$ von einigen Übergangsmetallen als Funktion der Energie
 nichtmagnetische Metalle: Cu
 magnetische Metalle: Fe, Co, Ni

Zunächst wird die Bandstruktur von Kupfer genauer betrachtet. Das d-Band liegt unterhalb der Fermi-Kante E_F und ist voll besetzt, die d-Elektronen tragen also nicht zur Leitung des elektrischen Stroms bei. Das s-Band ist jedoch nicht vollständig gefüllt und die Fermi-Energie E_F liegt innerhalb des Bandes. Das bedeutet, dass die gut beweglichen s-Elektronen den Strom tragen und die elektrische Leitfähigkeit σ von Cu bestimmen. Weiterhin sind ebenfalls die s-Zustände diejenigen, in welche die Elektronen gestreut werden (vergleiche Kapitel 2.1). Da das d-Band vollständig gefüllt ist, weist Cu zudem keine magnetischen Eigenschaften auf.

Der Magnetismus der 3d Elemente Eisen, Kobalt und Nickel wird durch die Wechselwirkungen der magnetischen Momente der delokalisierten 3d Elektronen bestimmt. Durch diese Wechselwirkung wird die Gesamtenergie des Systems beeinflusst, was in der

Quantenmechanik durch einen entsprechenden Term im Hamilton-Operator beschrieben wird (Stoner-Wohlfahrt-Näherung):

$$V_{mag} = \pm \frac{1}{2} IM = \pm \frac{1}{2} I \int_{\text{Volumen}} m(r) d^3 r \quad (2.8)$$

- V_{mag} : Potential aufgrund der Wechselwirkung
 I: Austauschintegral (beschreibt den Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der einzelnen Atome)
 M: lokales magnetisches Moment
 m: Dichte der magnetischen Momente im Volumen
 r: Ortskoordinate

Der Energiebeitrag kann dabei positiv oder negativ sein, je nachdem ob die magnetischen Momente benachbarter Atome parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Über die Art des magnetischen Verhaltens entscheidet daher das Vorzeichen des Austauschintegrals. Im ferromagnetischen Fall liefert die parallele Anordnung der atomaren magnetischen Momente eine Absenkung der Energie, die antiparallele Einstellung dagegen eine Erhöhung der Energie. Dies bedeutet, dass das Gesamtsystem durch das Besetzen von Zuständen mit Elektronen mit einem Spin parallel zur makroskopischen Magnetisierung eine Erniedrigung der Energie bewirkt und deshalb solche energetischen Zustände bevorzugt mit Elektronen besetzt werden. Die Besetzung der antiparallelen Zustände führt hingegen zu einer Energieerhöhung. Im Bändermodell führt dies zu einer energetischen Verschiebung der Bänder für die beiden Spinrichtungen, die als Austauschspaltung bezeichnet wird. Diese Verschiebung der 3-d Bänder ist in Abbildung 2.3 für die magnetischen Metalle zu erkennen. Je nach der Einstellung ihres Spins zur makroskopischen Magnetisierung kann zwischen Majoritäts- und Minoritätselektronen unterschieden werden:

- Majoritätselektronen: Spin in Richtung der Magnetisierung ($s = \uparrow$, „Spin up“)
- Minoritätselektronen: Spin entgegengesetzt der Magnetisierung ($s = \downarrow$, „Spin down“)

Die Auswirkungen der Austauschspaltung auf die elektrische Leitfähigkeit werden im folgenden Absatz beschrieben. Für Elektronen mit $s = \downarrow$ existiert eine erhöhte Zustandsdichteverteilung nahe der Fermi-Kante E_F , d.h. eine größere Zahl an Zuständen, in die gestreut werden kann. Daraus ergibt sich eine erhöhte Streuwahrscheinlichkeit für stromtragende Elektronen mit $s = \downarrow$ und damit ein größerer Widerstand ρ_{\downarrow} im Vergleich zu

ρ_{\uparrow} . Für Elektronen mit $s = \uparrow$ sind die d-Zustände vollständig gefüllt (Co, Ni) oder nahezu gefüllt (Fe), und die Streuwahrscheinlichkeit ist deshalb kleiner. Das Verhältnis der spezifischen Widerstände für beide Elektronensorten entspricht damit der Spinasymmetrie an der Fermi-Kante und ist verantwortlich für die Stärke der spinabhängigen Streuung.

Für metallische Viellagenschichten mit paralleler beziehungsweise antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung in benachbarten magnetischen Schichten resultiert aus der spinabhängigen Streuung ein deutlicher Unterschied der Widerstände der beiden Konfigurationen (vgl. Abbildung 2.2). Um diese Besonderheit zu beschreiben, wurde das so genannte *Zweistrommodell* entwickelt [Val93], [Lev95]. Es unterscheidet zwischen dem Leitungskanal für Elektronen mit „Spin up“ ($s = \uparrow$) und einem für Elektronen mit „Spin down“ ($s = \downarrow$), wie es in Abbildung 2.4 durch entsprechende Ersatzschaltbilder dargestellt wird.

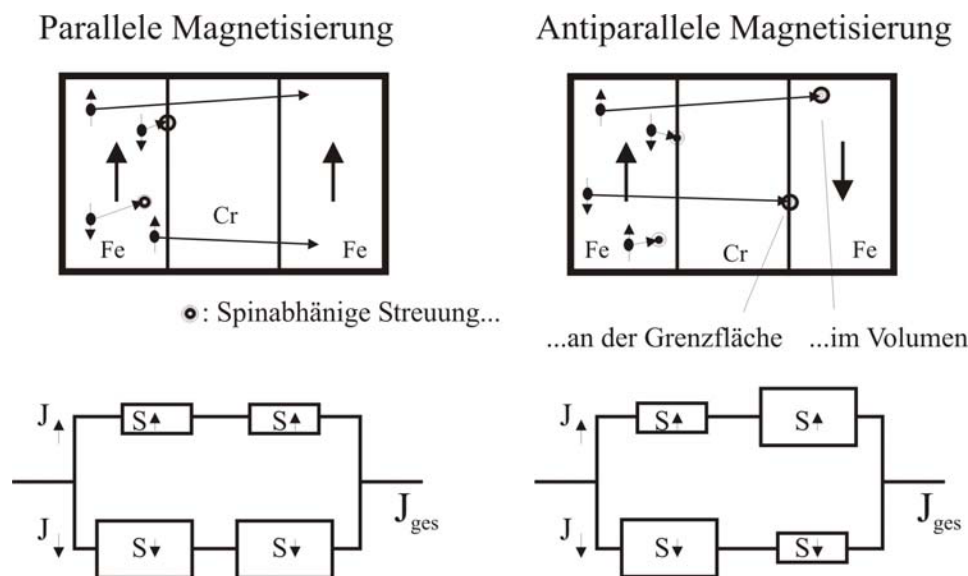


Abbildung 2.4: Zweistrommodell für parallele und antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung in benachbarten ferromagnetischen Schichten und entsprechendes Ersatzschaltbild
 $J_{\uparrow, \downarrow, \text{ges}}$: Stromdichte des jeweiligen Spinkanal bzw. Gesamtstromdichte
 $S_{\uparrow, \downarrow}$: Spinabhängiger Widerstand

Es können bei Vernachlässigung der nicht-spinabhängigen Streubeiträge zwei Extremfälle beschrieben werden:

A) Parallele Ausrichtung

Eine parallele Ausrichtung der Magnetisierung durch ein äußeres Magnetfeld führt dazu, dass die Elektronen mit dazu parallelem Spin beim Übergang von einer magnetischen Schicht in die andere über die nichtmagnetische Zwischenschicht nur wenig gestreut werden (Reihenschaltung der kleinen Widerstände für J_{\uparrow} , oberer Kanal). Die spinabhängige Streuung,

die durch die konzentrischen Kreise symbolisiert wird, kann dabei sowohl im Inneren der magnetischen Schicht als auch an der Grenzfläche zwischen magnetischer und nichtmagnetischer Schicht auftreten. Die Elektronen mit antiparalleler Ausrichtung werden an beiden Grenzschichten stark gestreut (Reihenschaltung der großen Widerstände für J_{\downarrow} , unterer Kanal). Dies wird übertrieben dargestellt, indem in der Abbildung nur die Minoritätsladungsträger Streuprozessen unterliegen. Der gesamte Stromfluß J_{ges} ergibt sich dann aus der Addition der Beiträge für die beiden voneinander unabhängigen Spinkanäle j_{\downarrow} und j_{\uparrow} .

B) Antiparallele Ausrichtung

Bei antiparalleler Ausrichtung ohne äußeres Feld wird ein Elektron mit Spin up bei dem ersten Übergang schwach und beim zweiten stark gestreut (Reihenschaltung eines kleinen und großen Widerstandes für J_{\uparrow}). Ein Elektron mit Spin down wird erst stark und dann schwach gestreut (Reihenschaltung eines großen und kleinen Widerstandes parallel zur ersten Reihenschaltung J_{\downarrow}).

Mit den Regeln für Reihen- und Parallelschaltungen lässt sich leicht zeigen, dass der Widerstand für die antiparallele Konfiguration größer ist als derjenige der parallelen Konfiguration.

Zum Abschluss dieses Kapitels werden weiter wichtige Aussagen bezüglich der spinabhängigen Streuung stichpunktartig zusammengefasst:

- Die s-Elektronen tragen den Strom, was an der hohen Krümmung des s-Bandes an der Fermi-Energie E_F und der damit verbundenen großen Beweglichkeit erkennbar ist.
- Die stromtragenden s-Elektronen können im magnetischen Metall in d-Zustände hinein gestreut werden. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass für gute elektrische Leitung in einem Schichtsystem mit verschiedenen Materialien prinzipiell eine ähnliche Bandstruktur der beteiligten Materialien wichtig ist. Da die Bandstruktur von der Kristallstruktur bestimmt wird, sollten deswegen vorwiegend Materialien mit gleichem Gitteraufbau kombiniert werden. Diese Überlegung führt zu den beiden Standardsystemen Fe/Cr mit kubisch raumzentrierter Struktur (krz) und Co/Cu mit kubisch flächenzentrierter Struktur (kfz). Auf die für diese Arbeit ausgewählten Materialsysteme und die Gründe für diese Wahl wird in Kapitel 3.1 Materialwahl näher eingegangen.

- Die spinabhängige Streuung erfolgt hauptsächlich an den Grenzflächen zwischen den Schichten, sie überwiegt der ebenfalls vorhandenen spinabhängigen Streuung im Volumen.
- Um die beiden Kanäle unabhängig voneinander betrachten zu können, müssen die Elektronen ihre Spinrichtung während der Bewegung durch das elektrische Feld beibehalten, es darf also keine Spinumkehrung durch Wechselwirkungen zum Beispiel mit Magnonen auftreten. Bei nicht zu großen Temperaturen ist diese Annahme gut erfüllt.
- Der Widerstand der parallelen Konfiguration ist kleiner als derjenige der antiparallelen Ausrichtung.
- Die mittlere freie Weglänge der Elektronen muss größer als die Dicke der nichtmagnetischen bzw. magnetischen Schicht sein, damit die spinabhängige Streuung einen wesentlichen Beitrag zum Widerstand des Systems ausmacht.

2.5 Antiparallele Einstellung der Magnetisierung benachbarter Schichten

Um ein Schichtsystem, das nach dem Prinzip der spinabhängigen Streuung arbeitet, als Sensor für äußere Magnetfelder einsetzen zu können, muss dafür gesorgt werden, dass im feldfreien Zustand ($H_{\text{extern}} = 0$) die Magnetisierungen benachbarter magnetischer Lagen antiparallel ausgerichtet sind und so der Zustand großen elektrischen Widerstandes eingestellt wird. Durch ausreichend große Felder werden dann alle Schichten parallel ausgerichtet ($H_{\text{extern}} > H_{\text{Sat}}$) und der elektrische Widerstand sinkt. Das bedeutet, dass der Widerstand im feldfreien Zustand maximal wird ($\rho \uparrow \downarrow$), im gesättigten Zustand (H_{Sat}) minimal ($\rho \uparrow \uparrow$). Um dies zu erreichen, gibt es verschiedene Möglichkeiten und Materialsysteme, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

2.5.1 Austauschkopplung in Multilagen

Die Austauschkopplung magnetischer Schichten über eine nichtmagnetische Zwischenschicht ist eine Möglichkeit, eine antiparallele Einstellung der Magnetisierung benachbarter magnetischer Lagen im feldfreien Zustand zu erzielen. Die dazu grundlegende Entdeckung gelang Peter Grünberg im Jahr 1986 am Forschungszentrum Jülich an epitaktisch auf GaAs gewachsenen Fe/Cr/Fe Sandwichschichten [Grü86]. Er untersuchte die Ausrichtung der Magnetisierung der Fe-Schichten mittels Lichtstreuung und fand heraus, dass in Abhängigkeit der Dicke der Cr-Schicht die beiden Fe-Schichten entweder ferromagnetisch oder

antiferromagnetisch koppeln. Weitere Untersuchungen an verschiedenen Materialkombinationen zeigten, dass die Kopplung ein oszillierendes Verhalten zwischen paralleler und antiparalleler Ausrichtung in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke aufweist [Par90], [Mos91], [Par91], [Grü95]. Diese Oszillationen sind gedämpft, mit zunehmender Zwischenschichtdicke nimmt die Kopplungsenergie ab, wie es in Abbildung 2.5 dargestellt wird.

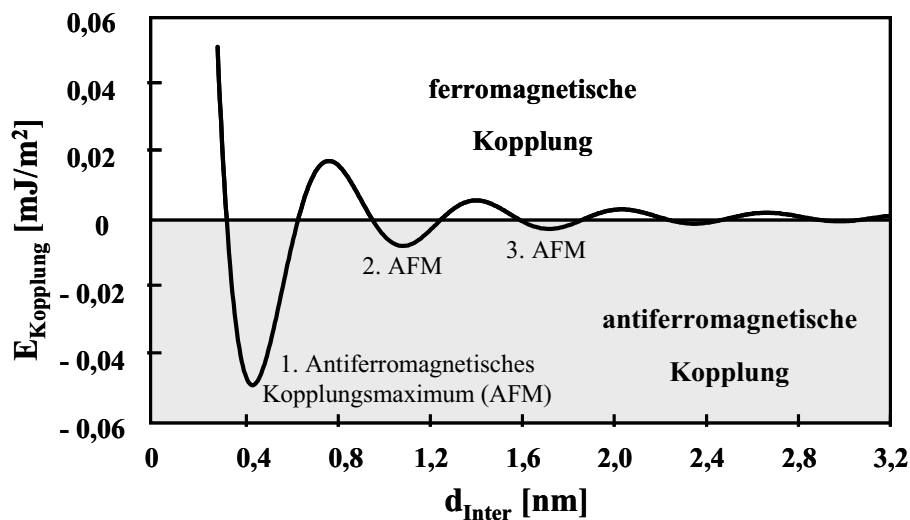


Abbildung 2.5: Oszillierende Zwischenschichtaustauschkopplung als Funktion der Zwischenschichtdicke (vergleiche [Grü99])

Anhand der Abfolge der Maxima dieser Kopplungsenergie in Abhängigkeit der Zwischenschichtdicke spricht man vom 1., 2., 3. usw. antiferromagnetischen Maximum (1. AFM, 2. AFM,...). Bei der Probenpräparation und der Herstellung der funktionellen Schichten für einen Sensor ist es essentiell, die Schichtdicke des gewünschten Maximums exakt einzustellen, um die volle Widerstandsänderung zu erzielen. Aufgrund der gedämpften Oszillation ist für das 1. AFM eines Systems ein maximaler Effekt zu erwarten, der dann mit abnehmender Kopplungsstärke ebenfalls abnimmt. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2.6 verdeutlicht.

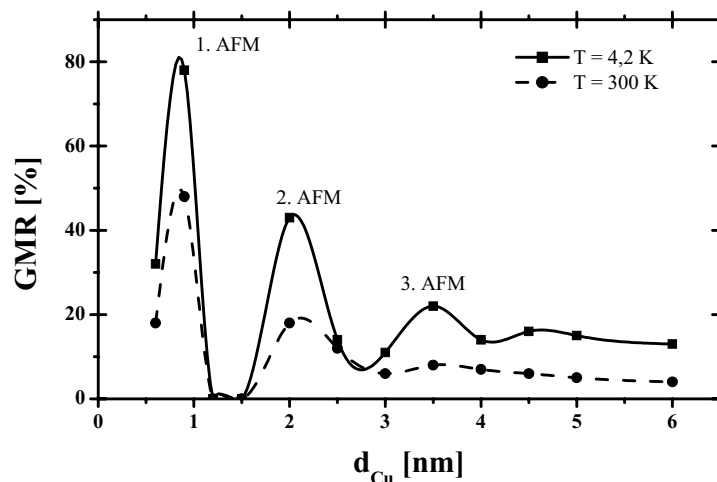


Abbildung 2.6: Abhängigkeit des Magnetowiderstandes von der Kupferschichtdicke für das System $[Co/Cu]_{30}$ bei Raumtemperatur und 4,2 K [Mos91]

Auch die Form der magnetoresistiven Kennlinie, die in Kapitel 2.6 beschrieben wird, hängt von der Wahl des antiferromagnetischen Maximums ab. Es muss dabei zwischen der Größe des GMR-Effektes, der Eindeutigkeit und der Linearität der Kennlinie, der Größe der Sensitivität S und den mit der Herstellung verbundenen Anforderungen abgewogen werden.

Je nach Dicke der Zwischenschicht kann die parallele oder antiparallele Ausrichtung oder die 90° -Kopplung experimentell beobachtet werden. Bei dieser Kopplungsart stellen sich die magnetischen Momente benachbarter Schichten in einem Winkel $\Delta\varphi = 90^\circ$ zueinander ein. Bei Schichtdicken, die nicht einem der beschriebenen Kopplungszustände entsprechen, ergeben sich aus der Überlagerung der verschiedenen Beiträge beliebige Winkel $\Delta\varphi$ zwischen den Magnetisierungen (siehe Abbildung 2.7).

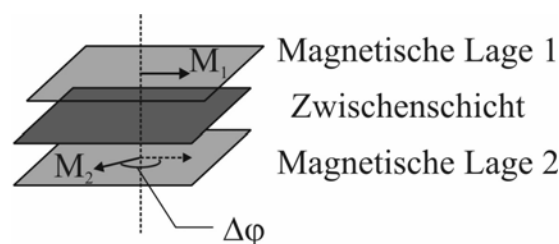


Abbildung 2.7: Einstellung der magnetischen Momente benachbarter magnetischer Lagen mit variablem Winkel $\Delta\varphi$

Auch beim Ummagnetisieren können beliebige Winkel beobachtet werden. Das Einstellen des Winkels wird dabei bei vernachlässigbar kleinen Anisotropie-Energien durch die folgende energetische Betrachtung erklärt [Bru93], [Grü99].

$$E_i = -J_1 \frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| |\vec{M}_2|} - J_2 \left(\frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| |\vec{M}_2|} \right)^2 = -J_1 \cos \Delta\varphi - J_2 \cos^2 \Delta\varphi \quad (2.9)$$

E_i : Zwischenschichtkopplungsenergie

$\vec{M}_{1,2}$: Magnetisierung der jeweiligen Schicht

$J_{1,2}$: Kopplungsparameter

Die Parameter J_1 und J_2 bestimmen Typ und Stärke der Kopplung. Dominiert der erste Term, so stellt sich für positives J_1 eine ferromagnetische Kopplung ein, für negatives J_1 die antiferromagnetische Kopplung. Dominiert hingegen der zweite Term, erhält man für negatives J_2 die 90° -Kopplung. In der Literatur wird die erste Kopplungsart auch als bilineare Kopplung, die zweite als biquadratische Kopplung bezeichnet. Zur vollständigen energetischen Beschreibung gelangt man, wenn man neben der Kopplungsenergie E_i auch die Anisotropie-Energien berücksichtigt. Für ein System mit vierzähliger kubischer Anisotropie ergibt sich zum Beispiel:

$$E = E_i - \mu_0 H (M_1 d_1 \cos \alpha_1 + M_2 d_2 \cos \alpha_2) + \frac{K_1}{4} (d_1 \sin^2(2\alpha_1) + d_2 \sin^2(2\alpha_2)) \quad (2.10)$$

μ_0 : magnetische Feldkonstante ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m)

H : externes Feld (entlang einer leichten Richtung)

$d_{1,2}$: Dicken der magnetischen Filme

K_1 : Volumenanisotropie-Konstante

$\alpha_{1,2}$: Winkel, die die Magnetisierungen mit dem äußeren Feld einschließen

Die energetisch favorisierte Einstellung erhält man dann, indem man Gleichung 2.10 bezüglich $\alpha_{1,2}$ mittels numerischer Methoden minimiert.

Verstanden werden kann die Zwischenschichtkopplung für nichtmagnetische Substanzen wie Cu oder Au in der Beschreibung als Quantentrog, der von zwei parallel magnetisierten magnetischen Schichten gebildet wird, in dem es zu einer spinabhängigen Beschränkung der Elektronenbewegung kommt. Während sich die Elektronen mit Spin parallel zur vorgegebenen Magnetisierung quasi ungehindert durch die Schichtstruktur bewegen können, werden Elektronen mit antiparallem Spin stark an den Grenzflächen reflektiert und werden so in der Zwischenschicht lokalisiert. Die Erklärung zu dieser Lokalisierung erfolgt analog

zur spinabhängigen Streuung aus der Bandstruktur der magnetischen Materialien (vergleiche Kapitel 2.4 und Abbildung 2.3) und zusätzlich aus der Form der Fermi-Oberfläche des nichtmagnetischen Materials. Majoritätselektronen finden sowohl im magnetischen als auch im Zwischenschichtmaterial ausreichend Plätze, wohingegen Minoritätsladungsträger nur in der Zwischenschicht zu besetzende Zustände finden. Diese Lokalisierung der Minoritätselektronen in der Zwischenschicht beeinflusst die Energie des Systems, da für die Bewegung dieser Elektronen parallel zur Schichtnormalen nun ein diskretes Spektrum von Energieniveaus zur Verfügung steht. Dabei kommt es zu einer Absenkung der Gesamtenergie, wenn sich in der Zwischenschicht eine stehende Elektronenwelle aufbauen kann. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.8 dargestellt [Grü99], [Bür99].

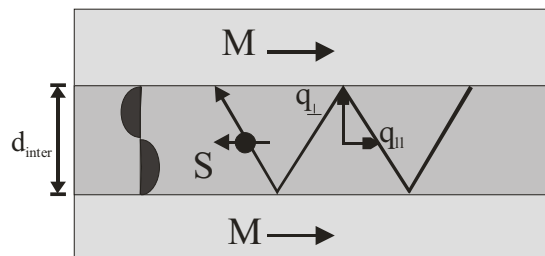


Abbildung 2.8: Schichtpaket mit parallel magnetisierten magnetischen Schichten, das für ein Elektron mit antiparallelem Spin in dem so gebildeten Quantentopf zur Ausbildung einer stehenden Welle führt. q_{\perp} und q_{\parallel} sind die stationären Wellenvektoren, die von der Form der Fermi-Oberfläche einer bestimmten kristallografischen Richtung gegeben sind und so das Ausbilden der Welle bestimmen

Eine stehende Welle kann nur dann auftreten, wenn die Zwischenschichtdicke d_{inter} ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge ist:

$$2k_{\perp} = n \frac{2\pi}{d_{inter}} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.11)$$

k_{\perp} : Komponenten des k-Vektors senkrecht zur Schicht

Aus dieser Bedingung resultiert die teilweise Quantisierung der energetischen Zustände bezüglich der Bewegung senkrecht zur Schicht. Die so gegebenen Energieniveaus können nur gefüllt werden, wenn ihre Energie mit der des Fermi-Niveaus übereinstimmt. Da die Energie entsprechend der obigen Quantisierung mit der Schichtdicke korreliert ist, durchlaufen mit zunehmendem d_{inter} immer neue Energieniveaus das Fermi-Niveau und werden mit Elektronen bevölkert. Dies führt zu einer Erhöhung der Gesamtenergie, wodurch der parallele Kopplungszustand destabilisiert und der antiparallele Zustand begünstigt wird. Durch weitere Absenkung des Energieniveaus infolge wachsender Schichtdicke wird die Energie wieder

erniedrigt, so dass wieder die ferromagnetische Kopplung eingestellt wird. Dieses Einstellen der Energie wird mit

$$\Delta d = \frac{\pi}{|k_{\perp}|} \quad (2.12)$$

wiederholt, so dass man eine Wellenzahl Q

$$Q = \frac{2\pi}{\Delta d} = 2|k_{\perp}| \quad (2.13)$$

erhält. Man kann so das experimentell beobachtete oszillierende Verhalten in Bezug zur Dicke und Struktur der nichtmagnetischen Zwischenschicht bringen. Schätzt man nämlich die Periodenlänge Δd ab, so kommt man auf Werte von wenigen Ångström und bewegt sich somit in der Größenordnung atomarer Abstände.

Da für eine kristalline Zwischenschicht d_{inter} nur ein ganzzahliges Vielfaches des atomaren Abstands a sein kann, wird die Oszillationsperiode vom Gitterparameter und der Form der Fermi-Fläche bestimmt. Um dies zu verdeutlichen, werden in Abbildung 2.9 Schnitte der Fermi-Fläche mit verschiedenen Gitterebenen für Cu und Au dargestellt.

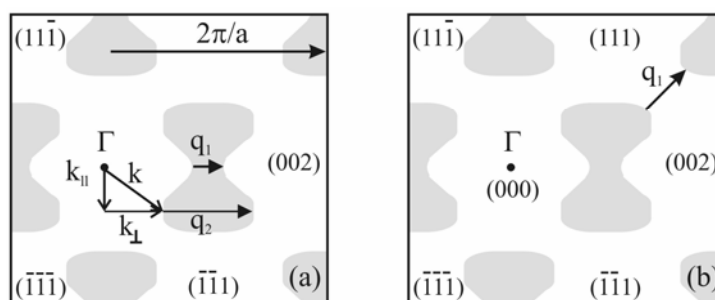


Abbildung 2.9: Schnitte der Fermi-Oberfläche von Cu mit (a) der (100)-Ebene und (b) der (111)-Ebene und den zugehörigen stationären Vektoren q_{α} [Vri96]

Die Kopplung wird durch die q_{α} -Vektoren senkrecht zur Schichtebene bestimmt, welche die höchste Zustandsdichte aufweisen. Dies sind die stationären Vektoren einer entsprechenden kristallografischen Richtung, die an den Extremalstellen liegen, das heißt, sie verbinden jeweils zwei Punkte auf der Fermi-Oberfläche mit gleicher Energie aber entgegengesetzter Gruppengeschwindigkeit. Für den Schnitt mit der (100)-Ebene sind dies die Vektoren q_1 und q_2 in Abbildung 2.9 (a), für den Schnitt mit der (111)-Ebene findet man in (b) einen Vektor q_1 . Da man bei dem ersten Fall zwei stationäre Vektoren beobachtet, erwartet man z.B. für Au mit (100)-Orientierung eine Überlagerung zweier Oszillationen mit den entsprechenden Wellenzahlen. Dies wurde experimentell bestätigt (siehe Abbildung 2.10) [Len93].

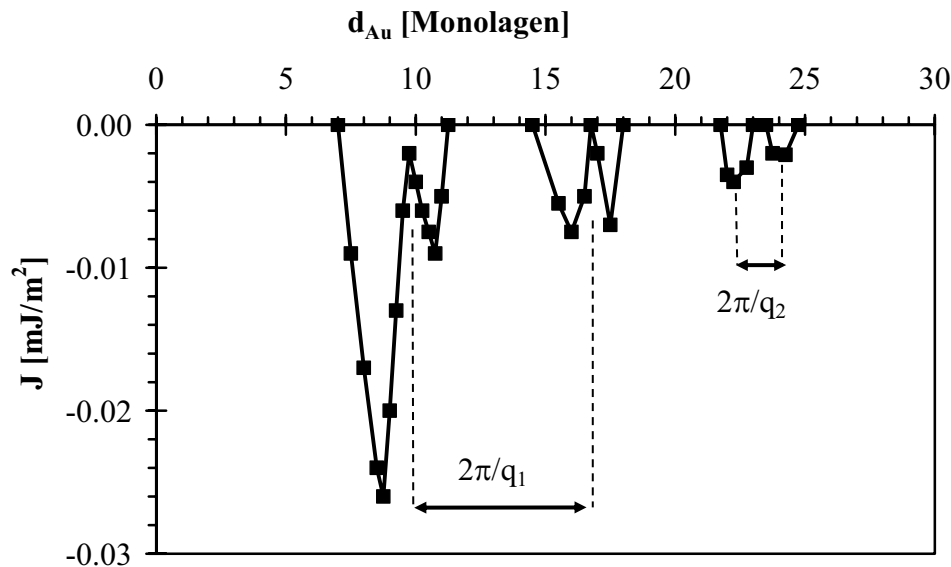


Abbildung 2.10: Negativer Anteil der Kopplungsenergie als Funktion der Au-Zwischenschichtdicke für Fe/Au/Fe (100). Zu erkennen sind die lange ($2\pi/q_1$) und die kurze ($2\pi/q_2$) Kopplungsperiode für diese Orientierung [Len93]

2.5.2 Entkoppelte Systeme (Spin-Valves)

Einfache Spin-Valve Systeme bestehen aus einem Sandwich von zwei magnetischen Lagen getrennt durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht, deren Dicke dabei so eingestellt werden muss, dass sie größer als die Reichweite der indirekten Austauschkopplung ist (vergleiche Kapitel 2.5.1). Weisen die beiden magnetischen Lagen unterschiedliche Koerzitivfeldstärken auf, was zum Beispiel durch die Kombination einer hart- mit einer weichmagnetischen Schicht erreicht werden kann ($H_{c,\text{weich}} < H_{c,\text{hart}}$), geschieht das Ummagnetisieren der beiden Schichten bei unterschiedlichen äußeren Feldstärken. Die weichmagnetische Schicht folgt dabei schon bei $H_{\text{extern}} > H_{c,\text{weich}}$ dem angelegten Feld, die Magnetisierungsrichtung der hartmagnetischen Schicht wird dadurch nicht beeinflusst. Durch diesen Vorgang entsteht ein Zustand mit antiparalleler Einstellung der Magnetisierungen, der sich in einer messbaren Erhöhung des elektrischen Widerstandes aufgrund der spinabhängigen Streuung äußert. Erst bei $H_{\text{extern}} > H_{c,\text{hart}}$ dreht sich auch deren Magnetisierung in Richtung des Feldes, die Magnetisierungen der beiden Schichten sind wieder parallel und der Widerstand sinkt wieder auf den kleinen Ausgangswert ab.

Eine elegantere Möglichkeit, für eine antiparallel magnetische Ausrichtung der beiden magnetischen Schichten zu sorgen, ist das Definieren einer festen magnetischen Richtung in einer der beiden Schichten durch direktes Koppeln an einen Antiferromagneten, das so genannte „Pinnen“ [Die91]. Es wird unterschieden zwischen dem Pinnen mit einem

natürlichen Antiferromagneten wie zum Beispiel FeMn oder NiO, und dem mit einem künstlichen Antiferromagneten („artificial antiferromagnet“ AAF), der auf einem im ersten antiferromagnetischen Maximum koppelnden Sandwich basiert (z.B. Co/Ru/Co) [Ber97] (vergleiche Kapitel 2.5.1). Der Schichtaufbau dieser beiden Arten von Spin-Valves mit Pinnen ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt.

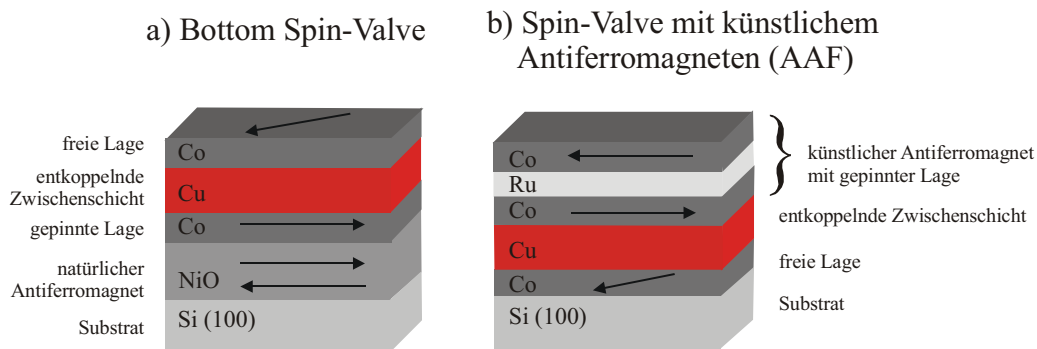


Abbildung 2.11: Spin-Valves mit gepinnter Referenzrichtung
a) Bottom Spin-Valve nach [Die91]
b) Spin-Valve mit künstlichem Antiferromagneten nach [Ber97]

2.5.3 Granulare GMR-Systeme

Ein granulares GMR-System besteht aus einer Legierung, die magnetische Ausscheidungen von wenigen Nanometern Durchmesser in einer nichtmagnetischen Matrix aufweist. Dass eine solche Materialkombination eine „riesige“ Widerstandsänderung im äußeren Magnetfeld aufweisen kann, wurde erstmals von Berkowitz et al. am System Co/Cu nachgewiesen [Ber92]. Eine wichtige Bedingung für die Materialauswahl ist, dass die Legierungen aus Elementen bestehen, die im thermodynamisch stabilen Zustand unlöslich sind bzw. nur eine verschwindend geringe Restlöslichkeit aufweisen. Dies wird zum Beispiel von den Systemen Co/Cu und Fe/Ag erfüllt. So wird gewährleistet, dass bei der Herstellung der Schichten aus der Gasphase tatsächlich isolierte magnetische Partikel vorliegen, deren individuelle Magnetisierungen dann statistisch in alle Raumrichtungen verteilt sind. Im feldfreien Zustand wird so durch die magnetostatische Wechselwirkung der magnetischen Ausscheidungen untereinander die Energie des Systems minimiert. Außerdem darf die Konzentration des magnetischen Materials nicht so hoch sein, dass die Perkolationsgrenze überschritten wird und magnetische Bereiche nicht mehr räumlich voneinander getrennt sind. Hierdurch würde das magnetische Material zur Matrix mit direkter ferromagnetischer Kopplung. Der nichtmagnetische Anteil würde in dieser Matrix als Ausscheidungsteilchen vorliegen. Die statistische Verteilung der Magnetisierungen stellt ein großes Streupotential für die spinabhängige elektrische Leitung dar und es wird analog zur antiferromagnetischen

Kopplung ein großer Widerstand erzielt. Durch Einwirken großer externer Felder richten sich die Momente parallel aus, was zu einer Verminderung der spinabhängigen Streuung und einem messbaren GMR-Effekt führt. In Abbildung 2.12 sind diese beiden Zustände schematisch dargestellt.

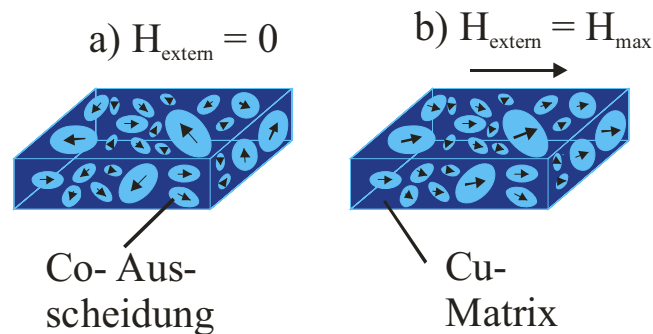


Abbildung 2.12: magnetische Ausscheidungen in einer nichtmagnetischen Matrix:
 a) statistische Verteilung der Magnetisierungen der Ausscheidungen bei $H_{\text{extern}} = 0$
 b) parallele Ausrichtung durch das äußere Feld

Granulare Systeme müssen zusätzlich folgende Voraussetzungen erfüllen, um den GMR-Effekt zu zeigen:

- Die magnetischen Teilchen müssen voneinander getrennt vorliegen.
- Die Magnetisierung in den einzelnen Teilchen unterliegt keiner spontanen Demagnetisierung durch thermische Anregung, der so genannten superparamagnetischen Relaxation. Das bedeutet, dass die Teilchen eine minimale Größe nicht unterschreiten dürfen. Für Co beträgt bei Raumtemperatur diese Teilchengröße ca. 7 bis 8 nm ([Hüt95], [Che00]).
- Die Abstände zwischen den magnetischen Teilchen müssen kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen sein, damit die spinabhängige Streuung einen wesentlichen Beitrag zum elektrischen Widerstand leistet.
- Die Bandstruktur der beteiligten Materialien ist ähnlich, um eine gute elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten.

2.6 Die Magnetowiderstands-Kennlinie

Unter der Magnetowiderstands-Kennlinie versteht man die grafische Darstellung der Abhängigkeit des elektrischen Widerstands bzw. seiner prozentualen Änderung von der Stärke des äußeren Magnetfeldes. Die prinzipielle Form einer solchen Kennlinie für austauschgekoppelte Schichtsysteme wird zusammen mit den charakteristischen Größen im nächsten Abschnitt erläutert.

2.6.1 Vollständige Kennlinie („Major-Loop“)

Der automobiler Einsatz stellt bestimmte Anforderungen an die Form der GMR-Kennlinie, die sich durch definierte Kenngrößen beschreiben lassen. Dazu gehören die Größe des GMR-Effektes, ein eindeutiges Signal und eine große Empfindlichkeit. Diese Größen werden anschaulich in Abbildung 2.13 dargestellt.

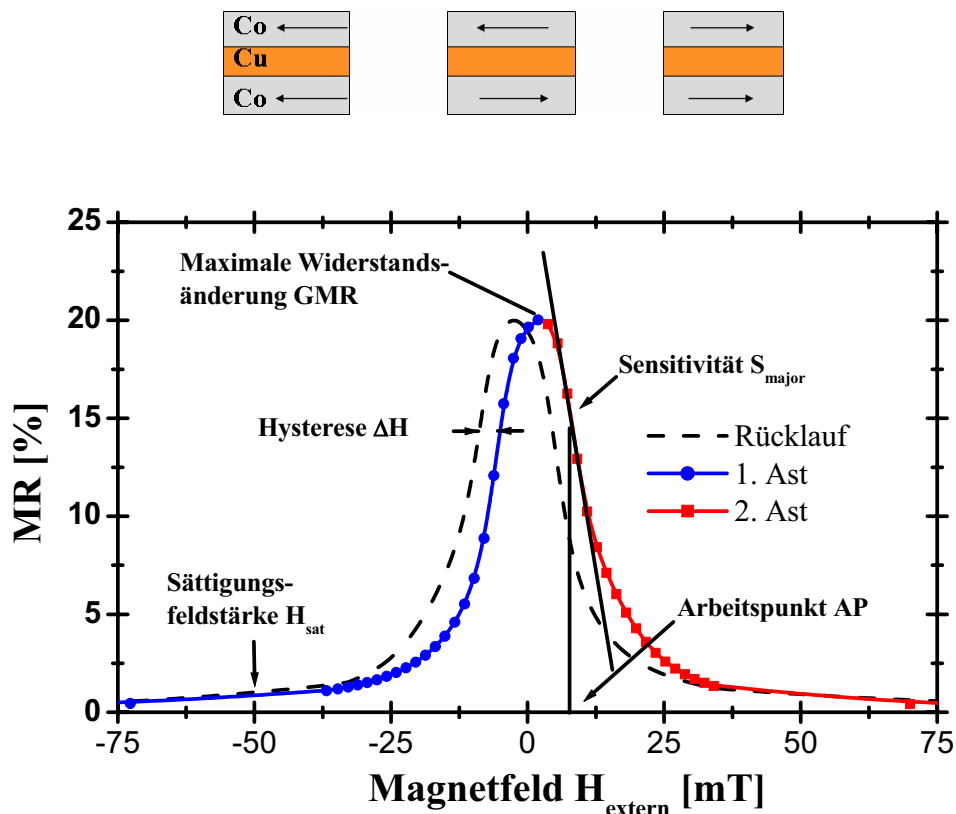


Abbildung 2.13: Typische GMR-Kurve („Major-Loop“) mit den relevanten Kenngrößen und der schematischen Darstellung der Magnetisierungen in den benachbarten Schichten

Abbildung 2.13 zeigt eine typische Kennlinie des Standardsystems Co/Cu, das im zweiten antiferromagnetischen Maximum von Cu koppelt ($d_{\text{Cu}} \approx 2,1$ nm). Da die Kennlinie komplett zwischen dem positiven und negativen Sättigungsfeld durchlaufen wird, spricht man auch vom so genannten „Major-Loop“. Um Hysterese-Effekte erfassen zu können, wird die Widerstandskurve sowohl von positiver als auch von negativer Sättigung kommend komplett durchlaufen (Hin- und Rücklauf). Der Bereich ansteigenden Widerstands vor Erreichen des Maximums (GMR-Effekt) wird Ast 1 genannt, der folgende Bereich abfallenden Widerstands Ast 2. Die schematische Illustration des Co/Cu-Sandwiches oberhalb der Messkurve verdeutlicht die entsprechende Ausrichtung der magnetischen Momente. In der grafischen

Darstellung trägt man die prozentuale Widerstandsänderung (MR in %) in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld H_{extern} auf:

$$MR(H_{\text{extern}}) = \frac{R(H_{\text{extern}}) - R(H_{\text{Sat}})}{R(H_{\text{Sat}})} \quad (2.14)$$

Als Bezugsgröße wird der Widerstand beim Sättigungsfeld H_{Sat} gewählt, da diese Größe für Systeme mit nicht zu großer Koerzitivität experimentell leicht zu bestimmen ist. Aus dieser Definition rührt die Besonderheit her, dass GMR-Effekte größer 100 % gemessen werden können. Die für die Anwendung wichtigen charakteristischen Größen werden nachfolgend definiert:

1. Der GMR-Effekt

Die Definition des GMR-Effektes ist der Quotient der Widerstandsänderung dividiert durch den minimalen Widerstand bei Sättigung entsprechend der Gleichung 2.14:

$$GMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (2.15)$$

$R_{\uparrow\uparrow} = R(H_{\text{Sat}})$: Minimaler Widerstand bei Erreichen des Sättigungsfeldes

$R_{\uparrow\downarrow} = R_{\text{max}}$: Maximaler Widerstand, der bei $H_{\text{extern}} \approx 0$ gemessen wird

Aufgrund der strukturellen Anisotropien in den Multilagen ist es zum Erreichen der vollständig antiparallelen Ausrichtung der Magnetisierungen oft nötig, über das Nullfeld hinaus zu gehen, um den maximalen Widerstand zu erreichen.

Für die Anwendung als Sensor wird ein möglichst großer Effekt von $GMR \approx 20 - 25 \%$ bei nicht zu großem Sättigungsfeld H_{Sat} angestrebt. Für das Standardsystem Co/Cu wird diese Größenordnung auch im 2. AFM erzielt [Kik96], [Tre00], [Har93], [Hec01], [Loy00], u.a.

2. Die Hysterese ΔH

Unter der Hysterese ΔH versteht man die Differenz der Feldstärken [mT] der beiden maximalen GMR-Werte beim Durchlaufen des Nullpunktes in entgegengesetzten Feldrichtungen.

$$\Delta H = \left| H(GMR_{\text{Hinlauf}}) - H(GMR_{\text{Rücklauf}}) \right| \quad (2.16)$$

Hervorgerufen wird die Hysterese durch die Anisotropien des Schichtsystems. Dadurch unterscheiden sich die Werte des Magnetfelds, bei dem der Widerstand maximal wird, je nachdem, ob man eine Messung vom negativen oder positiven Sättigungsfeld aus startet.

Für die Anwendung als Sensor muss die Hysterese möglichst klein sein, um eine bestimmte Effektgröße eindeutig einem äußeren Feld zuordnen zu können. Angestrebt werden Werte von $\Delta H < 0,5 \text{ mT}$.

3. Das Sättigungsfeld H_{Sat}

H_{Sat} ist definiert als diejenige Feldstärke [mT], ab der sich trotz weiterer Erhöhung der Widerstand des Systems nicht mehr verringert. Es sind dann alle magnetischen Momente parallel zum äußeren Feld ausgerichtet, wie es für das Co/Cu/Co-Sandwich in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt ist.

Durch experimentelle Gegebenheiten kommt es häufig vor, dass das maximal mögliche Magnetfeld nicht zu einer vollständig parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente ausreicht. Um verschiedene Proben vergleichen zu können, muss eine Definition festgelegt werden. In dieser Arbeit wird das Feld als H_{Sat} angenommen, bei dem der MR-Wert auf 1/20 des GMR-Wertes gesunken ist.

Für die Anwendung als Sensormaterialien müssen niedrige Sättigungsfeldstärken ($H_{\text{Sat}} < 30 \text{ mT}$) erreicht werden.

4. Die Sensitivität S_{major} und Arbeitspunkt AP

Die maximale Steigung der $\text{MR}(H_{\text{extern}})$ -Kurve entspricht der maximalen Empfindlichkeit des Systems und wird Sensitivität S_{major} [GMR-%/mT] genannt. Bei kleinen Änderungen des äußeren Feldes werden große Änderungen im Widerstand beobachtet. Kann die Kennlinie als dreiecksförmig angesehen werden, ergibt sich eine einfache technische Definition:

$$S_{\text{major}} = \frac{GMR}{H_{\text{Sat}}} \quad (2.17)$$

Da wie in Abbildung 2.13 die Kennlinie nur sehr ungenau durch ein Dreieck angenähert werden kann, muss nach einer alternativen Definition gesucht werden. Man bedient sich der numerischen Ableitung von zwei aufeinander folgenden Messpunkten. Dies ist grafisch in Abbildung 2.14 dargestellt.

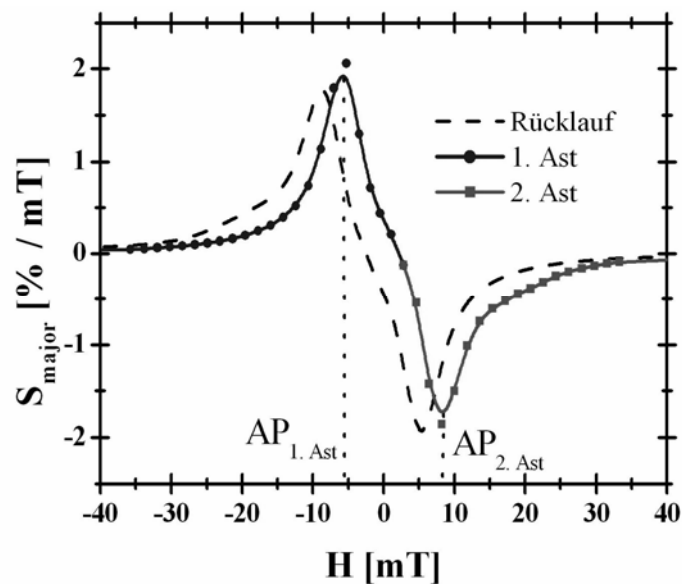


Abbildung 2.14: Numerische Ableitung des Major-Loops einer Multilage mit legierter Cu-Zwischenschicht zur Bestimmung der Sensitivität S_{major} und des Arbeitspunktes AP

Es kann wiederum zwischen dem Hin- (durchgezogene Linien) und dem Rücklauf (gestrichelte Linie) unterschieden werden. Weiterhin erkennt man die beiden Äste (1. Ast: Punkte; 2. Ast: Quadrate) eines Durchlaufs von positiver zur negativer Sättigung. Auch bei dieser Darstellung wird die Hysterese des Systems deutlich, da die Kurven für Hin- und Rücklauf nicht deckungsgleich sind. Außerdem erkennt man, dass die Kennlinie nicht symmetrisch ist, weil die maximale Empfindlichkeit von Ast 2 nicht denselben Betrag erreicht wie die des 1. Astes ($|S_{\text{Ast1}}| > |S_{\text{Ast2}}|$) und die Feldwerte, die diesen beiden Sensitivitäten zugeordnet werden, unterschiedlich sind ($|AP_{\text{Ast1}}| < |AP_{\text{Ast2}}|$). Man kann daher zwei Arbeitspunkte (AP in [mT]) mit den zugehörigen Sensitivitäten für die Beschreibung eines Sensors festlegen, indem man die Mittelwerte des jeweiligen Astes von Hin- und Rückweg bildet. Über die technische Relevanz der Arbeitspunkte muss dann nach dem gesamten Anwendungsprofil entschieden werden.

Aus dem Major-Loop erhält man typische Werte von $S_{\text{major}} \approx 1$ bis 2 \% / mT .

2.6.2 Kennlinie in der Anwendung („Minor-Loop“)

In der Praxis wird ein GMR-Sensor nicht zwischen den beiden Sättigungsfeldern, sondern mit einem Gebermagneten mit einer Feldstärke im Bereich von 10 bis 20 mT betrieben. Durch ein Polrad wird das Feld dieses Gebermagneten nur im Bereich von etwa 1 mT modifiziert. Deshalb sind die Größen, die man aus dem Major-Loop erhält zwar wichtige Charakterisierungsmerkmale, lassen jedoch nur bedingt Rückschlüsse auf das Verhalten des Sensors in der Anwendung zu. Es ist deshalb unerlässlich, auch die Daten des so genannten

Minor-Loops zu erfassen, bei dem ein Basisfeld, das dem Arbeitspunkt entspricht, vorgegeben wird, um das dann nur in kleinen Intervallen oszilliert wird. In Abbildung 2.15 ist dies für eine Co/Cu-Multilage dargestellt.

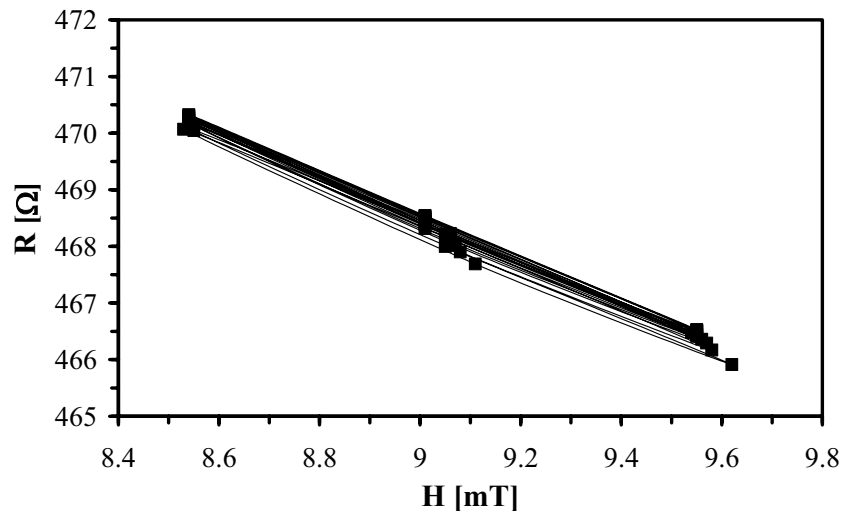


Abbildung 2.15: Minor-Loop einer Multilage mit legierter Cu-Zwischenschicht am Arbeitspunkt AP = 9 mT

Auf der linken Achse ist dabei der absolute elektrische Widerstand der Probe abzulesen. Die Bezugsgröße zur Berechnung der relativen Änderung des Widerstandes MR_{minor} ist jetzt nicht mehr der minimale Widerstand aus dem Major-Loop $R_{\uparrow\uparrow}$ (vergleiche Gleichung 2.15), sondern der gemittelte Widerstand am AP R_{AP} , so dass sich eine neue Gleichung zur Definition des MR im Minor-Loop ergibt:

$$MR_{\text{minor}} = \frac{R(H_{\text{extern}}) - R_{AP}}{R_{AP}} \quad (2.18)$$

$R(H_{\text{extern}})$: am betreffenden Feld gemessener Widerstand R

Für das obige Beispiel ist $R_{AP} \approx 464,3\Omega$. Da bei größeren Feldern Widerstände $R(H_{\text{extern}}) < R_{AP}$ gemessen werden, erhält man auch negative Werte für den Zähler und dadurch negative MR-Werte. Auch der Einfluss der Hysterese auf den Minor-Loop ist an der leicht elliptischen Form der MR-Kurve zu erkennen.

Die Sensitivität S_{minor} wird durch lineare Regression über eine Messung mit N Oszillationen bestimmt. In Abbildung 2.16 ist dies für die selbe Probe wie in Abbildung 2.15 dargestellt.

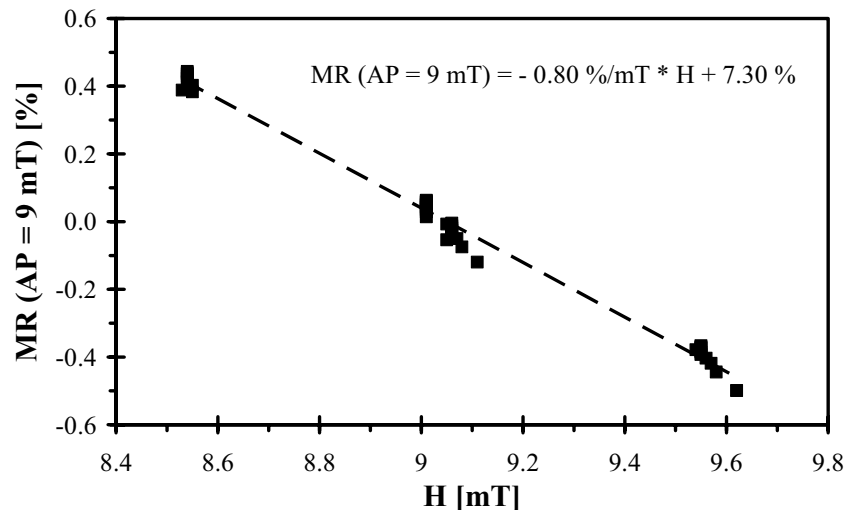


Abbildung 2.16: Lineare Regression zum Bestimmen der Sensitivität S_{minor}

Der Betrag der Steigung wird als S_{minor} bezeichnet und erreicht je nach Festlegung der AP Werte von 0,2 bis 1,2 %/mT.

2.7 Anforderungen für den automobilen Einsatz

Für die Anwendung elektronischer Systeme in der Automobilindustrie, zu denen die magnetischen Mehrschichtsysteme gezählt werden können, sind verschiedene Anforderungen zu erfüllen. Man kann diese einteilen in primäre, sekundäre und tertiäre Anforderungen [Gie01], [Sie01]:

Primäre Anforderungen technischer Art (Materialauswahl und Herstellung)

- großer linearer Bereich der GMR-Kennlinie
- hohe Sensitivität S
- Eindeutigkeit des Signals

Sekundäre Anforderungen technischer und technologischer Art (Materialauswahl, Herstellung und Sensortechnik)

- niedrige Temperaturdrift
- niedrige Leistungsaufnahme
- kleine und intelligente Sensorgestaltung
- hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis
- große Langzeitstabilität
- große Stabilität unter extremen Anwendungsbedingungen (Temperatur, Störfelder)
- große Stabilität gegen raue Umgebungsbedingungen (Thermoschock, Nässe, Staub, thermisches Zyklieren)

- elektromagnetische Verträglichkeit
- Zuverlässigkeit und Qualität des Bauteils

Ternäre Anforderungen logistischer und finanzieller Art (Fertigung und Logistik)

- niedrige Kosten
- zuverlässige und lang anhaltende Betreuung der Kunden

Während die logistischen und finanziellen Anforderungen durch die Organisation des jeweiligen industriell tätigen Unternehmens gelöst werden müssen, handelt es sich bei den technischen und technologischen Anforderungen um Aufgaben, die durch Forschung und Entwicklung geklärt werden müssen. GMR-Systeme mit antiferromagnetischer Zwischenschichtkopplung erfüllen dabei im allgemeinen einige der technischen Anforderungen durch folgende Eigenschaften [Wad01]:

- Niedriger Flächenwiderstand
- Niedrige Sättigungsfeldstärke H_{Sat}
- Nahezu lineare Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom äußeren Feld
- Geringe Temperaturabhängigkeit des Signals nahe der Raumtemperatur

Ob ein gewähltes Paket aus Materialkombination und Herstellungsmethode aber tatsächlich alle Anforderungen erfüllt, muss individuell überprüft werden. Folgende physikalische Faktoren beeinflussen dabei die Güte des Bauteils:

- Lokale Fluktuationen der Schichtdicke
- Kristallinität und Texturierung des Gefüges
- Grenzflächenrauigkeiten
- Grad der Interdiffusion (wird auch als „chemische Rauigkeit“ bezeichnet)
- Mechanischer Spannungszustand des Gefüges
- Konzentration der Defekte (Leerstellen, Fremdatome, Versetzungen und Stapelfehler)

Eine der wichtigsten Eigenschaften, die zum Erhalt einer exzellenten Bauteilfunktion kontrolliert werden müssen, ist das Einstellen und Erhalten einer flachen und nicht-durchmischten Grenzfläche zwischen magnetischem und nichtmagnetischem Material.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist eine effiziente Produktentwicklung nur unter Einbeziehung der oben genannten Spezifikationen vom Anfang der Entwicklungsarbeit an zu gewährleisten. Insbesondere bei sicherheitsrelevanten Bauteilen werden strenge Anforderungen an die

Haltbarkeit unter den gegebenen Einsatzbedingungen gestellt. In der Automobilindustrie können Sensoren basierend auf dem GMR-Effekt als Positions- und Winkeldetektoren, Strom- und Drehmomentsensoren z.B. zur Motor-, Bremskraft- oder Antriebskontrolle verwendet werden [Mat00], [Tre00], [Tre01], [Kub00], [Fuk01]. Dabei gelangt die Elektronik in Bereiche, die durch hohe Temperaturen stark belastet werden, wie z.B. direkt an den Motor oder das Getriebe. Daraus resultieren konkrete Anforderungen technischer und technologischer Art. Diese werden im Folgenden für einen Winkelsensor aufgelistet:

Winkelbereich:	360°
Abmessungen:	$r_{\text{Bauteil}} = 26 \text{ mm}$
Winkelgenauigkeit:	0,1°
Meßzeiten:	< 1 ms
Arbeitstemperaturen:	$-40^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{Einsatz}} \leq +85^{\circ}\text{C}$

Analog ergeben sich für einen Positionssensor ähnliche Angaben:

Meßstrecke:	$\pm 80 \text{ mm}$ (absolute Messung)
Gehäusegröße:	$(2 * 1.25) \text{ mm}^2$
Meßzeiten:	< 1 ms
Arbeitstemperaturen:	$-50^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{Einsatz}} \leq +150^{\circ}\text{C}$ (bzw. 160°C)

Besonders die lange Lebenszeit von Bussen und Lastkraftwagen bedingt dabei eine aufwendige und sorgfältige Analyse der Langzeitstabilität des kompletten elektronischen Bauteils. Details zur Vorgehensweise werden im folgenden Kapitel erläutert.

2.7.1 Langzeitstabilität unter thermischer Belastung

Aus der üblichen Annahme einer Streckenleistung eines Automobils von ca. 240.000 km bis 300.000 km [Arb03] bzw. [Sie01] und einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 30 km/h folgt eine Lebenszeit von ca. 10.000 h. Da für manche Einsatzgebiete wie zum Beispiel bei Bussen oder Lastkraftwagen die Streckenleistung auch höher liegen kann, wird für abzusichernde Langzeitstabilität eine Zeit von 40.000 h angesetzt. Somit wird ersichtlich, dass der Punkt der Stabilität bei erhöhten Arbeitstemperaturen eine essentielle Fragestellung darstellt. 40.000 h entsprechen ca. viereinhalb Jahren reiner Versuchszeit, ein Zeitraum, der die Laufzeit von industriellen Entwicklungsprojekten sprengen würde. Es ist also wesentliche Aufgabe an die Entwicklung, die Lebenszeit eines elektronischen Bauteils aus den Ergebnissen von Laborversuchen vorherzusagen und dabei eine deutliche Zeitraffung zu erzielen. Aus der

Halbleitertechnologie sind verschiedene empirische Methoden bekannt, um dies zu erreichen [Kel96]. Allen Methoden ist gemein, dass aus Experimenten unter verschärften Umwelteinflüssen auf das Verhalten bei den tatsächlichen Bedingungen extrapoliert wird. Ein verbreiteter Ansatz dabei basiert auf der nach Arrhenius benannten Relation, die 1889 zur Beschreibung chemischer Reaktionsraten entwickelt wurde:

$$r = C * e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (2.19)$$

- r: Reaktionsgeschwindigkeit
- E_a: Aktivierungsenergie [eV]
- C: präexponentieller Faktor
- k: Boltzmannkonstante (8,617 * 10⁻⁵ eV / K)
- T: absolute Temperatur [K]

Im Laufe der Zeit wurde das Anwendungsgebiet der Arrhenius-Relation erweitert auf das Gebiet der Festkörperphysik und der Elektronik und dient zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitung in Dielektrika, der Diffusion in Festkörpern und der Elektromigration in stromleitenden Komponenten [Man99]. Für die Beschreibung von Versagensmechanismen bei erhöhten Temperaturen wird folgende Form der Arrhenius-Relation verwendet:

$$t_{failure} = A * e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (2.20)$$

- t_{failure}: Lebenszeit, Zeit bis zum Versagen
- A: herstellungsbedingte Materialkonstante

Die Konstante A beinhaltet dabei sowohl Parameter, die für ein gewähltes Materialsystem charakteristisch sind (z.B. Interdiffusivität) als auch Parameter, die durch das Herstellungsprinzip beeinflusst werden. Dabei sind zum Beispiel verschiedene Grenzflächenrauigkeiten oder der Kristallinität bei Methoden wie dem Sputtern und der Molekularstrahl-Epitaxie (vergleiche Kapitel 3.2 und 3.3) zu nennen.

Bei Einwirken weiterer Umweltparameter kann die Arrhenius-Relation mit zusätzlichen Termen erweitert werden [Won00]. So wird z.B. bei der Elektromigration die Stromdichte *j* als weiterer präexponentieller Faktor eingeführt, beim dielektrischen Durchbruch von Gate-Oxiden beschreibt zusätzlich zu der exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur ein weiterer exponentieller Term den Einfluss der angelegten Spannung.

Zur graphischen Darstellung der oben genannten Zusammenhänge bedient man sich eines Arrhenius-Plots, bei dem die als kritisch eingestufte Größe logarithmisch gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen wird. Aus der Steigung der nun als Geraden dargestellten Kurve wird die Aktivierungsenergie E_a bestimmt. In Abbildung 2.17 wird dies beispielhaft für den Leckstrom eines dielektrischen Dickfilms dargestellt.

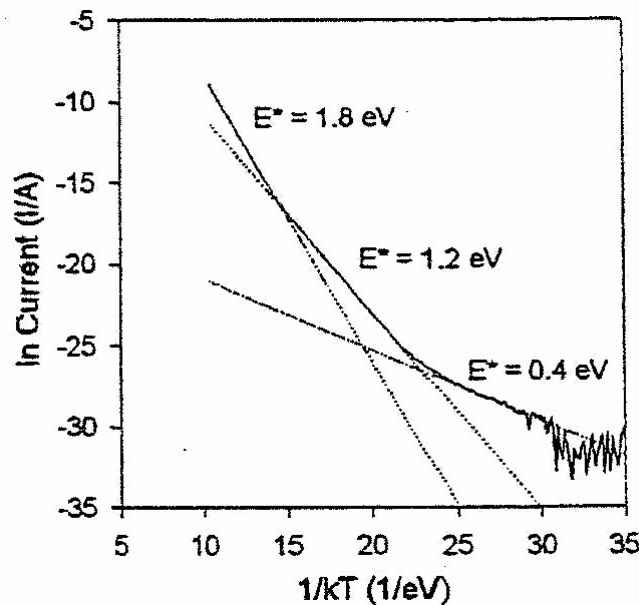


Abbildung 2.17 Arrhenius-Plot des Leckstroms eines dielektrischen Dickfilms im Temperaturbereich von $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 850^{\circ}\text{C}$ [Man99]

Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methodik ist die richtige Festlegung des Prüfungsprofils [Zie89]. Es muss sichergestellt werden, dass unter den Versuchsbedingungen der Zeittraffung die gleichen Wirkmechanismen wie unter den tatsächlichen Einsatzbedingungen herrschen, nur dann ist die Beschreibung des Versagens mit einem Parametersatz aus Aktivierungsenergie E_a und materialspezifischer Konstante A möglich. Im oben dargestellten Beispiel ergeben sich aus dem Arrhenius-Plot drei verschiedene Werte für E_a . Dies bedeutet, dass im ausgewählten Temperaturbereich von $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 850^{\circ}\text{C}$ drei verschiedene Mechanismen zur Erhöhung des Leckstroms beitragen. Je nach Temperaturniveau dominiert dabei einer der beteiligten Mechanismen die Größe des Leckstroms.

Um den tatsächlichen Einsatzbedingungen möglichst nahe zu kommen, sollten kombinierte Tests durchgeführt werden, bei denen mehrere Umwelteinflüsse gleichzeitig auf den Prüfling einwirken und so mögliche Verstärkungsmechanismen erkennbar werden [Wes89]. Die hohe Komplexität der gegenseitigen Beeinflussung und die jeweiligen Testapparaturen lassen dies jedoch selten zu. Weiterhin kann eine entwicklungsbegleitende Zuverlässigkeitserprobung nur

auf Prüflinge aus einer Vorserienbemusterung zurückgreifen, von denen in der Regel nur wenige Exemplare existieren. Anhand der Vielzahl der zu prüfenden Parameter wird außerdem ersichtlich, dass es wichtig ist, sorgsam mit den Ressourcen umzugehen, indem man die für den jeweiligen Einsatz kritischen Einflussgrößen erkennt und die Versuchsplanung nach dieser Festlegung ausrichtet. Dazu muss der gesamte Lebenszyklus der Kfz-Elektronik nach der Art der Belastung, ihrer Häufigkeit und Intensität analysiert werden. So kann z.B. zwischen zyklischen und kontinuierlichen Belastungen in der Anwendung oder einmalig auftretenden Belastungen während der Herstellung unterschieden werden.

Da die funktionellen Schichten der Sensoren aus dünnen metallischen Filmen mit Dicken im Nanometerbereich bestehen, ist aufgrund der kurzen Diffusionswege der Einfluss erhöhter Temperaturen die schwerwiegendste Umweltgröße. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb das Hauptaugenmerk auf die Langzeitstabilität der austauschgekoppelten GMR-Systeme bei erhöhter Temperatur gelegt. In der Computerindustrie werden zu diesem Zweck drei verschiedene Prüfungsprofile beschrieben, die in Abbildung 2.18 dargestellt sind. Es handelt sich dabei um (a) den gepulsten Test, (b) den Test mit Temperaturrampe und (c) den Test bei konstanter Temperatur.

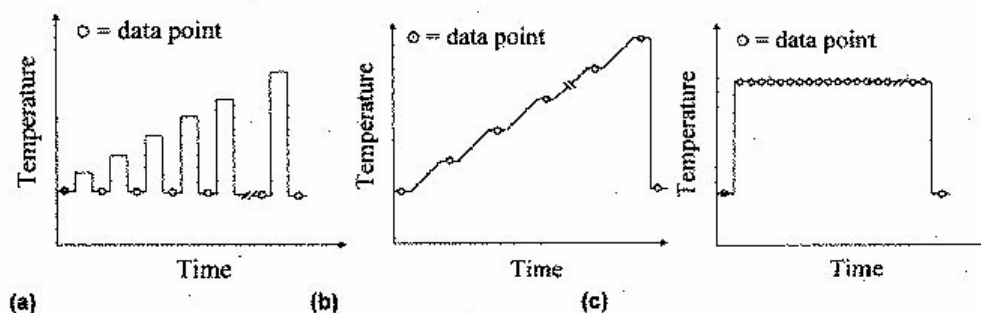


Abbildung 2.18 Belastungsprofil zur Bestimmung der Temperaturstabilität von GMR-Leseköpfen [Wal99]: (a) gepulster Test, (b) Test mit Temperaturrampe, (c) Test bei konstanter Temperatur

Beim gepulsten Test wird die Messung der zu prüfenden Eigenschaft bei Raumtemperatur durchgeführt, nachdem der Prüfling für eine bestimmte Zeit auf erhöhter Temperatur gehalten wurde. In den aufeinander folgenden Versuchsschritten kann die Belastung erhöht werden. Das zweite Profil ist durch eine rampenförmig steigende Temperatur gekennzeichnet, wobei die Messung jeweils am Ende einer Rampe bei konstanter erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Bei der dritten Methode wird eine konstante erhöhte Temperatur eingestellt und die Messung in vorgeschriebenen Intervallen durchgeführt.

Weiterhin wird die Empfänglichkeit für Ausfälle mit der fortschreitenden Reduzierung der Bauteildimensionen deutlich erhöht, weil man sich dadurch immer mehr in physikalischen Grenzbereichen bewegt [Won00]. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die den Versagensmechanismen zugrunde liegenden physikalischen Prozesse zu verstehen und schon zu Beginn der Designphase mit Hilfe von Simulationsrechnungen die Größenordnung von kritischen Parametern abzuschätzen.

Da die Frage nach der Langzeitstabilität für den zuverlässigen Einsatz eines elektronischen Bauteils sehr wichtig ist, finden sich in der Literatur einige Referenzen, die Auslagerungsexperimente mit GMR-Systemen durchgeführt haben. Es wurden dabei verschiedene Auslagerungszeiten t_{anneal} und –temperaturen T_{anneal} in verschiedenen Belastungszyklen erreicht. [Wan97] untersuchte die Langzeitstabilität von CoFe / Cu-Proben in einem Zeitintervall von 329 h bei $T_{\text{anneal}} = 225^\circ\text{C}$. Durch diese Wärmebehandlung sank der bei Raumtemperatur gemessene GMR-Effekt von 20 % auf 17,5 %. Die begleitende Untersuchung struktureller Parameter wie der Kristallitgröße oder der internen mechanischen Spannungen zeigten ebenfalls nur geringfügige Veränderungen.

[Tre00] beschreibt erste Resultate zur Stabilität des Systems CoFe / Cu, das eine Wärmebehandlung von $T_{\text{anneal}} = 200^\circ\text{C}$ für $t_{\text{anneal}} = 500$ h ohne Degradation des GMR-Effektes übersteht.

[Fuk00] beobachtet die Langzeitstabilität von $\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x / \text{Cu}$ bei $T_{\text{anneal}} = 170^\circ\text{C}$ für $t_{\text{anneal}} = 1000$ h nach einer anfänglichen Hochtemperaturbehandlung von $200^\circ\text{C} \leq T_{\text{Burn-In}} \leq 300^\circ\text{C}$ (dem so genannten „Burn-In Prozess“). Weitere Erklärungen zu diesem Thema werden in Kapitel 2.7.2 beschrieben. Die Wärmebehandlung führte zu einer Steigerung des GMR-Effektes und der Hysterese sowie zum Sinken des elektrischen Widerstands gemessen bei Sättigung durch ein externes Feld.

[Kub00] untersuchte die thermische Stabilität von Co / Cu mit einer Kupferschichtdicke von $d_{\text{Cu}} = 0.9$ nm entsprechend dem ersten antiferromagnetischen Kopplungmaximum bei der maximalen Anwendungstemperatur von $T_{\text{Einsatz}} = 150^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 270 Tagen. Vorangegangen waren der Untersuchung Burn-In Prozesse bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten. Durch einen Burn-In bei $T_{\text{Burn-In}} = 240^\circ\text{C}$ ($t_{\text{Burn-In}} = 1$ h) wurde die Langzeitstabilität für den genannten Zeitraum von 270 Tagen nachgewiesen.

Eine weitere Strategie zur Erhöhung der Langzeitstabilität ist das sogenannte „Over-Design“ [Hos96a], [Hos96b] bei dem mit relativ dicken magnetischen Lagen bestehend aus NiFeCo mit $d_{\text{Mag}} \geq 2,2$ nm gearbeitet wird, die im Zustand direkt nach der Präparation schlechte

magnetoresistive Eigenschaften aufweisen. Durch einen geeigneten Burn-In Prozeß lassen sich aber sowohl diese als auch die thermische Stabilität verbessern. Der Nachweis, ob das Over-Design tatsächlich das Einhalten der Spezifikationen zur Langzeitstabilität ausreicht, wurde in den vorliegenden Arbeiten jedoch nicht erbracht.

Die physikalischen Ursachen der beobachteten Veränderungen werden in der Regel jedoch nicht aufgeklärt, so dass hier ein großes Feld für grundlegende Untersuchungen offen bleibt. Die Klärung dieser Zusammenhänge erfordert einen erweiterten Einsatz materialwissenschaftlicher Methoden wie zum Beispiel der Transmissionselektronen-Mikroskopie oder der Mössbauer-Spektroskopie an Laborproben wie auch an realen Bauteilen. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen sollen zur Klärung dieser Fragestellung beitragen.

2.7.2 Kurzzeitstabilität

Neben der Untersuchung der thermischen Stabilität unter Einsatzbedingungen sind auch die Belastungen unter den Herstellungsbedingungen von großer Wichtigkeit. Da ein großer Vorteil der GMR-Technologie die Integrierbarkeit in den Herstellungsprozeß von IC-Bauteilen ist, müssen die Parameter, die bei deren Präparation auftreten, auf ihre Schädlichkeit für die funktionelle Widerstandsschicht überprüft werden. Ein kritischer Schritt dabei ist die Abscheidung einer Passivierungsschicht, die die dünnen metallischen Filme vor Oxidation durch den Luftsauerstoff schützt. Als Materialien für diese Schicht kommen metallische Filme wie z.B. Tantal [Kub00] aber auch keramische Schichten wie SiO_2 oder Si_3N_4 in Frage [Fuk00]. Für die Abscheidung der keramischen Schicht werden Gasphasenprozesse wie die „Chemical Vapour Deposition“ (CVD) oder auch reaktives Sputtern eingesetzt. Details dazu finden sich in Kapitel 3.5.

[Wan97] stellt die Integration der funktionellen GMR-Schichten in einen IC-Prozeß, der bei $T = 285^\circ\text{C}$ betrieben wird, dar. Die Integration in die IC-Fertigung bedingt aber auch Probleme für die Herstellung der Halbleiterstrukturen, die durch das Einwirken der beim Sputterprozeß auftretenden geladenen Partikel zerstört werden können. Dies kann durch das zusätzliche Aufbringen einer Schutzschicht verhindert werden. Dadurch wird aber wiederum die Lage, auf der die funktionelle GMR-Schicht abgeschieden wird, verändert. Dies muss bei der Entwicklung eines GMR-Sensors berücksichtigt werden.

Bei der Herstellung der GMR-Schichten im UHV handelt es sich um Nicht-Gleichgewichtsprozesse. Durch derartige Methoden werden daher Materialsysteme hergestellt, die durch viele strukturelle Fehler gekennzeichnet sind und leicht durch Zufuhr von Energie in

thermodynamisch stabilere Zustände überführt werden können. Für den industriellen Einsatz ist aber ein System nötig, das über die gesamte Lebenszeit des Bauteils zuverlässig funktioniert (siehe Kapitel 2.7.1). Um das „Ungleichgewichtssystem“ zu stabilisieren, strebt man das Einstellen metastabiler Zustände an. Dies geschieht durch eine Wärmebehandlung bei relativ hohen Temperaturen von $200^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{Burn-In}} \leq 300^{\circ}\text{C}$, die als „Burn-In Prozess“ bezeichnet wird [Fuk00]. Häufig wird durch den Burn-In eine Verbesserung der magnetoresistiven Eigenschaften erzielt. [Wan97] beobachtet z.B. für das System CoFe / Cu eine Erhöhung des GMR-Effektes von 15 % auf 20 % durch die Wärmebehandlung bei $T_{\text{Burn-In}} = 285^{\circ}\text{C}$ für die Dauer von $t_{\text{Burn-In}} = 60$ min.

Durch moderates Auslagern bei $T_{\text{Burn-In}} = 250^{\circ}\text{C}$ erzielt [Fuk00], [Fuk01] für die Materialkombination $\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x / \text{Cu}$ (Me: nicht spezifiziertes Metall) eine Verbesserung des GMR-Effektes auf 34 %.

[Kub00] beschreiben eine vorgeschaltete Wärmebehandlung bei $T_{\text{Burn-In}} = 240^{\circ}\text{C}$ für $t_{\text{Burn-In}} = 1$ h. Durch diese wird der anfängliche GMR-Effekt von $\text{GMR}_{\text{as prep}} \approx 30$ % halbiert, bleibt dann aber für einen Zeitraum von $t_{\text{Einsatz}} = 6450$ h bei $T_{\text{Einsatz}} = 150^{\circ}\text{C}$ im Rahmen der tolerierbaren Schwankungen. Das bedeutet, dass man auf Kosten der Größe des anfänglichen Effekts durch einen Burn-In Prozess die Langzeitstabilität erhöhen kann.

Auch für das System NiFeCo / Cu am zweiten antiferromagnetischen Kopplungsmaximum wird von Hossain [Hos96a], [Hos96b] ein Burn-In Prozess vorgeschlagen. Das Besondere seines Ansatzes ist das Over-Design (siehe 2.7.1), bei dem mit dickeren magnetischen Lagen gearbeitet wird. Durch eine aggressive Wärmebehandlung von $T_{\text{Burn-In}} = 300^{\circ}\text{C}$ und $t_{\text{Burn-In}} = 30$ min werden die schlechten magnetoresistiven Eigenschaften deutlich verbessert. Der GMR-Effekt steigt z.B. für $d_{\text{Mag}} = 2,6$ nm von 1 % auf 8 %. Für gleichartig hergestellte Proben mit optimierter $d_{\text{Mag}} = 2,2$ nm sinkt der GMR-Effekt durch diese Wärmebehandlung von 9 % auf 6 %. Dies verdeutlicht, dass je nach Materialsystem, Herstellungsprozess und Anwendungsbedingungen eine bestimmte Einstellung der Schichtdicke und ein individueller Burn-In Prozess zu einem für den Einsatz optimierten Sensor führen können.

Auch die Photolithographie wird bei erhöhten Temperaturen von $T_{\text{Litho}} = 250^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Typische Zeiträume hierbei sind $t_{\text{Litho}} = 60$ min [Hos96b]. Auch dieser Prozessschritt muss bei der Überprüfung der Kurzzeitstabilität berücksichtigt werden.

3 Probenpräparation und Materialwahl

Zur Herstellung von nanoskaligen dünnen Schichten existiert eine Vielzahl von Methoden, die sich in folgende Hauptgruppen unterteilen lassen:

Physikalische Verfahren („Physical Vapour Deposition“, PVD)

i) Bedampfen im Hochvakuum (z.B. „Molecular Beam Epitaxy“, MBE)

Das Verdampfungsmaterial wird im Vakuum erhitzt und kondensiert als dünne Schicht auf dem Substrat. Die Energie E beim Auftreffen der Teilchen auf der Oberfläche liegt in der Größenordnung von 0,1 eV, man spricht deshalb vom Niederenergieverfahren.

ii) Kathodenzerstäubung („Sputterdeposition“)

Die Oberfläche einer Elektrode aus dem abzuschneidenden Material wird durch den Beschuss mit Ionen zerstäubt. Die Energie der abgeschiedenen Teilchen liegt im Bereich von 1 bis 100 eV, es handelt sich also um ein Hochenergieverfahren.

Chemische Verfahren („Chemical Vapour Deposition“, CVD)

Es erfolgt eine Abscheidung aus einer Gasphase, bei der aus entsprechenden Vorstufen die Beschichtung reaktiv hergestellt wird.

Die Auswahl des jeweils günstigsten Verfahrens richtet sich nach dem Anwendungszweck, der gewünschten Schichtsubstanz und dem verwendeten Substratmaterial. Vor allem die Methode der Kathodenzerstäubung ist bei industrieller angewandter Abscheidung metallischer Filme weit verbreitet, weil sie eine homogene Beschichtung auch großflächiger Substrate mit guter Prozesskontrolle erlaubt, und die Anforderungen an das Vakuum geringer sind als z.B. bei der Molekularstrahlepitaxie. Dies führt zu niedrigeren Kosten, was einerseits durch verminderte Anforderungen an die Vakuumtechnik und andererseits durch die erhöhte Zahl an Proben, die pro Zeiteinheit beschichtet werden können, erreicht wird. Aufgrund des direkten Bezuges wichtiger Teile dieser Arbeit zur Anwendung in der Automobilindustrie wurde eine Vielzahl von Proben mit Hilfe der kommerziellen Sputteranlage (Von Ardenne Clustersystem CS 730S) im Forschungs- und Entwicklungszentrum von Bosch hergestellt. Dadurch wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse mit technischer Relevanz auf einen Produktionsprozess gewährleistet. Das Prinzip des Sputterns wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

Die Überprüfung der Langzeitstabilität der metallischen Multilagen ist ein wichtiges Aufgabengebiet dieser Arbeit und es ist unerlässlich, Testmuster so herzustellen, dass sie den funktionellen Schichten in den tatsächlich eingesetzten Schichten weitgehend entsprechen (vergleiche Kapitel 2.7). Das bedeutet, dass eine Probe zur Überprüfung der Ausfallzeit unter Anwendungsbedingungen den gesamten Herstellungsprozess der späteren Serienproduktion durchlaufen muss. Weiterhin müssen auch die Abmessungen der Leiterbahnen denen eines Serien-Sensors entsprechen. Aus diesem Grunde wurde bei der Abscheidung der magnetoresistiven Schicht mit Photomasken gearbeitet und zum Schutz gegen Oxidation eine Beschichtung aus Si_3N_4 und SiO_2 aufgebracht. Für diesen Passivierungsschritt wurde dabei die plasmagestützte Gasphasenabscheidung („Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition“, PA-CVD) gewählt, die in der Automobilindustrie etabliert ist und in Kapitel 3.5 beschrieben wird.

In Abbildung 3.1 ist die Struktur der Testsensoren nach der Prozessierung dargestellt.

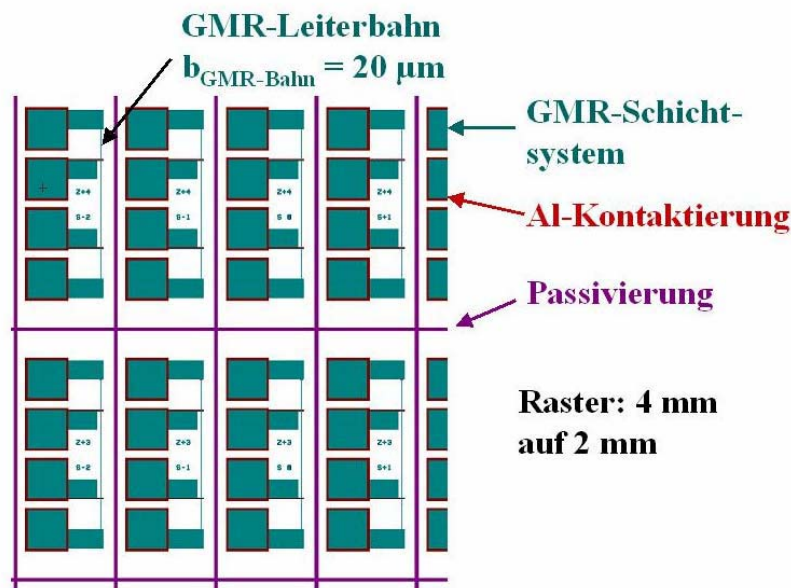


Abbildung 3.1: Layout der Testsensoren (realer Sensor zum Vergleich: Abbildung 3.2). Die verschiedenen Materialien sind in den folgenden Farben dargestellt:
 grün: GMR-Schichtpaket;
 rot: Aluminium zum Kontaktieren mit den Federstiften der Widerstandsmessung;
 lila: $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Passivierung
 Der dünne Streifen der Breite $b_{\text{GMR-Bahn}} = 20 \mu\text{m}$ modelliert die meanderförmige Struktur in einer Wheatston'schen Brückenschaltung

Zum Vergleich der Struktur der Testsensoren wird in Abbildung 3.2 eine reale Sensorstruktur dargestellt.

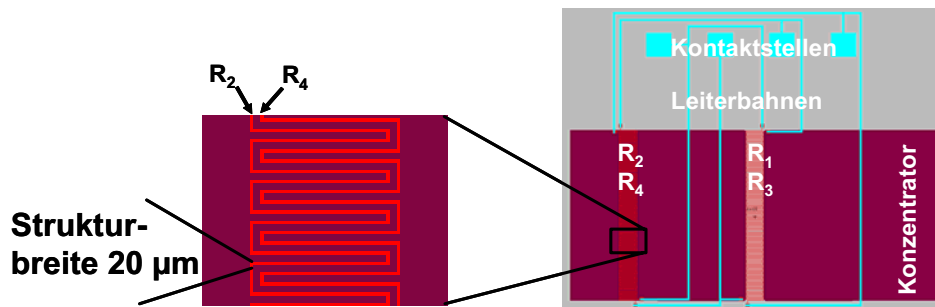


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines realen Sensor-Aufbaus (nach Siegle)

Zur Kontaktierung bzw. als Deckschicht dienten Aluminium und Tantal ($d_{\text{Ta}} = 12 \text{ nm}$). Aluminium wurde für Proben mit maximalem GMR-Effekt in folgenden Dicken abgeschieden:

$$d_{\text{Al/CuAgAu}} = 700 \text{ nm (für Proben mit legierter Zwischenschicht aus CuAgAu)}$$

$$d_{\text{Al/Cu}} = 970 \text{ nm (für Proben mit reiner Cu-Zwischenschicht)}$$

Zur umfassenden Beantwortung naturwissenschaftlicher Fragestellungen wurden weitere Proben durch thermisches Verdampfen mittels einer Anlage zur Erzeugung epitaktischer dünner Schichten hergestellt. Da das Material in einem molekularen Strahl von der Quelle zum Substrat strömt und unter bestimmten Bedingungen epitaktisch aufwächst, wird das Verfahren Molekularstrahlepitaxie genannt („Molecular Beam Epitaxy“, MBE). Auch wenn in den Experimenten zur vorliegenden Arbeit keine epitaktischen Schichten erzeugt wurden, werden daher die Begriffe „thermisches Verdampfen“ und „MBE“ gleichberechtigt verwendet. Eine entsprechende Anlage (Thermionics Laboratory, USA) ist im Fachgebiet „Dünne Schichten“ vorhanden und wird in Abschnitt 3.3.2 vorgestellt.

Zunächst werden aber die verschiedenen Materialsysteme beschrieben, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

3.1 Materialwahl

Die Auswahl der Materialien wird durch verschiedene Faktoren wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit und die Kristall- und Bandstruktur bestimmt. Für das magnetische Material sind die magnetischen Eigenschaften wie Spinpolarisation, Koerzitivfeldstärke und Sättigungsmagnetisierung zusätzlich besonders wichtig. Zur Optimierung der Eigenschaften kann mit legierten magnetischen und nichtmagnetischen Schichten gearbeitet werden.

Weiterhin ist die Mischbarkeit des magnetischen Materials mit dem nichtmagnetischen Material von entscheidender Bedeutung für die Stabilität des Schichtsystems und den Grad der Vermischung besonders bei erhöhten Temperaturen. Die Löslichkeit einer Komponente in einer anderen kann dem Gleichgewichtsphasendiagramm des binären Systems entnommen werden. Besonders für granulare GMR- Systeme, aber auch für magnetische Multilagen ist es wichtig, dass die Komponenten nur eine sehr geringe Löslichkeit füreinander aufweisen. Im folgenden Kapitel werden die experimentell untersuchten Systeme anhand ihrer Phasendiagramme beschrieben.

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt in der Untersuchung der thermischen Stabilität von GMR-Sensoren auf der Basis von metallischen Multilagen. Das Basissystem beruht auf Kobalt / Kupfer (Co / Cu) und wird in Abschnitt 3.1.1 vorgestellt. Zur Optimierung sowohl der magnetoresistiven als auch der thermischen Eigenschaften des Basissystems kann mit legierten Lagen gearbeitet werden. Als magnetisches Material kann z.B. eine Kobalt-Eisen-Legierung (CoFe) verwendet werden, deren Eigenschaften in Kapitel 3.1.2 vorgestellt werden. Zur Erhöhung der thermischen Stabilität und der Verbesserung der Wachstumsbedingungen wird der in 3.1.3 beschriebene Einsatz von Kupfer-Silber-Gold-Legierungen (CuAgAu) vorgeschlagen. Als Modellsystem zur Untersuchung der Degradationsmechanismen wird in Abschnitt 3.1.4 das Materialsystem Eisen / Kupfer (Fe / Cu) dargestellt.

3.1.1 Materialsystem Co-Cu

Als erstes werden die strukturellen Eigenschaften des Systems Co-Cu betrachtet, die dem in Abbildung 3.3 dargestellten Phasendiagramm zu entnehmen sind.

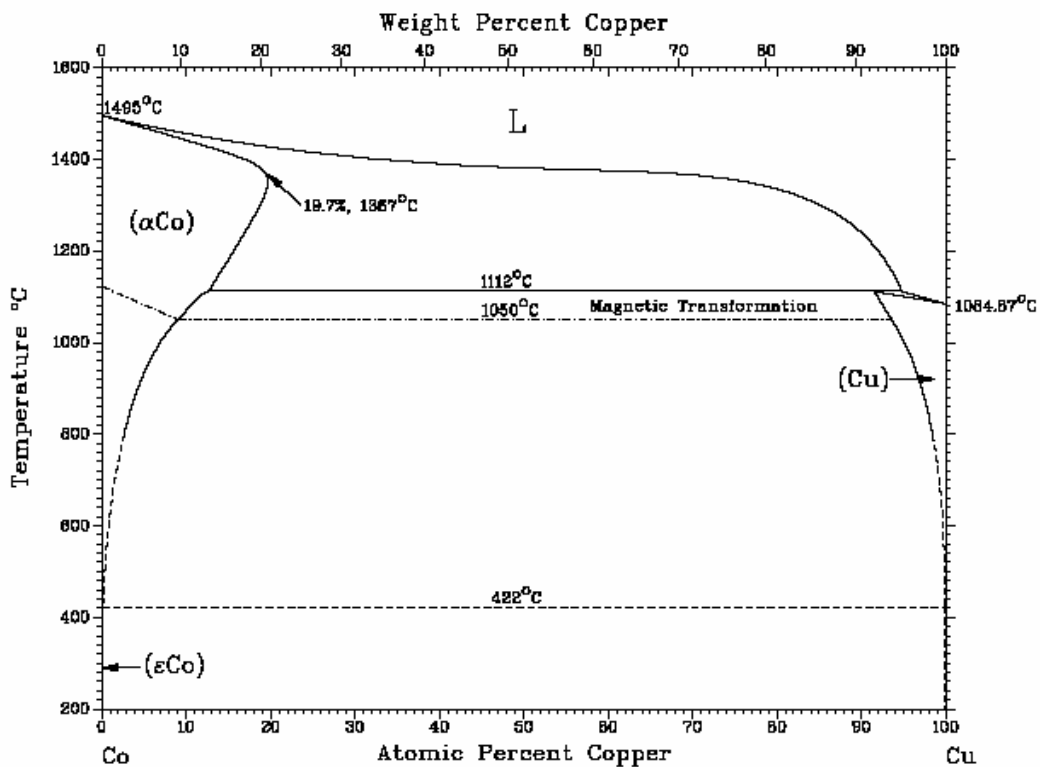


Abbildung 3.3: Phasendiagramm Kobalt Kupfer [Mas90]

Die Versuche zur Langzeitstabilität wurden im Temperaturbereich von $T_{\text{anneal}} \leq 250^\circ\text{C}$ durchgeführt (vergleiche 3.6.1). Sowohl für die Co- als auch die Cu- reiche Seite ist die Löslichkeit des jeweils anderen Elements in diesem Bereich $< 0,5$ at.-%, es ist also keine Mischphasenbildung zu erwarten. Befindet sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, da durch den Herstellungsprozess eine chemische Durchmischung hervorgerufen und „eingefroren“ wurde, spricht man von der so genannten „chemischen Rauigkeit“, deren Einfluss auf den GMR-Effekt in Kapitel 3.4.1 beschrieben wird. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung kommt es zu einer Entmischung der Komponenten bis hin zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Da dadurch der Grad der Unordnung reduziert wird, führt dies zu einer Verminderung des elektrischen Grundwiderstands.

Die Tieftemperaturphase des Kobalts besitzt eine hexagonal-dichteste Packung (hdp) und wird als $\epsilon\text{-Co}$ bezeichnet. Die Phasenumwandlung in kubisch flächenzentriertes $\alpha\text{-Co}$ (kfz) erfolgt bei $T = 422^\circ\text{C}$. Bei der Phasenumwandlung $\epsilon\text{-Co} \Rightarrow \alpha\text{-Co}$ handelt es sich um eine martensitische Transformation, bei der die Starttemperatur durch den Zusatz von Cu erniedrigt wird. Da die Umwandlungstemperatur nahe an der Raumtemperatur liegt, der Zusatz von Cu die Starttemperatur erniedrigt und bei der Gasphasenabscheidung extreme thermodynamische Bedingungen herrschen, nimmt das Co in Co / Cu-Multilagen ebenfalls

kfz-Struktur an. [Ebe99], [Tho99], [Pin97]. Cu kristallisiert ebenfalls in kfz-Struktur, was zusätzlich auch für Kobalt die Einstellung dieser Struktur begünstigt, weil so interne Spannungen minimiert werden (vergleiche 3.4.1). Bei der Bildung von Co-Ausscheidungen in einer Cu-Matrix wird ebenfalls eine Co-reiche kubische Modifikation beobachtet [Wag90].

Die Curie-Temperatur des reinen Co beträgt $T_C = 1121^\circ\text{C}$ und wird durch das Legieren mit Cu bis auf $T_C = 1050^\circ\text{C}$ abgesenkt (strich-punktierte Linie in Abbildung 3.3). In der Cu-reichen Phase geht die magnetische Ordnung vollständig verloren. Das atomare magnetische Moment von Co beträgt $1,53 \mu_B$ und kann durch Legieren z.B. mit Fe verändert werden (siehe 3.1.2). Ein wichtiger Faktor für die Größe des GMR-Effektes ist das Ungleichgewicht der Elektronen mit spin-up und spin-down, die so genannte Spinpolarisation an der Fermi-Kante E_F (vergleiche Kapitel 2.4 Spinabhängige Streuung). Deshalb wird in Abbildung 3.4 das Banddiagramm des Co-3d-Bandes für die Majoritäts- und Minoritätsladungsträger dargestellt.

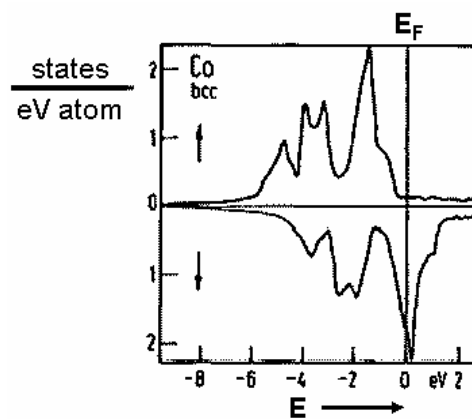


Abbildung 3.4: Zustandsdichte der Majoritäts- (\uparrow) und Minoritätsladungsträger (\downarrow) im Co-3d-Band (Energieskala relativ zu E_F) [Lan96]

Da die Materialkombination Co/Cu eines der Standardsysteme für GMR-Multilagen ist, existieren in der Literatur eine Vielzahl an Referenzen, die sich mit den magnetoresistiven oder den strukturellen Eigenschaften befassen. Allgemein werden mit Co/Cu die größten Widerstandsänderungen erzielt (GMR $\approx 50\%$ am 1. antiferromagnetischen Maximum bei Raumtemperatur [Par91]; [Loy00]). Die große Mischungslücke bei Raumtemperatur verspricht eine große thermische Stabilität. Nachteilig für die technische Anwendung sind die große Hysterese ΔH und die großen Sättigungsfelder H_{Sat} .

Die Struktur gesputterter Co/Cu-Multilagen zeichnet sich durch Polykristallinität aus, deren Körner die Größe von einigen Nanometern bis hin zur kompletten Filmdicke aufweisen können [Tho99]. Die bevorzugte Orientierung ist dabei die (111)-Texturierung. Durch

Schichtsysteme dieser Art werden am zweiten AFM bei Raumtemperatur Widerstandsänderungen im Bereich von $20\% \leq \text{GMR} \leq 25\%$ erreicht [Hec01], [Loy00], [Kik96], [Kub00], [Ebe03].

Auch mittels thermischen Verdampfens wurden Co/Cu-Multilagen präpariert [Far98], [Har93], [Gre92], [Ege91]. Durch den Wachstumsmodus, der in Abschnitt 3.4.2 beschrieben wird, entstehen häufig ferromagnetische Brücken, die eine direkte ferromagnetische Kopplung zur Folge haben. Da so keine antiferromagnetische Anordnung auftritt, kann in solchen Proben kein GMR-Effekt beobachtet werden. Durch das Beschichten bei erhöhten Substrattemperaturen oder den Einsatz von oberflächenaktivierenden Substanzen (siehe Kapitel 3.4.2) können auch durch MBE geschlossene Schichten hergestellt werden, die sowohl das erste als auch das zweite antiferromagnetische Maximum zeigen [Web01].

3.1.2 Materialsystem Co-Fe

Ausgehend vom Standardsystem der Co/Cu-Multilagen kann die magnetische Schicht durch Legieren mit Fe für die automobilen Anwendung optimiert werden. In der Magnetfeld-Sensorik ist dabei die Reduzierung der Hysterese ΔH bei großem GMR-Effekt und großer Sensitivität S besonders wichtig. In Abbildung 3.5 ist die Abhängigkeit des atomaren magnetischen Moments von der Zusammensetzung der Co-Fe-Legierung dargestellt.

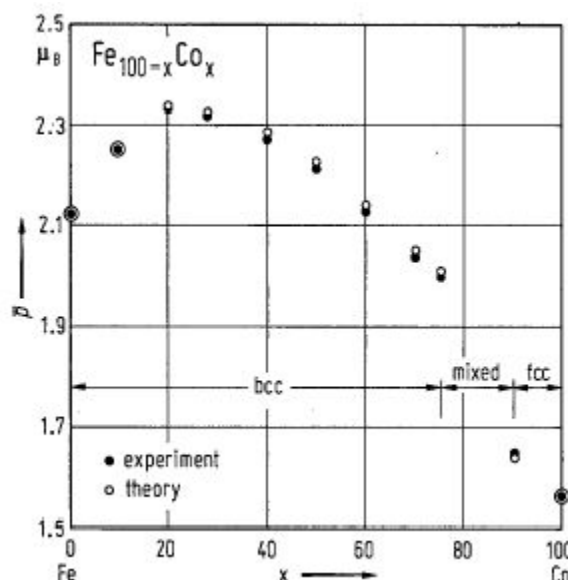


Abbildung 3.5: Abhängigkeit des atomaren magnetischen Momentes von der Co-Fe-Zusammensetzung in ungeordneten Legierungen (in Einheiten von μ_B) [Lan96]

Durch Legieren von Co mit Fe wird das atomare magnetische Moment m erhöht. Bei der Zusammensetzung $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ erhält man als Maximum $m_{\text{max}} = 2,33 \mu_{\text{B}}$.

Weiterhin ist zu erkennen, dass sich bei Legierungen mit einem Fe-Anteil von $\leq 10\%$ eine kfz-Struktur einstellt. Somit wird die Bandstruktur des magnetischen an das nichtmagnetische Material angepasst, was den Basiswiderstand des Systems klein hält und so den Anteil der spinabhängigen Streuung am Gesamtwiderstand erhöht. Man erhält so ein Schichtsystem mit großem GMR-Effekt [Wan97].

Da ein wichtiger Punkt bei der Optimierung eines GMR-Sensors die Reduzierung der Hysterese ΔH ist, muss dies bei der Wahl des magnetischen Materials berücksichtigt werden. Eine besonders geeignete Legierung ist $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$, die bei relativ großem GMR-Effekt aufgrund einer im Vergleich zu reinem Co kleineren Anisotropie-Konstante ein kleines ΔH aufweist [Sai91], [Ino93], [Kak99].

3.1.3 Materialsystem Cu-Ag-Au

Zunächst wird das binäre System Silber-Kupfer (Ag-Cu) betrachtet, dessen Phasendiagramm in Abbildung 3.6 dargestellt ist.

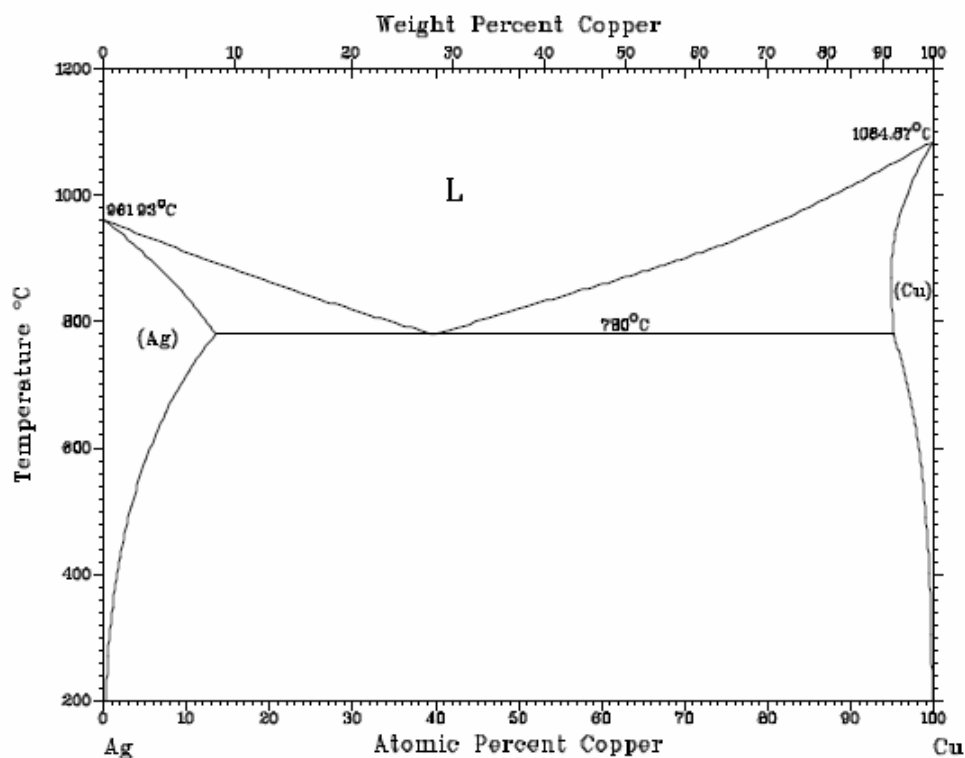


Abbildung 3.6: Phasendiagramm Ag-Cu [Mas90]

Man erkennt, dass im relevanten Temperaturbereich von $T_{\text{anneal}} \leq 250^\circ\text{C}$ Ag nur eine sehr geringe Löslichkeit ($< 1\%$) in Cu aufweist, wohingegen die Löslichkeit von Cu in Ag ca. 1% beträgt. Sowohl die Ag-reiche Phase (α_1) als auch die Cu-reiche Phase (α_2) kristallisieren in kfz-Struktur.

Weiterhin existiert eine Sequenz metastabiler Phasen, die durch schnelles Abschrecken und anschließende Festkörperreaktionen dargestellt werden, die fast den kompletten Konzentrationsbereich umfassen [Mas90]. Neben dem Abschrecken aus der Flüssigkeit entstehen diese Phasen speziell bei der Abscheidung aus der Gasphase durch Ko-Verdampfen oder Sputtern. In Tabelle 3.1 sind einige dieser Phasen und die Abschreckverfahren, bei denen sie entdeckt wurden, zusammengefasst:

Phase	Cu-Anteil [at.-%]	Beschreibung	Abschrecken aus der ...	Referenz
γ	14 bis 95	fcc-Mischkristall mit ca. 1% Abweichung von der Vegard'schen Regel	... Flüssigkeit	[Duw60]
γ'	14 bis 95	fcc-Mischkristall mit ca. 3% Abweichung von der Vegard'schen Regel	... Gasphase	[Sto69]
α'	14 bis 75	Metastabiler Mischkristall von Cu in Ag. Kann zusammen mit β' bei einer diskontinuierlichen Reaktion entstehen	... Gasphase	[Sto67]
β'	30 bis 90	Metastabiler Mischkristall von Ag in Cu (entsteht zusammen mit α')	... Flüssigkeit	[Bos77]
β''	ca. 50	Cu-reicher Mischkristall	... Flüssigkeit	[Bos77]
δ		Hexagonaler Mischkristall (genaue Struktur und Zusammensetzung unsicher)	... Gasphase	[Sto67], [Sto69]
Tetragonale Phase		Tetragonaler Mischkristall, der bei Ausscheidungsreaktionen entsteht (genaue Struktur und Zusammensetzung unsicher)	... Gasphase	[Pin57]

Tabelle 3.1: Metastabile Phasen des Ag-Cu Systems

Das binäre System Silber-Gold (Ag-Au, Abbildung 3.7) weist im festen Zustand einen kontinuierlichen Mischkristall mit kfz-Struktur über den gesamten Konzentrationsbereich auf.

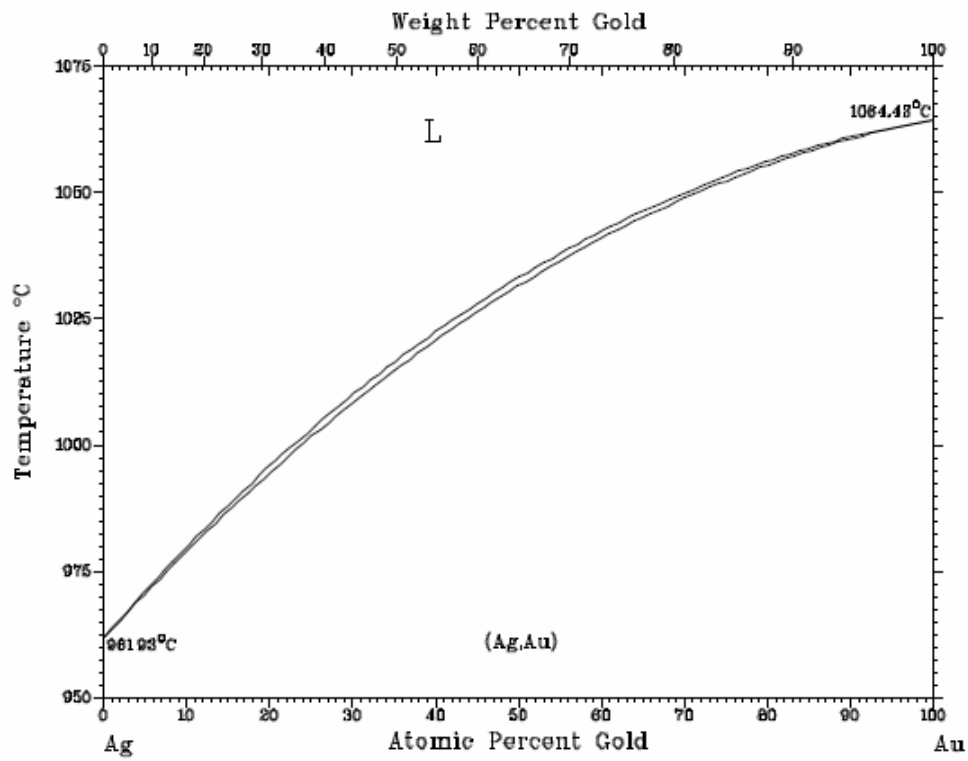


Abbildung 3.7: Phasendiagramm Ag-Au [Mas90]

Bei Temperaturen von $T > 410^\circ\text{C}$ kristallisiert das System Gold-Kupfer (Au-Cu) über den gesamten Temperaturbereich als kfz-Mischkristall (siehe Abbildung 3.8).

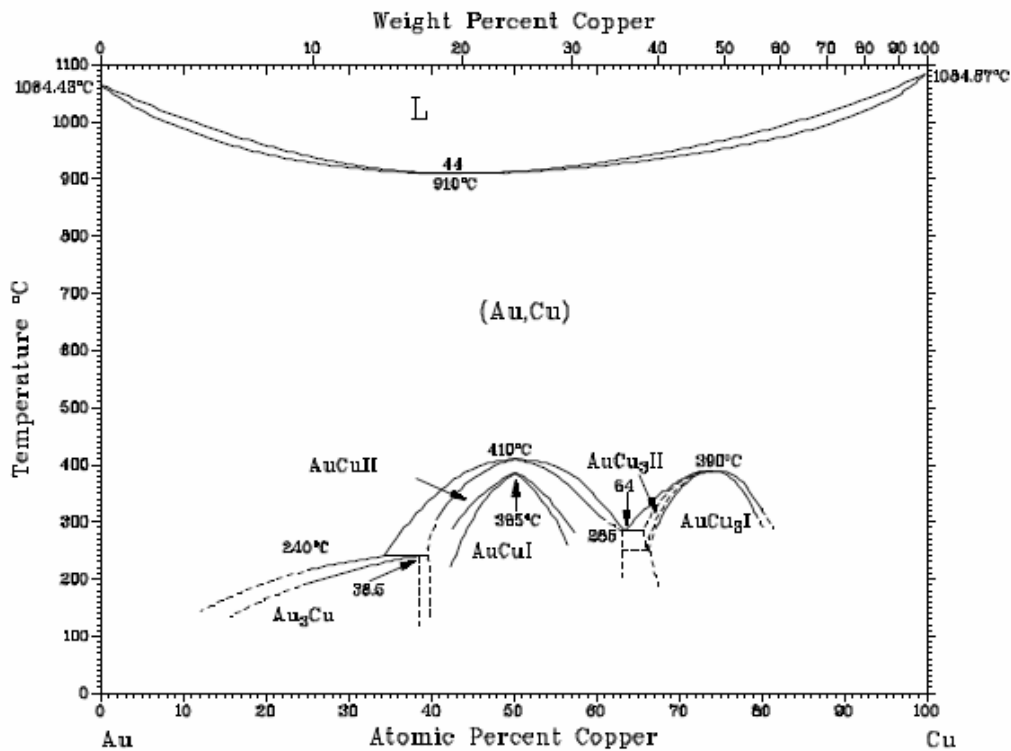


Abbildung 3.8: Binäres Phasendiagramm Au-Cu [Mas90]

Für $T < 410^\circ\text{C}$ existieren die geordneten intermetallischen Phasen Au_3Cu , AuCu (I und II) und AuCu_3 . Dabei ist besonders die Breite des Zweiphasenfeldes von AuCu (I) und AuCu_3 zu beachten. Die Phasengrenzen bei kleinen Au- bzw. Cu- Konzentrationen sind nicht geklärt.

Zur Erhöhung der thermischen Stabilität und Verbesserung der Wachstumsbedingungen von dünnen metallischen Filmen wird von Daughton [Dau97] vorgeschlagen, eine Legierung basierend auf einer Cu-Matrix mit den Elementen Ag und Au zu verwenden. Eine Verbesserung der Wachstumsbedingungen wird dabei durch die Nichtmischbarkeit von Cu und Ag bei geringen Konzentrationen postuliert. Die das Schichtwachstum begleitende Bildung so genannter „Pinholes“ wird dadurch verringert (vergleiche Kapitel 3.4.2). Als günstiges Konzentrationsverhältnis hat sich der Bereich erwiesen, in dem das Verhältnis von Cu : Ag zwischen 90 : 10 und 80 : 20 liegt. An der Grenzfläche zum magnetischen Material CoFe bildet sich ein sehr dünner Ag-reicher Film, der die Pinholes in der Zwischenschicht füllt und so für eine glatte Grenzfläche sorgt [Dau97].

Da Au mit beiden anderen Metallen Mischkristalle bildet, wird durch das Zulegieren eines geringen Anteils an den Korngrenzen der α_1 - und α_2 - Körner eine stabilisierende Legierung ausgeschieden, die das Kornwachstum bei thermischer Belastung verhindert und so die Langzeitstabilität erhöht [Zou01a], [Hüt01]. In Abbildung 3.9 ist der isotherme Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm von CuAgAu bei $T = 350^\circ\text{C}$ dargestellt.

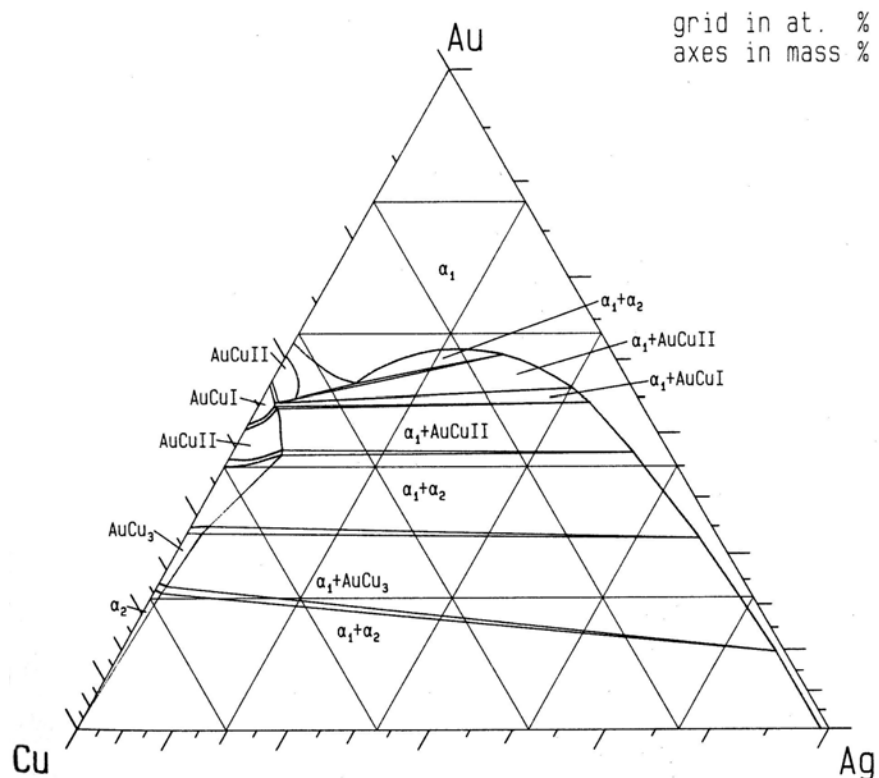


Abbildung 3.9: Ternäres Phasendiagramm Cu-Ag-Au für $T = 350^\circ\text{C}$ [Pet88]

Man erkennt, dass im Vergleich zum binären System Cu-Ag das Zulegieren von Au die Löslichkeit von Ag in Cu erhöht und ein Au-reicher Mischkristall α_1 entsteht [Pet88]. Zur stabilisierenden Wirkung ist eine Legierung mit den beiden Phasen α_1 und α_2 anzustreben. Da ein großer Ag-Anteil zwar das Schichtwachstum verbessert, die Zwischenschichtkopplung aber reduziert, wurde für die Experimente zur thermischen Stabilität in dieser Arbeit folgende Zusammensetzung gewählt: $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$. Der Einsatz dieser Legierung als Zwischenschichtmaterial für GMR-Multilagen ist ein neuer Ansatz, der in der Literatur nur wenig beschrieben wird. [Urb02] gelang es, mit dieser Zwischenschichtlegierung Multilagen mit großer Sensitivität herzustellen. [Luc03] untersuchten den Einfluss der Zwischenschichtdicke auf die magnetoresistiven Eigenschaften von $\text{Co}/\text{Cu}_{\text{Leg.}}/\text{Co}$ Sandwich-Proben und beobachteten eine oszillatorische Zwischenschichtkopplung mit einem zweiten antiferromagnetischen Maximum bei $d_{\text{Cu-Leg.}} \approx 2,3 \text{ nm}$, die von einer

magnetostatischen Kopplung („orange peel-Kopplung“) überlagert wurde (vergleiche Kapitel 2.5 und 3.4.2).

3.1.4 Materialsystem Cu - Fe

Eine Probenserie aus Cu und Fe wurde hergestellt, um die Degradationsmechanismen von GMR-Multilagen zu untersuchen. Das Vorhandensein von Fe ermöglicht den zusätzlichen Einsatz der Mößbauer-Spektroskopie zur Aufklärung der atomaren Nahstruktur und der magnetischen Charakterisierung. Wie das System Co/Cu zeichnet sich auch dieses System durch eine große Mischungslücke bei Raumtemperatur aus (siehe Abbildung 3.10).

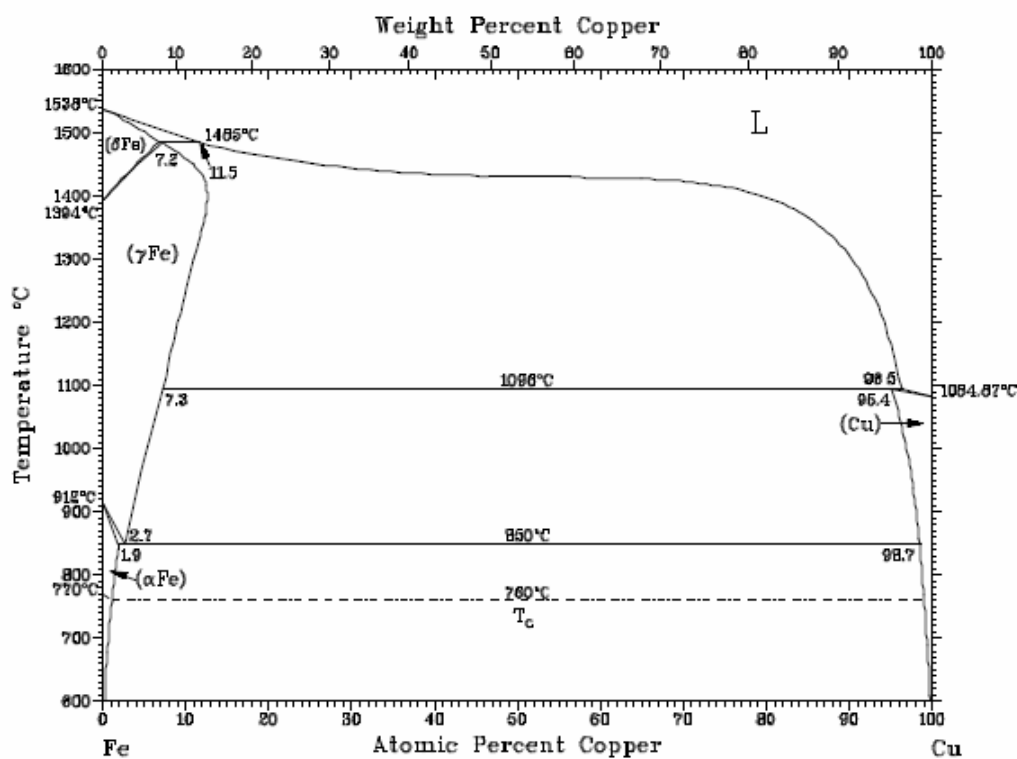


Abbildung 3.10: Phasendiagramm Fe-Cu [Mas90]

Die Löslichkeit von Cu in der Fe-reichen kfz-Phase (α -Fe) bei Raumtemperatur ist $< 1\%$. Umgekehrt kann die Cu-reiche kfz-Phase ebenfalls weniger als 1% Fe lösen. Die Curie-Temperatur des reinen Fe beträgt $T_C = 770^\circ\text{C}$ und nimmt linear mit Zugabe von Cu ab, bis sie bei der Sättigungskonzentration von $c_{\text{Cu}} \approx 1,1 \text{ at.-%}$ schließlich $T_C = 760^\circ\text{C}$ beträgt (strichpunktierte Linie in Abbildung 3.10) [Kne64]. Beim Abkühlen der Cu-reichen Phase mit 2,7% Fe bilden sich kohärente antiferromagnetische kfz-Fe-Cluster, deren Umwandlung in die kfz-Struktur durch eine hohe Aktivierungsenergie behindert wird.

Da Fe in krz-Struktur kristallisiert, Cu jedoch in kfz-Struktur, passen auch die Fermi-Flächen der beiden Materialien nicht so gut zusammen, wie z.B. die von Co und Cu. Daraus resultiert ein relativ hoher Basiswiderstand, sodass der Anteil der spinabhängigen Streuung am Gesamtwiderstand und damit der beobachtete GMR-Effekt im Vergleich zu Co/Cu-Multilagen klein sind.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Größe des GMR-Effektes ist die Spinasymmetrie an der Fermi-Kante E_F . Dazu ist in Abbildung 3.11 das 3d-Band von Fe für die beiden Spinrichtungen dargestellt.

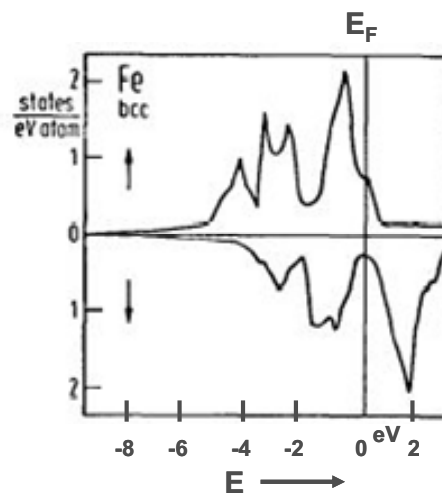


Abbildung 3.11: Das 3d-Band von Fe für spin-up (↑) und spin-down Elektronen (↓)
[Lan96]

Man erkennt, dass bei E_F die Spinpolarisation von Fe nicht sehr groß ist und man deshalb auch keinen großen GMR-Effekt erwarten kann. Dies wird bestätigt durch Literaturstudien, bei der man für das zweite antiferromagnetische Maximum bei $T = 4,2$ K für gesputterte Multilagen $GMR_{\text{sputter}} = 4\%$ und für thermisch verdampfte Proben $GMR_{\text{MBE}} = 3\%$ findet [Pet91]. Fe/Cu-Multilagen weisen die gleiche Kopplungsperiode wie Co / Cu-Multilagen auf, zeigen jedoch eine Phasenverschiebung von 90° .

Die Struktur der jeweiligen Schicht ist stark von ihrer Dicke abhängig und wird von der Struktur der jeweils benachbarten Schicht beeinflusst. So kristallisiert z.B. für $d_{\text{Cu}} < 2$ nm Cu in einer ungeordneten Struktur als Mischung der kfz- und krz- Phasen und für $d_{\text{Cu}} > 2$ nm in reiner kfz-Struktur [Pet91]. Die kritische Schichtdicke d_{krit} für den Übergang von krz nach kfz ist von den Präparationsparametern abhängig, so dass auch von $d_{\text{krit}} = 2$ nm abweichende Werte gemessen werden (z.B. $d_{\text{krit}} = 1,3$ nm [Piz92]). Ebenso kann die Struktur des Fe vom angrenzenden Cu zumindest in einer grenzflächennahen Region in eine kfz-Struktur

gezwungen werden [Kup99], [Roi95], [Pan94]. Wie bei Co/Cu findet das Schichtwachstum durch Bildung von Clustern statt, so dass ähnliche Fehler im Schichtaufbau beobachtet werden [Ste88].

3.1.5 Zusammenfassung charakteristischer Größen

In diesem Kapitel werden die strukturellen Eigenschaften der verwendeten Materialien noch einmal zusammengefasst. In Tabelle 3.2 sind die Struktur und die Gitterparameter zu finden:

Element	Struktur des Festkörpers	a [nm]	c [nm]
Co	hdp	0,251	0,407
Co	kfz	≈ 0,355	
Fe	krz	0,287	
Ta	krz	0,330	
Ni	kfz	0,352	
Cu	kfz	0,361	
Ag	kfz	0,409	
Au	kfz	0,408	

Tabelle 3.2: Struktur und Gitterparameter der verwendeten Materialien

Die Kopplungsperioden der Co / Cu- und Fe / Cu-Multilagen sind Tabelle 3.3 zu entnehmen.

antiferromagnetisches Maximum	d_{Cu} (Co / Cu) [nm]	d_{Cu} (Fe / Cu) [nm]
erstes	0,9	1,4 – 1,5
zweites	2,0 – 2,2	2,6 – 2,7

Tabelle 3.3: Abhängigkeit der Lage der antiferromagnetischen Kopplungsmaxima von der Kupferschichtdicke d_{Cu} [Piz92], [Pet91]

3.2 Sputtern

Wie einleitend erwähnt bezeichnet das Sputtern die Erosion einer Materialoberfläche durch den Beschuss mit energiereichen Teilchen. Erstmals beobachtet wurde dieses Phänomen schon in der Mitte des 19. Jahrhundert bei der Glimmentladung in Diodenröhren, bei der man metallische Niederschläge des Kathodenmaterials auf der Glasummantelung fand. Der Name Sputtern ist eine Anlehnung an den englischen Begriff „sputtering“, der durch den frühen

naturwissenschaftlich- technischen Gebrauch der Methode von Sir J. Thomson, I. Langmuir und K. Kingdon zu Beginn des letzten Jahrhunderts geprägt wurde. In den folgenden Kapiteln wird diese Methode genauer beschrieben.

3.2.1 Prinzip

In Abbildung 3.12 ist eine Sputterquelle schematisch dargestellt.

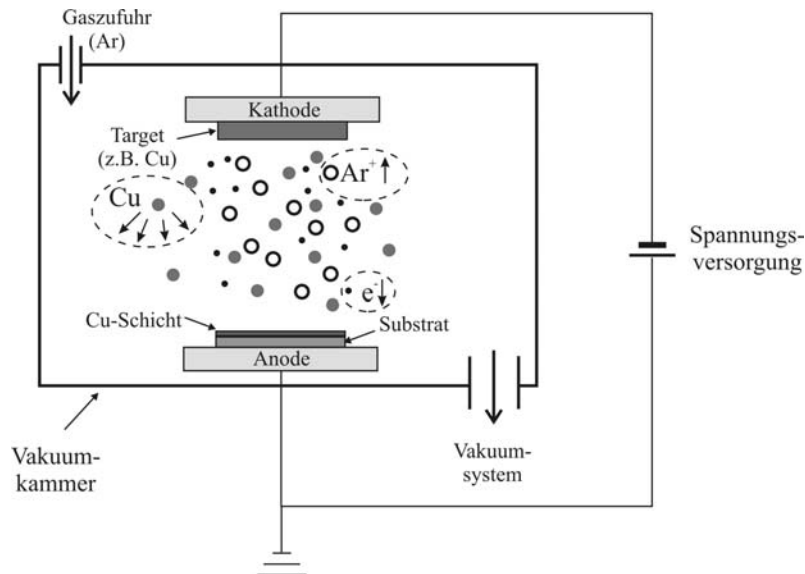


Abbildung 3.12 Aufbau einer Sputterquelle und am Sputtern beteiligte Spezies, deren Bewegungsrichtung durch die Pfeile angedeutet wird

Sie besteht aus einer Kathode, vor der das Target-Material, aus dem die Schicht bestehen soll, angebracht ist. Das Substrat befindet sich oberhalb der Anode. Durch die Gaszufuhr wird ein Edelgas (z.B. Argon) in die Vakuummkammer geleitet und mit Hilfe von Drosselventilen ein Druck von 10^{-3} bis 10^{-1} mbar eingestellt. Durch die angelegte Hochspannung wird ein Plasma gezündet, in dem Elektronen (e^-) aus der Kathode emittiert und in Richtung der Anode beschleunigt werden. Durch Stoßionisation entstehen positiv geladene Edelgasionen (Ar^+), die durch das elektrische Feld in Richtung Kathode beschleunigt werden. Beim Auftreffen schlagen die Ionen durch Stoßprozesse einzelne Atome aus dem Target-Material heraus. Die Mechanismen dieser Prozesse sind sehr komplex, so dass eine umfassende Beschreibung auf molekulardynamischen Simulationen beruht, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Die Sputterausbeute ist stark von der Energie der auftreffenden Teilchen abhängig, im typischerweise genutzten Energiebereich von 100 bis 1000 eV wird pro Ion etwa 1 Atom herausgeschlagen [Sch99]. Dabei entstehen gleichzeitig Sekundärelektronen, die in Richtung der Anode beschleunigt werden und auf ihrem Weg durch Stoßionisation neue Ar^+ -Ionen

erzeugen und das Plasma stabilisieren. Argon wird häufig als Sputtergas gewählt, weil es chemisch inert ist und keine Reaktion mit dem Substrat oder dem Target eingeht. Weiterhin zeichnet es sich durch eine große Atommasse aus, was bei den Stoßprozessen zu einem großen Impulsübertrag und einer hohen Sputterausbeute führt.

Die abgetragenen Teilchen bewegen sich zunächst mit großer Geschwindigkeit auf das Substrat zu, werden jedoch durch Stöße mit den Gasteilchen in der Kammer abgebremst. Dadurch verlieren sie einen Teil ihrer kinetischen Energie. Beim Auftreffen auf das Substrat kondensieren die Teilchen und bilden so die Schicht. Die Mikrostruktur der Schicht und damit auch ihre physikalischen Eigenschaften sind stark von der Energie der Teilchen beim Auftreffen abhängig [Don96], [Sev86], [Tho74]. Man kann daher die Eigenschaften durch Variation der Prozessparameter Druck, Abstand zwischen Target und Substrat, Größe der Spannung und Wahl des Sputtergases beeinflussen. So erzielt man z.B. unter gleichen Sputterbedingungen mit Co/Cu-Multilagern am 2. antiferromagnetischen Maximum mit Argon einen GMR-Effekt von 16,5 %, im Vergleich dazu mit Xenon nur 7,5 %, mit Krypton aber 23,5 %. Mit Argon werden raue Grenzflächen erzielt, wodurch keine vollständige antiferromagnetische Kopplung erreicht wird (vergleiche Kapitel 3.4.2). Die Filme, die mit Xenon hergestellt wurden, weisen den größten Basiswiderstand und damit den kleinsten GMR-Effekt auf. Die Vorgänge beim Schichtwachstum werden in Kapitel 3.4 beschrieben.

3.2.2 Magnetron-Sputtern

Um die Sputterrate zu erhöhen und das Substrat vor Schädigung durch das Plasma zu schützen, bedient man sich des Magnetron-Sputterns (siehe Abbildung 3.13). Dazu wird hinter der Kathode ein Satz aus Permanentmagneten angebracht, wodurch die räumliche Ausdehnung des Plasmas auf das Gebiet direkt über der Kathode begrenzt wird.

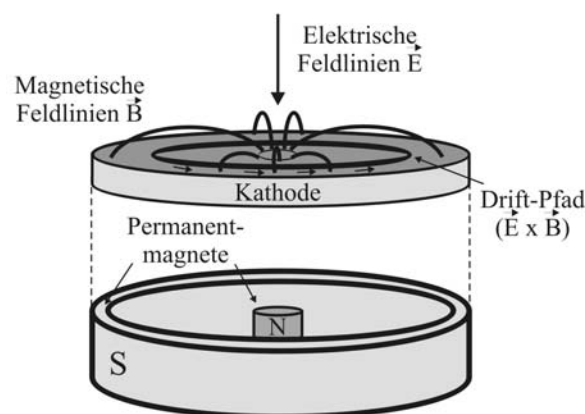


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputterquelle

Die im elektrischen Feld bewegten Elektronen erfahren durch das Magnetfeld eine zusätzliche Beschleunigung, deren Größe durch die Lorentzkraft F bestimmt wird:

$$F = e(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.1)$$

- e: Elementarladung
- v: Geschwindigkeit der Elektronen
- B: magnetische Feldstärke

Durch die Komponenten des Magnetfeldes, die senkrecht zu den elektrischen Feldlinien stehen, werden die Elektronen auf eine Kreisbahn mit dem Radius r gezwungen:

$$r = \frac{m_e v}{eB} \quad (3.2)$$

- m_e : Masse eines Elektrons

Durch die geschlossene Anordnung der magnetischen Feldlinien, wie sie in Abbildung 3.13 zu erkennen ist, werden die Elektronen auf einen helikalen Drift-Pfad und somit zu einer geordneten Bewegung gezwungen. Dadurch wird in diesem Bereich die Wahrscheinlichkeit für ionisierende Stöße stark erhöht. Es entsteht ein Plasmaring, der auf den Bereich oberhalb der Kathode lokalisiert ist und so die Belastung des Substrats verringert. Durch die erhöhte Ionisationsrate kann außerdem der Druck des Sputtergases reduziert werden, was zu einem geringeren Anteil an Verunreinigungen in der Schicht und verbesserten strukturellen und physikalischen Eigenschaften führt.

Zum Herstellen von legierten Schichten können legierte Targets zerstäubt werden. Alternativ kann das zweite (oder auch dritte) Material als Plättchen auf das Basismaterial aufgebracht oder in Bohrungen eingebracht werden. Um die Stöchiometrie der abgeschiedenen Lagen kontrollieren zu können, müssen die verschiedenen Sputterausbeuten der beteiligten Elemente beachtet werden (siehe dazu z.B. [Lae61]). Auch das Magnetron-Sputtern von magnetischen Materialien ist möglich, wenn die Dicke des Targets so dünn gewählt wird, dass es nicht zum vollständigen Kurzschluss des Magnetfeldes über das Target-Material kommt, oder die Geometrie des Targets speziell der Form des Magneten angepasst wird.

3.2.3 Die Sputteranlage

Aufgrund des Anwendungsbezugs des Projektes erfolgte die Präparation der CoFe/Cu- und CoFe/Cu_{Leg}-Multilagen im Forschungs- und Entwicklungszentrum der Robert Bosch GmbH mit einer kommerziellen Sputteranlage (Von Ardenne, Clustersystem CS 730S). Sie besteht

aus zwei Prozesskammern, eine Kammer für das Sputtern mit Wechselspannung (RF-Kammer) und eine Kammer für das Sputtern mit Gleichspannung (DC-Kammer). Diese beiden Beschichtungsräume sind über eine Manipulorkammer miteinander verbunden, wobei aber jede der drei Kammern mit einem eigenen Hochvakuum pumpsystem ausgestattet ist. Die zentrale Kammer ist die Manipulorkammer, an welche die DC- und RF-Kammer durch pneumatische Ventile angeschlossen sind. Der Proben transfer zwischen den Kammern erfolgt mit Hilfe eines Roboterarms, der wie die Ventile und der gesamte Beschichtungsprozess computergesteuert ist. Der Vorteil der drei getrennten Vakuumsysteme ist, dass sowohl zum Ein- und Ausschleusen der Proben als auch für Veränderungen an der Ausstattung der Kammern nicht die gesamte Anlage, sondern nur der betroffene Teil mit Stickstoff geflutet werden muss. Da die Manipulorkammer mit vier Substraten bestückt werden kann, ist es möglich, vier individuelle Beschichtungsprozesse hintereinander durchzuführen, ohne dass die Anlage belüftet werden muss.

Für die Präparation der Proben zur Überprüfung der Lang- und Kurzzeitstabilität wurde die Methode des DC-Magnetron-Sputterns angewandt. Für die Abscheidung der verschiedenen Materialien ist die DC-Kammer mit drei um 120° versetzte Sputterquellen ausgerüstet, die mit entsprechenden Targets versehen werden können. Um homogene Schichtdicken zu erzielen, werden direkt unter den Sputterquellen Korrekturblenden angebracht, deren Öffnungsspalt für gleiche Wachstumsraten sowohl in der Mitte als auch am Rand des Substrats sorgt. Neben der Leistung des Plasmas und dem Druck des Prozeßgases wird die Schichtdicke über die Verweilzeit des Substrats unterhalb der entsprechenden Sputterquelle geregelt. Die Verweilzeit wird dabei durch eine n-fache Rotation mit einer festgelegten Rotationsgeschwindigkeit ω des Substrats unter der Quelle bestimmt. Da eine In-situ-Kontrolle der Schichtdicke nicht möglich ist, musste die Sputterrate jedes Targets in Vorversuchen ermittelt werden und in regelmäßigen Abständen überprüft werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.14 das Prinzip der Beschichtung in der DC-Kammer dargestellt.

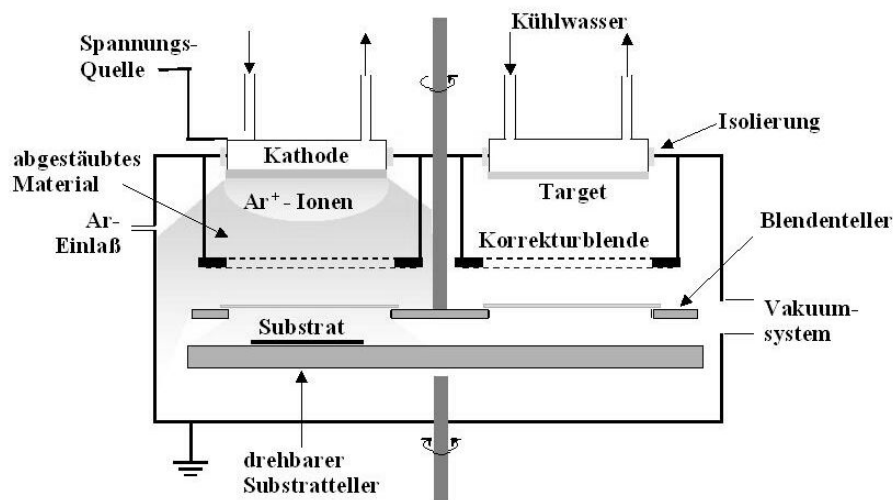


Abbildung 3.14: Prinzip der Sputterdeposition mit drehbar gelagertem Substrat [Sch98]

3.2.4 Standardprozess

Um die Ergebnisse der Proben aus verschiedenen Chargen vergleichen zu können, muss eine große Zahl an Prozeßparametern konstant gehalten und in einem Standardprozeß vereinigt werden. Diese Parameter werden im Folgenden dargestellt:

1. Proben für die Untersuchung der Langzeitstabilität

Substrat:	Silizium (100) mit thermischer Oxidschicht ($d_{\text{SiO}_2} = 850 \text{ nm}$)		
T_{Substrat} :	Raumtemperatur		
Targetmaterialien:	Magnetschicht:	$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$	($d_{\text{CoFe}} = 0,92 \text{ nm}$)
	Zwischenschicht:	Cu	($2,16 \text{ nm} \leq d_{\text{Cu}} \leq 2,46 \text{ nm}$)
		$\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$	($2,26 \text{ nm} \leq d_{\text{Leg}} \leq 2,53 \text{ nm}$)
	Bufferschicht:	Fe	($d_{\text{Fe}} = 3,5 \text{ nm}$)
Zahl der Bilagen:	N = 20		
Kontaktierung:	Aluminium ($d_{\text{Al}} = 700 \text{ nm}$)		
Passivierung:	Tantal ($d_{\text{Ta}} = 12 \text{ nm}$)		
	Siliziumoxid ($d_{\text{SiO}_2} = 700 \text{ nm}$)		
	Siliziumnitrid ($d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 800 \text{ nm}$)		
Prozessgas:	Argon (Reinheit 99,998 %)		
	Ar-Fluß $f_{\text{Ar}} = 20 \text{ sccm}$		
Basisdruck:	$p_{\text{Basis}} < 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$		

Die Proben wurden entsprechend des in Abbildung 3.1 dargestellten Layouts hergestellt. Als Substrat diente dabei ein kompletter 6-Zoll Wafer. Auf diese Art konnten durch einen Abscheidungsprozess 156 Testsensoren hergestellt werden. Aufgrund nicht exakt angepaßter Blenden wurden jedoch keine homogenen Schichtdicken erzeugt, so dass nur Proben aus der Mitte des Wafers ausreichend große und statistisch konstante GMR-Werte aufwiesen. Dadurch wird die Zahl der verwendbaren Testsensoren einer Charge auf 56 reduziert. Von diesen Proben wurden mindestens drei einer Charge den Versuchen zur Langzeitstabilität (Kapitel 3.6.1) zugeführt, so dass die Testreihe zur Langzeitstabilität aus ca. 300 einzelnen Sensoren besteht.

2. Proben für die Untersuchung der Kurzzeitstabilität

Substrat:	Silizium (100) mit thermischer Oxidschicht ($d_{\text{SiO}_2} = 850 \text{ nm}$)		
T_{Substrat} :	Raumtemperatur		
Targetmaterialien:	Magnetschicht:	$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$	($d_{\text{CoFe}} = 0,92 \text{ nm}$)
	Zwischenschicht:	Cu	($2,16 \text{ nm} \leq d_{\text{Cu}} \leq 2,46 \text{ nm}$)
		$\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$	($2,26 \text{ nm} \leq d_{\text{Leg}} \leq 2,53 \text{ nm}$)
Bufferschicht:	Fe	($d_{\text{Fe}} = 3,5 \text{ nm}$)	
Zahl der Bilagen:	$N = 20$		
Prozessgas:	Argon (Reinheit 99,998 %)		
	Ar-Fluß $f_{\text{Ar}} = 20 \text{ sccm}$		
Basisdruck:	$p_{\text{Basis}} < 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$		

Bei der Untersuchung der Kurzzeitstabilität steht die Frage im Mittelpunkt, ob die nanoskaligen Schichten den kompletten Herstellungsprozess überstehen. Der kritische Schritt ist dabei die Abscheidung der Passivierung aus SiO_2 und Si_3N_4 (vergleiche Kapitel 3.5). Zur Vereinfachung wird hier nicht mit strukturierten, sondern unstrukturierten Multilagen ohne Aluminiumkontaktierung und Tantalschicht gearbeitet. Als Substrate dienen $(10 \cdot 50) \text{ mm}^2$ Stücke, die aus den 6 Zoll Wafern herausgeschnitten werden. Aus einem Substrat erhält man drei Proben für die Wärmebehandlung. Für jede Temperatur wurden pro System je drei dieser Probenstücke verwendet, so dass die Testreihe der Prozessstabilität auf 138 Proben basiert. Die Parameter zur Untersuchung der Kurzzeitstabilität werden in Kapitel 3.6.2 dargestellt.

Vor der Abscheidung der GMR-Schichten wurde jeweils ein Fe-Bufferlayer abgeschieden, der durch die Glättung der Grundfläche zu einem definierten Schichtwachstum und gut

ausgebildete Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen führt. Der Einfluss verschiedener Bufferschichten wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Frau Marie Lejard untersucht (vergleiche Kapitel 5.1 Optimierung des „Buffers“ [Lej00]).

3.3 Thermisches Verdampfen

Mit der Methode des thermischen Verdampfens wurden Multilagen aus Co/Cu und Fe/Cu hergestellt. Dabei dienen die Co/Cu Multilagen dazu, die magnetoresistiven Eigenschaften von gesputterten und bedampften Proben vergleichen zu können (Vertiefungspraktikum Jutta Hoffmann). Fe/Cu Multilagen dienen als Modellsystem zur Untersuchung der Degradationsmechanismen der Viellagenproben mittels Mößbauer-Spektroskopie [Ebe06].

3.3.1 Prinzip

Im Gegensatz zu den Sputterverfahren wird der Teilchenstrom nicht durch das Zerstäuben mittels energiereicher Teilchen erzeugt, sondern durch das Verdampfen des Materials unter Vakuumbedingungen. Die technologische Entwicklung der Verdampfungsanlagen wird durch die Halbleiterindustrie forciert. Um die Konzentration von Dotierelementen in mikrostrukturierten Bauelementen kontrollieren zu können, wurden technisch ausgereifte Anlagen entwickelt, die es erlauben, unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV, $p \leq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar) zu arbeiten. Die gute Prozesskontrolle und der geringe Restgasdruck ermöglichen auch die Abscheidung nanoskaliger magnetischer Schichten und Multilagen. Die Güte der Schichten wird dabei im Wesentlichen durch den Einbau von Bestandteilen des Restgases, die Diffusionsprozesse nach dem Adsorbieren der Gasatome auf der Oberfläche und dem damit verbundenen Wachstumsmodus bestimmt. Daher ist der Basisdruck ein essentieller Parameter bei der Herstellung von GMR-Multilagen. Aufgrund der UHV-Bedingungen findet der gesamte Beschichtungsprozess weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht statt, so dass er von der Kinetik der Oberflächenprozesse dominiert wird. Auch hier sei auf die Vorgänge beim Schichtwachstum, die in Kapitel 3.4 beschrieben werden, verwiesen.

3.3.2 Die MBE-Anlage

In Abbildung 3.15 ist das Schema der MBE-Anlage mit den relevanten Komponenten dargestellt.

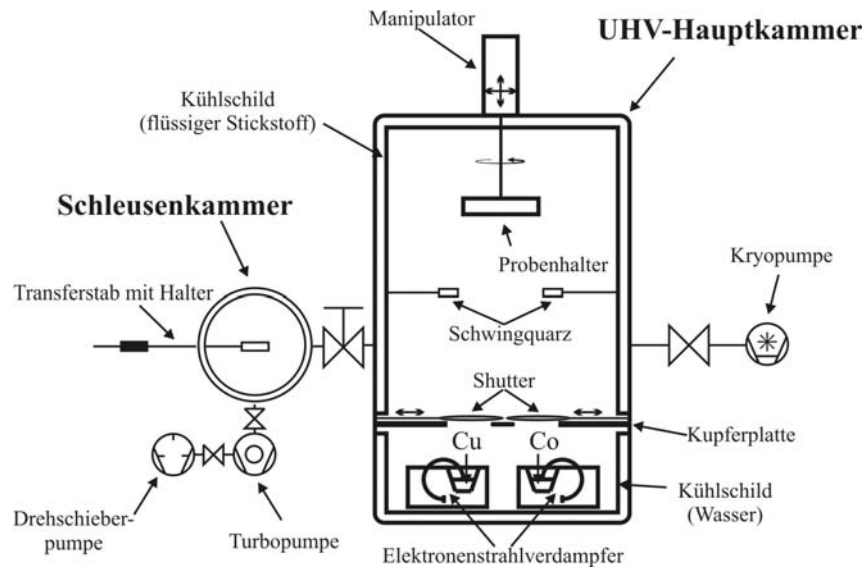


Abbildung 3.15: Schema der MBE-Anlage mit den Komponenten, die für die Herstellung von GMR-Multilagern von Bedeutung sind [Alo97]

Sie besteht aus der Schleusen- und der UHV-Hauptkammer, die durch ein manuelles Ventil voneinander getrennt sind. Beim Ein- und Ausschleusen der Proben muss die Hauptkammer nicht belüftet werden, wodurch man dort die UHV-Bedingungen auch über längere Zeiten bewahren kann. Der Manipulator ermöglicht das dreidimensionale Positionieren der Substrate im Bedampfungsraum und die Rotation des Probenhalters. Diese Rotation ist wichtig, um Inhomogenitäten des Partikelstroms auszugleichen und homogene Schichten zu erzeugen.

Um UHV-Bedingungen zu erreichen, werden besondere Anforderungen an das Pumpensystem gestellt. Deshalb wird die in Abbildung 3.15 dargestellte Kombination aus Drehschieber-, Turbomolekular- und Kryopumpe zusammen mit den beiden Kühltischen gewählt. Der so zu erreichende Enddruck liegt unter optimalen Bedingungen bei $1 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Als Quellen für das Material, aus dem die Schichten bestehen sollen, werden drei Elektronenstrahlverdampfer (Thermionics Laboratory, USA) eingesetzt. Sie sind im unteren Teil der Hauptkammer angeordnet (siehe Abbildung 3.15). Das Material liegt in diesen Quellen im festen Zustand vor und die zum Verdampfen nötige thermische Energie wird mit Hilfe von Elektronenstrahlen zugeführt, die durch ein Wolfram-Filament erzeugt werden. Durch eine Hochspannung von 5–7 kV werden die Elektronen auf die Oberfläche des Verdampfungsmaterials beschleunigt. Beim Auftreffen wird die kinetische Energie in Wärme umgewandelt, was zu Temperaturen bis zu 3000°C und zum lokalen Aufschmelzen des Verdampfungsmaterials führt. Um Verunreinigungen des Quellenmaterials mit dem Kupfer

des Tiegels zu verhindern, wird dieser durch Wasserkühlung auf Raumtemperatur gehalten. Verunreinigungen aus dem ebenfalls heißen Wolfram-Filament werden dadurch vermieden, dass der Elektronenstrahl durch ein magnetisches Feld um 270° abgelenkt und auf die Oberfläche fokussiert wird. Für eine lokal homogene Aufheizung wird der Elektronenstrahl durch zwei senkrecht zueinander angeordnete Spulen über die Oberfläche des Verdampfungsmaterials gerastert.

Die Abfolge der einzelnen Schichten des Multilagensystems wird dadurch erreicht, dass verschiedene Quellen zu unterschiedlichen Zeitpunkten geöffnet bzw. geschlossen werden. Da konstante Verdampfungsraten erzielt werden sollen, ist ein Ein- und Ausschalten der Elektronenstrahlverdampfer nicht sinnvoll. Stattdessen wird mit einem System aus Klappen („Shutter“) gearbeitet, die zusammen mit der Abschirmplatte aus Kupfer zwischen den Verdampfungsquellen und dem Substrat zu finden sind. Das gleichzeitige Öffnen mehrerer Shutter ermöglicht das Herstellen von legierten Schichten.

Die abgeschiedene Schichtdicke jedes Materials wird mit Quarzkristallen kontrolliert, die ihre Schwingungsfrequenz proportional zu der abgeschiedenen Masse ändern. Nach jeder neuen Bestückung der Anlage muss für das frisch eingebrachte Verdampfungsmaterial ein Kalibrierfaktor ermittelt werden, indem die Schichtdicke einer Testschicht durch eine absolute Methode (z.B. Röntgen-Reflektometrie, Kapitel 4.3) bestimmt wird.

Die Erzeugung von Multilagen mit Schichtdicken im Nanometerbereich kann nur gelingen, wenn der gesamte Prozess exakt kontrolliert und automatisiert abläuft. Deshalb erfolgen die Ansteuerung der Shutter und die Kontrolle der Leistung der Elektronenstrahlverdampfer mit Hilfe eines Computers, in dessen Steuerungsprogramm die gewünschten Proben- und Prozessparameter vorgegeben werden. Diese Parameter sind nachfolgend aufgeführt:

- Schichtdicken der einzelnen Lagen [nm]
- Anzahl der Bilagen [N]
- Depositionsrate des jeweiligen Materials [nm/s]
- Abfolge des zu verdampfenden Materials
- Zusammensetzung der granularen Schichten

Die Einstellung der Raten für legierte Schichten kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$R_A = \frac{M_A}{M_B} \cdot \frac{\rho_B}{\rho_A} \cdot \frac{x_A}{100 - x_A} \cdot R_B \quad (3.3)$$

$M_{A,B}$: molekulare Masse der Elemente A und B

$\rho_{A,B}$: Dichte von A und B

x_A : Mengenanteil von A [at.-%]

3.3.3 Standardprozess

Als Substrate für die Probensätze, die durch thermisches Verdampfen hergestellt werden, dienen dieselben (10*50) mm² großen Si/SiO₂ Stücke, die auch für die Testreihe zur Kurzzeitstabilität verwendet wurden. Vor dem Einschleusen werden alle Substrate einem immer gleichen Reinigungsschritt, der aus Spülen mit Aceton, Isopropanol und deionisiertem Wasser besteht, unterzogen. Es können bis zu drei Substrate gleichzeitig auf dem Probenhalter befestigt und gleichartig beschichtet werden. Die Abscheidung wird begonnen, wenn in der Hauptkammer ein Druck $p \leq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht ist.

Die verschiedenen Testreihen zeichnen sich durch die folgenden Charakteristiken aus:

1. Co/Cu-Proben zum Vergleich Sputtern - Verdampfen

Substrat: Silizium (100) mit thermischer Oxidschicht ($d_{\text{SiO}_2} = 850$ nm)

T_{Substrat} : Raumtemperatur

Materialien: Magnetschicht: Co ($d_{\text{Co}} = 1,5$ nm)

Zwischenschicht: Cu ($2,0 \text{ nm} \leq d_{\text{Cu}} \leq 2,4$ nm)

Raten: $r_{\text{Co}} = 0,1$ nm/s

$r_{\text{Cu}} = 0,1$ nm/s

Bilagen: $N_1 = 5$

$N_2 = 10$

2. Fe/Cu-Proben für die Untersuchung der Degradationsmechanismen

Substrat:	Silizium (100) mit thermischer Oxidschicht ($d_{\text{SiO}_2} = 850 \text{ nm}$)		
T_{Substrat} :	Raumtemperatur		
Materialien:	Magnetschicht:	Fe	($d_{\text{Fe}} = 1,5 \text{ nm}$)
	Zwischenschicht:	Cu	($2,0 \text{ nm} \leq d_{\text{Cu}} \leq 3,1 \text{ nm}$)
Raten:	$r_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ nm/s}$		
	$r_{\text{Cu}} = 0,1 \text{ nm/s}$		
Bilagen:	N = 20		

3.3.4 Mini-MBE

Um die in-situ Charakterisierung von ^{57}Fe -haltigen Proben mittels der Mößbauer-Spektroskopie zu ermöglichen (vergleiche Kapitel 4.4), ist an der entsprechenden Anlage ein Mini-MBE-Aufbau (Oxford Applied Research) angebracht. Die Erzeugung der Molekularstrahlen wird wie in der konventionellen MBE (Kapitel 3.3.2) mittels Elektronenstrahlverdampfern erzeugt. Aufgrund des beschränkten Raums muss jedoch eine andere Konstruktion gewählt werden. Diese ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

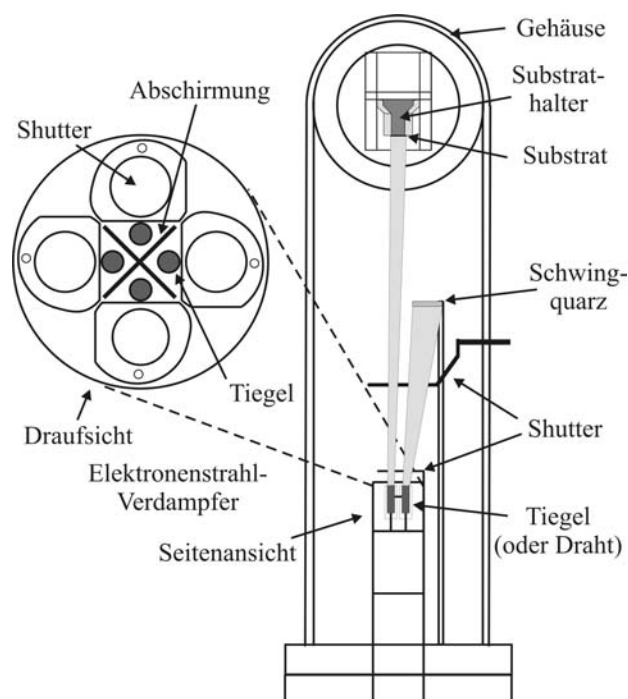


Abbildung 3.16: Schema des Verdampfers der Mini-MBE (Oxford Applied Research)

Die Verdampfungseinheit ist mit vier Positionen zur Aufnahme des Beschichtungsmaterials besetzt, die durch eine Abschirmung vor gegenseitiger Verunreinigung geschützt werden. Das

Material kann in Form eines Drahtes oder als Feststoff in einem Tiegel vorliegen. Die Verdampfungsrate wird über die Kontrolle des Filamentstroms für jede der vier Quellen individuell geregelt. Zur Bestimmung der Schichtdicken ist die Anlage mit zwei Schwingquarzen ausgerüstet. Die Herstellung von Schichtabfolgen wird durch einen Shutter ermöglicht, der drehbar oberhalb der vier Quellen angebracht ist. Die Einstellung des Shutters wird durch ein externes Steuergerät vorgenommen. Der Basisdruck vor der Abscheidung betrug $p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Als Substrate dienen auch hier wieder dieselben Si(100)-Wafer, die durch eine entsprechende Vorbehandlung auf ein rundes Plättchen mit Radius $r = 4,5$ mm gebrochen wurden. Die Substrattemperatur wurde auf Raumtemperatur festgelegt, dies war die Standardtemperatur aller Abscheidungsvorgänge. Die Proben wiesen folgende Schichtabfolge auf:

Si / SiO₂ / Cu (4,3 nm) / ⁵⁷Fe (1,3 nm) / Cu (2,0 nm)

3.4 Das Schichtwachstum

Die strukturelle Qualität hat einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften einer dünnen Schicht oder eines Multilagenpakets. So sind z.B. die Schichtdicke, Rauigkeit und Durchmischung der beteiligten Atomsorten wichtige Charakteristika der jeweiligen Schicht bzw. der Grenzfläche zur benachbarten Schicht. Es ist deshalb sinnvoll, die Mechanismen des Schichtwachstums zu studieren. In der Literatur gibt es viele Beiträge, deren grundsätzliche Aussagen im Folgenden zusammengestellt werden. Die atomaren Mechanismen sind dabei für die Sputterdeposition und das thermische Verdampfen gleichartig, der Hauptunterschied besteht in der Energie der Teilchen beim Auftreffen auf die Substratoberfläche. Sie beträgt für das Verdampfen ca. 0,1 eV, bei der Sputterdeposition jedoch 1 bis 100 eV. Diese größere Energie führt in der Regel dazu, dass sich gesputterte Schichten durch eine größere Dichte auszeichnen [Sch99].

3.4.1 Atomare Mechanismen

Bei der Abscheidung aus der Gasphase wird das Schichtwachstum durch verschiedene atomare Vorgänge bestimmt, die in Abbildung 3.17 schematisch dargestellt sind:

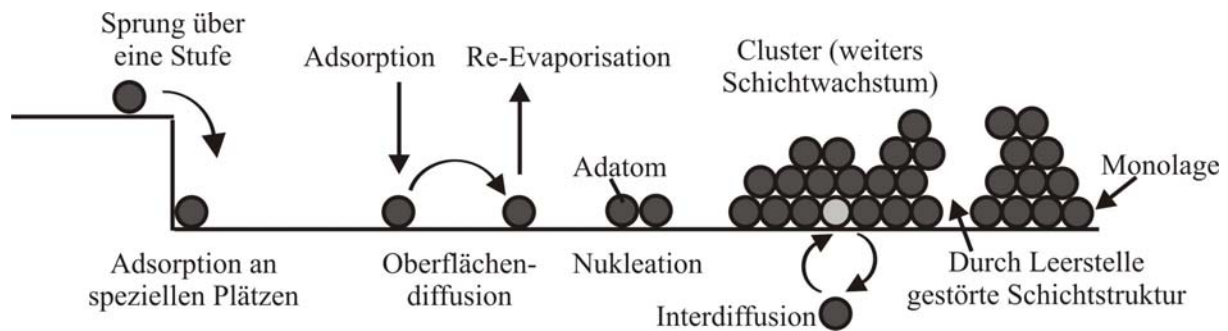


Abbildung 3.17: Atomare Mechanismen beim Schichtwachstum auf einem Substrat

Der erste Schritt ist die Adsorption eines Atoms auf der Substratoberfläche. Nach dem Auftreffen tritt ein bestimmter Anteil der Atome wieder in die Gasphase über (Re-Evaporation). Nur wenn die Rate der Adsorption größer als die der Re-Evaporation ist, kommt es zum Schichtwachstum. Ist die Beweglichkeit des Adatoms auf der Oberfläche groß genug, kann das Atom durch Oberflächendiffusion ausgezeichnete Stellen wie z.B. eine atomare Stufe des Substrates erreichen und wird an diesem Platz festgehalten. Eine andere Möglichkeit ist die Nukleation von Keimen aus mehreren Atomen auch an nicht-spezialen Plätzen auf der Substratoberfläche. Durch Oberflächendiffusion und Auftreffen weiterer Atome wächst der Keim und wird zu einem stabilen Cluster, wenn er eine bestimmte Größe überschreitet. Das weitere Schichtwachstum wird bestimmt durch die Beweglichkeit der Adatome auf dem Substrat bzw. auf der schon gebildeten Schichtoberfläche.

Mit Hilfe der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen können drei Wachstumsmodi unterschieden werden [Lüt95]. Dabei wird der Zusammenhang der beteiligten Größen durch die Young'sche Gleichung beschrieben:

$$\gamma_S = \gamma_{SF} + \gamma_F \cos \theta \quad (3.4)$$

- γ_S : Oberflächenspannung des Substrates
- γ_F : Oberflächenspannung des Films
- γ_{sf} : Grenzflächenspannung Substrat - Film
- θ : Kontaktwinkel

1. Franck-van-der-Merve-Modus: Lagenwachstum

$$\gamma_S \geq \gamma_{SF} + \gamma_F \quad (3.5)$$

Wenn die Wechselwirkung zwischen den Schichtatomen untereinander schwächer als die zwischen Schichtatom und Substrat ist, bildet sich auf dem Substrat zunächst eine komplette Monolage aus, die von weiteren geschlossenen Monolagen bedeckt wird. Die Adatome sind

dabei so beweglich, dass sie atomare Stufen durch Sprünge überbrücken und so Lücken in noch nicht geschlossenen Schichten füllen können. Unterscheiden sich die Gitterparameter von Substrat und Schicht, müssen sich die beiden Gitter einander anpassen. Dadurch wird zusätzlich zur Grenzflächenenergie auch noch Verzerrungsenergie in das System eingebracht. Nur wenn die Verzerrungsenergie klein gegen die Grenzflächenenergie ist, können die Schichten über viele Monolagen hinweg geschlossen aufwachsen. Sie zeichnen sich dann durch glatte innere Grenzflächen und Oberflächen aus.

2. Vollmer-Weber-Modus: Inselwachstum

$$\gamma_S < \gamma_{SF} + \gamma_F \quad (3.6)$$

Auf der Substratoberfläche bilden sich unbewegliche Cluster, die dann inselartig wachsen. Dies geschieht, wenn zwischen den Schichtatomen untereinander eine stärkere Wechselwirkung besteht als zwischen Schichtatom und Substrat. Der Sprung über eine atomare Stufe kann dabei von einer Energiebarriere kinetisch gehemmt sein. Anschaulich lässt sich dieser so genannte Ehrlich-Schwoebel-Effekt dadurch erklären, dass für einen solchen Sprung das Atom nahezu vollständig von der Festkörperoberfläche desorbieren muss. Zur Aktivierung dieses Prozesses wird eine entsprechende Aktivierungsenergie benötigt [Sch66].

3. Stranski-Krastanov-Modus: Kombination aus Lagen- und Inselwachstum

Bei diesem Modus wachsen die ersten Schichten in geschlossenen Monolagen auf. Bei fortschreitendem Schichtwachstum wird die elastische Verzerrungsenergie immer größer, so dass das Inselwachstum ab einer Schichtdicke x_{crit} energetisch günstiger wird. Es besteht also ein Wettbewerb zwischen dem Anwachsen der Grenzflächenenergie E_{surf} und dem Erniedrigen der Verzerrungsenergie E_{elast} , die unterschiedlich von der Schichtdicke x abhängen:

$$\Delta E = E_{\text{surf}} - E_{\text{elast}} = A \cdot \gamma_{sf} \cdot x^2 - B \cdot k \cdot \varepsilon^2 \cdot x^3 \quad (3.7)$$

A, B: Konstanten
 ε : Dehnung
 k: Elastizitätsmodul

Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 3.18 dargestellt.

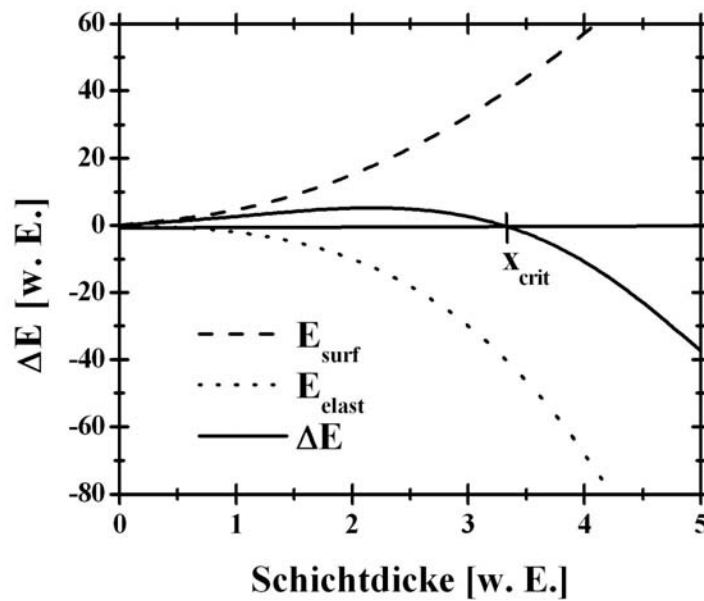


Abbildung 3.18: Energiebeiträge zum Schichtwachstum in Abhängigkeit der Schichtdicke [Ehr99]

Bei fortschreitender Abscheidung wachsen die Inseln schließlich zusammen und eine Erniedrigung der Energie kann nicht mehr durch die Ausbildung von Inseln erreicht werden. Der Spannungsabbau kann dann nur noch durch den Einbau von Versetzungen erfolgen, so dass man ein System erhält, das sich durch stark gestörte und verspannte Grenzflächen auszeichnet. Durch Zufuhr von thermischer Energie können diese Fehler ausheilen und interne Spannungen relaxieren. Wird diese Energie schon während der Abscheidung durch eine erhöhte Substrattemperatur zur Verfügung gestellt, kann schon bei der Herstellung für eine fehlerarme Struktur gesorgt werden. Dies führt zum Beispiel für Co/Cu- Multilagen, die durch thermisches Verdampfen mit erhöhter Substrattemperatur hergestellt wurden, zu höheren GMR-Effekten als bei unbeheiztem Substrat. Diese experimentellen Beobachtungen werden untermauert durch Monte-Carlo Simulationen des Wachstumsprozesses (z.B. [Mül87], [Zou01a]).

Weiterhin führt die erhöhte Energie der auftreffenden Teilchen insbesondere bei der Sputterdeposition in der Regel zu dichteren polykristallinen Schichten mit einer erhöhten Durchmischung an der Grenzfläche, auch wenn die verwendeten Materialien im thermodynamischen Gleichgewicht nicht mischbar sind. Diese Durchmischung an der Grenzfläche kann zur Verminderung des GMR-Effektes durch die Ausbildung magnetisch „toter“ Lagen führen. Veranschaulicht wird dies in Abbildung 3.19.

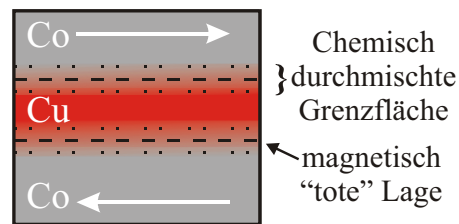


Abbildung 3.19: Chemisch durchmischte Grenzflächen, die zu magnetisch „toten“ Lagen führen [Zou01a]

Je nach der Kombination der Parameter Restgasdruck und Substrattemperatur kann man die Struktur der Schicht einstellen. Die Möglichkeiten gehen von porösen Schichten mit spitz zulaufenden Kristallen über dicht gepackte, feinkristalline Strukturen mit Vorzugsorientierung bis hin zu grobkörnigen rekristallisierten Strukturen, bei denen keine Texturierung mehr zu erkennen ist. Diese Beobachtungen werden im „Thornton-Zonen-Diagramm“ anschaulich dargestellt [Tho74]. Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, ist die Zwischenschichtkopplung und damit auch der GMR-Effekt von der kristallografischen Orientierung in der Zwischenschicht abhängig. Deshalb kann durch die Herstellung von Schichten mit verschiedenen Vorzugsorientierungen sowohl die Kopplungsperiode als auch die Kopplungsstärke beeinflusst werden. Bei polykristallinen Schichten erhält man daher eine gemittelte Oszillationsperiode je nach dem Grad der Texturierung. Bei legierten Zwischenschichten wird durch das zweite Element die Form der Fermi-Fläche und so wiederum die Kopplungsperiode verändert [Bür99].

3.4.2 Wachstum mit oberflächenaktivierenden Substanzen

Wie oben beschrieben handelt es sich beim System Co/Cu um eine Materialkombination, die nur geringe Randlöslichkeit für das jeweils andere Element aufweist. Weiterhin liegt Cu bei Raumtemperatur in der kubisch flächenzentrierten Phase (kfz) vor, Co jedoch in der hexagonal-dichtesten Packung (hdp). Für den Übergang von hdp nach kfz existiert jedoch nur ein geringer thermischer Unterschied, so dass Co auf Cu (100) ebenfalls in kfz-Struktur aufwächst [Sch92]. Dabei entstehen individuelle Co-Inseln, innerhalb derer bei Raumtemperatur nahezu ideales epitaktisches Wachstum von Schicht zu Schicht vorliegt. Das Wachstum der höheren Lagen erfolgt dabei schon bei nicht geschlossenen unteren Schichten. Das resultierende Schichtpaket ist durch eine hohe Grenzflächenrauigkeit gekennzeichnet. Die Dichte der Insel-Nukleation der ersten Monolage ist deutlich größer als für weitere Lagen, so dass bei fortschreitendem Wachstum die Zahl der Inseln abnimmt und daher obere Schichten geschlossener sind als untere, bis die Nukleation der nächsten Lage beginnt. Dies

führt bei zunehmender Schichtdicke zu abnehmender Oberflächenrauigkeit und damit zu verbesserter Schichtstruktur. Die terrassenförmigen Co-Pyramiden unterschiedlicher Orientierung weisen deutliche Höhenunterschiede auf, wobei die Wachstumsfront durch ein Gauss-Profil mit einer Halbwertsbreite von vier bis fünf Monolagen gekennzeichnet ist (siehe Abbildung 3.20).

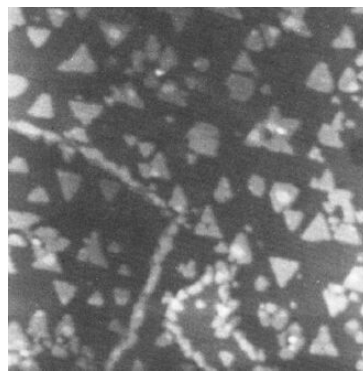


Abbildung 3.20 Topografische Abbildung von 0,6 Monolagen Kobalt auf Cu (111) [Fig93]

Diese Inseln wachsen auch bei weiterer Beschichtung nicht zusammen, so dass Stapelfehler im kfz-Wachstum der Co-Schicht entstehen. Dies kann als eine Mischung aus kfz- und hdp-Co oder als verzwillingte kfz-Kristallite beschrieben werden, so dass die Schicht zwar epitaktisch und kristallin wächst, das System aber einen granularen Charakter erhält. Die Stapelfehler setzen sich bis in die darauf folgende Cu-Schicht fort, was in Abbildung 3.21 verdeutlicht wird.

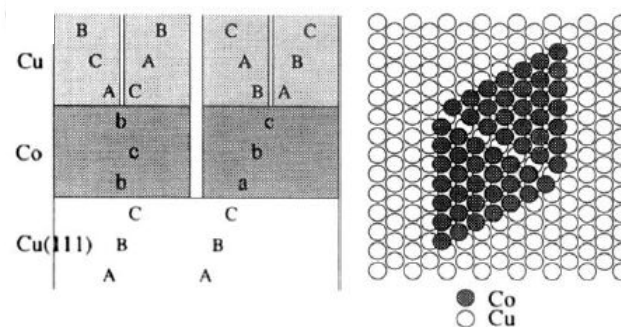


Abbildung 3.21 Mögliche Stapelsequenz für eine Co / Cu Multilage und Blick von oben auf die Co-Inseln [Cam94]

Diese Störungen in der Schichtstruktur können sich vor allem bei sehr dünnen Einzelschichtdicken durch das gesamte Schichtpaket fortsetzen und so die Kopplungseigenschaften stark beeinflussen, insbesondere die antiferromagnetische Kopplung und daraus resultierend den GMR-Effekt herabsetzen [Kik97]. Direkte ferromagnetische Kopplung kann durch das Füllen der so entstandenen Kanäle, die bis zu 3 nm breit sein können [Far98], mit

ferromagnetischem Material hervorgerufen werden. Es entstehen ferromagnetische Brücken, die in der Literatur auch „Pinholes“ genannt werden [Kik97] [Zab00].

Zusätzlich wirken die Co-Pyramiden als Unebenheiten, die bei der Schichtabscheidung zu einer erhöhten korrelierten Rauigkeit führen. Diese korrelierte Rauigkeit setzt sich bei der Multilagenabscheidung in einer korrelierten Welligkeit fort, die bei den magnetischen Co-Schichten zur Ausbildung von Dipolfeldern führt. Damit verbunden ist eine ferromagnetische Kopplung, die in der Literatur als „orange peel coupling“ [Tiu02] bekannt ist und in Abbildung 3.22 verdeutlicht wird. Es koppelt also ein Teil der Co-Schichten ferromagnetisch, wodurch der antiferromagnetische Anteil und damit der GMR-Effekt reduziert werden.

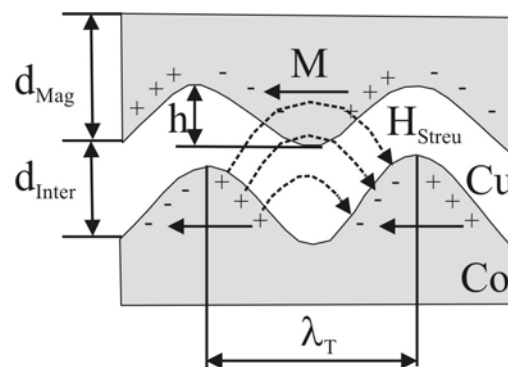


Abbildung 3.22: „Orange Peel“ Kopplung, die durch korrelierte geometrische Rauigkeit hervorgerufen wird

- M: Magnetisierung in Schichtebene
- H_{Streu} : Streufeld
- d_{Mag} : Dicke der magnetischen Schicht (Co)
- d_{Inter} : Dicke der Zwischenschicht (Cu)
- h: Rauigkeit
- λ_T : Wellenlänge der korrelierten Rauigkeit

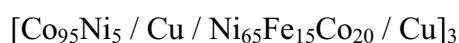
Um die Verzwillingung zu verhindern, wird die Benutzung von sogenannten oberflächenaktivierenden Substanzen („surface activating agents“, Surfactants) vorgeschlagen, wobei eine zusätzliche metallische Komponente die energetischen Bedingungen des Wachstumsprozesses beeinflusst, indem sie die jeweiligen Beiträge der Oberflächenenergie verändert [Cam94], [Cam96], [Kam99]. Viele verschiedene Substanzen wurden bis heute auf ihre Eignung als Surfactant geprüft, z.B. Ag, Au, Pb, Hg oder In [Ege96a], [Ege96b]. Es handelt sich dabei um Materialien, die vor der Abscheidung der ersten Co-Schicht aufgebracht werden und bei fortschreitender Beschichtung auf der jeweiligen obersten Schicht aufschwimmen und das Durchtauchen des neu abgeschiedenen Materials erlauben. Häufig verwendet wird Blei (Pb), von dem ein bis zwei Monolagen vor der Abscheidung der ersten Co-Schicht aufgebracht werden. Pb schwimmt auch bei fortschreitender Beschichtung auf der jeweiligen obersten Schicht und verändert die

Wachstumsbedingungen so, dass der Phasenübergang von kubisch flächenzentriertem Co zu hexagonal dichtest gepacktem Co (hcp) und die Verzwillingung oberer Schichten (vgl. Abbildung 3.21) verhindert werden. Die Bildung der oben beschriebenen ferromagnetischen Brücken (Pinholes) wird dadurch vermieden. Weiterhin wird für Co ein Wachstumsmodus erzielt, der sich durch aufeinander folgendes Aufwachsen von definierten Monolagen auszeichnet. Dadurch wird die korrelierte Welligkeit des Schichtpaketes reduziert und die ferromagnetische Dipolkopplung unterdrückt. Bei geeigneter Wahl der Parameter lässt sich so ein Schichtpakt herstellen, dass vollständige antiferromagnetische Kopplung aufweist.

Eine wichtige Eigenschaft des Surfactants ist die Inertheit gegenüber den anderen beteiligten Materialien [Ehr99]. Cu löst zum Beispiel 7 at.-% In, wodurch der GMR-Effekt herabgesetzt wird. In ist deshalb nicht als Surfactant für GMR-Systeme geeignet. Weiterhin sorgt eine gute Benetzung der Oberfläche für eine gute Beweglichkeit auf der Oberfläche, was zur Reduzierung der Rauigkeit führt. Dies wird vor allem von Pb aber auch von Au bewirkt. Außerdem sollte ein Atom des Surfactant ein großes atomares Volumen aufweisen, damit es zur Reduzierung der elastischen Spannungen im Gitter aus dem wachsenden Kristall an die Oberfläche gedrängt wird.

Simulationen des Vorgangs ergeben, dass durch thermische Vibrationen und durch die Kräfte der sich bewegenden Ad-Atome die Atome des Surfactants heraus gestoßen werden [Kam99]. Durch die Regulierung der Oberflächenenergie trägt Pb so zum glatten und ungestörten Schichtwachstum bei und verbessert so die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von magnetischen dünnen Schichten und Übergittern.

Ein alternatives Material, das sich zum Einsatz als Surfactant eignet, ist Silber (Ag). Es segregiert auf der freien Oberfläche, setzt die Barriere für den Sprung von Ad-Atomen über vorhandene Stufen (Ehrlich-Schwöbel Barriere) herab und zeichnet sich durch eine hohe Mobilität auf der Oberfläche aus [Zou01b], [Dau97], [Ehr99]. Dadurch wird der Transport von Atomen in Regionen, die durch Unebenheiten abgeschirmt sind, ermöglicht. Dadurch werden die Bildung der Pinholes und damit auch das direkte Koppeln über ferromagnetische Brücken vermieden. Dieser Effekt wird auch durch molekulardynamische Simulationen nachgewiesen [Zou01b]. In dieser kombinierten experimentellen und simulatorischen Arbeit wurde zunächst das Wachstum der folgenden Schichtpakete mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht:



Im experimentellen Teil wurde die Cu-Zwischenschicht durch die legierte Schicht ersetzt und dadurch eine deutliche Reduzierung der Oberflächenrauigkeit erreicht und die Bildung von Pinholes vermieden. Dadurch wurden die magnetoresistiven Eigenschaften deutlich verbessert. Während der 3-Lager mit Cu-Zwischenschicht keinen messbaren GMR-Effekt aufwies, wurde mit CuAgAu ein Effekt von $GMR \approx 17\%$ erzielt. In der Simulation wurde das Wachstum der beiden Zwischenschichten auf NiFeCo untersucht. Dabei wurde zwischen dem Molekularstrahl und der Substratoberfläche ein Winkel von 45° eingestellt, um Abschirmungseffekte zu betonen. Bei der Kupferschicht wurde so die Bildung der Pinholes bestätigt. Für die legierte Zwischenschicht entstanden unter den gleichen Parametern keine Pinholes. Auch die postulierte Anhäufung von Ag an der Oberfläche der Zwischenschicht und die dadurch erzielte Glättung konnte bestätigt werden. Auch die Simulation einer Bilage aus den jeweiligen Materialkombinationen bestätigte die Wirkung von Ag als Surfactant [Zou01b].

In der hier vorliegenden Arbeit wurde daher basierend auf den soeben beschriebenen Beobachtungen eine Kombination der Surfactants Ag und Au als Legierungselemente der Cu-Zwischenschicht zur Verbesserung des Wachstums gewählt. Die Schichtabscheidung erfolgte dabei aus einem legierten Target mit der nominellen Zusammensetzung $Cu_{85}Ag_{10}Au_5$.

3.5 Abscheidung der Passivierungsschicht

Die Funktion der Passivierungsschicht ist es, die metallischen dünnen Filme vor Oxidation zu schützen. Prinzipiell können elektrisch leitende Materialien (z.B. Ta oder Al) oder isolierende Schichten wie Siliziumdioxid SiO_2 oder Siliziumnitrid Si_3N_4 verwendet werden. SiO_2 zeichnet sich neben der exzellenten Passivierung durch chemische Stabilität und gute Verarbeitbarkeit mit den Standardtechnologien der Halbleitertechnologie aus [Mor90].

Für elektronische Bauelemente für den Einsatz in der Automobilindustrie wird standardmäßig eine im Vergleich zur funktionellen Schicht dicke, kombinierte Schicht aus SiO_2 und Si_3N_4 eingesetzt. Die Dicke $d_{total} = 1500$ nm resultiert aus Erfahrungswerten anderer elektronischer Komponenten, die Dichtigkeit einer solchen Passivierungsschicht wurde in Vorversuchen überprüft. Die kombinierte keramische Schicht wird gewählt, um optimale Passivierung bei bester Haftung zu gewährleisten.

Der Standardprozess für die Passivierungsschicht ist die reaktive Gasphasenabscheidung („chemical vapor deposition“, CVD). Dabei werden reaktive Vorstufen durch das Bereitstellen der benötigten Aktivierungsenergie E_A durch eine chemische Reaktion zu der

gewünschten Verbindung umgesetzt. Als Reagenzien kommen unter anderem folgende Gase in Frage [Mor90]:



Die Aktivierungsenergie E_A wird dabei meist in thermischer Form aufgebracht, die Temperaturen der Reaktionen sind dabei $T_{\text{CVD}} > 700^\circ\text{C}$. Wie in Kapitel 2.7 beschrieben, sind die ebenfalls thermisch aktivierten Diffusionsprozesse für die Stabilität der nanoskaligen metallischen Multilag die kritische Größe. Daher wird deutlich, dass eine Reduzierung der Prozessstemperatur angestrebt werden muss. Eine Möglichkeit die Prozessstemperatur zu senken ist der Einsatz der so genannten „Plasma assisted CVD“ (PA-CVD), die in einem Bereich von $200^\circ\text{C} \leq T_{\text{CVD}} \leq 400^\circ\text{C}$ arbeitet. Diese Methode wird zur Abscheidung der keramischen Passivierungsschicht aus SiO_2 und Si_3N_4 angewendet, die Prozessparameter werden in Tabelle 3.4 zusammengefasst (vergleiche 5.2 Kurzzeitstabilität):

		SiO_2	Si_3N_4
T_{CVD}	[°C]	250	250
t_{CVD}	[min]	20	40
p_{CVD}	[Pa]	87	133
d	[nm]	700	800
d_{total}	[nm]	1500	
Fluss (SiH_4 in N_2 (3 %))	[sccm]	400	245
Fluss (N_2O)	[sccm]	1470	
Fluss (NH_3)	[sccm]		73

Tabelle 3.4: Prozessparameter und verwendete Gase zur Abscheidung der Passivierungsschicht

3.6 Wärmebehandlung

3.6.1 Untersuchung der Langzeitstabilität

Die Wärmebehandlung erfolgt unter Luft in einem Trockenschrank der Firma Heraeus. Umgebungsatmosphäre wurde deshalb gewählt, weil die gesamte Testreihe möglichst nahe an den tatsächlichen Einsatzbedingungen liegen muss. Der Ofen wurde mit zwei Aluminiumblechen ausgerüstet, die als Wärmereservoir dienten und für einen guten Wärmeübertrag auf

die Proben sorgten. Durch fünf Thermoelemente wurde die Temperaturverteilung in den Blechen kontrolliert, um zu gewährleisten, dass die Proben tatsächlich bei der gewünschten Temperatur ausgelagert wurden. Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, wird T_{\max} durch die Bedingungen bei der Abscheidung der Passivierungsschicht vorgegeben ($T_{\max} = 250^{\circ}\text{C}$). Die minimale Temperatur der Auslagerung wurde auf $T_{\min} = 200^{\circ}\text{C}$ festgelegt, um die gesamte Versuchsdauer möglichst kurz zu halten, die Wärmebehandlung erfolgte in Schritten von 10 K. Die Auslagerung erfolgte an einzelnen Proben sukzessive für verschiedene Zeiten bei einer festgelegten Temperatur. Nach jedem Schritt der Wärmebehandlung wurden, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, Major- und Minor-Loops gemessen und so die Veränderungen in den maßgeblichen Größen erfasst.

3.6.2 Untersuchung der Kurzzeitstabilität

Die Untersuchung der Kurzzeitstabilität erfolgte wie oben beschrieben an unstrukturierten Proben ohne Passivierungsschicht. Die Auslagerung erfolgte in einem Vakuumofen mit $p \leq 1 \cdot 10^{-7}$ mbar im Temperaturbereich von $220^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{Kurz}} \leq 375^{\circ}\text{C}$ für jeweils 1 h. Das Temperaturintervall ΔT betrug 5 K für $T_{\text{Kurz}} \leq 300^{\circ}\text{C}$ und 10 K für $T_{\text{Kurz}} > 300^{\circ}\text{C}$. Für jede Auslagerungstemperatur wurden drei neue Proben des legierten und unlegierten Systems verwendet. Zur Überprüfung der Änderungen, die durch die Wärmebehandlung hervorgerufen wurden, dienten Messungen des Major-Loops bei Raumtemperatur.

4 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Meßmethoden beschrieben, die zur Untersuchung der strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der metallischen Multilagen eingesetzt wurden.

4.1 Die Messung des Magnetowiderstandes

4.1.1 Prinzip der 4-Punkt Messung

Der GMR-Effekt kann in zwei verschiedenen Geometrien gemessen werden. Fließt der elektrische Strom in der Ebene der Schichten, spricht man von der CIP-Geometrie („current in the plane“), fließt er senkrecht zur Schichtebene von der CPP-Geometrie („current perpendicular to the plane“). Die CPP-Messung liefert prinzipbedingt größere GMR-Werte, da jeder Ladungsträger das komplette Schichtpaket aus abwechselnden magnetischen und nichtmagnetischen Lagen durchlaufen muss und an jeder Grenzfläche spinabhängig gestreut werden kann (siehe Kapitel 2.4). Aufgrund der nötigen beidseitigen Kontaktierung des Multilagensystems ist jedoch eine aufwendige Strukturierung der Proben nötig, was den Zeit- und Materialaufwand erheblich steigert. Deswegen hat sich für grundlegende Untersuchungen die CIP-Geometrie als Standardmethode etabliert und wird auch in dieser Arbeit verwendet. Als Messaufbau dient die so genannte 4-Punkt Anordnung, mit der die kleinen Widerstände von metallischen Filmen exakt bestimmt werden können [Smi58]. Der Verlauf der elektrischen Feldlinien in einer Dünnschichtprobe in CIP-Geometrie wird in Abbildung 4.1 dargestellt.

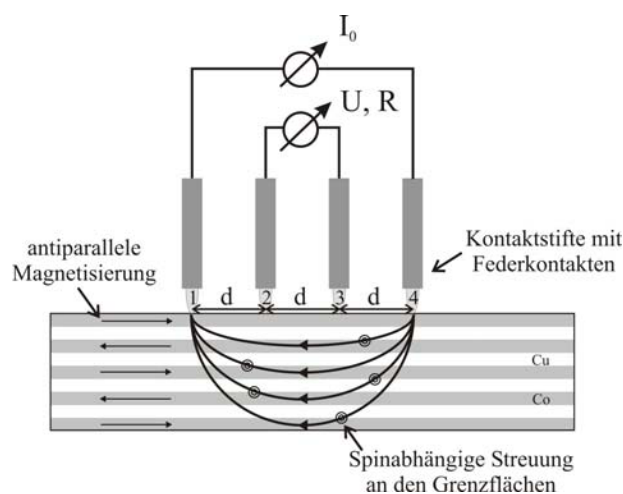


Abbildung 4.1: CIP-Methode zur Bestimmung des elektrischen Widerstands in dünnen metallischen Filmen

Der Messstrom $I_0 = 1 \text{ mA}$ wird dabei durch die beiden äußeren Kontaktstifte 1 und 4 eingepreßt, die Messung der Spannung bzw. des Widerstandes erfolgt an den beiden mittleren Kontakten 2 und 3.

Das äußere magnetische Feld wird durch einen Elektromagneten vorgegeben, wobei die Stromstärke, die durch das Netzgerät vorgegeben wird, und der Abstand der Polschuhe die Stärke des Feldes bestimmt. Die exakte Feldstärke am Ort der Probe wird zusätzlich mit einer Hall-Sonde gemessen. Der gesamte Prozess von Einstellen und Vermessen des Feldes bis zur Messung des Widerstandes erfolgt dabei automatisiert durch eine Computersteuerung. Aufgrund der geforderten hohen Reproduzierbarkeit mussten Reihenuntersuchungen an einer großen Zahl von Proben durchgeführt werden. Für eine effiziente Durchführung dieser Testreihen wurde daher ein 24-Kanal-Messaufnehmer konstruiert, mit dessen Hilfe eine wertvolle Zeitersparnis erzielt werden konnte. Der komplette Messaufbau ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.

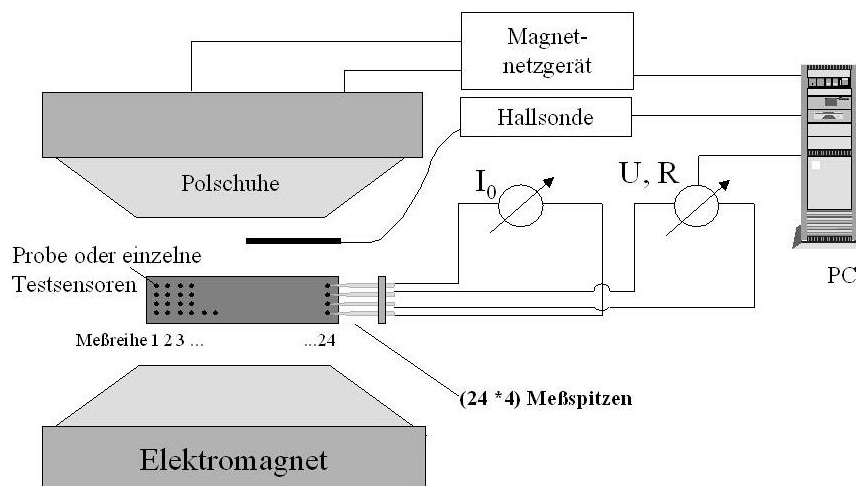


Abbildung 4.2: Messaufbau mit 24 unabhängig voneinander messenden 4-Punkt Anordnungen

Mit Hilfe diese Aufbaus können bis zu 24 Proben in einem Versuchsdurchlauf mit Hilfe eines Multiplexverfahren vermessen werden, zu dessen Steuerung eigens entwickelte Software benutzt wurde, die auf der graphischen Programmiersprache LABView basiert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Reduzierung der Versuchsdauer, die durch das Setzen des äußeren magnetischen Feldes bestimmt wird. Für das parallele Vermessen der Proben muss so pro Messpunkt das Feld nur einmal eingestellt werden.

Der Abstand der Kontaktstifte beträgt $d = 2 \text{ mm}$, die einzelnen Messreihen sind jeweils 4 mm voneinander entfernt. Diese Dimensionen werden durch die Geometrie der Testsensoren vorgegeben (siehe Abbildung 4.3).

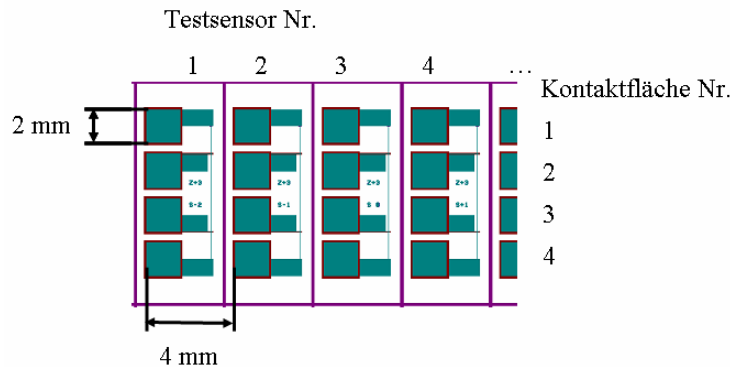


Abbildung 4.3: Durch das Raster der Testsensoren wird die Anordnung der Messstifte vorgegeben

Das Magnetfeld liegt, wie in Abbildung 4.2 zu erkennen, parallel zur Schichtebene und zur aufgeprägten Richtung des elektrischen Feldes. Alle Messungen zur thermischen Stabilität werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für Grundlagenversuche bei tiefen Temperaturen wird ein vergleichbarer 4-Punkt-Aufbau angewandt, der in Kapitel 4.1.4 beschrieben wird.

4.1.2 Messungen im Major-Loop: GMR-Kennlinie

Zur Bestimmung des GMR-Effektes, der Sensitivität S_{major} und des Arbeitspunktes AP des Schichtpaketes wird eine GMR Kurve im so genannten Major-Loop aufgenommen. Dazu wird die Probe durch ein Feld von $B_{\text{Sat}} \approx 210 \text{ mT}$ in Sättigung gebracht und der Widerstand wie in Abschnitt 4.1 beschrieben gemessen. Das äußere Feld wird in definierten Schritten verkleinert, bis das negative Sättigungsfeld erreicht wird. An jedem Feldwert wird der Widerstand erfasst. Um eine komplette Hysterese-Kurve aufzunehmen, wird mit der gleichen Prozedur wiederum das positive Sättigungsfeld als Endfeld gewählt. Durch numerische Ableitung wird dann die maximale Steigung S_{major} [% / mT] und der zugehörige Feldwert (AP [mT]) bestimmt. Alle drei charakteristischen Größen werden jeweils als Mittelwerte aus den Beträgen für Hin- und Rücklauf gebildet. Die Festlegung des AP erfolgte an den Proben im Zustand direkt nach der Herstellung. Um eine mögliche Verschiebung des AP aufgrund der anschließenden Wärmebehandlung zu erfassen, wurde nach dem jeweiligen Schritt der Wärmebehandlung dieselbe Vorgehensweise angewandt.

4.1.3 Messungen im Minor-Loop: Sensitivität am Arbeitspunkt

Um die Arbeitsweise eines Sensors nach zu empfinden, muss die Sensitivität S_{minor} am vorher festgelegten Arbeitspunkt AP bestimmt werden. Dazu werden Messungen im so genannten Minor-Loop herangezogen. Da die Magnetisierung von der Vorgeschichte des Systems abhängt, wird durch den Elektromagneten zunächst ein positives Sättigungsfeld B_{Sat} analog der Messungen im Major-Loop aufgeprägt. Anschließend wird in einem Schritt das Feld des AP eingestellt. Durch Variation des Feldes um $AP \pm 0,5 \text{ mT}$ wird eine Widerstandsänderung erzielt. Dieser Feldzyklus wird zehn Mal durchfahren, ein typischer Verlauf ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

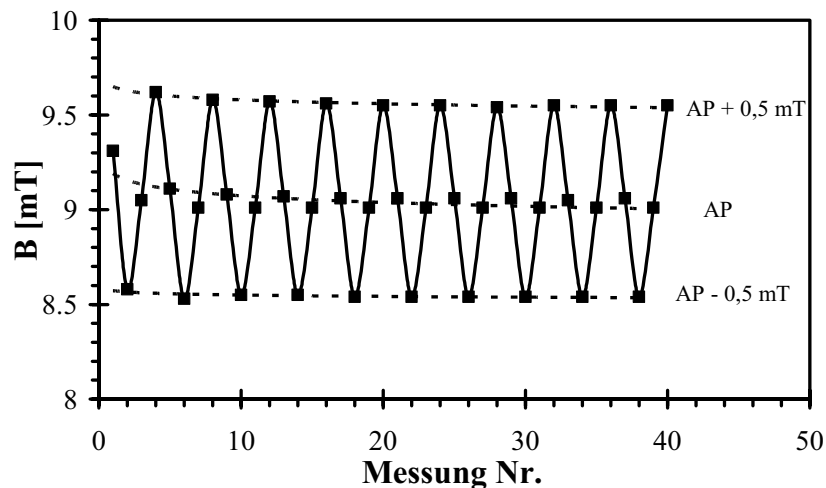


Abbildung 4.4: Verlauf des Feldes bei der Bestimmung der Sensitivität bei $AP = 9 \text{ mT}$ (Ast 1)

Man erkennt, dass die gemessenen Feldwerte nicht exakt dem Sollwert entsprechen, sondern mit abnehmender Tendenz an diese Werte annähern. Da die ersten vier Punkte am stärksten vom Sollwert abweichen, werden für die weitere Auswertung nur Messungen mit $Nr. \geq 5$ einbezogen. Der aus diesen Versuchen erhaltene Zusammenhang zwischen dem Widerstand eines Testsensors und dem äußeren Magnetfeld ist für eine Multilage mit legierter Zwischenschicht beispielhaft in Abbildung 4.5 dargestellt.

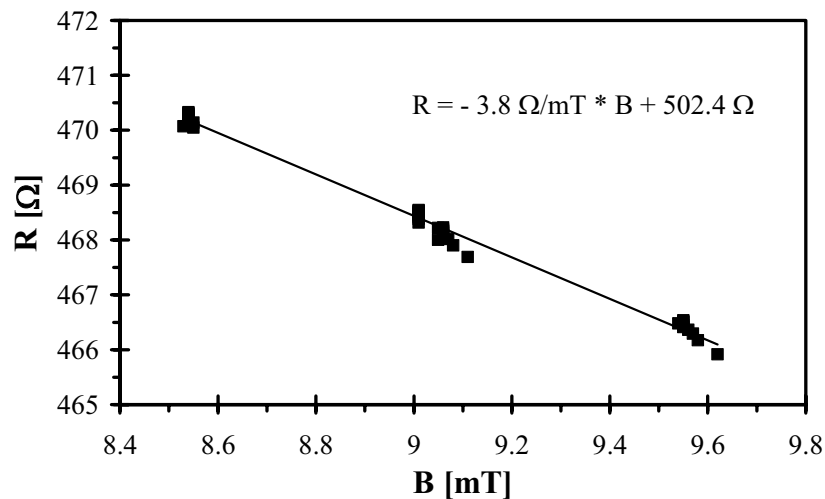


Abbildung 4.5: Abhängigkeit des Widerstandes R eines Testsensors mit legierter Zwischenschicht vom äußeren Feld bei $AP = 9$ mT mit linearer Regression

Da beim Einsatz des Sensors im elektronischen Schaltkreis nur noch die Widerstandsänderung am AP von Interesse ist, wird der Magnetowiderstand nunmehr lokal definiert:

$$MR_{AP}(B) = \frac{R(B) - R_{AP}}{R_{AP}} \quad (4.1)$$

$R(B)$: am betreffenden Feld gemessener Widerstand
 R_{AP} : Mittelwert des Widerstandes am AP

Die so ermittelten MR-Werte werden gegen die entsprechenden Feldwerte aufgetragen und durch lineare Regression die Sensitivität S_{minor} am jeweiligen AP bestimmt (Abbildung 4.6).

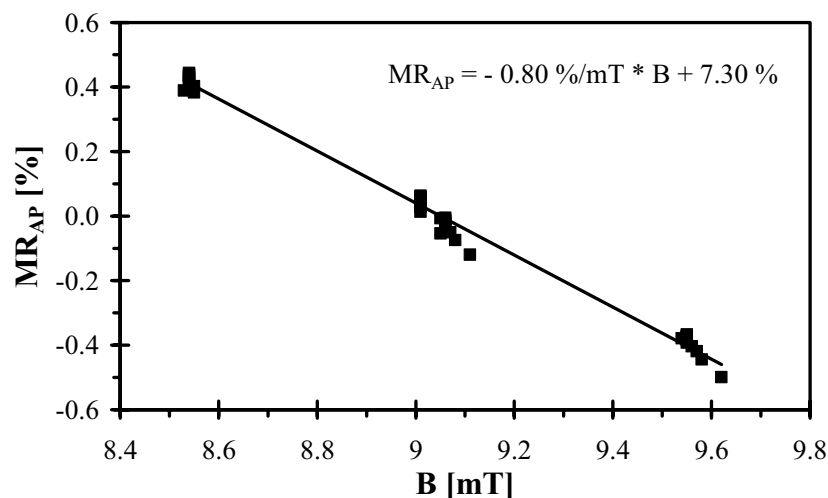


Abbildung 4.6: Lineare Regression zur Bestimmung der Sensitivität S_{minor} am $AP = 9$ mT für einen Testsensor mit legierter Zwischenschicht: $S_{\text{minor}} = 0,8$ %/mT

Da sich die Kennlinie eines GMR-Sensors im Verlaufe der Wärmebehandlung verändern und sich somit der Arbeitspunkt verschieben kann, wurde diese Prozedur auf eine möglichst große Zahl von potentiellen Messpunkten MP angewandt. Im Einzelnen waren dies:

$$\text{MP} = [\pm 19; \pm 17; \pm 15; \pm 13; \pm 12; \dots; \pm 4] \text{ mT}$$

So wurde gewährleistet, dass im Zuge dieser zeitaufwendigen Messreihen alle relevanten Informationen erfasst wurden, so dass bei einer Neufestlegung des AP oder des Ausfallkriteriums auf einen Datensatz zurückgegriffen werden und auf einer Wiederholung der Testreihe verzichtet werden konnte. Diese Vorgehensweise wurde auf die Proben im Zustand direkt nach der Präparation als auch nach jedem Schritt der Wärmebehandlung angewandt.

4.1.4 Major-Loop bei tiefen Temperaturen

Als Modellsystem für die Untersuchung der Degradationsmechanismen dienten Multilagen aus Kupfer und Eisen. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieses System nur bei tiefen Temperaturen große GMR-Werte zeigt [Ima97]. Eine Möglichkeit der 4-Punkt Messung unter diesen Bedingungen bietet das SQUID-Magnetometer (Quantum Design), das mit einem Probenhalter mit Kontaktstiften eines Standard-Elektronik-Bauteils ausgerüstet ist. Die Probengröße ist durch die Geometrie des SQUIDS auf eine Fläche von ca. $(8 * 2) \text{ mm}^2$ limitiert, es muss also mit kleineren Proben als bei den Messungen bei Raumtemperatur gearbeitet werden. Auch bei diesem Messaufbau fließt der Strom in der Schichtebene (CIP). Das Magnetfeld liegt ebenfalls in Schichtebene parallel zum aufgeprägten Strom. Die Messtemperaturen zur Charakterisierung der Fe/Cu-Multilagen betrug dabei $T_{\text{SQUID}} = 10 \text{ K}$.

4.2 Röntgen-Diffraktometrie (RD)

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie („X-Ray Diffraction“, XRD) wird die Struktur fester Materie standardmäßig untersucht. Für polykristalline Volumenproben wird dazu die Bragg-Brentano-Geometrie angewandt, bei der die Probe im Zentrum des Messkreises um den Winkel θ gedreht wird, während der Detektor um den doppelten Winkel 2θ auf dem Messkreis bewegt wird. Durch diesen Aufbau werden die gebeugten Röntgenstrahlen fokussiert und man erzielt eine große Auflösung. Eine charakteristische Eigenschaft dieses Verfahrens ist die große Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in den Festkörper von mehreren

μm , so dass mit der Bragg-Brentano-Geometrie nicht die Oberflächensensitivität erzielt werden kann, die zur Charakterisierung von dünnen Schichten notwendig ist.

Um die Röntgendiffraktometrie an Schichtproben mit einer Dicke von ca. 100 nm trotzdem anwenden zu können, wird das so genannte Dünnschichtverfahren angewandt. Dabei unterscheidet sich der Messaufbau von der üblichen Bragg-Brentano-Geometrie durch einen konstanten Einfallswinkel θ , der im Bereich von $0,5^\circ$ bis 3° gewählt werden kann. Durch den geringen Einfallswinkel der Röntgenstrahlen wird eine kleine Analysentiefe gewährleistet, die zu der geforderten Oberflächenempfindlichkeit führt. Der Detektor bewegt sich weiterhin wie oben beschrieben auf dem 2θ - Messkreis. Da die fokussierenden Eigenschaften verloren gehen, wird ein Sollerspalt, der so genannte Dünnschichtaufsatz, in den gebeugten Strahl positioniert, der nur parallele Röntgenstrahlen über einen ebenen Monochromator in den Szintillationsdetektor eintreten lässt.

Für die Experimente dieser Arbeit wurde ein Diffraktometer der Firma Siemens (D5000) mit einem zugehörigen Dünnschichtaufsatz und Cu-Röhre benutzt, so dass Strahlung der Wellenlänge $\lambda_{\text{Labor}} = 0,15406 \text{ nm}$ angewendet wird (Cu- K_α Strahlung).

Mit Hilfe der ICCD-Datei ist es möglich, die im gemessenen Diffraktogramm auftretenden Reflex-Positionen (2θ in $^\circ$) mit den für viele Substanzen katalogisierten Positionen zu vergleichen. Aus den Positionen der Reflexe kann man auf die in der Probe vorliegenden Phasen eines Elementes schließen, aus den Reflexintensitäten kann man Aussagen über die Anteile der Phase am Gefüge treffen.

Wenn es möglich ist, die Reflexe zu indizieren, d.h. sie verschiedenen Netzebenen (hkl) zuzuordnen, können mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung Netzebenenabstände d_{hkl} und Gitterkonstanten a,b,c berechnet werden:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.2)$$

- d_{hkl} : Netzebenenabstand
- 2θ : Position des Reflexes im Diffraktogramm
- n: Beugungsordnung
- λ : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

Ist das Kristallsystem bekannt, kann man aus d_{hkl} und den Miller'schen Indizes hkl die Gitterkonstanten berechnen. Für ein kubisches System mit der Gitterkonstanten a gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.3)$$

Mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie ist es möglich, die tatsächlichen strukturellen Eigenschaften eines Dünnschichtsystems mit den Gleichgewichtsparametern zu vergleichen, die man z.B. aus Phasendiagrammen entnehmen kann. Da es sich bei den Multilagenn um Proben handelt, die im Ultrahochvakuum abgeschieden werden und man mit Schichtdicken im Nanometerbereich arbeitet, befinden sich die Systeme in der Regel weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht. Dies äußert sich durch gestörten Schichtaufbau mit Fehlstellen oder mechanischen Spannungen in den Grenzflächen oder auch im Schichtinnern. Durch Wärmeeinfluss können diese Fehler ausheilen und Spannungen abgebaut werden. Diese Veränderungen im System können mit der oben beschriebenen Methode der Röntgendiffraktometrie beobachtet werden [Sta04].

4.3 Röntgen-Reflektometrie

4.3.1 Messprinzip

Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung dünner Schichten mit Hilfe von Röntgenstrahlung ist die Reflektometrie [Brö99]. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich Aussagen über Schichtdicke, Grenzflächenrauigkeit, Periodizität der Schichten sowie deren Dichte machen. Verwendet wird hierzu ebenfalls das D5000 von Siemens mit Totalreflexionsaufsatz. Die Dünnschichtprobe wird mit Röntgenstrahlung ($\text{Cu-K}\alpha$) unter streifendem Einfall bestrahlt. Der Einfallswinkel θ zwischen Probe und Strahl bleibt dabei in einem Bereich von wenigen Grad, um trotz der großen Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in Materie die nötige Oberflächensensitivität zu erzielen. Dies wird in Abbildung 4.7 schematisch durch den Strahlengang beim Auftreffen eines Röntgenstrahls auf Materie dargestellt und im folgenden Abschnitt genauer erklärt.

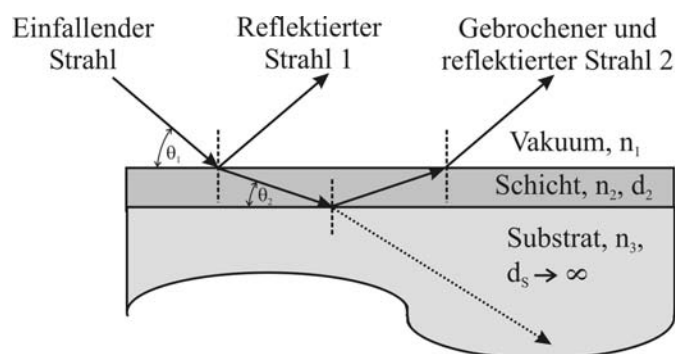


Abbildung 4.7: Brechung und Reflexion von Röntgenstrahlen beim Übergang von Vakuum in ein Medium

Für Röntgenstrahlung ist der Brechungsindex in fester Materie $n < 1$, so dass beim Übergang des Strahls von Vakuum in Materie das Vakuum das optisch dichtere Medium darstellt. Ist der Einfallswinkel θ_1 kleiner als der kritische Winkel der Totalreflexion θ_c , so wird der Strahl komplett reflektiert. Ist $\theta_1 > \theta_c$, wird ein Teil der Strahlung reflektiert (Strahl 1), der Rest tritt in die Materie ein und wird vom Lot weg gebrochen. (Strahl 2). An der Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat wird dieser transmittierte Strahl 2 wiederum zum Teil reflektiert, beim Übergang zum Vakuum wieder zum Lot hin gebrochen und kann mit dem an der Oberfläche reflektierten Strahl 1 interferieren.

Wird der Einfallswinkel θ_1 kontinuierlich erhöht, erhält man in Abhängigkeit der Schichtdicke d_2 verstärkende bzw. abschwächende Interferenz, die bei der Auftragung der Reflektivität R über dem Einfallswinkel θ_1 ein Muster aus Maxima und Minima ergibt, die so genannten Kiessig-Fringes. Dies ist in Abbildung 4.8 für eine Kupferschicht, die mit thermischem Verdampfen auf ein Substrat aus Silizium / Siliziumdioxid abgeschieden wurde, dargestellt.

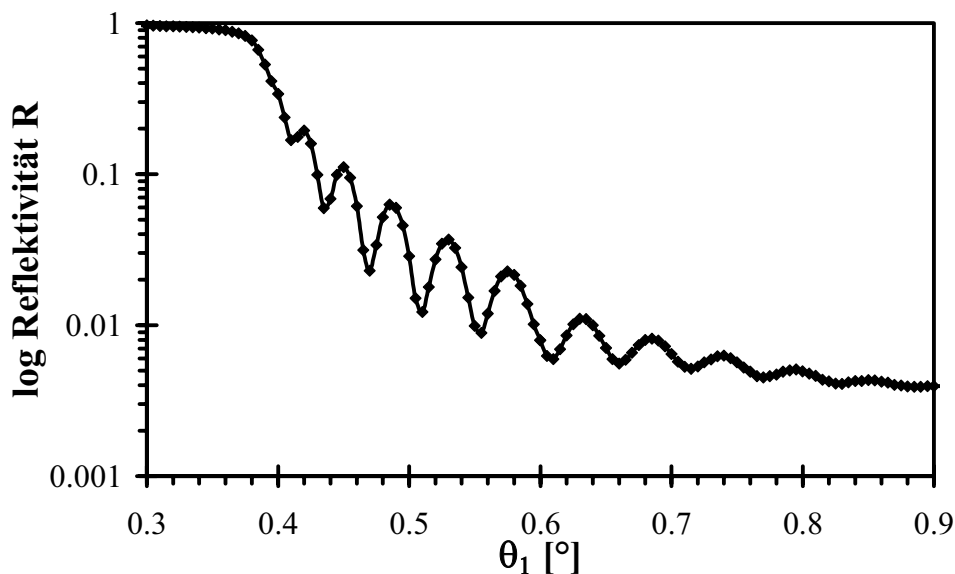


Abbildung 4.8: Reflektivität R einer Kupferschicht in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ_1 ; die angestrebte Schichtdicke bei der thermischen Abscheidung betrug $d_{\text{Cu,soll}} = 60 \text{ nm}$

Die Schichtdicke kann man ausgehend vom Snellius'schen Gesetz bestimmen:

$$\sin \theta_c = \sqrt{1 - n_2^2} \quad (4.4)$$

Für kleine Winkel gilt:

$$\sin^2 \theta \approx \theta^2 \quad (4.5)$$

Damit lässt sich das Brechungsgesetz schreiben als:

$$\theta_2^2 \approx \theta_1^2 - \theta_c^2 \quad (4.6)$$

- θ_c : kritischer Winkel der Totalreflexion
- θ_1 : Einfallswinkel
- θ_2 : Ausfallwinkel

Für den Gangunterschied Δ zwischen Strahl 1, der an der Schichtoberfläche reflektiert wird, und Strahl 2, der gebrochen und an der Grenzfläche reflektiert wird, ergibt sich:

$$\Delta = 2d\sqrt{\theta^2 - \theta_c^2} \quad (4.7)$$

Ist $n_1 < n_2$, kommt es an der Grenzfläche 2 \Rightarrow 3 zu einem Phasensprung um $\lambda/2$.

$$(k_i + \Delta k)\lambda = 2d\sqrt{\theta_i^2 - \theta_c^2} \quad \text{mit} \quad \Delta k = \begin{cases} 0 & \text{für } n_2 > n_3 \\ 0,5 & \text{für } n_2 < n_3 \end{cases} \quad (4.8)$$

Aus den Winkeln θ_i der Maxima bzw. Minima kann man so die Schichtdicke d berechnen:

$$\theta_i^2 = \theta_c^2 + \frac{\lambda^2}{4d^2} (k_i + \Delta k)^2 \quad (4.9)$$

- k_i : Beugungsordnung ($i = 0, 1, 2, \dots$)
- λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- d : Schichtdicke
- θ_i : Winkel der Maxima (bzw. der Minima)

Zur graphischen Auswertung trägt man das Quadrat des Einfallswinkels θ_i^2 gegen das Quadrat der laufenden Nummer k_i^2 der Minima auf und erhält so einen linearen Zusammenhang, aus dessen Steigung die Schichtdicke bestimmt wird. Dies wird in Abbildung 4.9 für das in Abbildung 4.8 dargestellte Reflektogramm gezeigt. Mit der Wellenlänge der Strahlung und der Steigung m kann man mit folgender Gleichung die Schichtdicke d berechnen:

$$m = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (4.10)$$

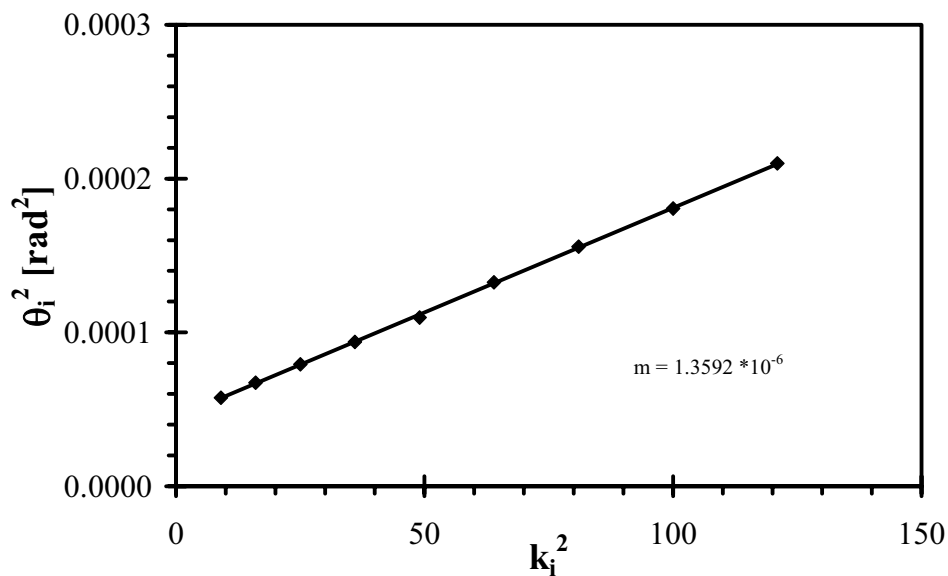


Abbildung 4.9: Graphische Darstellung des Quadrates des Winkels θ_i^2 über dem Quadrat der Nummer des Minimums k_i^2 und die daraus bestimmte Steigung m für eine Cu-Schicht mit $d_{\text{Cu,soll}} = 60$ nm, $d_{\text{Cu,ist}} = 66$ nm

Für das genannte Beispiel ergibt sich $d_{\text{Cu,ist}} = 66$ nm. Mit diesem Ist-Wert und dem vorgegebenen Soll-Wert kann der Schichtdickenmonitor für die Cu-Quelle der MBE-Anlage kalibriert werden (vergleiche Kapitel 3.3). Diese Vorgehensweise wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl zur Kalibration der Abscheideraten der MBE-Anlage als auch für diejenige der Drehrate bei der Sputterdeposition angewandt.

4.3.2 Reflektometrie an periodischen Mehrlagensystemen

In Multilagennsystemen treten wie bei den oben beschriebenen Einzelschichten Intensitätsschwankungen auf, die durch die Interferenz von an der Oberfläche der Schicht und an der Grenzfläche Schicht/Substrat reflektierten Röntgenstrahlen entstehen. Dazu kommt noch eine weitere Oszillation, die durch die Reflexion an der periodischen Mehrlagenstruktur der Bilage erzeugt wird. Die zugehörigen Reflexe nennt man Bragg-Reflexe, deren Position im Reflektogramm durch eine modifizierte Bragg-Beziehung beschrieben wird:

$$n\lambda = 2(d_1 + d_2) \sin \theta \quad (4.11)$$

$d_{1,2}$: Dicken der Einzelschichten, die zusammen die Bilage d_{bi} bilden

Aus der Lage des Bragg-Reflexes kann auf diese Weise die Periodenlänge $d_{\text{bi}} = (d_1 + d_2)$ der Bilage bestimmt werden.

4.3.3 Einfluss der Grenzflächenrauigkeit

In der bisherigen Betrachtung wurde der Einfluss der Rauigkeit auf die Reflektivität von Schichtpaketen nicht betrachtet. Da aber wie in Kapitel 3.4 beschrieben die Grenzflächenrauigkeit bzw. die Durchmischung der Grenzfläche einen großen Einfluss auf den GMR-Effekt hat, kann die Sensitivität der Reflektometrie im Hinblick auf die Grenzflächenrauigkeit ausgenutzt werden.

Eine Möglichkeit der theoretischen Beschreibung der Grenzflächenrauigkeit beruht auf dem Modell von Névot und Groce [Nev80]. Es beschreibt eine raue Grenzfläche durch eine Schar ebener und paralleler Grenzflächen, die normal verteilt um den Mittelwert z_0 der Grenzebene angenommen werden. Die z -Koordinate beschreibt dabei die Richtung senkrecht zur betrachteten Grenzfläche. Schematisch wird dies in Abbildung 4.10 dargestellt.

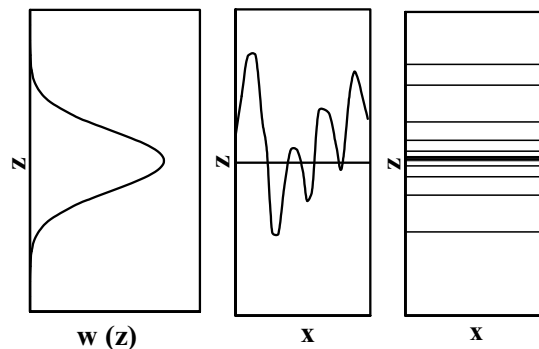


Abbildung 4.10: Möglichkeiten der Modellierung einer realen Grenzfläche (Mitte) durch eine Schar von Grenzflächen (rechts), die um eine mittlere Höhe normalverteilt sind (links)

Diese Gaussverteilung wird wie folgt beschrieben:

$$w(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.12)$$

Die Größe, welche die Rauigkeit in z -Richtung beschreibt, ist die Standardabweichung σ . Nach Névot und Groce ergibt sich für die Reflektivität R einer realen Grenzfläche aufgrund der Rauigkeit σ eine exponentielle Dämpfung der Reflektivität R_F einer ideal glatten Grenzfläche:

$$R = R_F e^{-const \cdot \sigma^2} \quad (4.13)$$

Die Auswertung von Reflektometrie-Messungen zur Bestimmung physikalischer Größen wie Grenzflächenrauigkeiten oder Dichten von einzelnen Schichten erfolgt durch Vergleich von berechneten Kurven, die diese physikalischen Größen als Modell beinhalten, mit der

tatsächlichen Messkurve. Die Abweichung der berechneten Kurve wird durch Iteration dieser Parameter minimiert.

4.3.4 Synchrotron-Messungen

Aufgrund der ähnlichen Anzahl an Elektronen weisen Kobalt (27), Kupfer (29) und Eisen (26) für Röntgen- und Elektronenstrahlung (vergleiche Kapitel 4.5) nur einen sehr kleinen Beugungscontrast auf. Dies erschwert die Auswertung von Reflektometrie-Messungen, die mit der typischen Laborquelle (Cu- K_α) durchgeführt werden. Um den Brechungsindex zu variieren und den Contrast zu erhöhen, kann mit Wellenlängen gearbeitet werden, die kurz vor oder nach der Absorptionskante des Cu liegen [Sta04]. Zur Variation der Röntgen-Wellenlänge bei gleichzeitig hoher Intensität wird die Strahlung eines Elektronen-Speicherrings genutzt (Synchrotron-Strahlung). Mittels eines Germanium (111)-Monochromators wurden so zusätzlich zu $\lambda_{\text{Labor}} = 0,15418 \text{ nm}$ folgende Wellenlängen ausgewählt: $\lambda_{\text{Synch1;2;3}} = [0,113; 0,137; 0,139] \text{ nm}$

Diese Auswahl ist graphisch in Abbildung 4.11 dargestellt.

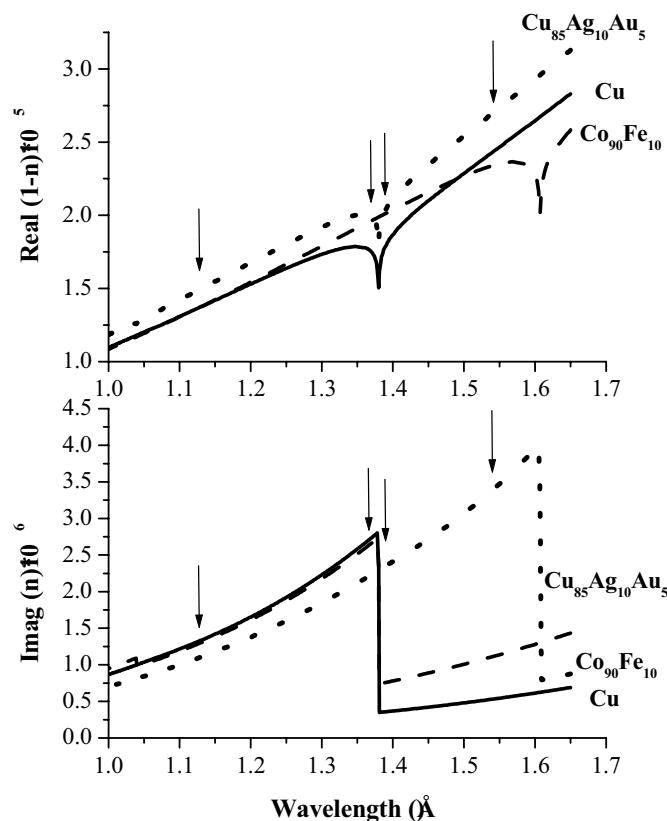


Abbildung 4.11: Realer und imaginärer Anteil des Brechungsindex für $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$, Cu und $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ (die Pfeile markieren die verwendeten Wellenlängen)

Um den diffus gestreuten Anteil der Strahlung zu ermitteln, wurde unter gleichen Versuchsbedingungen jeweils eine Messung mit im Vergleich zur symmetrischen Anordnung um einen Winkel $\Delta\Omega$ verkippter Probe durchgeführt, der diffuse Anteil konnte so vor der Evaluation der Messdaten subtrahiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden Vielschichtproben aus CoFe/Cu und CoFe/Cu_{Leg.} am HASYLAB in Hamburg (Beamline B2) einer kombinierten Untersuchung aus Kleinwinkel-Röntgenstreuung („small-angle x-ray scattering“, SAXS) und Röntgendiffraktometrie unterworfen. Um die strukturellen Veränderungen in Verbindung mit dem GMR-Effekt bringen zu können, wurden dazu Proben, die im Zustand nach der Herstellung große GMR-Effekte aufweisen, jeweils vor und nach der Wärmebehandlung untersucht [Raf04].

4.4 Mößbauer-Spektroskopie

4.4.1 Mößbauer-Effekt

Wie oben beschrieben, hängen das Auftreten und die Größe des GMR-Effekts von der Mikrostruktur des Schichtaufbaus ab. Dabei spielt die Grenzflächenrauigkeit eine wichtige Rolle. Neben der geometrischen Grenzflächenrauigkeit, wie sie mit der Röntgen-Reflektometrie untersucht wird, kann auch von einer „chemischen Rauigkeit“ gesprochen werden, die von der chemischen Umgebung von Grenzflächenatomen bestimmt wird. Eine Möglichkeit, die Nahordnung in einem Fe-haltigen System zu untersuchen, ist die Mößbauer-Spektroskopie. Sie basiert auf dem nach R. Mößbauer benannten Effekt, der die resonante Absorption von γ -Quanten durch Fe-Kerne beschreibt. Monochromatische γ -Strahlung wird dabei rückstoßfrei von Fe-Kernen eines Festkörpers emittiert und von Kernen der gleichen Sorte absorbiert. Durch die feste Einbindung in den Festkörper wird trotz der sehr geringen natürlichen Linienbreite von $\Delta\nu/\nu = 10^{-13}$ Resonanzfluoreszenz möglich, d.h. man beobachtet sehr scharfe Emissions- und Absorptionslinien.

Die γ -Strahlung entsteht bei Übergängen zwischen verschiedenen Kernenergieniveaus. Das Energieniveau des angeregten Zustandes des Kerns liegt dabei in der Größenordnung von ca. $E_A \approx 100$ keV. Eine derartige Anregungsenergie wird bei mehr als 80 Nukliden beobachtet. Eine wichtige Bedingung für die Nutzbarkeit eines Nuklids als Mößbauerkern ist zusätzlich eine ausreichend große Halbwertszeit $T_{1/2}$. Für die praktische Anwendung hat sich daher besonders das Isotop ^{57}Fe , das wie in Abbildung 4.12 dargestellt beim Zerfall von ^{57}Co entsteht, als geeignet herausgestellt.

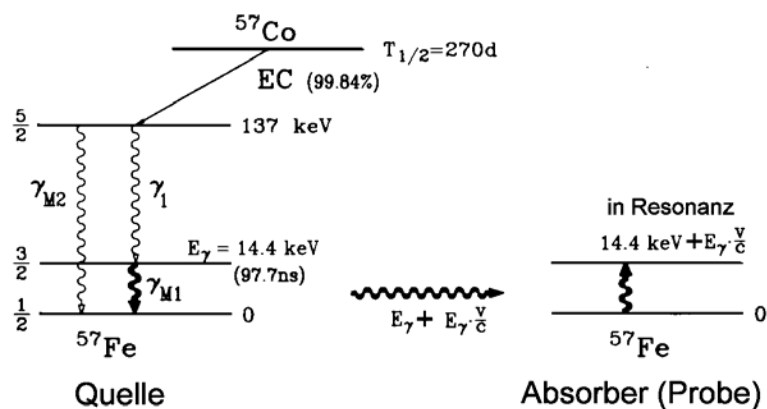


Abbildung 4.12: Ausschnitt des Zerfallsschemas von ^{57}Co , das den angeregten Zustand des ^{57}Fe ($3/2$ mit $E_\gamma = 14,4$ keV) beinhaltet [Sta98]

^{57}Co zerfällt mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen durch einen Elektron-Einfangprozeß aus der atomaren Hülle. Dabei wird zu 99,84 % das Niveau mit $E_A = 137$ keV bevölkert. Dieser Zustand zerfällt weiter entweder in den Grundzustand ($1/2$) oder in das Niveau mit $E_A = 14,4$ keV ($3/2$), dabei beträgt das Verhältnis der beiden Übergänge $1 : 9$. Der Übergang mit einer Energie von $14,4$ keV in den Grundzustand ist relativ langlebig mit $T_{1/2} \approx 100$ ns, was zu der geringen Linienbreite von $\Delta E \approx 10^{-9}$ eV führt.

Die Bedeutung des Mößbauer-Effekts für die chemische und strukturelle Charakterisierung von dünnen Filmen liegt in der Wechselwirkung des Kerns mit der atomaren Hülle, der so genannten *Hyperfeinwechselwirkung*. In einem nicht-magnetischen Material mit einer kubischen Symmetrie des Fe-Gitterplatzes sind der angeregte und der Grundzustand des Kerns jeweils entartet. Bei der Emission eines γ -Quants erhält man eine lorentzförmige Energieverteilung um den Schwerpunkt $E_\gamma = 14,4$ keV mit der oben beschriebenen natürlichen Linienbreite. Ist die chemische Umgebung in der Probe identisch mit jener der Quelle, beobachtet man die oben beschriebene resonante Absorption ohne weitere Manipulationen bezüglich der Ausgangsenergie.

Besitzt eine nicht-magnetische Probe jedoch im Vergleich zur Quelle eine andere chemische Zusammensetzung mit ebenfalls kubischer Symmetrie, so sind die Übergangsenergien der Kerne gegeneinander verstimmt, weil die Ladungsdichte der s-Elektronen der Atomhülle im Kern je nach chemischer Bindung des Eisens unterschiedlich ist. Damit variiert auch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen- und Protonenladungsverteilung. Dies bewirkt eine energetische Verschiebung der beiden Kernniveaus in Quelle und Probe (*Isomerieverschiebung*). Tritt dieser Fall auf, so kann die γ -Strahlung von der Probe nicht mehr resonant absorbiert werden. Um die Primärenergie zu variieren und die

Kerne in Quelle und Probe wieder in Resonanz zu bringen, bewegt man die Quelle mit einer relativen Geschwindigkeit v ([mm/s] bis [cm/s]) zur Probe. Aufgrund des Doppler-Effekts erzielt man damit einer Energieverschiebung von

$$\Delta E \approx \frac{v}{c} \cdot E_\gamma \quad (4.14)$$

c: Lichtgeschwindigkeit

Dadurch kann die Isomerieverschiebung kompensiert werden und man erhält aus der Messung der Geschwindigkeit, bei der die Absorption auftritt, Informationen u.a. über die Wertigkeit und den Bindungstyp des Fe im Kristall.

Existiert in der Umgebung des Eisenkerns ein elektrischer Feldgradient, so gibt es für einen angeregten Kern mit einer von der Kugelsymmetrie abweichenden Ladungsverteilung zwei räumliche Orientierungen, die sich energetisch unterscheiden. Im Mößbauer-Spektrum äußert sich dies durch eine Aufspaltung in zwei getrennte Übergänge (*elektrische Quadrupolaufspaltung*).

Befindet sich am Ort des absorbierenden Eisenkerns ein magnetisches Feld, so spalten das angeregte und das Grundniveau in eine bestimmte Zahl von Hyperfeinniveaus auf (*magnetische Hyperfeinstruktur*). Aufgrund der Auswahlregeln für Dipolübergänge erhält man im Falle des ferromagnetischen reinen Eisens sechs Übergänge. Die Aufspaltung ist proportional zum Produkt des magnetischen Moments des Kerns und dem Magnetfeld am Kernort. Ist eine der beiden Größen bekannt, kann aus der Energieaufspaltung die jeweils andere Größe berechnet werden. Magnetische Felder am Kern können von den Hüllenelektronen des Probenatoms, von Leitungselektronen des Wirtsgitters, von magnetischen Momenten der Nachbaratome sowie von äußeren Magnetfeldern verursacht werden. Bei bekanntem äußerem Feld erhält man also Informationen über die chemische Umgebung des absorbierenden Kerns.

4.4.2 Messaufbau

Bei der Standardanordnung der Mößbauer-Spektroskopie misst man die Absorption der γ_0 -Strahlung der Quelle hinter der als Absorber platzierten Probe (*Transmissionsgeometrie*). Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Anordnung ist eine genügende effektive Dicke des Absorbers, die durch die Flächenbelegung des untersuchten Mößbauerisotops in der Probe bestimmt wird und das Verhältnis des Messsignals zum Untergrund bedingt. Bei dünnen Fe-

Schichten mit $d_{\text{Schicht}} < 100 \text{ nm}$ ist die Flächenbelegung mit dem Isotop ^{57}Fe zu gering, weshalb es effizienter ist, die nach der Mößbauerabsorption re-emittierten Konversionselektronen zu messen. Diese innere Konversion ist dabei eine Möglichkeit für den angeregten Kern der Probe, wieder in den Grundzustand über zu gehen, und steht in Konkurrenz zur Reemission eines γ -Quants mit $E_{\gamma} = 14,4 \text{ keV}$. Beim ^{57}Fe beträgt das Verhältnis z.B. der K-Konversion zur Reemission eines γ -Quants 9 : 1 und man erzielt mit der sogenannten Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (ICEMS) ein ausreichend großes Messsignal (*Rückstreugeometrie*). Die beiden Geometrien sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

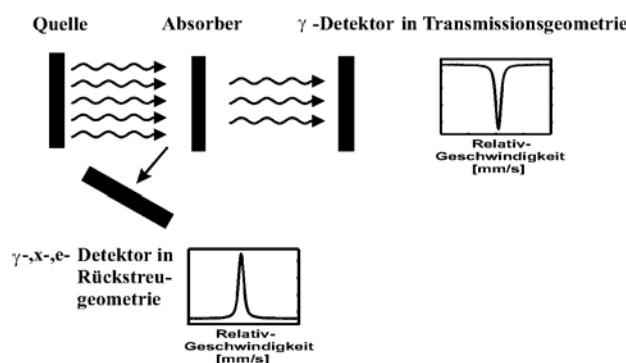


Abbildung 4.13: Transmissions- und Rückstreugeometrie der Mößbauer-Spektroskopie mit schematischer Darstellung des Spektrums

Da die Elektronen auf dem Weg aus der Probe durch inelastische Stoßprozesse Energie verlieren, verringert sich die Wahrscheinlichkeit des Entkommens mit zunehmender Tiefe des Mößbauerisotops in der Probe. Mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung kann man eine Wichtung des Signals vornehmen und einen Anteil angeben, mit dem jede Tiefe in der Probe zum gemessenen Signal beiträgt. Weist man die Elektronen energie- und winkelunabhängig nach, so ist diese Tiefengewichtsfunktion in guter Näherung eine exponentiell mit der Tiefe abfallende Funktion, wobei die mittlere Reichweite ca. 100 nm beträgt. Hierdurch wird die relative Oberflächenempfindlichkeit der CEMS-Methode festgelegt. Als Detektor für die Elektronen wird eine Ionisationskammer eingesetzt, die ähnlich wie ein Geiger-Müller-Zählrohr funktioniert („Parallel-Plate-Avalanche-Counter“, PPAC).

Wie oben beschrieben, wird die Variation der Primärenergie durch Ausnutzen des Doppler-Effektes bewirkt. Dazu wird die Quelle periodisch bewegt, wobei die Geschwindigkeit v linear zwischen einem Minimal- und einem Maximalwert variiert wird. Der Nachweis des Ladungsimpulses im PPAC erfolgt synchronisiert zur aktuellen Geschwindigkeit, wodurch

eine diskrete Einteilung der Energieskala mit der Geschwindigkeit erzielt wird. Die Einzelereignisse, die einem dieser Kanäle zugeordnet werden, werden im Versuchsverlauf zum Gesamtsignal aufsummiert.

Das Mößbauer-Spektrum muss mit entsprechenden mathematischen Verfahren analysiert werden, um eine Entfaltung von Lorentzlinie und Hyperfeinwechselwirkung zu erhalten. Dabei werden die quadrierte Differenz von Daten $Z_k^{\text{Experiment}}$ und theoretischem Modell des Probenaufbaus Z_k^{Theorie} dividiert durch den quadrierten Fehler des Datenpunktes σ_k^2 numerisch minimiert (Least-Square-Anpassung):

$$\chi^2 = \sum_k \frac{(Z_k^{\text{Experiment}} - Z_k^{\text{Theorie}})^2}{\sigma_k^2} \quad (4.15)$$

Das theoretische Modell der Probe wird dabei als Funktion physikalischer Parameter aufgebaut, die voneinander unabhängig sind. Die nach der Minimierung erhaltenen Parameter beschreiben den realen Aufbau der Probe.

4.5 Transmissionselektronen-Mikroskopie

Die Transmissionselektronen-Mikroskopie („Transmission Electron Microscopy“, TEM) arbeitet entsprechend dem Prinzip der Lichtmikroskopie und nutzt zur Abbildung die Wellennatur von Elektronen hoher Energie aus. Zum vereinfachten Vergleich sind die Strahlengänge im Lichtmikroskop und im TEM in Abbildung 4.14 dargestellt.

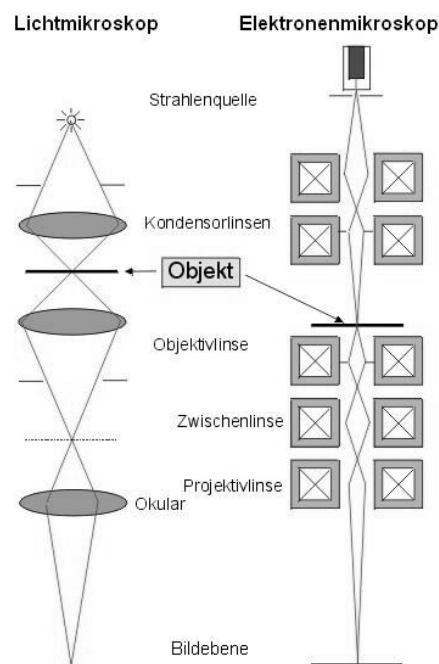


Abbildung 4.14: Vergleich des Strahlengangs im Lichtmikroskop und im TEM

Das Beleuchtungssystem besteht aus der Quelle für den Elektronenstrahl (z.B. beheizte kristalline Spitze aus LaB_6) und den elektromagnetischen Kondensoren, die den Strahl auf die Probe fokussieren und dabei eine Regelung der Beleuchtungsintensität erlauben. Das Abbildungssystem besteht aus weiteren elektromagnetischen Linsen, die schließlich die endgültige, vergrößerte Abbildung der Probe erzeugen. In weiterer Abfolge wird das Bild dann mittels eines Fluoreszenzschirms sichtbar gemacht und fotografisch oder elektronisch aufgenommen.

Das Auflösungsvermögen als kleinster Abstand zweier noch getrennt wahrnehmbarer punktförmiger Objekteinheiten wird bestimmt durch den Wellencharakter der Elektronen verbunden mit den Beugungsfehlern der Linsen. Mit Beschleunigungsspannungen im Bereich von einigen 100 kV erreicht man dabei Wellenlängen von 1 bis 4 pm. Aufgrund der Abbildungsfehler der elektromagnetischen Linsen wird die Auflösung momentan auf 0,1 nm limitiert [Wet96].

Da die Probe in Transmissionsgeometrie betrachtet wird, muss sie für Elektronen transparent sein, wodurch ihre Dicke auf 10 bis 100 nm limitiert wird. Um Querschnittsproben der GMR-Multilagen herzustellen, muss daher ein aufwendiges Präparationsverfahren benutzt werden, bei dem ein Bereich der Probe durch Ionenbeschuss unter flachem Winkel keilförmig ausgedünnt wird. Der Beschuss der mechanisch vorgedünnten Probe mit Ar^+ -Ionen erfolgt so lange, bis in der Probe ein Loch beobachtet wird, in dessen Randbereich dann die erforderlichen dünnen Schichtdicken für die Elektronenmikroskopie genutzt werden können.

Der Bildkontrast im TEM beruht auf der Streuung der Elektronen aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Atome in der Probe. Der Ablenkwinkel hängt dabei von der Kernladungszahl der beteiligten Elemente und der Anzahl der passierten Atome ab („Massendicke“). Je nach Einstellung der Aperturblende unterscheidet man drei verschiedene Abbildungsbedingungen. Beim *Hellfeldkontrast* (Streuabsorptionskontrast) wird die gebeugte Strahlung ausgeblendet und nur der Primärstrahl durchgelassen (vergleiche Abbildung 4.15).

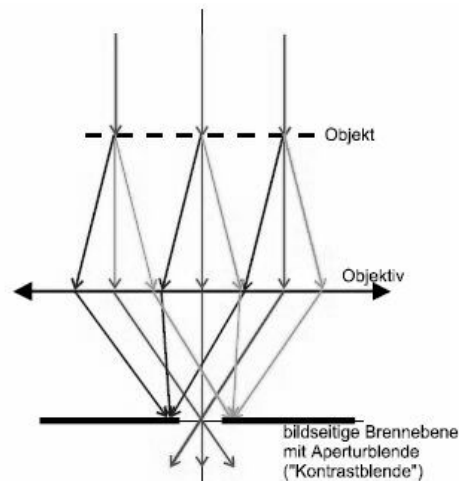


Abbildung 4.15: Strahlengang in Objektivnähe bei Hellfeldabbildung [Wet96]

Objektdetails, die für starke Beugung sorgen, erscheinen daher im elektronenmikroskopischen Bild dunkel.

Bei der *Dunkelfeldabbildung* wird die Einstellung der Aperturblende so gewählt, dass die stärker gebeugten Strahlen passieren können. Dadurch erscheinen stark streuende Bereiche der Probe hell, schwach streuende Bereiche dunkel.

Bei kristallinen Objekten wird die Intensität der Streuung zusätzlich von der Orientierung des Kristallgitters zum Elektronenstrahl beeinflusst. Bereiche mit Kristallorientierungen, die die Bragg-Bedingung erfüllen (vergleiche Abschnitt 4.2), streuen besonders stark, diese Bereiche erscheinen im elektronenmikroskopischen Bild dunkel. Wegen der Orientierungsabhängigkeit dieses *Beugungscontrastes* ändert sich das elektronenmikroskopische Bild bei Kippung des Objektes drastisch. Dies ermöglicht die Unterscheidung von Streuabsorptions- und Beugungscontrast.

Ein weiterer Contrast ist nur unter Berücksichtigung des Wellencharakters der Elektronen zu verstehen. Beim Durchgang durch das Objekt erfährt die Elektronenwelle aufgrund des inneren Objektentials eine Phasenschiebung, die bei Verstärkung auf Werte um π und Überlagerung mit der ursprünglichen Welle einen sichtbaren Bildcontrast hervorrufen kann. In der Lichtmikroskopie erfolgt diese Verstärkung durch Phasenplättchen. Auch in der Objektivlinse des Elektronenmikroskops tritt eine Phasenschiebung zwischen achsennahen und -fernen Elektronenbündeln auf, die vom Öffnungsfehler abhängt und die durch die Brennweiteinstellung beeinflusst werden kann. In der Elektronenmikroskopie ist es deshalb möglich, diesen *Phasencontrast* durch geeignete Objektivstromeinstellung („Defokussierung“) zu verstärken.

Bei der *Elektronenbeugung* werden Zwischen- und Projektivlinsen des Mikroskops derart erregt, dass das in der bildseitigen Brennebene des Objektivs entstehende Beugungsmuster abgebildet wird. Diese Beugungsbilder entstehen durch Interferenz von Elektronenwellen an der periodischen Anordnung von Atomen oder Atomgruppen im Kristallgitter. Eine wichtige Voraussetzung für auswertbare Bilder ist das Vorhandensein kristalliner Bereiche in der Probe. Das Beugungsmuster wird dabei durch das Verhältnis aus der Größe des im Beugungsbild erfassten Probenbereiches und der Kristallitgröße bestimmt, d.h. der Anzahl z der zum Beugungsbild beitragenden Kristallite. Ist diese Zahl groß ($z \gg 10$) und sind alle Kristallorientierungen statistisch verteilt, so entstehen Beugungsdiagramme mit in sich geschlossenen Ringen. Die Ringe sind umso schärfer, je größer die einzelnen Kristallite sind. Bei Verringerung von z sind die Ringe nicht mehr geschlossen und lösen sich teilweise in Einzelreflexe auf. Ist $z = 1$, so entsteht ein Punktdiagramm. Liegt z zwischen 1 und 10, so ist mit mehreren überlagerten Punktdiagrammen zu rechnen, was die Auswertung erschweren kann. Aus dem Beugungsmuster kann die kristallografische Struktur und die Ausrichtung des Objektes zum Elektronenstrahl bestimmt werden. Das einfache Umschalten zwischen Abbildungs-Modus und Beugungs-Modus durch unterschiedliche Anregung der Linsen ermöglicht es, morphologische und strukturelle Materialmerkmale einander zuzuordnen.

Werden die abbildenden Verfahren mit verschiedenen Methoden der Elementanalyse kombiniert, spricht man von der *analytischen Transmissionselektronen-Mikroskopie* [Wet01]. Dazu werden die inelastischen Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomen der Probe ausgenutzt. Werden z.B. Elektronen innerer Schalen der Probenatome durch die einfallende Strahlung entfernt, so wird dieser instabile Zustand durch Elektronenübergänge aus energetisch höheren Schalen ausgeglichen. Die dabei frei werdende charakteristische Energie führt zur Emission eines Röntgenquants oder eines Augerelektrons und wird zur Identifikation der betroffenen Atomsorte genutzt („Energy dispersive X-ray analysis“, EDX, bzw. „Auger electron spectroscopy“, AES). Die Energie, die zur Anregung der Atome der Probe benötigt wird, wird von den Elektronen des Primärstrahls aufgebracht. Diese erfahren dadurch einen ebenfalls charakteristischen Energieverlust, der für die Energieverlustspektroskopie der anregenden Elektronen genutzt wird („Electron energy loss spectroscopy“, EELS).

Die TEM-Untersuchungen an den Co/Cu- und Co/Cu-Leg. Proben wurden an der TU Darmstadt im Fachgebiet Stukturnforschung durchgeführt. Es wurde das TEM CM20UT der Firma Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV benutzt.

4.6 Rasterkraftmikroskopie

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben wurde, hat das Schichtwachstum des Viellagensystems einen entscheidenden Einfluss auf die Größe des GMR-Effektes. Ein wichtiger Parameter hierfür ist die Struktur der unteren Lagen. Um diese zu optimieren, wird als unterste Schicht der so genannte Buffer-Layer abgeschieden. Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Buffer-Layer und GMR-Effekt wird die dreidimensionale Topographie der Oberfläche untersucht. Gut geeignete Methoden für diese Untersuchungen der Rauigkeit einer Oberfläche sind die Rastertunnelmikroskopie („Scanning Tunneling Microscopy“, STM) bzw. Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“, AFM).

Die Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem Tunneleffekt zwischen den Atomen einer stromleitenden Spitze (z.B. Wolfram) und einer (halb)leitenden Probe. Wenn die Spitze etwa 1 nm von der Probenoberfläche entfernt ist, beginnen die Elektronen durch diese Barriere zu tunneln, wobei der Tunnel-Strom exponentiell vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe abhängt. Wird die Sonde in einer Rasterbewegung über die Probenoberfläche bewegt, liefert die Messung des über die Spitze fließenden elektrischen Stroms Informationen über die Topographie der elektronischen Oberflächenzustände der Probe mit einer atomaren lateralen Auflösung.

Im Gegensatz zum STM hat das AFM den Vorteil, dass auch dielektrische Materialien untersucht werden können. Die Methode beruht auf der mechanischen Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probe, wobei je nach experimentellen Gegebenheiten verschiedene Kräfte die Messgröße darstellen. Befindet sich die Sonde im mechanischen Kontakt mit der Probe, kann mit der rasternden Bewegung direkt die Probenoberfläche abgebildet werden (*Contact Mode*). Die Auflösung wird dabei jedoch durch die Beschaffenheit der Spitze bestimmt, die niemals atomar fein ausgebildet ist. Daher erreicht man in diesem Modus keine atomare Auflösung.

Alternativ dazu kann die Sonde auch ohne direkten Kontakt über die Oberfläche geführt werden (*Non-contact Mode*). Die Messung beruht dann auf der Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Atomen der Spitze und der Probe, so dass die Kraft im Bereich von 10^{-12} N liegt. Atomare Auflösung wird dabei nur erreicht, wenn der Abstand zwischen Oberfläche und Sonde während der Messung im so genannten dynamischen Betriebsmodus sehr klein gehalten wird (1 bis 10 nm). Die hohe Empfindlichkeit wird dann durch eine oszillatorische Bewegung der Messspitze am jeweiligen Punkt der Rasterbewegung erzielt, bei der die Änderung der Schwingungsfrequenz des Auslegers

bestimmt wird. Durch einen Regelungskreis wird diese konstant gehalten, so dass der Abstand zwischen Spitze und der Probe konstant bleibt. Aus den Regelparametern kann dann die Topographie der Oberfläche berechnet werden.

In Abbildung 4.16 sind die beiden Modi schematisch dargestellt.

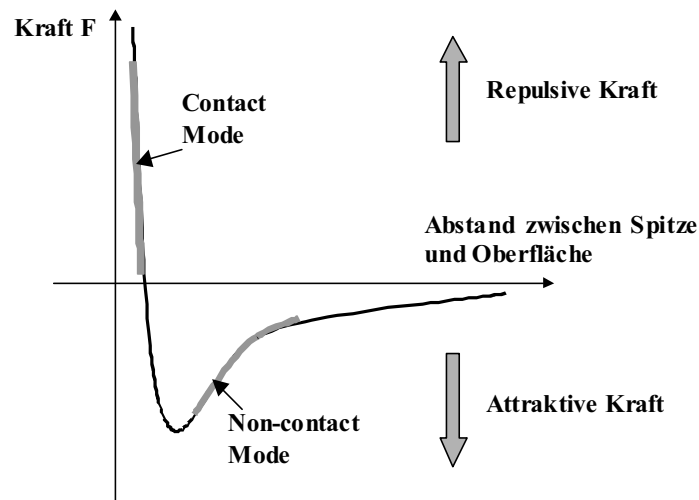


Abbildung 4.16: Contact und Non-contact Mode bei der Rasterkraftmikroskopie

Der Messaufbau mit den wichtigsten Komponenten ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

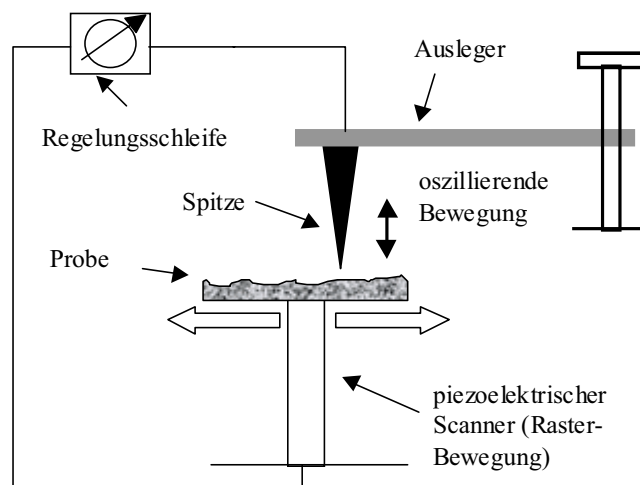


Abbildung 4.17: Schema des Aufbaus eines STM / AFM

Die Steuerung der Messung (Rastern, Stellung der Spitze) und die Aufnahme der Daten (Kraft, Höhe der Spitze, Oszillationsfrequenz) erfolgt automatisiert mittels eines Computers, der die Auswertung der Daten und die Änderung der Messungsparameter unterstützt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Optimierung des „Buffers“

Die mikrostrukturelle Qualität der Schichtstruktur hat einen großen Einfluss auf die magnetoresistiven Eigenschaften von dünnen metallischen Filmen. Bei antiferromagnetisch gekoppelten Multilagen sind dies insbesondere die Rauigkeiten und der Grad der chemischen Durchmischung der Grenzflächen und eine mögliche Vorzugsorientierung in der nichtmagnetischen Zwischenschicht. Ein wichtiger Parameter bei der gezielten Einstellung dieser Faktoren ist die Optimierung der untersten Lage, des so genannten „Buffer-Layers“. In der Literatur werden für diese Lage verschiedene Materialien diskutiert, unter anderem Eisen (Fe), eine Legierung aus Nickel und Eisen („Permalloy“ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) und Tantal (Ta) [Gan95]. Um den Zusammenhang zwischen Material, Struktur und magnetoresistiven Eigenschaften der Multilage mit der Dicke der verschiedenen Buffer-Materialien zu untersuchen, wurden mit Hilfe der Sputteranlage des Forschungs- und Entwicklungszentrums von Bosch verschiedene Varianten hergestellt und an der Universität Darmstadt mit Röntgendiffraktometrie und Rasterkraftmikroskopie untersucht. Als magnetisches Material wurde dabei $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ und als Zwischenschichtmaterial Cu eingesetzt. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt.

5.1.1 Optimierung der Zwischenschichtdicke

Zunächst wird in Abbildung 5.1 die Abhängigkeit des GMR-Effektes von der Drehrate ω und damit indirekt von der Zwischenschichtdicke für Proben mit $N = 5$ Bilagen mit einer Eisen- Bufferschicht von $d_{\text{Fe}} = 3$ nm dargestellt. Eisen wird gewählt, weil aus der Literatur bekannt ist, dass mit einem Fe-Buffer reproduzierbar große GMR-Werte erzielt werden können [EIH99]. Die Sputterleistung für die Zwischenschicht beträgt dabei $P_{\text{Cu}} = 96$ W, die der magnetischen Schicht $P_{\text{CoFe}} = 64$ W. Da der Zweck dieser Probenserien die Eingrenzung der Beschichtungsparameter ist, kann auf eine größere Zahl von Bilagen verzichtet werden.

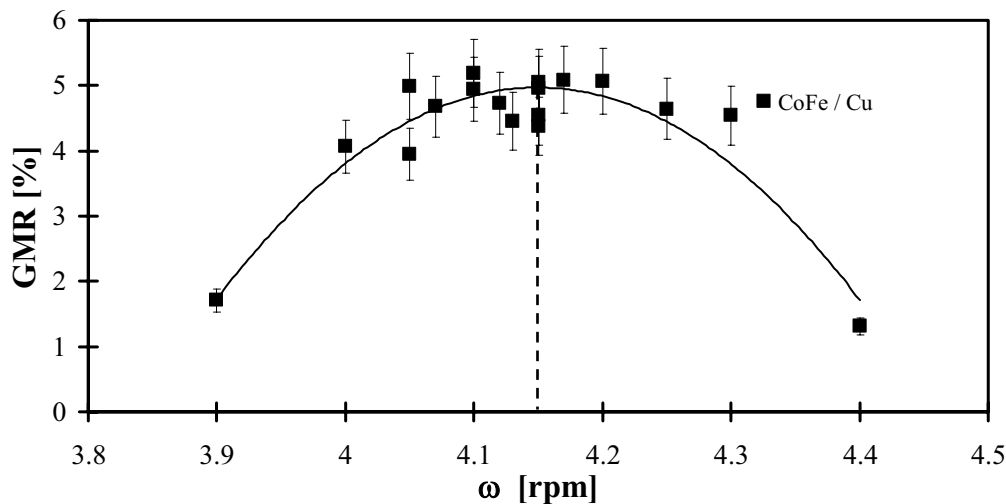


Abbildung 5.1: Vorversuch zur Bestimmung der optimalen Drehzahl ω durch Abscheidung von 5 CoFe / Cu-Bilagen

Aus diesem Diagramm ergeben sich für die Probenherstellung der Versuchsreihe zur weiteren Optimierung der Bufferschicht die in Tabelle 5.1 angegebenen Parameter:

Material	P/ω [W / U/min]	P [W]	ω [U/min]
Cu	23,25	96	4,13
CoFe	32,00	64	2,00

Tabelle 5.1: Optimierung der Parameter für Multilagen mit $N = 5$

5.1.2 Variation der Buffer-Materialien und -dicken

Als Buffer-Materialien wurden die Metalle Fe und Ta sowie die Legierung $Ni_{80}Fe_{20}$ („Permalloy“, Py) in verschiedenen Dicken verwendet. Die Schichtdicke wird durch Variation der Durchläufe n unter dem jeweiligen Target bestimmt, die weiteren Parameter für die Abscheidung sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Material	P [W]	ω [U/min]	Schichtdicke pro Durchlauf (d/n) [nm]
NiFe	150	8	0,97
Ta	300	10	0,97
Fe	150	6	0,68

Tabelle 5.2: Sputter-Parameter für die Abscheidung der verschiedenen Buffer-Materialien

Als magnetisches Material des GMR-Pakets dient $Co_{90}Fe_{10}$, als Zwischenschicht wird Cu eingesetzt, die Zahl der Bilagen beträgt $N = 15$. Die Parameter der Abscheidung werden durch

Vorversuche bestimmt und sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Die Abhängigkeit des GMR-Effekts von der Dicke der Bufferschicht d_{Buffer} ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

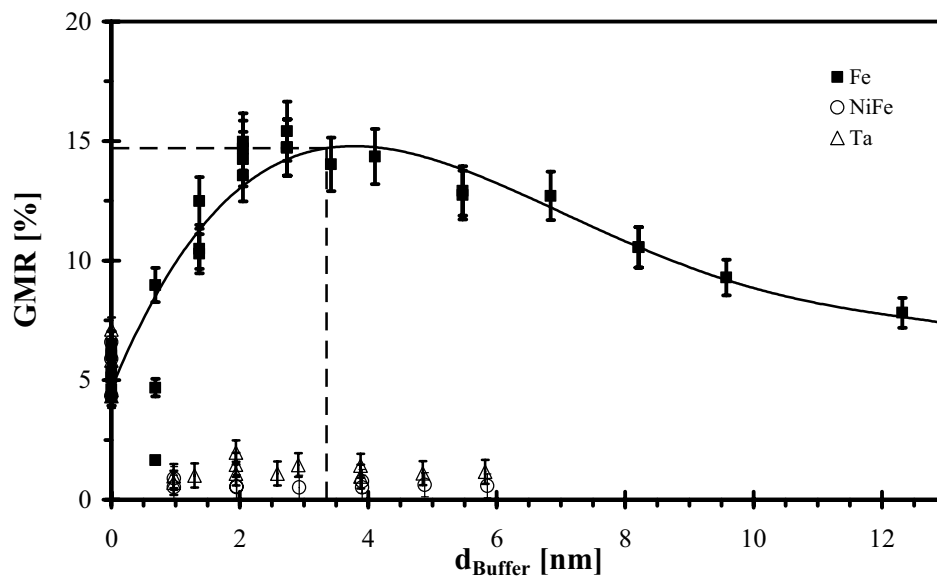


Abbildung 5.2: Abhängigkeit des GMR-Effektes von der Schichtdicke d_{Buffer} aus verschiedenen Materialien (die Linie dient zur Orientierung)

Für Proben ohne Buffer ergibt sich ein mittlerer GMR-Effekt von $\text{GMR}_{\text{NoBuffer}} = 5,6 \%$ ($\pm 0,9 \%$). Es ist zu erkennen, dass nur mit einem Fe-Buffer GMR-Werte von interessanter Größenordnung erzielt werden können. Der maximale Effekt von $\text{GMR}_{\text{max}} \approx 15 \%$ wird mit einer Fe-Dicke von $d_{\text{Buffer}} \approx 3,4 \text{ nm}$ erreicht. Mit NiFe und Ta bleibt der GMR-Effekt $< 2 \%$ im kompletten untersuchten Schichtdickenbereich von $d_{\text{Buffer}} \leq 5,8 \text{ nm}$.

Eine weitere charakteristische Größe einer GMR-Kennlinie ist die Sensitivität S_{major} (vergleiche Kapitel 2.6.1). Da der GMR-Effekt für Ta und NiFe sehr klein ist, kann auch keine große Sensitivität erreicht werden. Deshalb wird in Abbildung 5.3 nur die Abhängigkeit von S_{major} von der Fe-Schichtdicke dargestellt.

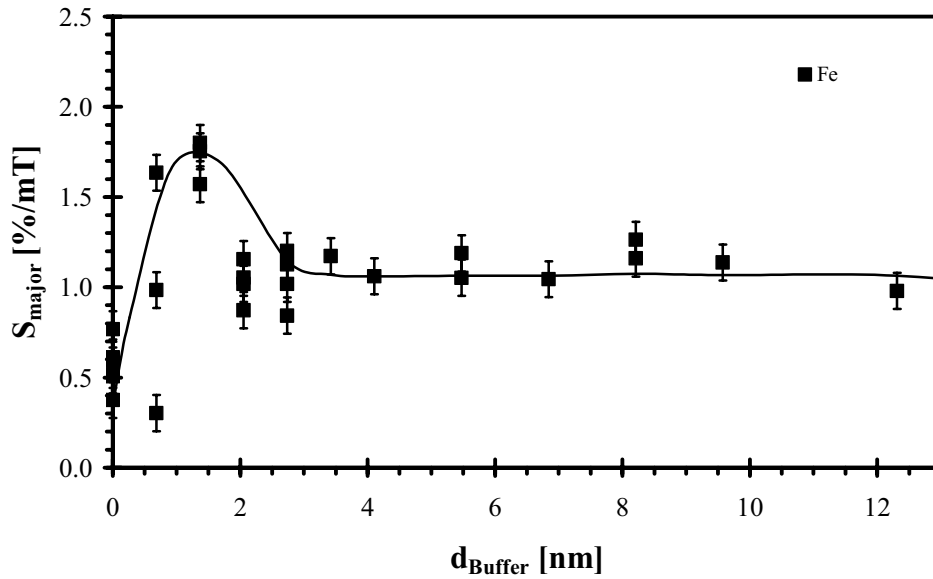


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Sensitivität S_{major} von der Fe-Schichtdicke (die Linie dient zur Verdeutlichung des Trends)

Die größte Sensitivität wird für $d_{\text{Buffer}} = 1,4$ nm erreicht. Diese Schichtdicke ist jedoch so gering, dass durch geringe Störungen bei der Abscheidung des Buffers große Schwankungen in S_{major} entstehen können, was in Abbildung 5.3 durch die breite Streuung für $d_{\text{Buffer}} \leq 3$ nm ersichtlich ist.

Als letzte charakteristische Größe wird die Veränderung der Hysterese ΔH mit der Schichtdicke des Fe-Buffers abgebildet.

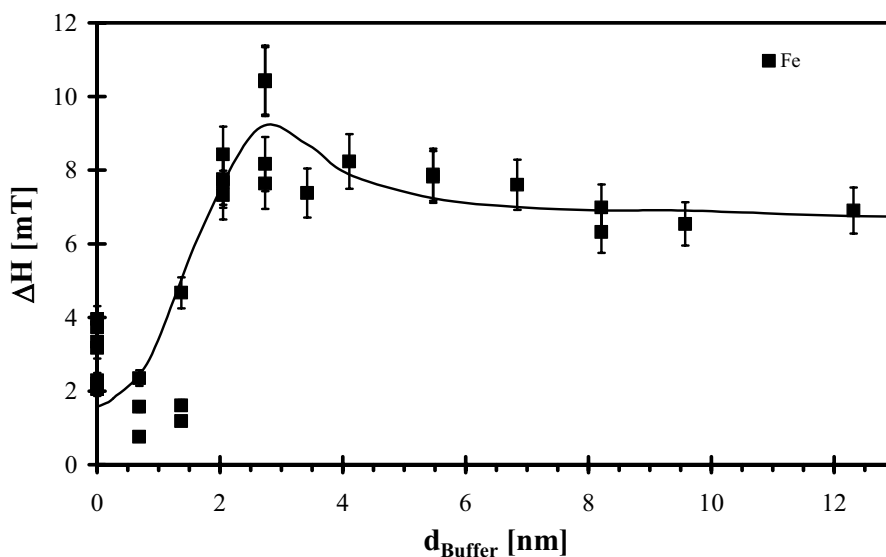


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Hysterese ΔH von der Dicke des Fe-Buffers (die Linie dient zur Verdeutlichung des Trends)

Ohne Buffer bzw. bei $d_{\text{Buffer}} < 3$ nm wird ebenfalls eine breite Streuung von ΔH beobachtet. Sie steigt bis zu dieser Dicke an und erreicht dann ein relativ stabiles Plateau von $\Delta H \approx 7,2$ mT ($\pm 0,7$ mT im Bereich von $3,4$ nm $\leq d_{\text{Buffer}} \leq 15,1$ nm). Da bei $d_{\text{Buffer}} \approx 3,5$ nm

der größte GMR-Effekt erzielt wird und gleichzeitig S_{major} und ΔH kontrollierbar sind, wird für alle Versuchsreihen zur Untersuchung der thermischen Stabilität ein Fe-Buffer der Dicke $d_{\text{Fe}} = 3,5 \text{ nm}$ verwendet.

5.1.3 Strukturuntersuchung

Um den Zusammenhang zwischen GMR-Effekt, Struktur und Buffer-Layer herzustellen, wurden die Schichtproben mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse werden in den folgenden zwei Kapiteln dargestellt. Um die verschiedenen Systeme vergleichen zu können, wurden stets fünf Bilagen bestehend aus $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ und Cu mit den oben beschriebenen Parametern abgeschieden.

5.1.3.1 Röntgendiffraktometrie

a) Fe-Buffer

Das Ergebnis aus den Messungen des Magnetowiderstandes war es, dass zur reproduzierbaren Herstellung von GMR-Multilagen mit ausreichend großer Sensitivität ein Fe-Buffer von $d_{\text{Buffer}} \geq 3 \text{ nm}$ als unterste Schicht abgeschieden werden muss. Zur Differenzierung zwischen der optimalen und der nicht-optimalen Struktur wurden auch Proben mit dünneren Buffer-Schichten untersucht. Im Einzelnen wurden Proben ohne Buffer mit Proben mit Fe-Buffer der Schichtdicken $d(\text{Fe}2) \approx 1 \text{ nm}$ und $d(\text{Fe}3) \approx 3 \text{ nm}$ verglichen. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

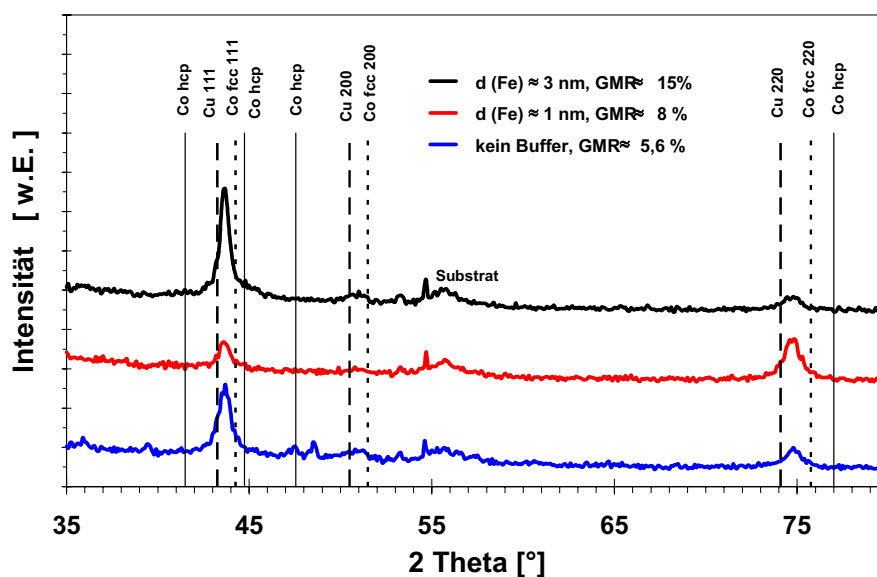


Abbildung 5.5: Röntgendiffraktogramme von $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu})_{15}$ -Multilagen mit Eisenbuffern verschiedener Dicke ($d(\text{Fe}) = 3 \text{ nm}$, $d(\text{Fe}) = 1 \text{ nm}$, kein Buffer; (streifender Einfall mit $\alpha = 2^\circ$)

Zur Zuordnung der Reflexe zu bestimmten Phasen sind die Winkelpositionen von Kupfer und kubischem Kobalt in der relativen Intensität eingezeichnet. Bei den Positionen von hexagonalem Kobalt, das bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile Phase darstellt, werden keine Reflexe beobachtet. Daraus folgt, dass die beobachteten Reflexe von den Netzebenenscharen (111), (200) und (220) hervorgerufen werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die theoretischen Reflexpositionen für Kupfer und Kobalt aufgrund ähnlicher Gitterkonstante des kubischen Systems dicht zusammen liegen (vergleiche Tabelle 5.3).

	$2\theta_{\text{hkl}}$ (Cu, theo.) [°]	$I / I_{(111)}$ (Cu) [%]	$2\theta_{\text{hkl}}$ (kub. Co, theo.) [°]	$I / I_{(111)}$ (Co) [%]
(111)	43,25	1,00	44,25	1,00
(200)	50,50	0,50	51,50	0,46
(220)	74,10	0,16	75,75	0,20

Tabelle 5.3: Winkelpositionen und relative Intensitäten der kubischen Phasen von Kupfer und Kobalt im untersuchten Bereich

In der obigen Darstellung kann man erkennen, dass die Reflexe keine Überlagerung aus den Signalen für die separaten Substanzen sind, sondern dass es sich bei jedem Winkel $2\theta_{\text{hkl}}$ jeweils um einen einzigen Reflex handelt. Das bedeutet, dass das Schichtsystem aus einer Struktur mit einer Gitterkonstante besteht. Dies lässt sich damit begründen, dass sich die Gitterkonstanten der Festkörper von Kobalt und Kupfer nur geringfügig unterscheiden:

$$a (\text{Cu, theo.}) = 0,362 \text{ nm}$$

$$a (\text{Co, theo.}) = 0,355 \text{ nm}$$

Daraus ergibt sich eine Gitterfehlpassung von ca. 2 %. Aufgrund dieser Fehlpassung kann man schließen, dass im Schichtsystem Verspannungen existieren. Die Rolle der Verspannungen wird in der Betrachtung der thermischen Stabilität aufgegriffen werden.

Um Aussagen über bevorzugte Gitterrichtungen zu treffen, werden die relativen Intensitäten verglichen (siehe Tabelle 5.4):

GMR [%]	ohne Buffer		d (Fe) = 1 nm		d (Fe) = 3 nm	
	5,6		8		15	
hkl	$2\theta_{\text{hkl}}$	$I/I_{(111)}$	$2\theta_{\text{hkl}}$	$I/I_{(111)}$	$2\theta_{\text{hkl}}$	$I/I_{(111)}$
(111)	43,7	1,00	43,6	1,00	43,7	1,00
(200)	51,2	0,36	50,8	0,57	51,0	0,27
(220)	74,8	0,38	74,8	1,05	74,8	0,23

Tabelle 5.4: Winkelpositionen und relative Intensitäten der Proben mit verschiedenen dicken Eisenbuffern

Man erkennt, dass bei jeder der Proben die Intensitäten nicht entsprechend der in Tabelle 5.3 dargestellten Verhältnisse verteilt sind. Dies deutet auf eine entsprechende Vorzugsorientierung hin, die durch die Unterschiede der Dicke des Buffer-Layers begründet werden kann. Für die Probe ohne Fe-Schicht findet man eine schwache Verschiebung hin zur (220)-Orientierung, welche für die Probe mit $d(\text{Fe}) = 1$ nm sehr stark bevorzugt ist. Die Probe mit $d(\text{Fe}) = 3$ nm zeigt eine starke Orientierung in (111)-Richtung. Wenn man nun die Größe des GMR-Effekts der jeweiligen Probe in Verbindung mit der Ausrichtung der Schicht setzt, findet man folgende Zusammenhänge:

Dominierende Orientierung	GMR-Effekt
(111)	groß
(111) und (220)	mittel
(220)	klein

Tabelle 5.5: Zusammenhang zwischen bevorzugter Orientierung des Schichtsystems und der Größe des GMR-Effekts

b) NiFe- und Ta-Buffer

Im folgenden Abschnitt werden Vielschichtsysteme bestehend aus fünf Bilagen (CoFe/Cu) mit den unter Abschnitt a) behandelten Proben mit Fe-Buffer verglichen. Exemplarisch wurden dazu folgende Proben ausgesucht:

keine Buffer (siehe auch a))

$d(\text{Ta}) \approx 2$ nm

$d(\text{NiFe}) \approx 4$ nm

$d(\text{Fe}) \approx 3$ nm (siehe auch a))

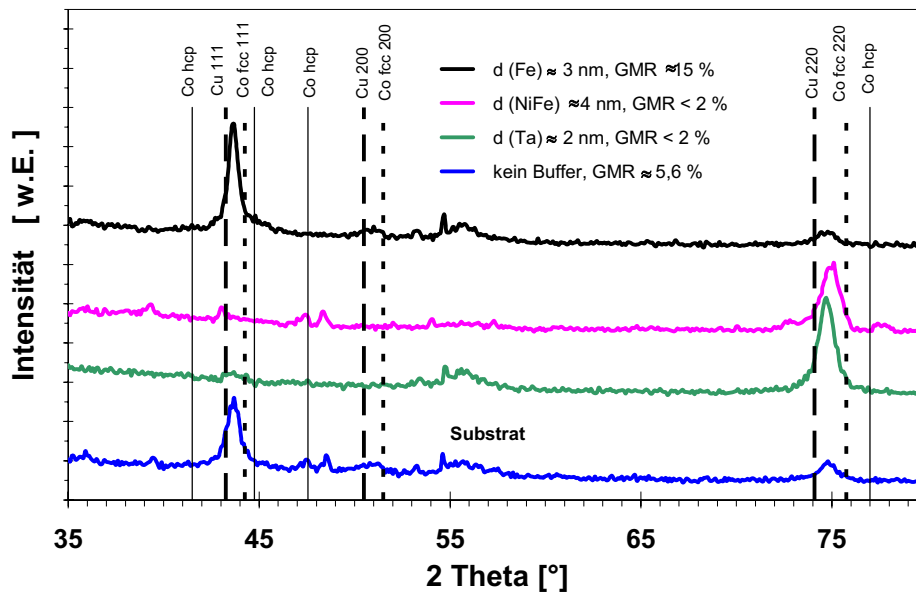


Abbildung 5.6: Vergleich der Multilagenstruktur bei NiFe-Buffer und Ta-Buffer mit vernachlässigbar kleinem GMR-Effekt mit System mit optimierten Fe-Buffer und ganz ohne Buffer

Die Reflexpositionen und die relativen Intensitäten sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst:

GMR [%]	ohne Buffer		d (Ta) = 2 nm		d (NiFe) = 4 nm		d (Fe) = 3 nm	
	5,6		< 2		< 2		15	
hkl	$2\theta_{hkl}$	$I/I_{(111)}$	$2\theta_{hkl}$	$I/I_{(111)}$	$2\theta_{hkl}$	$I/I_{(111)}$	$2\theta_{hkl}$	$I/I_{(111)}$
(111)	43,7	1,00	43,7	1,00	43,6	1,00	43,7	1,00
(200)	51,2	0,36	51,0	0,72	51,0	0,65	51,0	0,27
(220)	74,8	0,38	74,7	2,79	74,8	3,05	74,8	0,23

Tabelle 5.6: Relative Intensitäten und Reflexpositionen von Proben verschiedener Buffer-Layer

Die Proben mit NiFe- und Ta-Buffer zeigen eine sehr starke (220)-Texturierung. Der GMR-Effekt dieser beiden Proben bleibt unter 2 %. Dies bestätigt die Ergebnisse der Untersuchung von Proben mit Fe-Buffern verschiedener Dicke, die in Tabelle 5.5 dargestellt sind. Um einen ausreichend großen GMR-Effekt mit technischer Relevanz im System CoFe / Cu zu erzielen, muss durch den Buffer-Layer eine bevorzugte (111)-Orientierung eingestellt werden.

5.1.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche der Unterlage vor der Abscheidung der Vielschichtproben vermessen. Dazu mussten die Proben von Stuttgart nach Darmstadt und wieder zurück transferiert werden, wodurch die Abscheidebedingungen für das Gesamtpaket im Vergleich zur kontinuierlichen Abscheidung der Standardproben verschlechtert wurden. Da die abschließend gemessenen magnetoresistiven Eigenschaften aber den Proben der

Röntgendiffraktometrie weitgehend entsprechen, die ohne Unterbrechung hergestellt wurden, kann der Zusammenhang zwischen Rauigkeit der Unterlage und des GMR-Effekts untersucht werden.

Zunächst wird beispielhaft die Abbildung der Oberfläche eines Fe-Buffer dargestellt und die Auswertung erläutert.

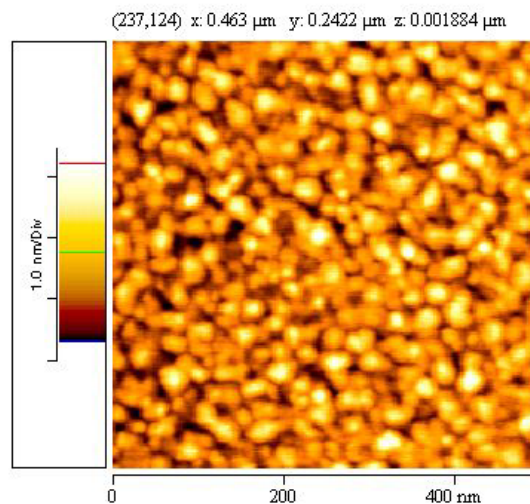


Abbildung 5.7: Oberfläche eines Fe-Buffers mit $d_{Fe} \approx 1$ nm

In verschiedenen Farbtönen wird die relative Höhe bezüglich der in Abbildung 5.8 gestrichelt eingezeichneten mittleren Höhe dargestellt. Die untersuchte Fläche betrug dabei $(0,5 \text{ mal } 0,5) \mu\text{m}^2$.

Mittels mehrerer Linienscans entlang der x-Achse kann die Rauigkeit dieser Richtung bestimmt werden. In Abbildung 5.8 wird ein solcher Linienscan der oben gezeigten Fe-Oberfläche dargestellt.

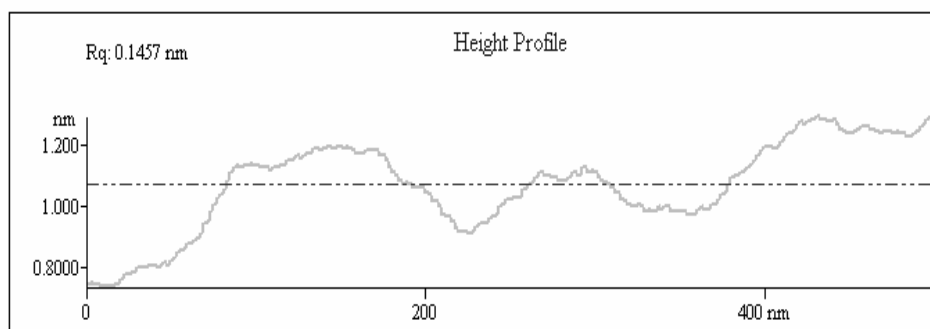


Abbildung 5.8: Höhenprofil der Oberfläche eines Fe-Buffers mit $d_{Fe} \approx 1$ nm

Man erkennt die Schwankung der Schichtdicke um den mittleren Wert, der durch die gestrichelte Linie dargestellt wird. Wie in Kapitel 4.6 beschrieben, kann damit die mittlere Rauigkeit R_q entlang dieser Linie bestimmt werden. In diesem Fall beträgt $R_q = 0,15$ nm. Durch das Bilden des Mittelwertes der Rauigkeit mehrerer Linienscans erhält man schließlich den Rauigkeitswert R_m für die untersuchte Schicht.

Nachfolgend werden exemplarisch einige Höhenprofile verschiedener Bufferschichten und des Silizium-Substrates dargestellt (Abbildung 5.9).

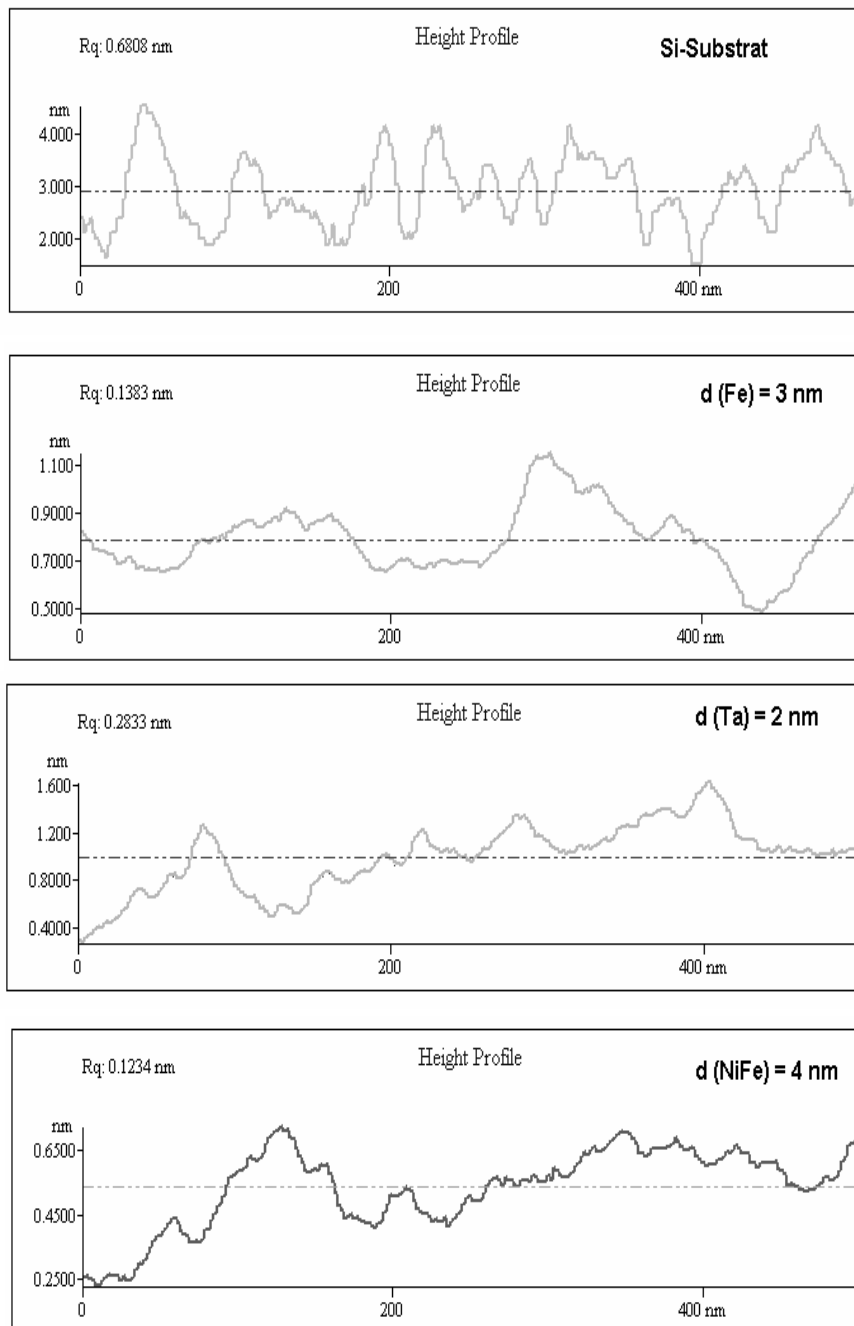


Abbildung 5.9: Exemplarische Linienscans relevanter Oberflächen mit den daraus bestimmten Rauigkeitswerten vor der Abscheidung der GMR-Multilage

- | | |
|---|-------------------------|
| a) Silizium-Substrat: | $R_q = 0,68 \text{ nm}$ |
| b) Eisenbuffer mit $d_{\text{Fe}} = 3 \text{ nm}$ | $R_q = 0,14 \text{ nm}$ |
| c) Tantalbuffer mit $d_{\text{Ta}} = 2 \text{ nm}$ | $R_q = 0,28 \text{ nm}$ |
| d) Nickeleisenbuffer mit $d_{\text{NiFe}} = 4 \text{ nm}$ | $R_q = 0,12 \text{ nm}$ |

Man erkennt deutlich die große Rauigkeit des Si-Substrates. Durch das Auftragen des Buffer-Layers erzielt man außer für $d_{\text{Fe}} < 1 \text{ nm}$ eine deutliche Reduktion der Rauigkeit vor dem Abscheiden des aktiven Schichtpaketes. Ob diese Reduzierung die Abscheidung der GMR-Multilage positiv beeinflusst oder ob die Rauigkeit der Bufferschicht einen

vernachlässigbaren Einfluss auf die Größe des GMR-Effekts hat, wird durch das anschließende Aufbringen einer CoFe/Cu-Multilage und Messung der magnetoresistiven Eigenschaften überprüft. Die Größe der GMR-Effekte dieser Proben werden in Abbildung 5.10 dargestellt.

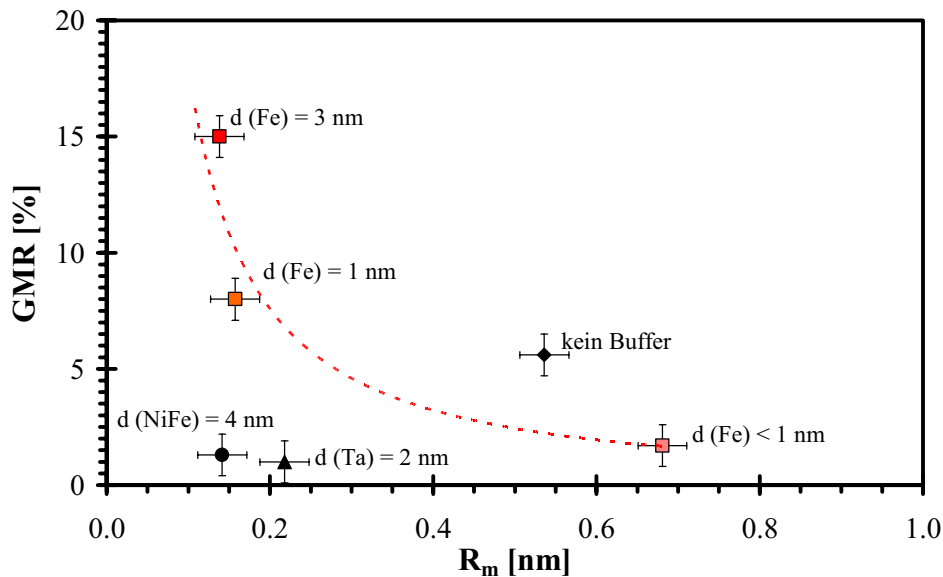


Abbildung 5.10: Abhängigkeit des GMR-Effekts von $(\text{CoFe/Cu})_{15}$ -Multilagen von der mittleren Rauigkeit R_m verschiedener Unterlagen. Rötlich hervorgehoben sind die Werte für die Fe-Buffer verschiedener Dicke. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung der Trends für dieses Material

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Rauigkeit der Unterlage und der Größe des GMR-Effekts ist nur für die Proben mit Fe-Buffer zu erkennen. Je kleiner die Rauigkeit der Fe-Unterlage desto größer ist der gemessene GMR-Effekt. Ebenfalls zu erkennen ist, dass die Rauigkeit des Eisens mit zunehmender Schichtdicke von 0,67 nm für $d(\text{Fe}) < 1$ nm auf 0,14 nm für $d(\text{Fe}) = 3$ nm abnimmt.

Mit einem ähnlich dicken NiFe-Buffer ($d(\text{NiFe}) = 4$ nm) erzielt man zwar ebenfalls eine mittlere Rauigkeit von $R_m \approx 0,14$ nm, der GMR-Effekts ist mit $\text{GMR} < 1,5$ % aber nicht in gleicher Weise an diese Eigenschaft gekoppelt wie es für reines Fe der Fall ist.

Auch die Rauigkeit der Probe mit $d(\text{Ta}) = 2$ nm liegt in einer ähnlichen Größenordnung, aber auch mit diesem Buffermaterial konnte kein nennenswerter GMR-Effekt erzielt werden.

Im Gegensatz dazu zeigen die Proben ohne Buffer-Layer trotz einer großen Rauigkeit von $R_m \approx 0,54$ nm einen relativ großen GMR-Effekt von $\text{GMR}_{\text{NoBuffer}} = 5,6$ % (vergleiche Abbildung 5.2). Dies deutet darauf hin, dass nicht primär die Rauigkeit, sondern die Wahl des Materials des Buffers und die dadurch erzielte Kristallorientierung eine wichtige Rolle spielen (vgl. Kapitel 5.1.3.1). Die Interpretationen dieser Ergebnisse wird im folgenden Kapitel dargestellt.

5.1.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Rauigkeitsmessungen für Substrat, „dicke“ Fe-Buffer, NiFe und Ta liegen mit $R_m \approx 0,14$ nm in derselben Größenordnung wie die anderer Arbeitsgruppen [ElH99]. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Rauigkeit und Größe des GMR-Effekts unabhängig von der Wahl des Buffers, der von dieser Arbeitsgruppe beobachtet wurde, konnte aber nicht bestätigt werden. Nur für Fe wurde dieser positive Einfluss verifiziert. Bestätigt wurde außerdem, dass sich mit Fe die größten, aber auch ohne Buffer messbare GMR-Werte erzielen lassen, wohingegen Ta als Buffer ungeeignet ist.

Dies kann damit erklärt werden, dass nicht die Rauigkeit, sondern die magnetischen Eigenschaften der Bufferschicht die magnetoresistiven Eigenschaften wesentlich beeinflussen. Bei $d_{Fe} < 1$ nm ist die Schicht noch nicht geschlossen, was durch die große Rauigkeit R_m bestätigt wird. Dies bedeutet weiterhin, dass die Magnetisierung der Fe-Schicht nicht homogen in der Schichtebene liegt und dadurch keine bevorzugte magnetische Richtung im GMR-Schichtpaket induziert wird. Diese magnetische Vorzugsrichtung ist eine wichtige Voraussetzung für große GMR-Effekte. Eine geschlossene Fe-Schicht zeichnet sich im Gegensatz dazu durch eine geschlossene Domänenstruktur mit großen Bereichen einheitlicher Magnetisierungsrichtung in der Schichtebene aus. Dadurch wird in den nachfolgenden magnetischen Lagen ebenfalls die Schichtebene als Vorzugsrichtung definiert. Dies äußert sich in einem großen Sättigungsmagnetfeld von $H_{sm} = 6$ kOe und deutet auf eine sehr starke Austauschkopplung hin [ElH99].

Die beträchtliche Rauigkeit von nicht geschlossenen Fe-Schichten wird durch den Wachstumsmodus begründet wie in Kapitel 3.4 beschrieben. Es bilden sich zuerst Fe-Inseln, damit verbunden eine hohe Rauigkeit, und danach eine geschlossene glatte Schicht auf dem SiO_2 -Substrat. Da eine Zunahme des GMR-Effektes mit abnehmender Rauigkeit aber nur für die Proben mit Fe-Buffer beobachtet wird, kann gefolgert werden, dass die Rauigkeit nicht die bestimmende Eigenschaft für den GMR-Effekt ist.

Wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben, zeichnen sich die Proben dieser Messreihe, die einen großen GMR-Effekt aufweisen, durch eine bestimmte Vorzugsrichtung aus ((111)-Texturierung, vergleiche Tabelle 5.4 bis Tabelle 5.6). Besonders ausgeprägt ist diese Texturierung für Proben mit geschlossenem Fe-Buffer ($d(Fe) = 3$ nm), aber auch Proben ohne Buffer zeigen eine leichte (111)-Texturierung und weisen mittlere GMR-Effekte auf. Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen von Gangopadhyay [Gan95].

5.2 Kurzzeitstabilität

Wie in Kapitel 2.7.2 beschrieben (Definition der „Kurzzeitstabilität“), müssen die metallischen Dünnschichtproben vor Oxidation geschützt werden, da nur durch diesen Schutz eine hinreichend lange Funktionsdauer als Sensorelement gewährleistet werden kann. Zu diesem Zweck wird mit Hilfe eines Plasma-CVD-Prozesses bei erhöhten Arbeitstemperaturen eine Schicht aus SiO_2 und Si_3N_4 abgeschieden (vergleiche Kapitel 3.5). Die Untersuchung der Kurzzeitstabilität dient zur Bestimmung des Temperaturfensters für diesen Prozess.

Da bei erhöhten Temperaturen Diffusionsprozesse in den metallischen Lagen aktiviert werden, können sich Materialien aus den verschiedenen Schichten durchmischen, wodurch die GMR-Multilagenstruktur verändert, geschädigt oder zerstört werden kann. Daraus ergibt sich als Ziel der Untersuchung der Kurzzeitstabilität die Festlegung der Höchsttemperatur, die zur Abscheidung einer Passivierungsschicht maximal angewendet werden kann. Für diese Versuchsserie werden unstrukturierte Proben verwendet, die jedoch in der Schichtfolge den Sensoren für den automobilen Einsatz entsprechen:

$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ / Cu- bzw. $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ / $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ - Multilagen mit $N = 20$
Fe-Buffer der Dicke $d_{\text{Fe}} = 3,5$ nm (vergleiche 5.1).

Die Dicke der jeweiligen Zwischenschicht (Cu bzw. Cu_{Leg}) wurde so gewählt, dass das System im zweiten antiferromagnetischen Maximum koppelt (vergleiche 5.1.1).

5.2.1 Optimierung der Zwischenschichtdicke

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.1.1 können die Parameter P/ω zur Optimierung der Zwischenschichtdicke für Multilagen mit Fe-Buffer und 20 Bilagen abgeschätzt werden. Als Zwischenschichtmaterial werden reines Cu und eine Cu-Legierung der Zusammensetzung $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ verwendet. Die Parameter der Sputterdeposition sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Material	Funktion	P [W]	ω [U/min]	P/ω [W / U/min]
Cu	Zwischenschicht	96	$2,90 \leq \omega \leq 4,30$	$22,33 \leq P/\omega \leq 33,10$
Cu_{Leg}	Zwischenschicht	96	$3,40 \leq \omega \leq 4,30$	$22,86 \leq P/\omega \leq 28,24$
CoFe	Magnetschicht	64	2,00	32
Fe	Buffer	150	6,00	25

Tabelle 5.7: Parameter für die Optimierung der Zwischenschichtdicke mit Fe-Buffer und 20 Bilagen

In Abbildung 5.11 ist das Ergebnis zur Optimierung der Zwischenschichtdicken mit Fe-Buffer aufgetragen.

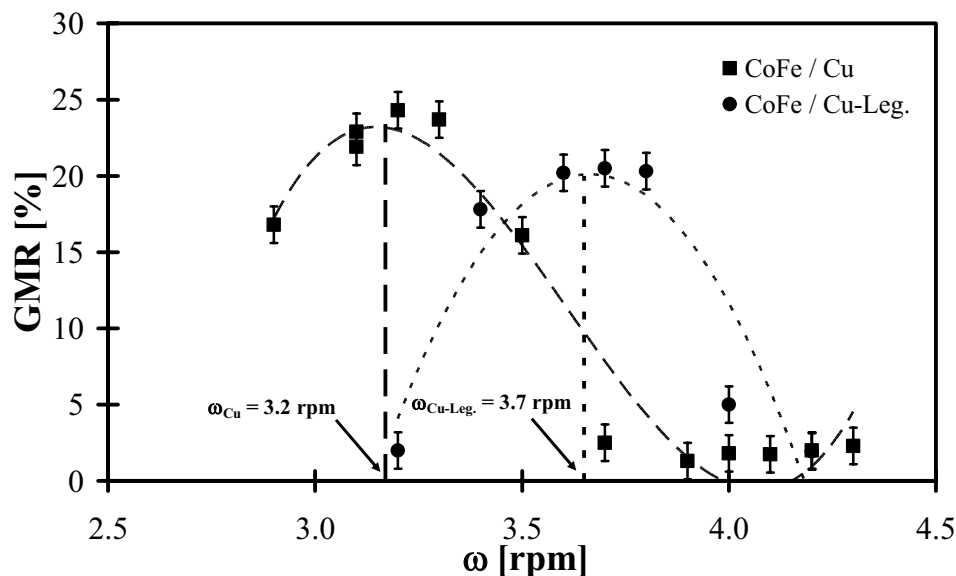


Abbildung 5.11: Optimierung der Zwischenschichtdicke mit $N = 20$ und Fe-Buffer für Proben mit legierter bzw. Cu-Zwischenschicht (ω : Drehzahl unter dem jeweiligen Target)

Diesem Diagramm wird die Drehzahl für die Abscheidung der Zwischenschicht der Proben sowohl für die Kurzzeit- als auch die Langzeitstabilität entnommen. Anhand einer Kalibrierung der Schichtdicken mittels Ellipsometrie werden die Parameter P und ω jetzt in Schichtdicken in der Einheit [nm] umgerechnet, und man kann den GMR-Effekt über der Dicke der Zwischenschicht d_{inter} auftragen.

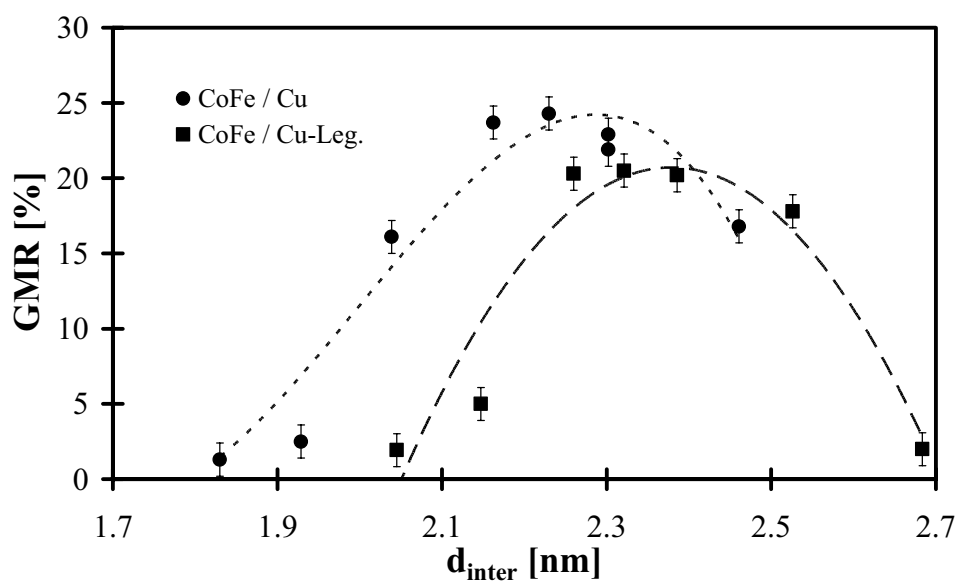


Abbildung 5.12: GMR-Effekt über der Zwischenschichtdicke d_{inter} für Proben mit Fe-Buffer und 20 Bilagen (die Linien dienen zur Orientierung)

Um den Einfluss der Zahl der Bi-Lagen N zu überprüfen wurde für das System mit der legierten Zwischenschicht und Fe-Buffer eine Probenserie mit $3 \leq N \leq 24$ präpariert. Die Abhängigkeit des GMR-Effektes von N ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

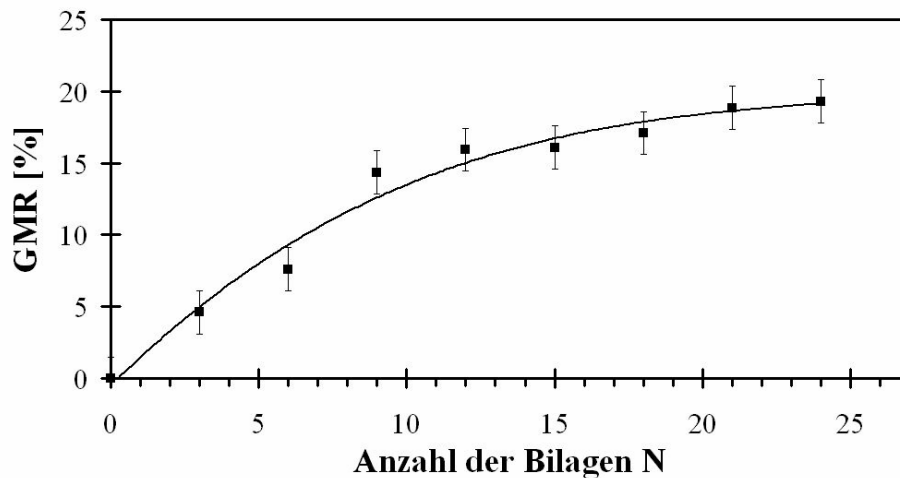


Abbildung 5.13: Abhängigkeit des GMR-Effektes von der Anzahl der Bilagen im System mit der legierten Zwischenschicht

Man erkennt, dass man durch Erhöhung der Zahl der Bilagen N den GMR-Effekt steigern kann. So ist $\text{GMR}(N = 21) = 18,9\%$, $\text{GMR}(N = 24) = 19,3\%$, das heißt, dass man für $N > 20$ keine signifikante Erhöhung des GMR-Effektes erzielen kann. Um die Beschichtungszeit und den Materialverbrauchs zu minimieren, wird für alle Proben zur Untersuchung der thermischen Stabilität $N = 20$ festgelegt.

In Tabelle 5.8 sind die Parameter zur Abscheidung der metallischen Schichten zusammengestellt:

Material	Funktion	P [W]	ω [U/min]	d [nm]
Cu	Zwischenschicht	96	3,2	2,2
Cu _{Leg.}	Zwischenschicht	96	3,7	2,3
CoFe	Magnetschicht	64	2,0	1,2
Fe	Buffer	150	6,0	3,5

Tabelle 5.8: Parameter der Proben zur Untersuchung der Kurzzeitstabilität, die sich aus den Versuchen zur Optimierung der Schichtdicken ergeben ($N = 20$)

Damit erhält man den in Abbildung 5.14 dargestellten schematischen Probenaufbau.

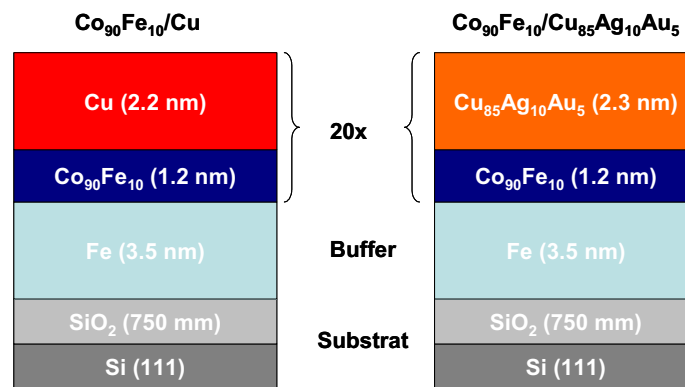


Abbildung 5.14: Vergleich des Schichtaufbaus der Probenserien mit reiner bzw. legierter Cu-Zwischenschicht

Zur Einschätzung der magnetoresistiven Eigenschaften sind in Abbildung 5.15 Kennlinien der beiden Systeme dargestellt.

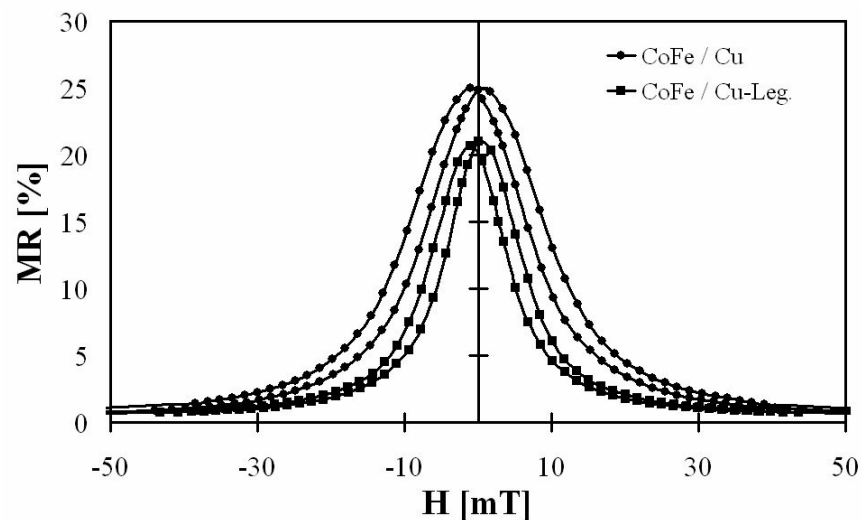


Abbildung 5.15: Vergleich der Major-Loops für das legierte und unlegierte System direkt nach der Herstellung (Messung bei Raumtemperatur)

Für die Überprüfung der Kurzzeitstabilität wurden jeweils 75 Proben pro Materialkombination eingesetzt. Nach den Definitionen in Kapitel 2.6.1 ergeben sich für die Kenngrößen folgende Mittelwerte.

	CoFe / Cu	CoFe /Cu _{Leg.}
GMR [%]	25,2 (± 0,5)	20,7 (± 1,0)
AP [mT]	12,8 (± 0,4)	9,2 (± 0,4)
ΔS [%/mT]	1,33(± 0,01)	1,31(± 0,02)
ΔH [mT]	6,8 (± 0,1)	4,4 (± 0,2)
H _{Sat} [mT]	54,3 (± 1,5)	49,5 (± 2,3)

Tabelle 5.9: Kenngrößen der Proben für die Untersuchung der Kurzzeitstabilität ermittelt aus den Major-Loops

Es wird deutlich, dass mit Cu als Zwischenschicht GMR-Werte zu erzielen sind, die absolut ca. 4,5 % größer als die des Systems mit legierter Zwischenschicht sind. Dies entspricht einem relativen Unterschied von 18 %. Trotz des größeren GMR-Effektes ist die Sensitivität beider Systeme nahezu gleich (ca. 1,3 %/mT). Außerdem weist die Kennlinie des legierten Systems eine deutlich kleinere Hysterese ΔH auf. Einen Sensor aus dieser Materialkombination zeichnet sich im Vergleich zum unlegierten System durch eine gleich große Sensitivität bei kleiner Anfälligkeit gegen Störfelder aus. Aus diesem Grunde sind Sensoren mit CuAgAu- denen mit Cu-Zwischenschicht vorzuziehen, sofern sie eine ausreichende Prozesssicherheit (Kurzzeitstabilität unter Wärmeeinfluss) und Langzeitstabilität bei erhöhten Einsatztemperaturen aufweisen.

5.2.2 Die Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung wurde wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben im Temperaturbereich von $220^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{kurz}} \leq 375^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Auslagerungszeit jeder Probe betrug 1 h bei der jeweiligen Temperatur. Jede Probe wurde nur einer einzigen Wärmebehandlung unterworfen, um eine Akkumulation der Veränderungen durch wiederholte Wärmebehandlungen auszuschließen. In Abbildung 5.16 wird die Veränderung des GMR-Effektes durch die Wärmebehandlung dargestellt. Dabei entspricht jeder Datenpunkt dem Mittelwert aus mindestens drei unabhängig voneinander angelassenen Proben. Die Mittelwerte des GMR-Effektes für die beiden Systeme im unbehandelten Zustand werden dabei Tabelle 5.9 entnommen und in Abbildung 5.16 als Referenzlinien gestrichelt dargestellt.

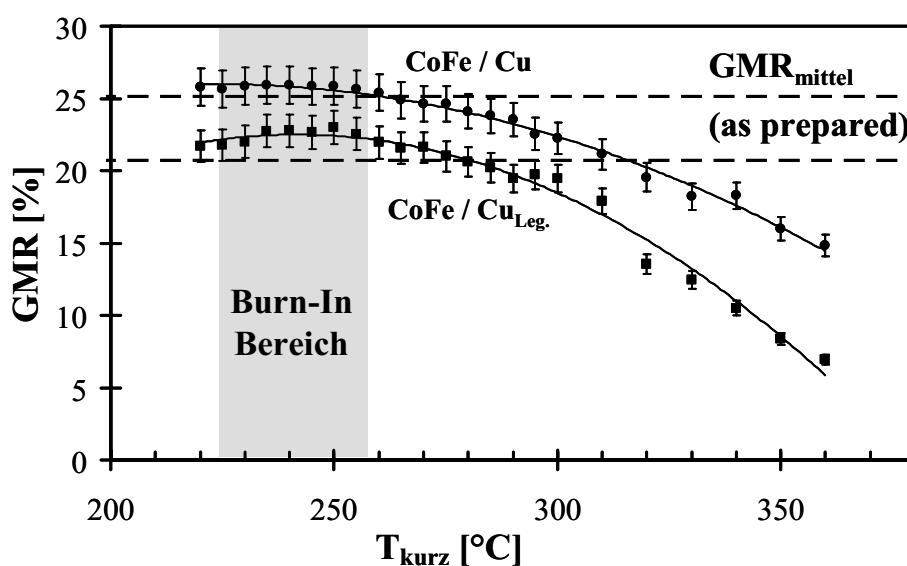


Abbildung 5.16: GMR über T_{kurz} nach Auslagerung für 1 h für CoFe/Cu und CoFe/Cu_{Leg.} Die gestrichelten Linien kennzeichnen den Mittelwert des jeweiligen Systems direkt nach der Herstellung, der grau dargestellte Bereich gibt das Temperaturfenster für den Burn-In Prozess an

Grau gekennzeichnet ist der Bereich, in dem die Wärmebehandlung zu GMR-Werten führt, die nicht kleiner als der Ausgangswert sind. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit einer Wärmebehandlung im Bereich von $220^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{kurz}} \leq 250^{\circ}\text{C}$ eine Steigerung des GMR-Effektes im Vergleich zum Mittelwert der unbehandelten Proben erzielt wird (gestrichelte Linien in Abbildung 5.16). Diese Steigerung ist ausgeprägter für das System der legierten Zwischenschicht, geringer für reines Cu. Dies legt nahe, die Abscheidung der Passivierungsschicht in diesem Temperaturbereich durchzuführen. Zur endgültigen Festlegung müssen aber die Veränderungen von Sensitivität S , Hysterese H_{ys} und Arbeitspunkt AP beachtet werden, wie sie qualitativ in Abbildung 5.17 durch den Vergleich der Kennlinien zu beobachten sind.

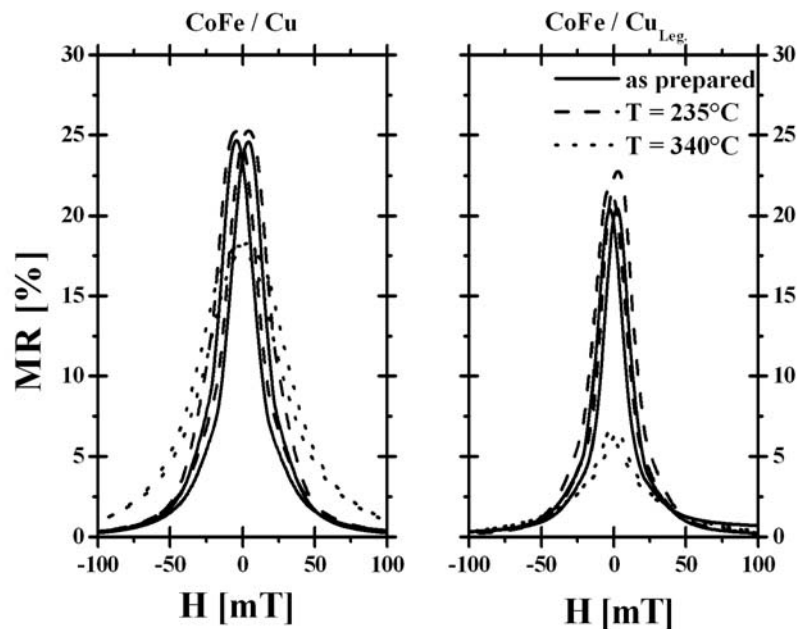


Abbildung 5.17: Major-Loops der beiden Systeme vor und nach der Wärmebehandlung bei 235°C und 340°C für $t_{\text{kurz}} = 1 \text{ h}$

In dieser Darstellung sind die Unterschiede der Kennlinien der beiden verschiedenen Zwischenschichtsysteme und deren Veränderungen durch die Wärmebehandlung deutlich zu erkennen. Während mit Cu der größere GMR-Effekt erzielt wird, zeichnet sich die legierte Kupferzwischenschicht durch eine schmalere Kennlinie und damit durch eine geringere Hysterese und eine größere Steigung aus. Bei der moderaten Wärmebehandlung von 235°C wird der GMR-Effekt der Proben mit legierter Zwischenschicht erhöht, die „Steilheit“ der Kennlinie bleibt erhalten, während sie bei der reinen Cu-Schicht abnimmt. Zur Verdeutlichung dieser Beobachtung wird in Abbildung 5.18 die durch die Wärmebehandlung hervorgerufenen Veränderungen der Sensitivität bei den in Abbildung 5.17 dargestellten Proben gezeigt. Der Zustand nach der Präparation wird dabei als Wert bei $T_{\text{kurz}} = 20^{\circ}\text{C}$ erfasst.

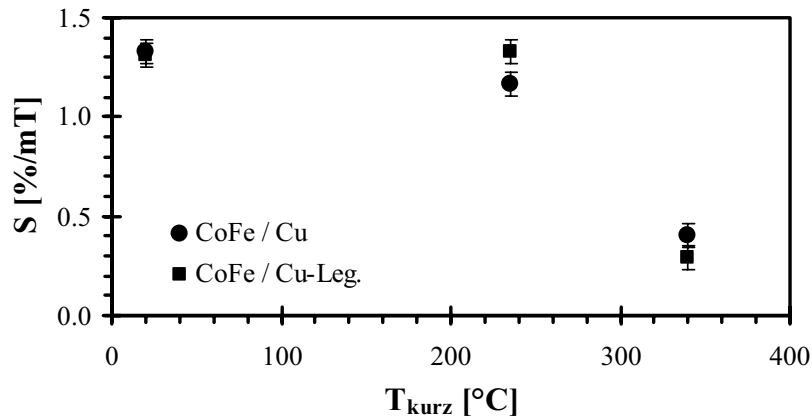


Abbildung 5.18: Sensitivität in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur

Während für Cu die Sensitivität bei 235°C schon um $\Delta S = 0.15 \text{ \%/mT}$ reduziert ist, bleibt sie für Cu_{Leg} auf dem gleichen Niveau wie im Zustand direkt nach der Herstellung. Für das System mit legierter Zwischenschicht kann also bei geschickter Wahl der Temperatur des später nötigen CVD-Prozesses eine Steigerung des GMR-Effektes bei gleich bleibender Sensitivität erzielt werden.

Den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Hysterese zeigt Abbildung 5.19.

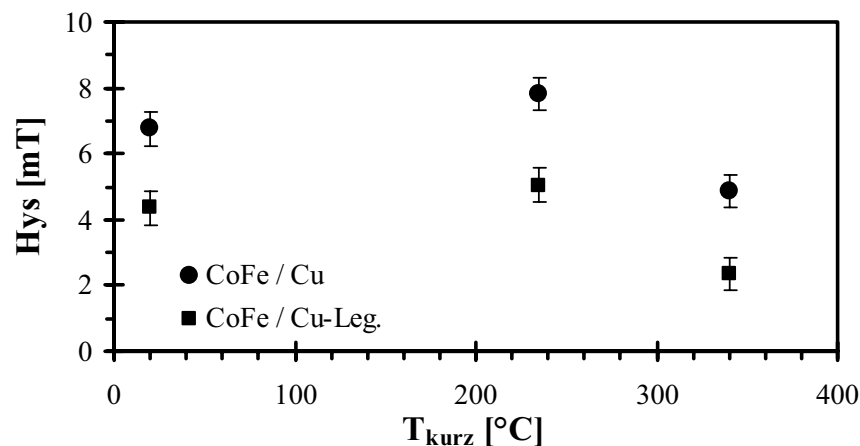


Abbildung 5.19: Hysterese in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur

Es wird deutlich, dass die Hysterese für die Proben der legierten Zwischenschicht bei allen betrachteten Temperaturen kleiner ist als die der reinen Cu-Zwischenschicht. Für die Wärmebehandlung bei $T_{\text{kurz}} = 235^{\circ}\text{C}$ wird für das legierte System ein geringer Anstieg der Hysterese um 0.6 mT beobachtet.

Die Verschiebung des Arbeitspunktes AP durch die Wärmebehandlung wird in Abbildung 5.20 dargestellt.

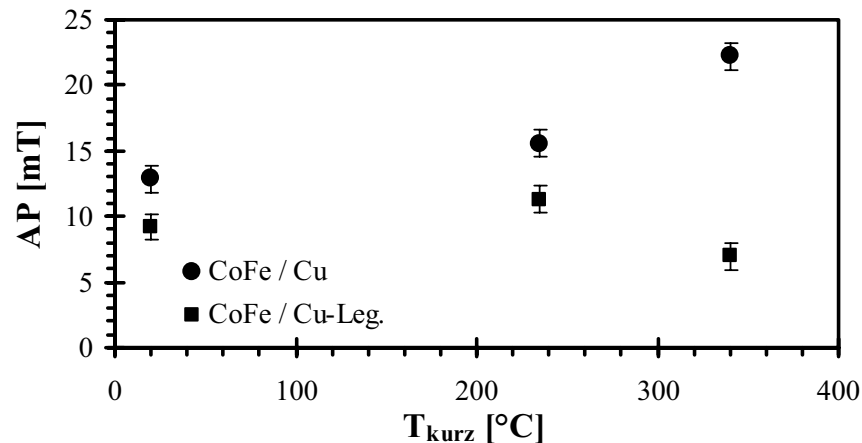


Abbildung 5.20: Arbeitspunkt in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur

Der Arbeitspunkt der Proben mit Cu-Zwischenschicht liegt bei größeren Feldern als bei legierten Proben. Weiterhin wird beobachtet, dass auch der Arbeitspunkt durch die Wärmebehandlung verschoben wird. Diese Verschiebung ist bei $T_{\text{kurz}} = 235^{\circ}\text{C}$ für das unlegierte System mit $\Delta \text{AP} = 2,7 \text{ mT}$ etwas größer als für das legierte System mit $\Delta \text{AP} = 2,1 \text{ mT}$.

Aufgrund der Steigerung des GMR-Effekts und der konstanten Sensitivität von $S \approx 1.3 \text{ \%}/\text{mT}$ im Temperaturbereich von $200^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{kurz}} \leq 250^{\circ}\text{C}$ erscheint das System mit der legierten Zwischenschicht als bevorzugt für den Einsatz als aktives Material eines magnetoresistiven Sensors auch nach der Abscheidung der $\text{SiO}_2 / \text{Si}_3\text{N}_4$ - Passivierungsschicht geeignet.

Weiterhin wird bei der Abscheidung der Passivierungsschicht mittels Plasma-CVD eine Temperatur von $T_{\text{kurz}} = T_{\text{CVD}} = 250^{\circ}\text{C}$ als Obergrenze festgelegt. Diese Temperatur wird bei der Präparation der strukturierten Testsensoren, die zur Untersuchung der Langzeitstabilität verwendet werden, angewandt. Eine vollständige Bewertung der Eignung des reinen Kupfers im Gegensatz zur legierten Zwischenschicht ist erst nach dieser Versuchsreihe möglich. Abschließend werden die Kenngrößen nach verschiedenen Schritten der Wärmebehandlung dargestellt.

T_{kurz} [°C]	CoFe / Cu			CoFe / Cu _{Leg.}		
	as prep.	235	340	as prep.	235	340
GMR [%]	25,2	25,3	18,3	20,7	22,8	6,6
AP [mT]	12,8	15,6	22,2	9,2	11,3	7,0
ΔS [%/mT]	1,33	1,77	0,40	1,31	1,33	0,29
ΔH [mT]	6,8	7,8	4,9	4,4	5,2	2,2
H_{Sat} [mT]	54,3	58,4	103,0	49,5	48,4	100,8

Tabelle 5.10: Kenngrößen der GMR-Kennlinie zu verschiedenen Stadien der Wärmebehandlung zur Untersuchung der Kurzzeitstabilität

5.3 Langzeitstabilität

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben, mit Hilfe von Zeit raffenden Untersuchungen bei verschärften Umweltbedingungen Vorhersagen zu treffen, wie lange ein GMR-Sensor unter tatsächlichen Einsatzbedingungen zuverlässig funktioniert. Zunächst müssen die Umweltbedingungen so gewählt werden, dass der gesamte beschleunigte Test die gleiche Ursache-Wirkungsbeziehung aufweist, wie sie unter tatsächlichen Einsatzbedingungen vorliegt (vergleiche Kapitel 3.6.1). Da die Testreihe im Temperaturbereich von $200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$ nur ca. 100 K über den Spezifikationen von $150^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{soil}} \leq 160^{\circ}\text{C}$ (je nach Literaturstelle) liegt, kann diese Voraussetzung als erfüllt angesehen werden.

Weiterhin ist eine praxisnahe Definition des Versagens vorzunehmen. Im vorliegenden Fall gilt ein Sensor als defekt, wenn sich der Mittelwert der Sensitivität am Arbeitspunkt (AP) S_{mean} , gebildet aus den Sensitivitäten S_{Ast1} und S_{Ast2} , um $\pm 20\%$ ändert. Es wird also die relative Abweichung der Sensitivität vom Startwert bei einem fixen Feld bewertet. Diese Definition ergibt sich aus den Toleranzen der im fertigen Bauelement angewandten Auswerteelektronik [Sie01]. Die Sensitivität wird durch Messungen im Minor-Loop bestimmt, wie es in Kapitel 2.6.2 beschrieben wird.

Da es sich bei den Auslagerungsexperimenten um eine sehr zeitaufwendige Versuchsreihe handelt, müssen zu Beginn der Untersuchung alle charakteristischen Werte eines GMR-Sensors wie in Kapitel 2.6 definiert (GMR , S_{major} , S_{minor} , ΔH , B_{sat}) direkt nach der Herstellung bestimmt werden. Dadurch wird gewährleistet, dass eine umfassende Datenanalyse erfolgen kann, falls im Laufe der Wärmebehandlung Ergebnisse erhalten würden, die eine Änderung des Ausfallkriteriums oder eine Verschiebung des Arbeitspunktes erforderten.

Um sicher zu stellen, dass sowohl der Herstellungsprozess als auch die Wärmebehandlung reproduzierbar durchgeführt werden können, werden pro Materialsystem Testsensoren von

zwei nominell identischen und analog der Ergebnisse der Voruntersuchungen optimierten Serien präpariert (A009 und A010 für Cu_{Leg} , C009 und C010 für Cu). Die Probandaten aller Testserien sind in Tabelle 5.11 zusammengestellt.

Proben-Serie	d_{Fe} [nm]	d_{CoFe} [nm]	d_{Cu} [nm]	$d_{\text{Cu-Leg.}}$ [nm]	d_{Ta} [nm]	d_{Al} [nm]
A009	3.5	0.92		2.39	12	700
A010	3.5	0.92		2.39	12	700
C009	3.5	0.92	2.30		12	970
C010	3.5	0.92	2.30		12	970

Tabelle 5.11: Schichtdicken der Testsensoren, die zur Überprüfung der Langzeitstabilität verwendet wurden
Serie A: legierte Cu-Zwischenschicht
Serie C: unlegierte Cu-Zwischenschicht

5.3.1 Optimierte Testsensoren direkt nach der Prozessierung

5.3.1.1 Bestimmung des Arbeitspunktes (AP): Messungen im Major-Loop

Die Bestimmung des AP erfolgt aus der Messung des Major-Loops, wie es in Kapitel 4.1.2 beschrieben wird. In Abbildung 5.21 sind beispielhaft für die Vielzahl der verwendeten Testsensoren der Systeme mit Cu bzw. Cu_{Leg} als Zwischenschichtmaterial typische MR-Kurven im Zustand direkt nach der Präparation dargestellt. Die Testsensoren haben dabei einen Prozess durchlaufen, der der tatsächlichen Herstellung entspricht und in Kapitel 3.5 beschrieben ist. Dem Major-Loop werden die Größen GMR, S_{major} , ΔH und H_{Sat} entnommen.

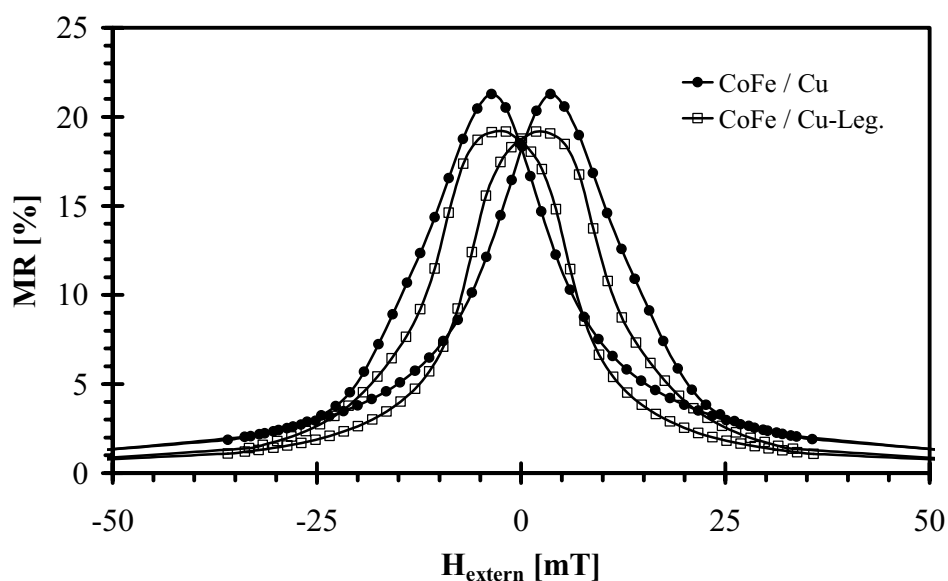


Abbildung 5.21: MR-Kennlinien der komplett prozessierten Testsensoren mit Cu bzw. Cu_{Leg} als Zwischenschichtmaterial direkt nach der Herstellung

Analog zu den Ergebnissen der Untersuchung zur Kurzzeitstabilität (siehe Kapitel 5.2) ist zu erkennen, dass die Proben mit Cu als Zwischenschichtmaterial den größeren GMR-Effekt aufweisen. Außerdem kann man schon an der Form der Kennlinie qualitativ erfassen, dass die Proben mit Cu_{Leg.} trotz des kleineren Effekts die größere maximale Steigung und damit auch größere Sensitivität S_{major} zeigen.

Zur exakten Bestimmung des AP und der zugehörigen S_{major} werden die numerischen Ableitungen der MR-Kurven gebildet (siehe Abbildung 5.22 a und b).

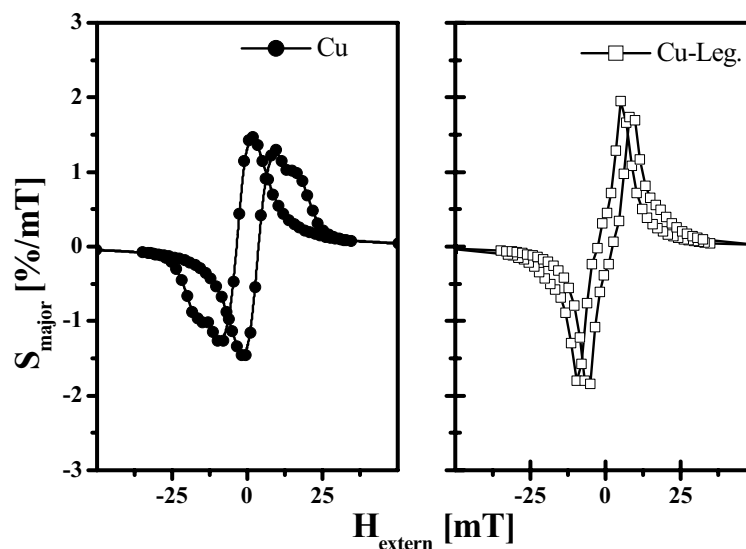


Abbildung 5.22: Numerische Ableitung zur Bestimmung des Arbeitspunktes AP und S_{major} für Testsensoren mit (a) reiner Cu und (b) legierter Zwischenschicht

Die Proben mit Cu_{Leg.} als Zwischenschichtmaterial zeigen trotz des kleineren GMR-Effekts die größere Sensitivität S_{major} . Deutlich zu erkennen ist die Hysterese der Kennlinie, die in der Sensor-Anwendung als problematisch angesehen werden muss, weil z.B. durch den Einfluss äußerer Störfelder die magnetische Historie der Probe so verändert werden, dass man sich auf einem anderen Ast der Widerstandskennlinie befindet. Dadurch wird die Sensitivität des Sensors unkontrolliert verändert, das Bauteil arbeitet nicht mehr zuverlässig.

Für die Festlegung des Arbeitspunktes wurde der Mittelwert des Feldbetrages der maximalen Steigung der jeweiligen äußeren Flanke der MR-Kurve herangezogen. Die aus dem Major-Loop resultierenden Daten aller verwendeten Proben eines Systems wurden gemittelt und so die Startwert direkt nach der Herstellung („as prepared“) bestimmt und in Tabelle 5.12 zusammengefasst (die mit „ Δ “ bezeichneten Werte stellen die absoluten Fehler dar):

System	Proben-Serie	$GMR_{as\ prep}$ [%]	$\Delta GMR_{as\ prep}$ [%]	$AP_{as\ prep}$ [mT]	$\Delta AP_{as\ prep}$ [mT]	$S_{major\ as\ prep}$ [%/mT]	$\Delta S_{major\ as\ prep}$ [%/mT]
Cu _{Leg.}	A009	19,2	± 0,5	8,6	± 0,8	1,9	± 0,2
Cu _{Leg.}	A010	19,5	± 0,7	9,1	± 1,0	1,7	± 0,2
Cu	C009	21,3	± 0,5	8,8	± 0,8	1,4	± 0,1
Cu	C010	20,8	± 0,4	8,6	± 0,8	1,3	± 0,2

Tabelle 5.12: Kennwerte und prozentualer Fehler der optimierten Systeme direkt nach der Präparation

Anhand der Ergebnisse aus den Messungen des Major-Loops der unbehandelten Testsensoren wird für alle optimierten Systeme der Arbeitspunkt als Feldstärke mit maximaler Sensitivität auf $AP = 9$ mT festgelegt. Wie schon oben beschrieben, zeichnet sich das System mit Cu_{Leg.} durch eine größere Sensitivität S_{major} aus, die auch für Messungen im Minor-Loop eine größere Sensitivität S_{minor} erwarten lässt. Da diese Größe entscheidend für die Anwendung der Sensoren ist, eignen sich die Schichten mit legierter Zwischenschicht unter der Voraussetzung hinreichender thermischer Stabilität besser für den industriellen Einsatz als die mit einer Cu-Schicht (vergleiche Kapitel 5.2).

5.3.1.2 Bestimmung der Sensitivität am Arbeitspunkt: Messungen im Minor-Loop

Zur genauen Bestimmung von S_{minor} werden die in Kapitel 4.1.3 erläuterten Messungen im Minor-Loop durchgeführt und so die Bezugswerte für den Ausfall unter thermischer Belastung bestimmt. Da sich die Form der Kennlinie aber im Zuge der Wärmebehandlung ändern kann, ist auch eine Verschiebung der Feldstärke zu erwarten, bei der nach der entsprechenden Stufe der Wärmebehandlung die maximale Steigung gemessen wird (vergleiche Abbildung 5.17). Daher werden neben dem Arbeitspunkt $AP = 9$ mT (vergleiche Tabelle 5.12) noch weitere Feldstärken als Messpunkte (MP) festgelegt, bei denen ebenfalls die oszillierende Bestimmung der Sensitivität im Minor-Loop durchgeführt wird:

$$MP = [\pm 19; \pm 17; \pm 15; \pm 13; \pm 12; \dots; \pm 4] \text{ mT}$$

Die Sensitivität S_{minor} wird im Minor-Loop in einem Intervall um den Feldwert bestimmt, der als Messpunkt MP festgelegt wurde, indem man sowohl auf Ast 1 als auch auf Ast 2 der MR-Kennlinie den gewünschten Feldwert einstellt und dann mit $\Delta H = \pm 0,5$ mT oszilliert. Der zu dem jeweiligen Feld gehörende Widerstand wird mit Hilfe der 4-Punkt-Messung bestimmt (vgl. Kapitel 4.1.1). In Abbildung 5.23 sind für die beiden Systeme sowohl die Beträge S_{Ast1} und S_{Ast2} als auch der Mittelwert beider Äste für die verschiedenen MP dargestellt.

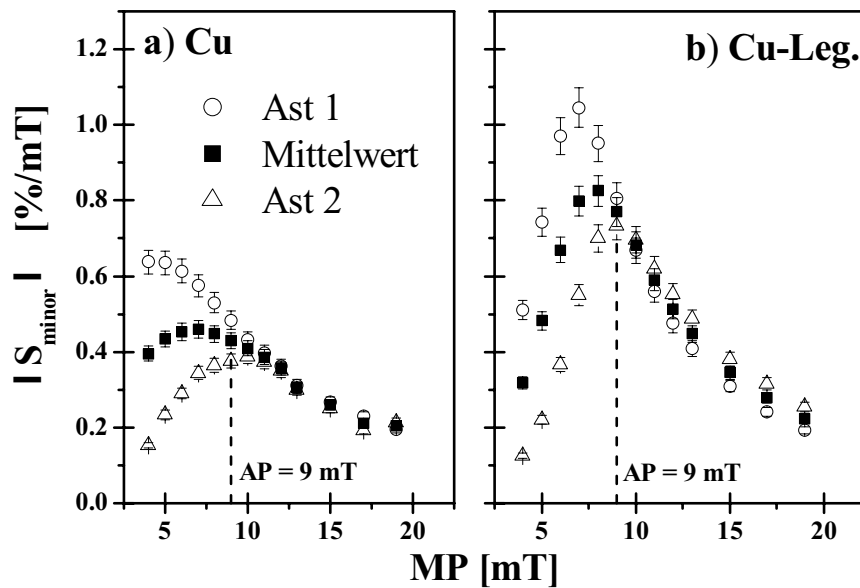


Abbildung 5.23 Grafische Darstellung der Sensitivität S_{minor} an verschiedenen Arbeitspunkten AP: Ast 1, Ast 2 und Mittelwert aus beiden Ästen für (a) Cu und (b) Cu-Leg.

Für das legierte System erhält man auch aus dem Minor-Loop eine größere Sensitivität S_{minor} sowohl für Ast 1 (als Punkte dargestellt) als auch für Ast 2 (Dreiecke) und dadurch auch für den Mittelwert im Bereich des vorher festgelegten $AP = 9 \text{ mT}$ als mit der unlegierten Zwischenschicht. Weiterhin wird speziell durch die Messung im Minor-Loop die Problematik deutlich, die durch die Hysterese der MR-Kennlinie hervorgerufen wird. Durch einen Wechsel des Astes, der durch das Einwirken eines externen Störfeldes hervorgerufen werden kann, werden die Sensitivität und damit das Ausgangssignal am vorgegebenen Messpunkt stark verändert. Weiterhin erreicht man mit den in Tabelle 5.12 dargestellten AP nur für die Sensitivität, die auf dem 2. Ast der Kennlinie gemessen wird (S_{Ast2}) einen maximalen Wert, für S_{Ast1} wird das Maximum bei kleineren Feldwerten erreicht.

Den Graphen ist ebenfalls zu entnehmen, dass es bei einer Verschiebung des MP hin zu größeren Feldern keine Rolle mehr spielt, auf welchem Ast der Kennlinie die Sensitivität bestimmt wird, weil der Unterschied in den Sensitivitäten der beiden Äste in der Größenordnung des Messfehlers liegt. Dies spricht für das Festlegen einer anderen Feldstärke als alternativen Arbeitspunkts $AP_{\text{alternativ}}$: Für Testsensoren mit legierter Zwischenschicht ergibt sich ein $AP_{\text{alternativ}} (\text{Cu-Leg.}) = 10 \text{ mT}$, da bei noch größeren Feldern die Differenz zwischen S_{Ast1} und S_{Ast2} sich wieder vergrößert. Für Proben mit reiner Cu-Schicht beobachtet man für $AP_{\text{alternativ}} \geq 12 \text{ mT}$ eine vernachlässigbare Differenz. Um trotz der Abnahme von

S_{minor} bei größeren Feldern ein möglichst großes Ausgangssignal zu erzielen, wird $AP_{\text{alternativ}}(\text{Cu}) = 12 \text{ mT}$ festgelegt.

5.3.2 Langzeitauslagerung

Wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben, werden die Proben einer sukzessiven Wärmebehandlung unterworfen. Dabei wird für einen bestimmten Probensatz eine Auslagerungstemperatur T_{anneal} festgelegt. In mehreren Schritten wird dann die Zeit der Auslagerung t_{anneal} erhöht und die charakteristischen Größen analog zu den Messungen im Zustand direkt nach der Prozessierung bestimmt. Als Beispiel wird der Verlauf des GMR-Effektes bei der Auslagerung von $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ in den folgenden Graphen dargestellt.

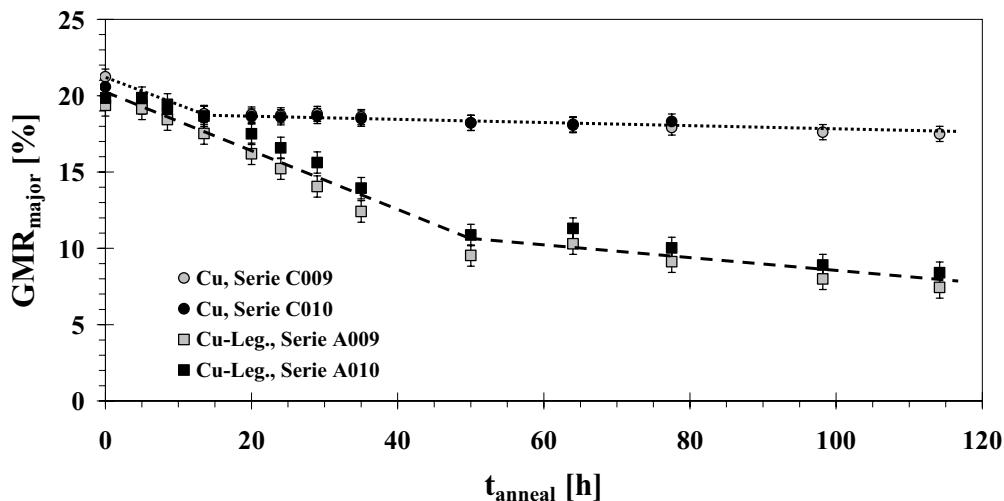


Abbildung 5.24 Veränderung des GMR-Effektes durch sukzessives Auslagern bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ (die gestrichelten Linien dienen als Hilfe für die Augen)

Für das System mit legierter Cu-Zwischenschicht beobachtet man einen linearen Abfall von $\text{GMR}(\text{as prep.}) = 20 \%$ bis auf $\text{GMR}(t_{\text{anneal}} = 50 \text{ h}) \approx 10 \%$. Danach folgt ein Bereich, in dem die Effektgröße nur noch wenig abnimmt. Im Gegensatz dazu fällt der GMR-Effekt des Systems mit Cu als Zwischenschichtmaterial in gleicher Weise nur bei den ersten drei Schritten der Wärmebehandlung bis $t_{\text{anneal}} = 15 \text{ h}$ von 21% auf 19% ab und bleibt dann für die restlichen 115 h der Wärmebehandlung konstant. Aus dieser Beobachtung wird für die industrielle Herstellung die Möglichkeit eines so genannten Burn-In-Prozess abgeleitet (vergleiche Kapitel 3). Durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung kann die Unordnung des Multilagensystems, die durch die Herstellungsbedingungen bestimmt wird, reduziert werden und so in einen thermodynamisch (meta-) stabilen Zustand überführt werden. Durch eine angepasste Prozessführung kann so ein Zustand eingestellt werden, der die Lebensdauer des Sensors erhöht, weil das Signal des Sensors trotz Einwirkung von Wärmeenergie während der Anwendung konstant bleibt. Der Burn-In-Prozess dient dabei lediglich zur Stabilisierung

der Mikrostruktur, nicht aber zum Ausgleich der Temperaturdrift des elektrischen Signals während der Anwendung bei erhöhten Temperaturen.

Ebenfalls aus dem Major-Loop wird die Verschiebung des Arbeitspunktes ermittelt (siehe Abbildung 5.25).

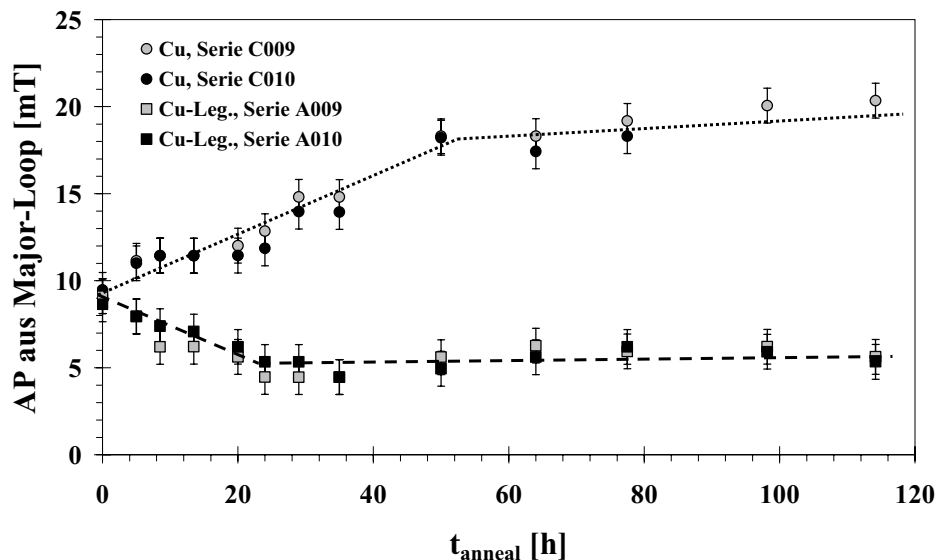


Abbildung 5.25 Veränderung des aus dem Major-Loop bestimmten Arbeitspunktes AP durch sukzessives Auslagern bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$

In den Proben mit Cu als Zwischenschicht steigt der Arbeitspunkt von $AP(\text{as prep.}) = 9 \text{ mT}$ bis auf $AP(50 \text{ h}) \approx 18 \text{ mT}$ stetig an. Bei weiterer Auslagerung steigt dieser Wert nur mit geringerer Steigung bis, bei $t_{\text{anneal}} = 115 \text{ h}$ ein Wert von $AP \approx 20 \text{ mT}$ erreicht wird. Auffällig ist, dass der Zeitpunkt des Übergangs in das stabilere Regime nicht analog zu den Ergebnissen des GMR-Effektes bei 15 h beobachtet wird, sondern erst bei wesentlich längeren Auslagerungszeiten. Dies bedeutet, dass man mit den indirekten Größen der GMR-Kennlinie keine absolute Aussage über die thermodynamische Stabilität des Schichtpaketes treffen kann. Sie erlauben lediglich eine Vorhersage für die Lebensdauer, wenn man sich auf die für die Anwendung relevante Kenngröße, wie z.B. den Arbeitspunkt AP, bezieht.

Im Gegensatz zum Schichtpaket mit reiner Cu-Zwischenschicht wird für das legierte System ein Absinken des AP von 9 mT nach der Herstellung auf 5 mT nach $t_{\text{anneal}} = 35 \text{ h}$ beobachtet. Bei weiterer Auslagerung bleibt dieser Wert konstant. Auch für das legierte System stimmen die Zeiten der Auslagerung, bei denen der Übergang in der Steigung für AP und GMR beobachtet werden, nicht überein.

Wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben, bestimmt die Sensitivität S_{mean} am Arbeitspunkt AP die praktische Anwendung eines Sensors. Aus diesem Grund wird in Abbildung 5.26 der Verlauf von S_{mean} gemessen am $AP = 9 \text{ mT}$ (vergleiche Abbildung 5.25) bei der sukzessiven Auslagerung bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ dargestellt.

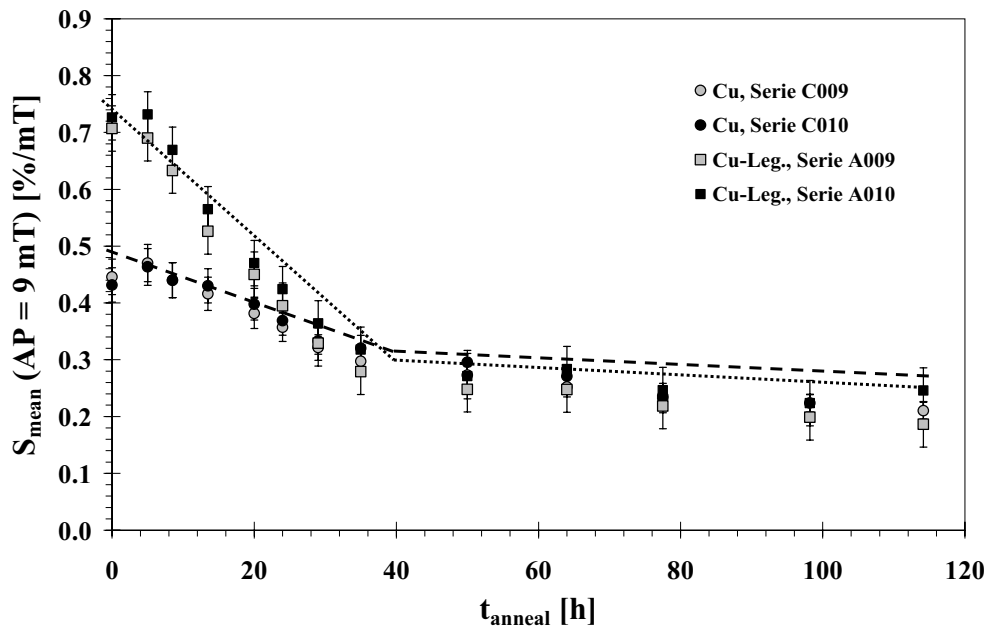


Abbildung 5.26 Verlauf der gemittelten Sensitivität S_{mean} bei sukzessiver Auslagerung bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ am Arbeitspunkt $\text{AP} = 9 \text{ mT}$

Obwohl für beide Systeme durch die numerische Ableitung $\text{AP} = 9 \text{ mT}$ bestimmt wurde, und sich das System mit reiner Cu-Zwischenschicht durch den höheren GMR-Effekt auszeichnet, unterscheiden sich die beiden Systeme deutlich in der Sensitivität S_{mean} direkt nach der Herstellung:

$$S_{\text{mean}}(\text{Cu, as prep.}) = 0,44 \text{ \%/mT} (\pm 0,02 \text{ \%/mT})$$

$$S_{\text{mean}}(\text{Cu-Leg., as prep.}) = 0,72 \text{ \%/mT} (\pm 0,04 \text{ \%/mT})$$

Ausgehend von diesem hohen Wert für die Cu-Legierung beobachtet man eine starke Degradation innerhalb der ersten 35 min des Auslagerungsprozesses bis auf $S_{\text{mean}}(35 \text{ min}) \approx 0,30 \text{ \%/mT}$. Weniger stark fällt S_{mean} für die Testsensoren mit Cu-Zwischenschicht ab, nämlich auf $S_{\text{mean}}(35 \text{ min}) \approx 0,31 \text{ \%/mT}$. Bei Auslagerungen von $t_{\text{anneal}} > 35 \text{ h}$ nähern sich die Werte für beide Systeme gut an, die zu Beginn dramatische Degeneration verläuft ab diesem Zeitpunkt weniger steil.

Um die Zeit t_{failure} bis zum Versagen zu bestimmen, wird eine normierte Darstellung von S_{mean} herangezogen. Dabei werden alle Werte, die im Laufe der Wärmebehandlung ermittelt werden, auf den Mittelwert eines Materialsystems bei $t_{\text{anneal}} = 0 \text{ h}$ bezogen. Ein Sensor gilt als defekt, wenn S_{mean} sich im Vergleich zum Starwert um $\pm 20 \text{ rel.-%}$ geändert hat. Eine normierte Darstellung von S_{mean} für die Wärmebehandlung von $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ bei $\text{AP} = 9 \text{ mT}$ wird in Abbildung 5.27 gezeigt.

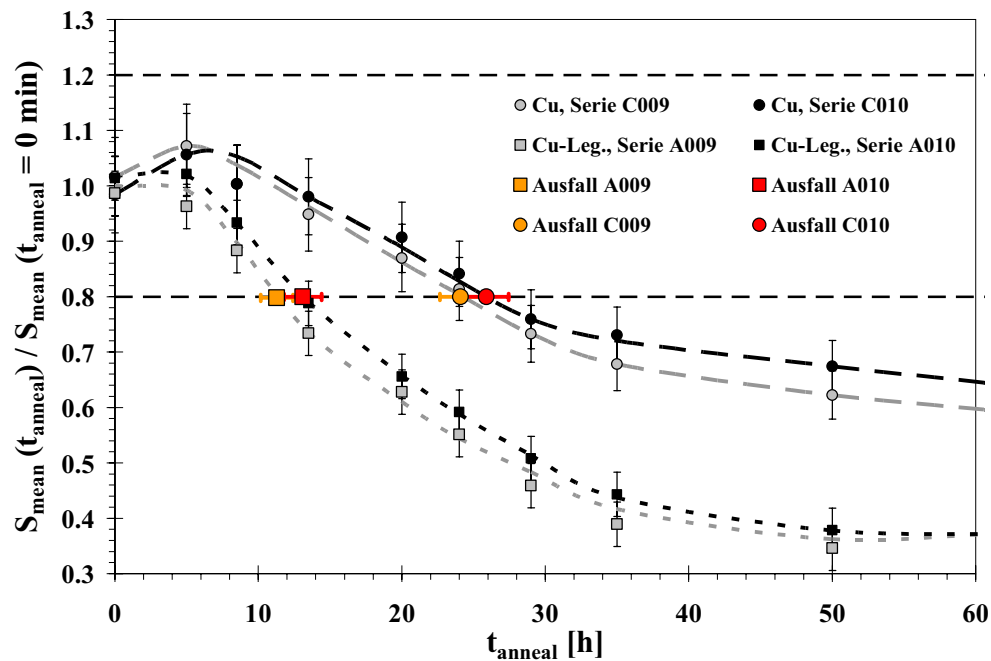


Abbildung 5.27 Normierte Darstellung von S_{mean} für die Wärmebehandlung mit $t_{\text{anneal}} = 230^{\circ}\text{C}$ ($\text{AP} = 9 \text{ mT}$)
Die gestrichelten Linien stellen die Ausfallbedingung $\Delta S = \pm 20\%$ dar, die hervorgehobenen Symbole die ermittelten Ausfallzeiten t_{failure}

Für die Auslagerung bei $t_{\text{anneal}} = 230^{\circ}\text{C}$ ergeben sich folgende Zeiten:

Cu-Leg.: $t_{\text{failure}}(\text{A009}) = 11,3 \text{ h} (\pm 1,3 \text{ h})$

$t_{\text{failure}}(\text{A010}) = 13,1 \text{ h} (\pm 1,3 \text{ h})$

Cu: $t_{\text{failure}}(\text{C009}) = 24,1 \text{ h} (\pm 1,2 \text{ h})$

$t_{\text{failure}}(\text{C010}) = 25,9 \text{ h} (\pm 1,2 \text{ h})$

Analog zu den Darstellungen ergeben sich auch für die anderen Temperaturen vergleichbare Grafiken für alle charakteristischen Größen, die aus Gründen der Übersichtlichkeit der Arbeit hier nicht dargestellt werden. Aus den normierten Darstellungen für S_{mean} können folgende Zeiten t_{failure} bestimmt werden (siehe Tabelle 5.13):

T [°C]	Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2,39 \text{ nm}$ Serie A009		Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2,39 \text{ nm}$ Serie A010		Cu $d_{\text{inter}} = 2,30 \text{ nm}$ Serie C009		Cu $d_{\text{inter}} = 2,30 \text{ nm}$ Serie C010	
	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]
200	145	10	154	10	82	13	126	13
210	58	9	66	11	76	10	79	10
220	24	10	42	10	34	10	40	10
230	11	11	13	10	24	5	26	5
240	6	8	11	8	7	6	8	6
250	3	5	3	5	3	5	5	5

Tabelle 5.13 Aus der normierten Darstellung für S_{mean} ermittelte Versagenszeiten t_{failure} für verschiedene System und verschiedene Temperaturen T_{anneal}

Weiterhin erlaubt eine Arrhenius-Abhängigkeit die Vorhersage der Lebensdauer bei tieferen Temperaturen. Zur Verdeutlichung wird in Abbildung 5.28 eine graphische Darstellung von t_{failure} über $(k_{\text{B}}T)^{-1}$ dargestellt.

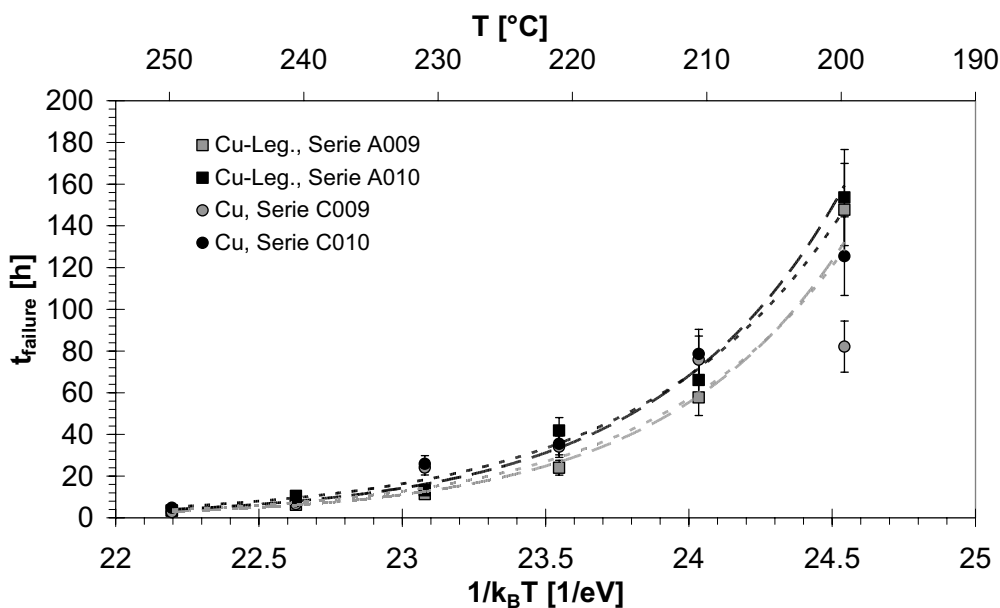


Abbildung 5.28 Darstellung von t_{failure} über $(k_{\text{B}}T)^{-1}$ zur Überprüfung der Gültigkeit eines Arrhenius-Gesetzes

In Abbildung 5.29 wird $\ln(t_{\text{failure}})$ über $(k_{\text{B}}T)^{-1}$ mit den entsprechenden Regressionsgeraden dargestellt.

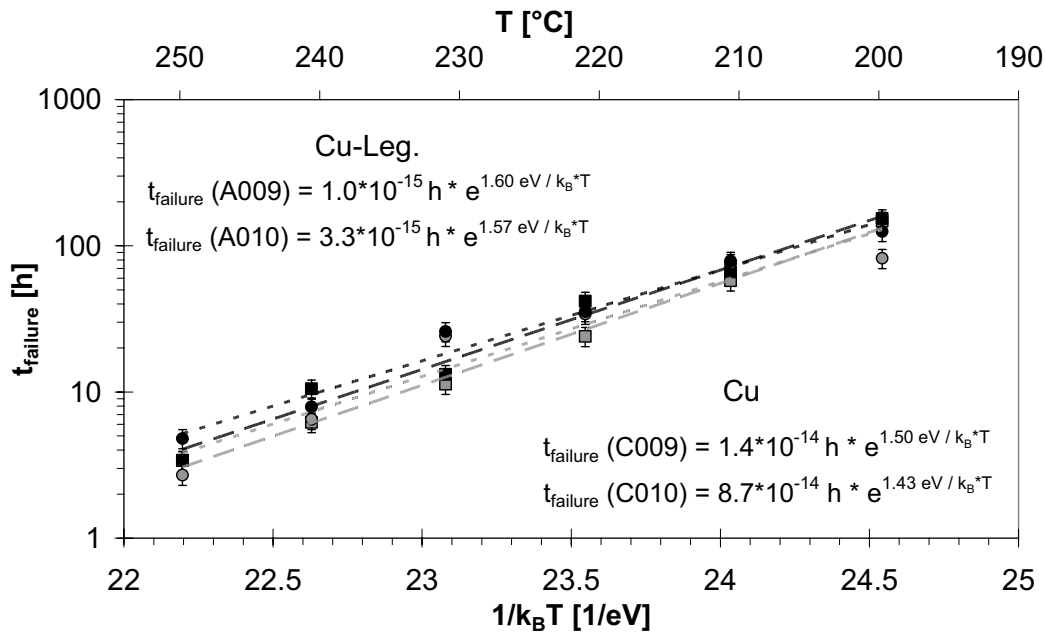


Abbildung 5.29 Logarithmische Darstellung von t_{failure} über $(k_B T)^{-1}$ für jeweils zwei Probenserien mit reiner Cu- und legierter Cu-Schicht für den AP = 9mT

Es ist zu erkennen, dass die Lebensdauer der GMR-Schichtsysteme durch ein Arrhenius-Gesetz folgender Form beschrieben werden kann (vergleiche 2.7):

$$t_{\text{failure}} = A * e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (5.1)$$

Aus der Regression erhält man Werte für die Aktivierungsenergie E_A und die Materialkonstante A , welche in Tabelle 5.14 für die verschiedenen Systeme dargestellt sind.

System	A [h]	E_A [eV]
Cu-Leg., Serie A009	$1,0 * 10^{-15}$	1,60
Cu-Leg., Serie A010	$3,3 * 10^{-15}$	1,57
Cu, Serie C009	$1,4 * 10^{-14}$	1,50
Cu, Serie C010	$8,7 * 10^{-14}$	1,43

Tabelle 5.14 Beschreibung des Versagens verschiedener Systeme beschrieben durch ein Arrhenius-Gesetz (AP = 9 mT)

Die Aktivierungsenergien E_A liegen dabei in der Größenordnung von 1,5 eV und damit in einem Wertebereich, der für den Mechanismus der Korngrenzdifffusion typisch ist. Für Co in Cu z.B. beträgt $E_A = 2,22$ eV im Temperaturintervall von 640 K bis 850 K [Döh84].

Einen weiteren Hinweis auf den dominierenden Diffusionsmechanismus gibt der Temperaturbereich, in dem die Untersuchung zur Langzeitstabilität durchgeführt wurde ($200^\circ\text{C} \leq T_{\text{anneal}} \leq 250^\circ\text{C}$): Liegt die Auslagerungstemperatur bezogen auf die

Schmelztemperatur T_m des untersuchten Materials im Bereich von $0,25 \leq T_{\text{anneal}}/T_m \leq 0,5$, so überwiegt Korngrenzdiffusion (vergleiche Abbildung 5.30 [Han07]).

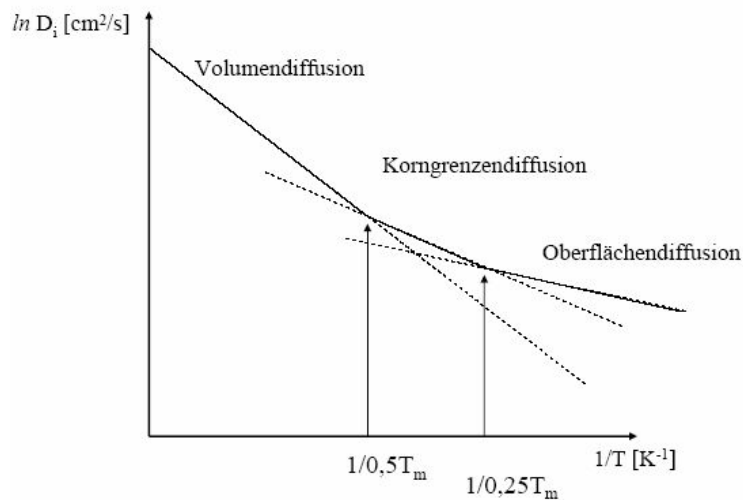


Abbildung 5.30: Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit des Schmelzpunktes T_m des diffundierenden Materials: bis $0,25 T_m$ dominiert Oberflächendiffusion, bis $0,5 T_m$ Korngrenzdiffusion, bei noch höheren Temperaturen schließlich Volumendiffusion [Han07]

Das Verhältnis der maximalen und minimalen Auslagerungstemperaturen ($T_{\text{anneal, min.}} = 200^\circ\text{C}$, $T_{\text{anneal, max.}} = 250^\circ\text{C}$) zum Schmelzpunkt des jeweiligen Materials ist zusammen mit der Aktivierungsenergie für Eigendiffusion in Tabelle 5.15 dargestellt:

	T_m [K]	$T_{\text{anneal, min.}} / T_m$ [%]	$T_{\text{anneal, max.}} / T_m$ [%]	E_A [eV]
Cu	1358	35	39	2,03
Ag	1235	38	42	1,91
Au	1337	35	39	2,30
Co	1768	27	30	2,90
α -Fe	1811	26	29	2,49

Tabelle 5.15: Schmelzpunkt T_m , Verhältnis der Auslagerungstemperaturen $T_{\text{anneal, min.}} = 200^\circ\text{C}$ und $T_{\text{anneal, max.}} = 250^\circ\text{C}$ zum Schmelzpunkt T_m und Aktivierungsenergie E_A für Eigendiffusion der Materialien der aktiven Schichten [Han07]

Für alle Materialien der magnetoresistiven Schichten liegt T_{anneal} im Intervall von $0,25 \leq T_{\text{anneal}}/T_m \leq 0,50$, sodass man davon ausgehen kann, dass die Korngrenzdiffusion der dominierende Diffusionsmechanismus ist.

Weiterhin sprechen die in Kapitel 5.4 beschriebenen Störungen im Gitteraufbau (Gitterfehlpassung, Spannungen an den Grenzflächen) dafür, dass schon im unbehandelten Zustand eine relativ große Konzentration an Punktdefekten im Kristallgitter vorhanden ist.

Diese schon vorhandenen Punktdefekte erlauben die atomaren Platzwechsel bei niedrigen Temperaturen ohne dass die zusätzliche Bildungsenthalpie für Gitterdefekte aufgebracht werden muss [Han07]. Daraus kann geschlossen werden, dass neben der Korngrenzdiffusion auch Versetzungsdiffusion eine wichtige Rolle spielt, deren Aktivierungsenergie in der selben Größenordnung liegt wie die der Grenzflächendiffusion.

Fasst man die Interpretation der eben beschriebenen Beobachtungen zusammen, kann ausgeschlossen werden, dass Volumendiffusion ein wichtiger Mechanismus für die Degradation der GMR-Multilagen ist.

Mit der Gleichung 5.1 und den Parametern aus Tabelle 5.14 kann die Lebenszeit für $T_{\text{anneal}} = 150^\circ\text{C}$ und $T_{\text{anneal}} = 160^\circ\text{C}$ vorhergesagt werden. Die berechneten Werte sind in Abbildung 5.31 grafisch dargestellt und in Tabelle 5.16 zusammengefasst:

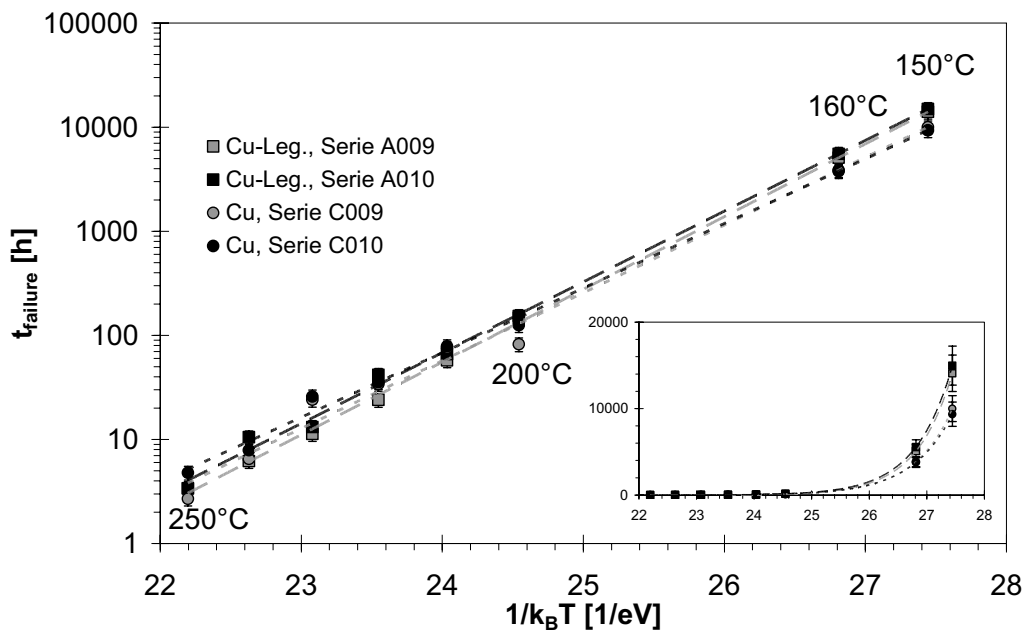


Abbildung 5.31 Logarithmische Darstellung zur Vorhersage der Lebenszeit für $T_{\text{anneal}} = 150^\circ\text{C}$ und $T_{\text{anneal}} = 160^\circ\text{C}$ am $\text{AP} = 9 \text{ mT}$ (eingefügt: nicht-logarithmischer Plot)

T [°C]	Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2,39 \text{ nm}$ Serie A009		Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2,39 \text{ nm}$ Serie A010		Cu $d_{\text{inter}} = 2,30 \text{ nm}$ Serie C009		Cu $d_{\text{inter}} = 2,30 \text{ nm}$ Serie C010	
	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]
150	14100	± 2100	14900	± 2200	10000	± 1500	9400	± 1400
160	5100	± 800	5500	± 800	3900	± 600	3800	± 600

Tabelle 5.16 Berechnete Lebensdauer für $T_{\text{anneal}} = 150^\circ\text{C}$ und $T_{\text{anneal}} = 160^\circ\text{C}$ ($\text{AP} = 9 \text{ mT}$)

Deutlich wird die größere Lebenserwartung für die beiden Probenserien mit legierter Zwischenschicht, die bei 150°C etwa 50 % und für 160°C ca. 40 % größer ist als die der reinen Cu-Zwischenschicht.

Wie in Kapitel 2.7 beschrieben, bestehen für einen gesicherten Einsatz im Automobil folgende Anforderungen:

Laufleistung eines LKWs:	300.000 km
Durchschnittsgeschwindigkeit:	30 km/h
Lebenszeit (Basisanforderung):	10.000 h
Maximale Einsatztemperatur:	$T_{\text{Einsatz}} \leq 160^\circ\text{C}$
Sicherheitsfaktor:	4
geforderte Lebenszeit bei 160°C:	40.000 h

Keine der beiden Systeme erreicht am $AP = 9 \text{ mT}$ für 160°C die notwendige thermische Langzeitstabilität. Bei 150°C liegen beide System jedoch im Bereich der Basisanforderung von 10.000 h, das legierte System sogar 50 % höher. Aufgrund des vorgegebenen Sicherheitsfaktors 4 ist eine Anwendung unter den schärfsten vorgesehenen Bedingungen mit der maximalen Ausschöpfung der Kennlinien (AP festgelegt auf die Feldstärke größter Sensitivität) nicht möglich. Um das vorhandenen Potenzial der GMR-Technologie trotzdem ausnutzen zu können, kann z.B. bei einer Feldstärke gearbeitet werden, bei der die Sensitivität durch Veränderungen der MR-Kennlinie weniger stark verändert wird. Dies wird im folgenden Kapitel untersucht.

5.3.3 Auswertung der alternativen Arbeitspunkte

Wie in Kapitel 5.3.1.2 beschrieben kann in zweiter Näherung der Arbeitspunkt auf eine Feldstärke gelegt werden, der nicht dem Maximum aus dem Major-Loop entspricht, sondern auf einen Wert, bei dem sowohl aus dem positiven als auch aus dem negativen Ast annähernd gleiche Sensitivitäten S_{pos} und S_{neg} erhalten werden (vergleiche Abbildung 5.23).

Weiterhin beobachtet man wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben für die beiden untersuchten Systeme gegenläufige Tendenzen speziell für die Entwicklung des Arbeitspunktes AP. Um dies zu verdeutlichen, werden in den folgenden Abbildungen die Entwicklungen der charakteristischen Größen innerhalb eines Materialsystems verglichen.

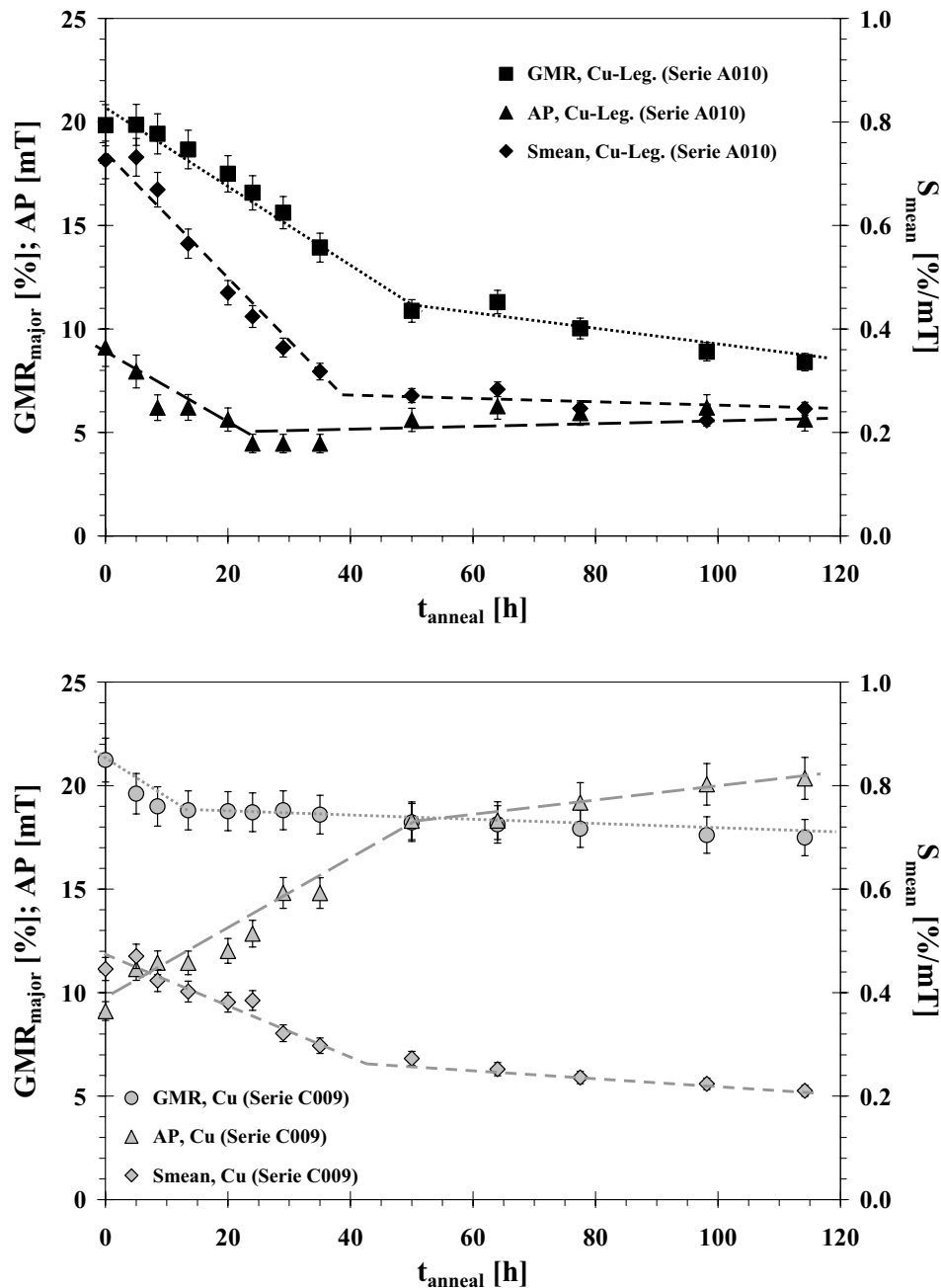


Abbildung 5.32: Abhängigkeit von $\text{GMR}_{\text{major}}$, AP und S_{mean} von der Auslagerungszeit bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$, (i) Cu-Leg.-, (ii) Cu- Zwischenschicht

Für die Probenserie mit der legierten Zwischenschicht nehmen $\text{GMR}_{\text{major}}$, AP und S_{mean} gleichförmig mit der Auslagerungszeit ab, bis sie bei $t_{\text{anneal}} \approx 50$ h relativ konstante Minimalwerte erreichen.

Bei einer reinen Cu-Schicht steigt der AP bis zu $t_{\text{anneal}} \approx 50$ h steil, danach gemäßigt an, während bei S_{mean} zu diesem Zeitpunkt der Wärmebehandlung ein Übergang von einer schnellen auf eine langsame Degradation beobachtet wird. $\text{GMR}_{\text{major}}$ zeigt keinen vergleichbaren Verlauf und bleibt nach einer anfänglichen Reduktion für den Rest der Versuchsreihe recht konstant. Neben der Möglichkeit, aus diesen entgegengesetzten Trends aus AP (t_{anneal}) und S_{mean} (t_{anneal}) zusammen mit dem oben beschriebenen Zusammenfallen von

S_{pos} und S_{neg} einen alternativen aAP festzulegen, erkennt man auch, dass es im Besonderen für das Cu-System nicht möglich ist, gleiche Lebensdauervorhersagen aus der Abnahme der GMR-Effektes und der Sensitivität zu treffen.

Anhand der Verschiebung des Arbeitspunktes der reinen Cu-Schicht zu größeren Feldwerten wird eine zu $AP = 9\text{ mT}$ analoge Auswertung für $AP = 12\text{ mT}$ durchgeführt. In Abbildung 5.33 ist die Veränderung von S_{mean} für die Wärmebehandlung bei $T = 230^\circ\text{C}$ dargestellt.

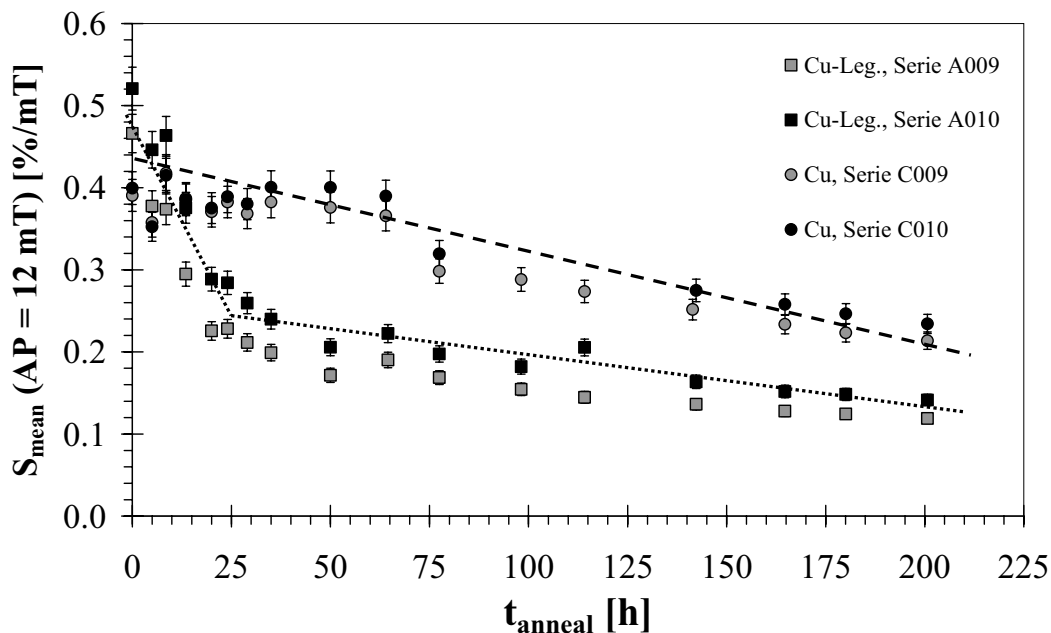


Abbildung 5.33: Abhängigkeit der gemittelten Sensitivität S_{mean} am $AP = 12\text{ mT}$ von der Auslagerungszeit t_{anneal} bei der Auslagerungstemperatur $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$

Im Vergleich zum optimalen $AP = 9\text{ mT}$ direkt nach der Herstellung muss man für die Probenserie mit legierter Cu-Zwischenschicht einen wesentlich kleineren Anfangswert für S_{mean} in Kauf nehmen. In der folgenden Tabelle werden die Startwerte verglichen.

	Cu, Serien C009 und C010	Cu-Leg., Serien A009 und A010
$S_{\text{mean}} (9\text{ mT}) [\%/mT]$	0,44	0,72
$\Delta S_{\text{mean}} (9\text{ mT}) [\%/mT]$	0,02	0,04
$S_{\text{mean}} (12\text{ mT}) [\%/mT]$	0,40	0,48
$\Delta S_{\text{mean}} (12\text{ mT}) [\%/mT]$	0,05	0,04
Differenz $S_{\text{mean}} (9\text{ mT zu } 12\text{ mT}) [\%/mT]$	0,04	0,24

Tabelle 5.17: Vergleich der gemittelten Sensitivitäten bei 9 mT und 12 mT

Für das System mit reiner Cu-Zwischenschicht büßt man beim Wechsel von $AP = 9\text{ mT}$ zu $AP = 12\text{ mT}$ im Mittel nur $0,04\text{ \%/mT}$ ein und liegt so fast auf dem Niveau des optimalen Arbeitspunktes. Bei der legierten Zwischenschicht verliert man im Gegensatz dazu

0,24 %/mT. Dies spiegelt sich wider in der Kurvenform des Major-Loops (vergleiche Abbildung 5.21).

Die Bestimmung der Ausfallzeiten t_{failure} wird beispielhaft für den Auslagerungsprozess bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ in Abbildung 5.34 dargestellt.

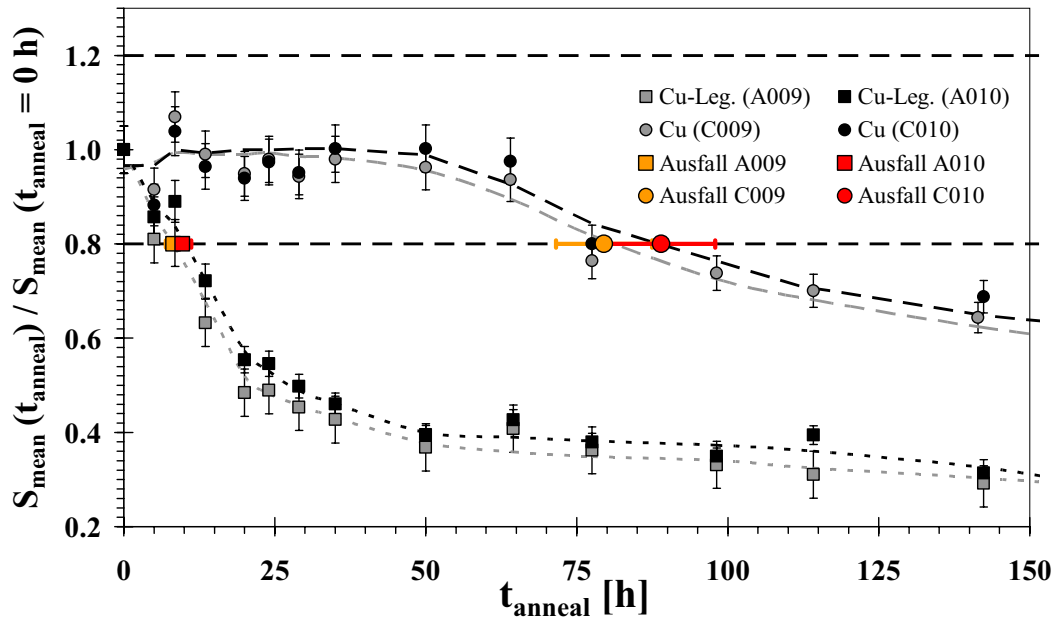


Abbildung 5.34: Normierte Darstellung des Verlaufs von S (12 mT) durch die Auslagerung bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$; die hervorgehobenen Punkte stellen den Zeitpunkt des Ausfalls der 4 betrachteten Probenreihen dar

Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, werden mit Hilfe des Versagenskriteriums (Veränderung von $\Delta S = \pm 20\%$) die Ausfallzeiten für die verschiedenen Auslagerungstemperaturen bestimmt werden und in Tabelle 5.18 zusammengefasst.

T [°C]	Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2.39 \text{ nm}$ Serie A009		Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2.39 \text{ nm}$ Serie A010		Cu $d_{\text{inter}} = 2.30 \text{ nm}$ Serie C009		Cu $d_{\text{inter}} = 2.30 \text{ nm}$ Serie C010	
	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [%]
200	154	5	163	5	504	13	485	13
210	64	11	75	11	342	5	343	5
220	26	15	20	15	93	5	101	5
230	8	12	10	12	80	8	89	8
240	8	15	13	15	32	5	33	5
250	6	15	5	15	12	6	12	6

Tabelle 5.18: Ausfallzeiten t_{failure} und Fehlerabschätzung für AP = 12 mT

Aus diesen Ausfallzeiten lässt sich wiederum ein Arrhenius-Diagramm erstellen (Abbildung 5.35), und mit Hilfe der Regression erhält man auch für $AP = 12$ mT eine effektive Aktivierungsenergie E_A und die materialspezifische Konstante A (Tabelle 5.19).

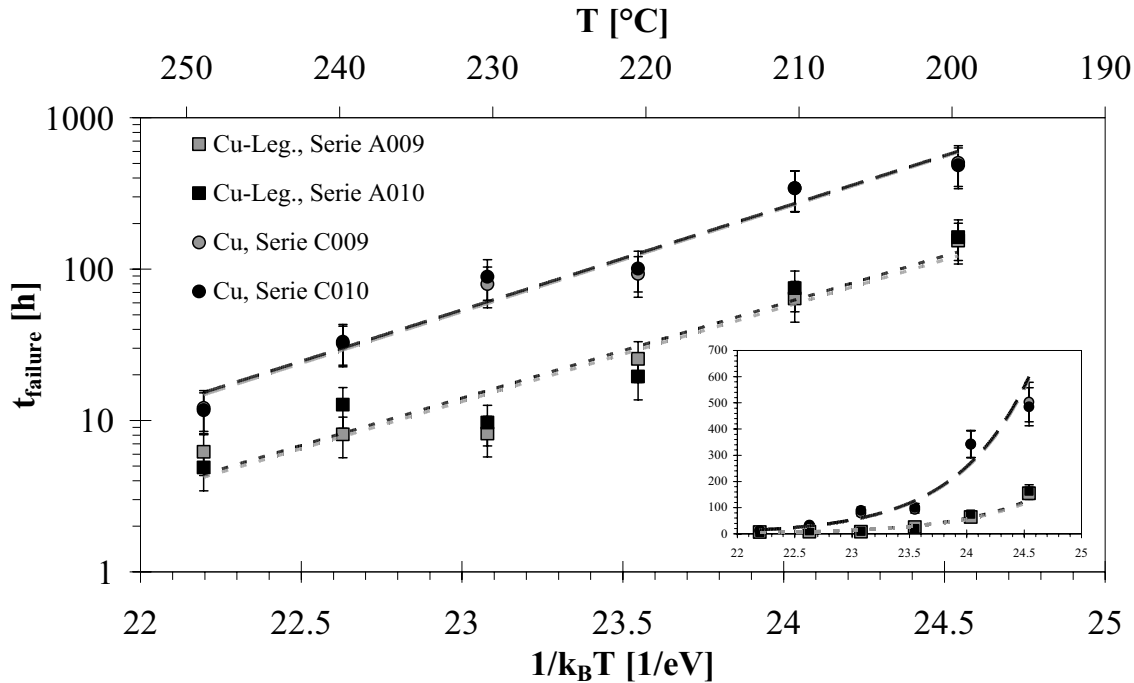


Abbildung 5.35: Arrhenius-Diagramm für die Probenserien mit reiner Cu- und legierter Cu-Zwischenschicht für $AP = 12$ mT (eingefügt: nicht-logarithmischer Plot)

System	A [h]	E_A [eV]
Cu-Leg., Serie A009	$6,17 \cdot 10^{-14}$	1,44
Cu-Leg., Serie A010	$5,61 \cdot 10^{-14}$	1,44
Cu, Serie C009	$1,03 \cdot 10^{-14}$	1,57
Cu, Serie C010	$1,28 \cdot 10^{-14}$	1,56

Tabelle 5.19: Aktivierungsenergie E_A und Materialkonstante A für $AP = 12$ mT

In Tabelle 5.20 werden die Mittelwerte der Experimente bei $AP = 9$ mT mit denen bei $AP = 12$ mT verglichen (siehe Tabelle 5.14 und Tabelle 5.19):

	$\Delta E_A = E_A(12 \text{ mT}) - E_A(9 \text{ mT})$ [eV]	$\Delta E_A / E_A(9 \text{ mT})$ [%]
Cu-Leg. (mittel)	-0.145	- 9
Cu (mittel)	+ 0.100	+ 7

Tabelle 5.20: Veränderung der Aktivierungsenergie E_A zwischen den Experimenten bei $AP = 12$ mT und $AP = 9$ mT

Die Proben mit reiner Cu-Zwischenschicht zeichnen sich bei 12 mT durch eine um 7 % größere Aktivierungsenergie aus, bei den Proben mit legierter Zwischenschicht nimmt E_A um 9 % ab. Bei beiden Materialsystemen liegt E_A aber auch für $AP = 12$ mT in einem Bereich, der typisch für Grenzflächendiffusion ist.

Mit den neu bestimmten Materialkonstanten kann man wiederum die Lebensdauern für die Einsatztemperaturen von 150°C bis 160°C berechnen (siehe Tabelle 5.21):

T [°C]	Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2.39$ nm Serie A009		Cu-Leg. $d_{\text{inter}} = 2.39$ nm Serie A010		Cu $d_{\text{inter}} = 2.30$ nm Serie C009		Cu $d_{\text{inter}} = 2.30$ nm Serie C010	
	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]	t_{failure} [h]	$\Delta t_{\text{failure}}$ [h]
150	7800	± 1200	8500	± 1300	57000	± 8500	56000	± 8400
160	3200	± 500	3400	± 500	21000	± 3000	21000	± 3000

Tabelle 5.21: Berechnete Lebensdauern für $AP = 12$ mT

Für die Cu-Legierung liegen die Werte im Einsatzbereich geringfügig unterhalb den Werten für $AP = 9$ mT und erfüllen damit ebenfalls nicht die Anforderungen für den automobilen Einsatz (vergleiche mit Tabelle 5.16).

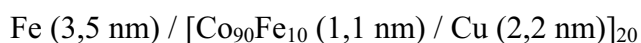
Mit Cu als Zwischenschicht wird durch die Wahl des alternativen $AP = 12$ mT im Vergleich zu $AP = 9$ mT die Lebensdauer deutlich erhöht. Bei der unteren Einsatztemperatur $T_{\text{Einsatz}} = 150^\circ\text{C}$ wird mit Abzug der Toleranz für beide Probenserien eine Lebensdauer von ca. 48000 h vorhergesagt. Damit befindet man sich oberhalb der geforderten Einsatzzeit von 40000 h, die wie oben beschrieben einen Sicherheitsfaktor von 4 beinhaltet. Für die obere Einsatztemperatur $T_{\text{Einsatz}} = 160^\circ\text{C}$ ergibt sich nach Abzug der Toleranz eine Lebensdauervorhersage von 18000 h. Diese liegt oberhalb der Forderung ohne den Sicherheitsfaktor 4. Unter der Annahme, dass ein Sensor nicht ständig bei der höchstzulässigen Temperatur betrieben wird, muss überprüft werden, ob auch mit dem Sicherheitsfaktor 2 eine Zulassung des Materialsystems erfolgen kann. Weiterhin muss geklärt werden, ob die Anfangssensitivität von 0.4 %/mT ausreichend für den Einsatz ist. Diese Abklärung muss durch die relevanten Stellen des industriellen Partners erfolgen (vergleiche Kapitel 2.7.2).

5.4 Degradationsmechanismen von CoFe / Cu und CoFe / Cu_{Leg}

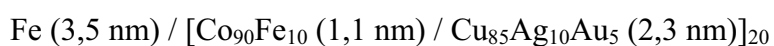
Die vorangegangenen Kapitel beschäftigten sich mit der Veränderung des GMR-Effektes und mit ihm zusammenhängenden Größen wie der Sensitivität und dem Arbeitspunkt durch den Einfluss von Wärmeenergie. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die technologisch wichtigen Fragen der thermischen Belastung während des Sensoraufbaus und der Anwendung gelegt. Da die magnetoresistiven Eigenschaften wie in Kapitel 3.4 beschrieben von der Mikrostruktur des Schichtpaketes abhängen, wird zum Verständnis der Veränderungen eine Charakterisierung mittels Röntgentechniken und Elektronenmikroskopie durchgeführt (vergleiche Kapitel 4). Untersucht werden die Proben, die zur Bestimmung der Kurzzeitstabilität verwendet wurden. Da es sich dabei um Proben handelt, die den grundlegenden Schichtaufbau aufweisen, aber nicht als Sensor strukturiert wurden, können sie direkt den volumen-mittelnden Techniken der Röntgen-Strukturanalyse unterworfen werden, um Informationen über die reelle Struktur der Multilag zu erhalten. Mit zusätzlicher Präparation von Dünnschliffproben kann mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie (Philips CM20) hochauflösende Mikroskopie und Elektronenbeugung zur Strukturanalyse angewendet werden.

Die verwendeten Proben wiesen wie in Kapitel 5.2 folgenden Aufbau auf:

i) Probenserie mit reiner Kupfer-Zwischenschicht:



ii) Probenserie mit legierter Kupfer-Zwischenschicht:



Aufgrund der ähnlichen Anzahl von Elektronen haben Co und Cu einen sehr kleinen Beugungs-Kontrast. Dies erschwert die quantitative Evaluation von Röntgen-Reflektivitätsexperimenten und das Sichtbarmachen der Grenzflächen mittels TEM. Um die Informationstiefe zu erhöhen, wurden bei den SAXS-Experimenten wie in Kapitel 4.3.4 beschrieben verschiedene Wellenlängen verwendet.

Laborquelle mit $\lambda (\text{Cu } K_{\alpha}) = 0,1542 \text{ nm}$

Synchrotron-Quelle HASYLAB am DESY (Hamburg) mit (siehe Abbildung 4.11)

$$\lambda_{\text{Synch1}} = 0,113 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{Synch2}} = 0,137 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{Synch3}} = 0,139 \text{ nm}$$

Dabei wird der grösste Kontrast bei Messungen direkt vor der Absorptionskante des Cu mit der Wellenlänge $\lambda_{\text{synch2}} = 0,137$ nm erzielt.

Die Veränderung der magnetoresistiven Kenngrößen wurde in Kapitel 5.2 detailliert beschrieben und hier nochmals kurz wiederholt (siehe Tabelle 5.22):

T_{kurz}	GMR (CoFe / Cu)	GMR (CoFe / Cu _{Leg.})
[°C]	[%]	[%]
wie hergestellt	25,2	20,7
235	25,3	22,8
340	18,3	6,6

Tabelle 5.22: GMR-Effekt nach verschiedenen Schritten der Wärmebehandlung (vergleiche auch Abbildung 5.16)

5.4.1 Strukturelle Charakterisierung von $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$

5.4.1.1 Unbehandelte Proben

Um Veränderungen in der Struktur des Schichtpakets aufzuklären, muss zunächst der Anfangszustand direkt nach der Herstellung bestimmt werden. Dazu wurden mit den oben aufgelisteten Wellenlängen der Röntgenstrahlung Reflektogramme aufgenommen. Um die Messungen bei verschiedenen Wellenlängen in einem Diagramm vergleichend darstellen zu können, wird auf der Abszisse der Einfallswinkel durch den Wellenvektor q_z ersetzt, der sich wie folgt errechnen lässt:

$$q_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (5.2)$$

q_z : Wellenvektor in z-Richtung

θ : Einfallswinkel

λ : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

In Abbildung 5.36 sind beispielhaft Reflektogramme mit optimierter, nicht-legierter Cu-Zwischenschicht dargestellt.

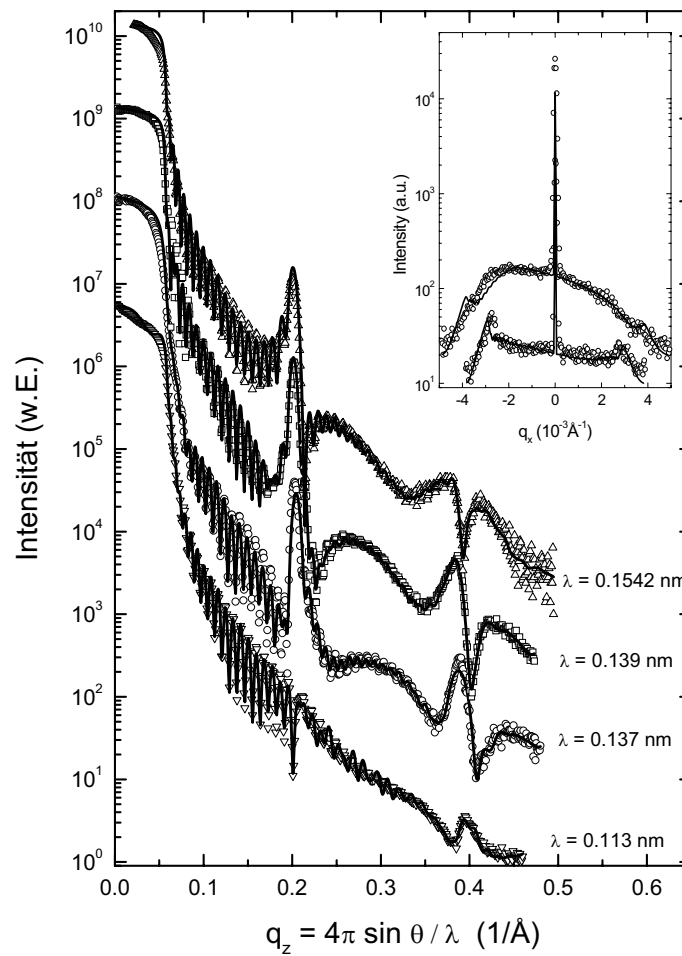


Abbildung 5.36: Reflektogramme der GMR-Multilagen mit reiner Cu-Zwischenschicht ($d_{\text{CoFe}} = 1,1 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu}} = 2,2 \text{ nm}$, $N = 20$) gemessen bei verschiedenen Wellenlängen ($\lambda = 0,113 \text{ nm}$; $0,137 \text{ nm}$; $0,139 \text{ nm}$; $0,1542 \text{ nm}$)
 Eingefügt: Ω -Scans durchgeführt mit $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$
 obere Kurve: am 1. Bragg-Reflex
 untere Kurve: vor dem 1. Bragg-Reflex

Zur Verdeutlichung des oszillierenden Charakters der Messkurve wird in Abbildung 5.37 ein Ausschnitt des Experiments bei $\lambda = 0,113 \text{ nm}$ vergrößert dargestellt.

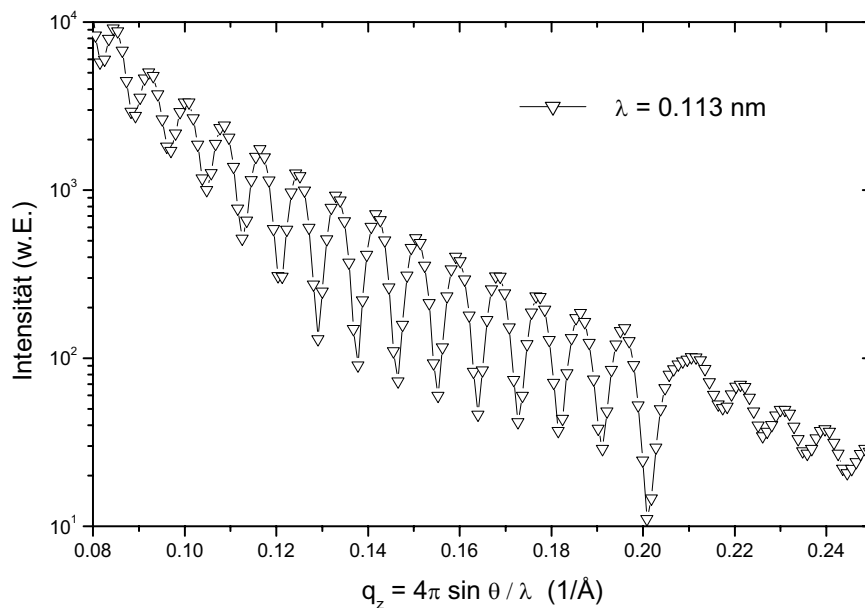


Abbildung 5.37: Vergrößerte Darstellung des Reflektogramms einer GMR-Multilage mit reiner Cu-Zwischenschicht gemessen mit $\lambda = 0,113 \text{ nm}$

Die wesentlichen strukturellen Faktoren, die den Verlauf einer Reflektivitätskurve bestimmen, sind die Schichtdicken $d_{\text{individuell}}$ jeder einzelnen Lage des Schichtpaketes und die Rauigkeiten $\sigma_{\text{individuell}}$ jeder Grenzfläche dieser Schichten. Um diese Faktoren quantitativ zu bestimmen, wird ein Schichtaufbau modelliert und dessen Reflektivitätskurve berechnet. Durch eine iterative Anpassung des Modells an die tatsächliche Messkurve werden $d_{\text{individuell}}$ und $\sigma_{\text{individuell}}$ bestimmt (vergleiche Kapitel 4.3). Die Veränderung des Strukturmodells, das der Simulation zugrunde liegt, wird dabei simultan für die Messungen bei verschiedenen Wellenlängen vorgenommen und als Resultat die mittleren Werte d_{Cu} und d_{CoFe} dargestellt (Abbildung 5.38) bzw. σ_{Cu} und σ_{CoFe} (siehe Abbildung 5.39).

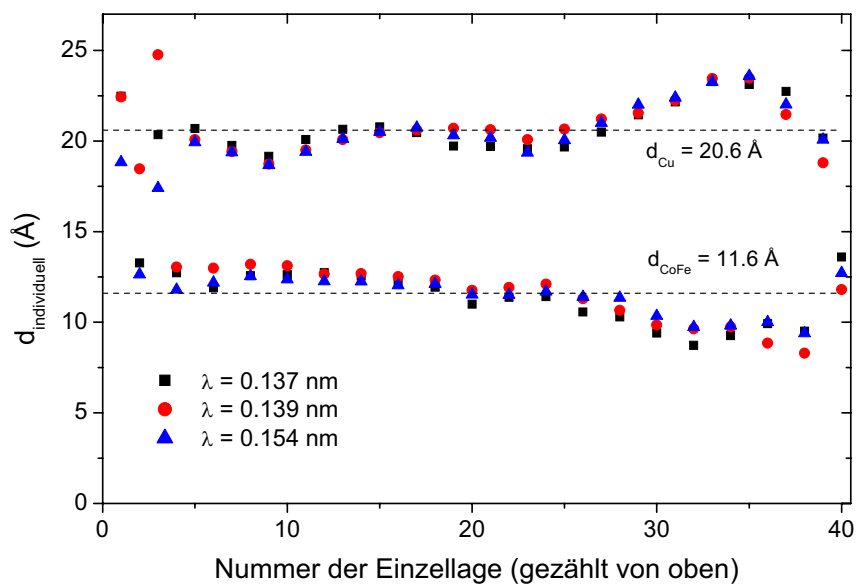


Abbildung 5.38: Schichtdicken d_{Cu} und d_{CoFe} bestimmt durch die simultane Anpassung der Reflektogramme bei verschiedenen Wellenlängen λ

Die mittleren Dicken betragen für die Zwischenschicht d_{Cu} (as prep.) = 2,06 nm ($\pm 0,11$ nm) und für die magnetische Schicht d_{CoFe} (as prep.) = 1,16 nm ($\pm 0,12$ nm).

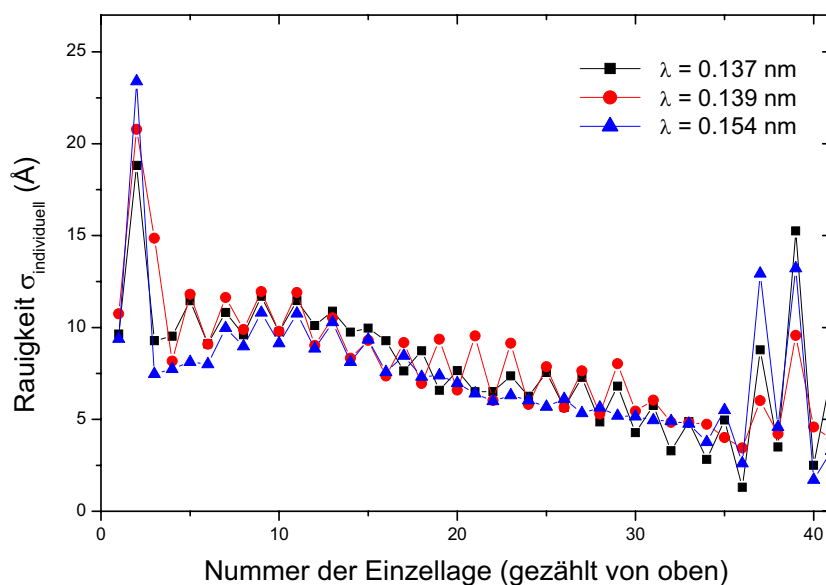


Abbildung 5.39: Rauigkeiten $\sigma_{\text{individuell}}$ der Grenzflächen bestimmt durch die simultane Anpassung der Reflektogramme verschiedener Wellenlängen λ (abwechselnd Co (obere Lage) und Cu (untere Lage))

Die mittleren Rauigkeiten betragen für die Zwischenschicht σ_{Cu} (as prep.) = 0,88 nm ($\pm 0,20$ nm) und für die magnetische Schicht σ_{CoFe} (as prep.) = 0,73 nm ($\pm 0,21$ nm).

Die Grenzflächenrauigkeit der Cu / Co₉₀Fe₁₀-Grenzflächen steigt vom Substrat zur Oberfläche von 0,5 nm bis zu 1,0 nm an (da hier Cu jeweils die untere Lage darstellt wird die Schreibweise umgedreht).

Im umgekehrten Fall mit Cu als obere Lage (Co₉₀Fe₁₀ / Cu-Grenzflächen) wird ein ähnlicher Verlauf beobachtet (von 0,3 nm zu 1,0 nm).

An der Probenoberfläche wird ein steiler Abfall der Elektronendichte sowohl für Co₉₀Fe₁₀- als auch für die Cu-Schicht beobachtet und in Abbildung 5.40 dargestellt.

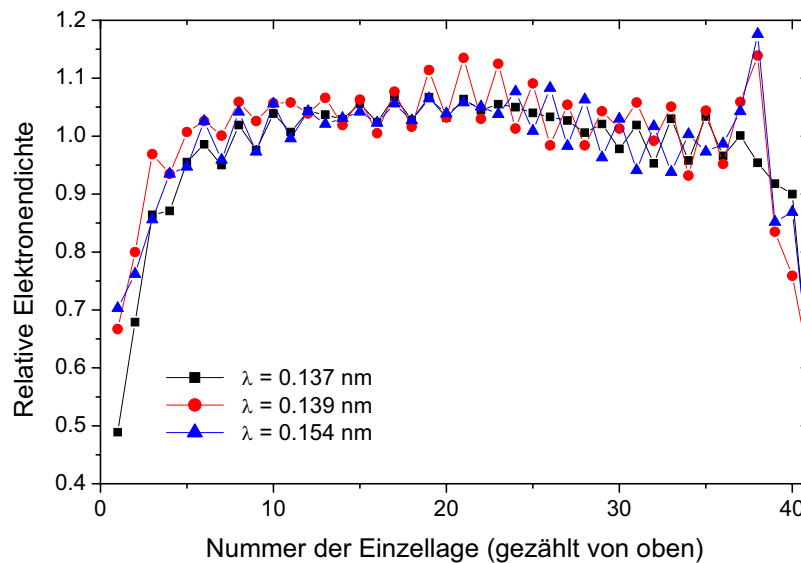


Abbildung 5.40: Verlauf der relativen Elektronendichte der CoFe/Cu-Probe direkt nach der Herstellung

Betroffen von dieser Veränderung sind die oberen drei Bilagen. Dabei beträgt die maximale Reduzierung in der obersten Schichte etwa die Hälfte des für den reinen Festkörper zu erwartenden Wertes, was durch eine Oxidation der Oberfläche erklärt werden kann. Unterstützt wird diese Interpretation durch Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop, bei der Reflexe beobachtet werden, die Cu₂O zugeordnet werden können (vergleiche Abbildung 5.45 zur Untersuchung der Proben mit legierter Zwischenschicht).

Mit Hilfe der Ω -Scans kann die laterale und vertikale Korrelationslänge l der Grenzflächenrauigkeit bestimmt werden. Die zugehörigen Messkurven sind zusammen mit den Reflektometrie-Kurven in Abbildung 5.36 zu sehen.

$$l_{\text{lateral}} = 30 \text{ nm}$$

$$l_{\text{vertikal}} = 150 \text{ nm}$$

Diese große Korrelationslänge der Grenzflächenstörungen wird bestätigt durch starke Maxima der resonanten diffusen Streuung, die abseits der Reflexionsrichtung beobachtet werden.

5.4.1.2 Veränderungen durch die Wärmebehandlung

Um die strukturellen Veränderungen zu erfassen, die zu den in Abbildung 5.16 dargestellten Veränderungen des GMR-Effektes führen, werden analoge Reflektivitäts-Messungen bei den Wellenlängen λ_{Synch2} , λ_{Synch3} und $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$ durchgeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit werden in Abbildung 5.41 nur die Messungen mit λ_{Synch2} dargestellt. Aufgrund der oben beschriebenen Kontraststärke sind die Veränderungen in den Reflektivitätskurven bei dieser Wellenlänge am deutlichsten ausgeprägt. Für die Kurvenanpassung werden auch die Messungen der beiden anderen Wellenlängen verwendet.

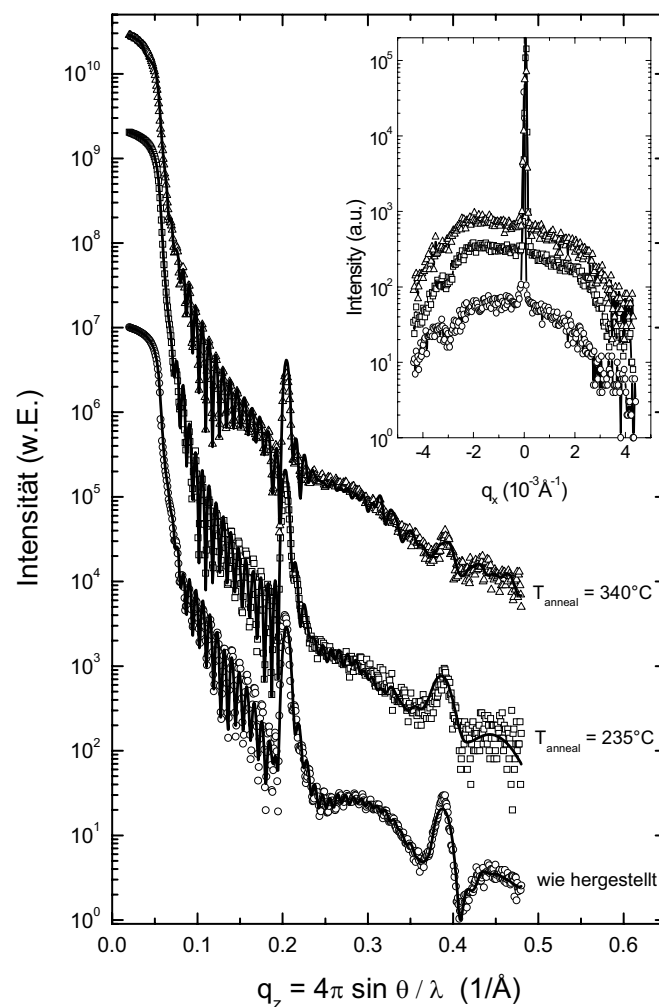


Abbildung 5.41: Reflektogramme der GMR-Multilage mit reiner Cu-Zwischenschicht ($d_{\text{CoFe}} = 1,1 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu}} = 2,2 \text{ nm}$, $N = 20$) gemessen bei $\lambda_{\text{Synch2}} = 0,137 \text{ nm}$. Eingefügt: Ω -Scan am 1. Bragg-Reflex durchgeführt mit $\lambda_{\text{Synch3}} = 0,139 \text{ nm}$.

Die Wärmebehandlung hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die mittlere Schichtdicke. Die Rauigkeit nimmt zu, was bereits qualitativ am Rückgang der Intensität der beiden Bragg-Reflexe zu erkennen ist. Die Zunahme des Anteils diffuser Streuung, der im eingefügten Bild in Abbildung 5.41 zu erkennen ist, spiegelt eine Zunahme der geometrischen Grenzflächenrauigkeit wieder. Die Verbreiterung des Reflexes in Reflektionsrichtung zusammen mit der Abflachung der Intensität an den Rändern (die s. g. Yoneda-Flügel), die nach der Auslagerung bei $T_{\text{anneal}} = 340^{\circ}\text{C}$ beobachtet wird, ist auf das beginnende Aufbrechen der Grenzflächen zurückzuführen. Man beobachtet bei dieser Temperatur den Übergang von kontinuierlichen zu diskontinuierlichen Multilagen. Die Parameter, die das $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ -Multilagenmodell zu verschiedenen Stadien der Wärmebehandlung beschreiben, sind in Tabelle 5.22 zusammengefasst.

Parameter	$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$	Cu
$d_{\text{as prep.}} [\text{nm}]$	1,16 ($\pm 0,12$)	2,06 ($\pm 0,11$)
$d (T_{\text{anneal}} = 235^{\circ}\text{C}) [\text{nm}]$	1,16 ($\pm 0,12$)	2,04 ($\pm 0,15$)
$d (T_{\text{anneal}} = 340^{\circ}\text{C}) [\text{nm}]$	1,19 ($\pm 0,13$)	2,02 ($\pm 0,20$)
$\sigma_{\text{as prep.}} [\text{nm}]$	0,73 ($\pm 0,21$)	0,88 ($\pm 0,20$)
$\sigma (T_{\text{anneal}} = 235^{\circ}\text{C}) [\text{nm}]$	0,83 ($\pm 0,27$)	1,03 ($\pm 0,20$)
$\sigma (T_{\text{anneal}} = 340^{\circ}\text{C}) [\text{nm}]$	0,87 ($\pm 0,30$)	1,15 ($\pm 0,30$)

Tabelle 5.23: Mittlere Schichtdicken und –rauigkeiten zu verschiedenen Stadien der Wärmebehandlung am System $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$

Die Kristallstruktur des Viellagensystems kann mittels Röntgen-Diffraktometrie untersucht werden. In Abbildung 5.42 ist das Diffraktogramm im Winkelbereich des (111)-Reflexes von Cu dargestellt.

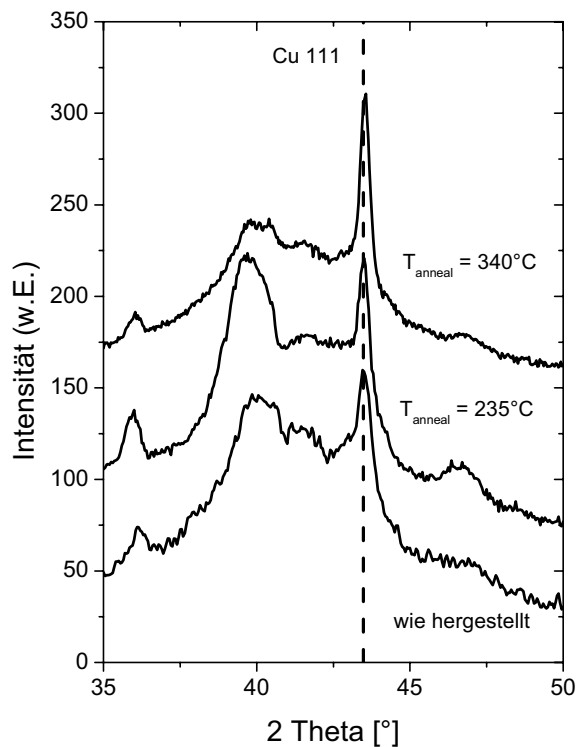


Abbildung 5.42: Röntgen-Diffraktometrie an $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ -Multilagen im Bereich des Cu-(111)-Reflexes (gestrichelte Linie) zu verschiedenen Stadien der Wärmebehandlung ($\lambda_{\text{Labor}} = 0,1542 \text{ nm}$)

Die Struktur zeichnet sich durch eine weite Variation der Gitterabstände aus, was an den breiten Satelliten-Reflexen in der Umgebung des (111)-Reflexes zu allen Stadien der Studie zu erkennen ist. Diese Variation ist im Besonderen auf die Anwesenheit des $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ zurückzuführen, das anstatt der thermodynamisch stabileren hexagonalen ebenfalls eine kubisch flächenzentrierte Struktur annimmt. Die grösste Intensität der Satelliten-Reflexe in Relation zum regulären (111)-Reflex tritt bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ auf.

Um zu untersuchen, ob sich die Multilage durch eine bevorzugte Kristallorientierung auszeichnet, wurden Ω -Scans an der (111)-Position von Cu durchgeführt. Es konnte keine bevorzugte Orientierung festgestellt werden.

5.4.2 Strukturelle Untersuchung von $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$

5.4.2.1 Unbehandelte Proben

Wie in Kapitel 4.3.4 beschrieben, können auch für die Legierung $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ Real- und Imaginäranteil des Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung berechnet werden (vergleiche Abbildung 4.11). Mittels dieser Abhängigkeit wird für $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,1542 \text{ nm}$ der grösste Streukontrast vorhergesagt, wohingegen er bei den Wellenlängen $\lambda_{\text{Synch2}} = 0,137 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Synch3}} = 0,139 \text{ nm}$ klein zu erwarten ist. Tatsächlich

beobachtet man jedoch sowohl für Cu als auch für die Legierung $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ den grössten Kontrast bei $\lambda_{\text{Synch}} = 0,137 \text{ nm}$, was an der Ausprägung des Bragg-Reflexes in Abbildung 5.43 deutlich zu erkennen ist. Da sich die Reflektivitätskurven der Proben mit reiner und mit legierter Cu-Zwischenschicht sich nicht wie erwartet unterscheiden, kann man auch für das legierte System von CoFe/Cu-Grenzflächen ausgehen.

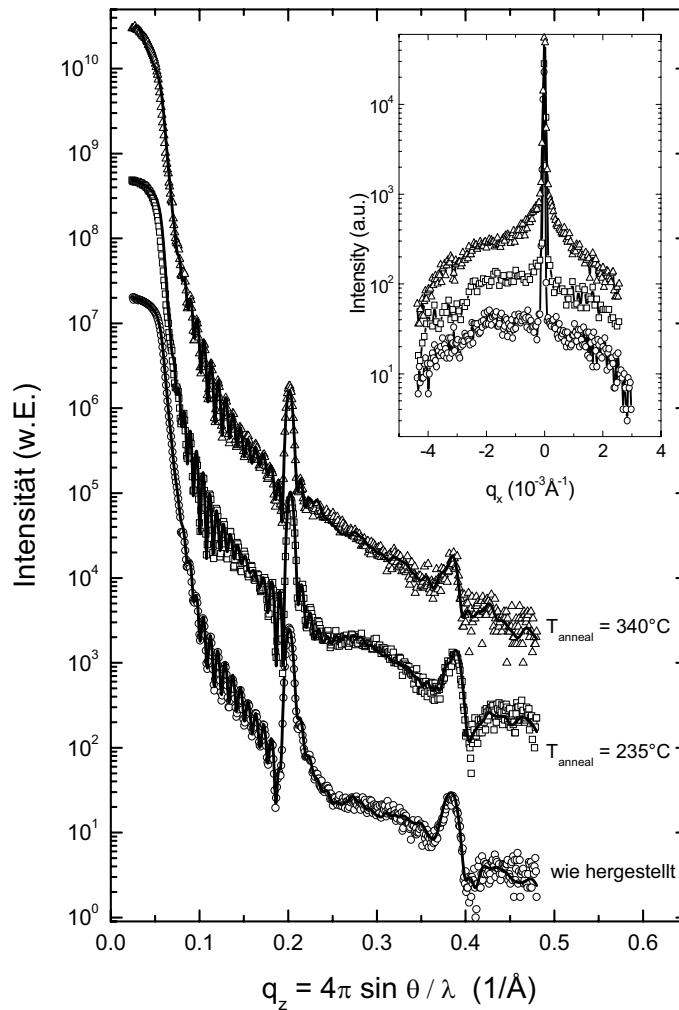


Abbildung 5.43: Reflektivitätskurven der GMR-Multilagen mit legierter Zwischenschicht ($d_{\text{CoFe}} = 1,1 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu-Leg.}} = 2,2 \text{ nm}$, $N = 20$) gemessen bei $\lambda = 0,137 \text{ nm}$
Eingefügt: Ω -Scan am 1. Bragg-Reflex durchgeföhrt mit $\lambda = 0,139 \text{ nm}$

Der beobachtete Phasensprung, die Positionen der Kiesig-Oszillationen und der Winkel der Totalreflexion deuten darauf hin, dass das System aus Cu-Schichten mit Ausscheidungen von Au und Ag aufgebaut sind. Mit diesen Annahmen werden dann auch die besten Übereinstimmungen beim Anpassen der simulierten Reflektivitätskurven an die Messkurven erzielt.

Die Parameter der Modellierung für die Schichtstruktur der Proben wird analog der Muster der reinen Kupferschicht in Abbildung 5.44 dargestellt.

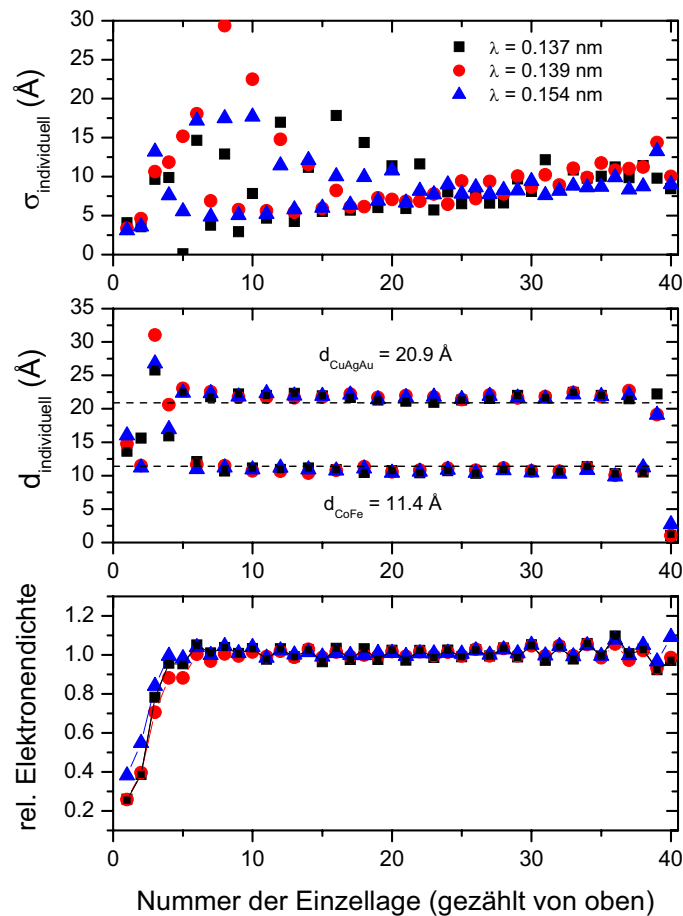


Abbildung 5.44: Verlauf der Rauigkeit, der Schichtdicke und der relativen Elektronendichte über der Zahl der Schichten (gezählt von oben)

Der Verlauf der Grenzflächenrauigkeit $\sigma_{\text{individuell}}$ vom Buffer zur Oberfläche der Probe nimmt vergleichbar zur Probe mit reiner Cu-Zwischenschicht zu. Die Schwankungen der Schichtdicken $d_{\text{individuell}}$ erscheinen dabei kleiner als die des reinen Cu.

Genau wie bei den Proben mit reiner Cu-Zwischenschicht beobachtet man den Abfall der Elektronendichte an der Oberfläche, der auf die Bildung von Cu_2O zurückzuführen ist. Mit Hilfe von oberflächennaher Elektronen-Diffraktometrie wird das Auftreten von Kupferoxid Cu_2O bestätigt (siehe Abbildung 5.45). Bei welchem Präparationsschritt die Oxidation stattfindet, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Da die Proben zwischen der Herstellung und der strukturellen Charakterisierung mehrere Wochen an Luft gelagert wurden, wurde die Messung des GMR-Effektes von unbehandelten Proben beider Materialsysteme nach den Synchrotron-Untersuchungen wiederholt und keine signifikante

Veränderung bei der Größe des GMR-Effekts festgestellt. Man kann daher davon ausgehen, dass eine Oxidation, die nur die oberen 3 Bilagen des Schichtpaketes betrifft, keinen bedeutenden negativen Einfluss auf die Funktionalität des Schichtpaketes hat. Mit Hilfe der Elektronenbeugung (siehe Kapitel 4.5) eine zufällige Kristallorientierung bestätigt werden.

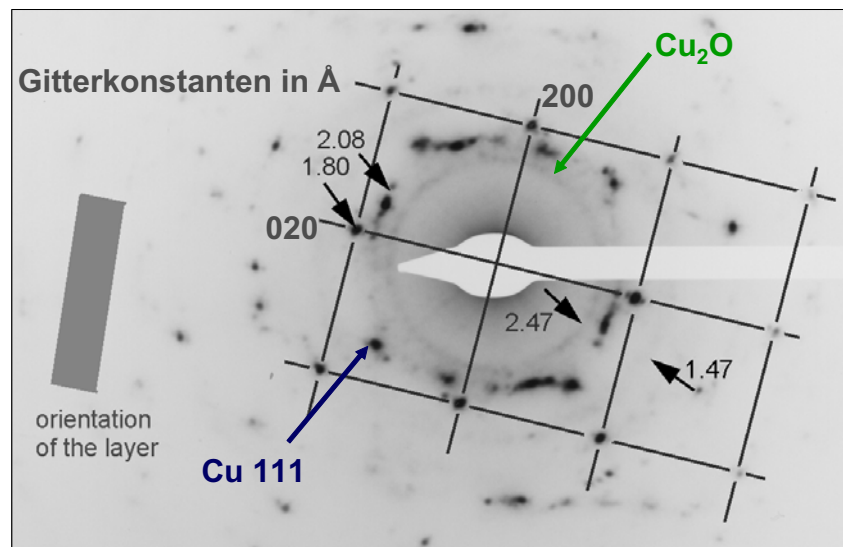


Abbildung 5.45: Elektronenbeugung an einem 250 nm langen Teilstück einer $[\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{\text{Leg.}}]_{20}$ Multilage mit $d_{\text{CoFe}} = 1,1$ nm und $d_{\text{Cu-Leg.}} = 2,3$ nm. Die Reflexe der Cu-Netzebenen (111) und (200) zeigen die größte Intensität. Ebenfalls zu erkennen sind die (111), (200) und (220) des Cu_2O .

Den in Abbildung 5.45 hervorgehobenen Netzebenen des Cu_2O können folgende Netzebenenabstände a zugeordnet werden:

Netzebene	a (Cu_2O) [nm]
(111)	0,247
(200)	0,208
(220)	0,147

Tabelle 5.24: Netzebenenabstände des oberflächen-nahen Cu_2O

Mit hochauflösender Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) kann die Periodizität der Multilagen visualisiert werden. Um das Problem des geringen Streukontrastes zwischen legierten Cu- und Co-Schichten zu lösen, muss dafür jedoch mit starkem Überfokus gearbeitet werden. Eine Aufnahme einer unbehandelten $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{\text{Leg.}}$ -Probe ist in Abbildung 5.46 dargestellt.

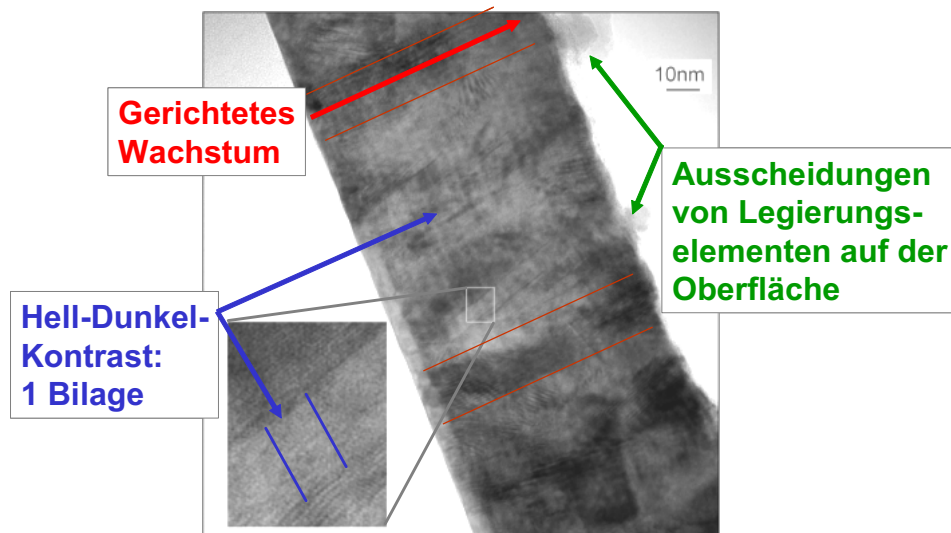


Abbildung 5.46: TEM-Querschnitts-Aufnahme einer $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ -Leg.-Multilage direkt nach der Herstellung. Zur Visualisierung der Grenzflächen wird mit starkem Überfokus gearbeitet

Deutlich zu erkennen ist ein Muster aus hellen und dunklen Grautönen, das der periodischen Multilagenstruktur entspricht. Die Auflösung genügt jedoch nicht, die Grenzflächen direkt abzubilden und zu analysieren. Zur Verdeutlichung ist ein Bereich, auf dem 2 Bilagen zu erkennen sind, vergrößert dargestellt, eine Bilage wird dabei durch blaue Linien hervorgehoben.

Mit den roten Linien wird das gerichtete Kornwachstum der 10 bis 20 nm breiten Körner vom Substrat hin durch den gesamten Block des Schichtpakets hervorgehoben.

Auf der Oberfläche der Probe sind Ausscheidungen zu erkennen, die isoliert mit einem Durchmesser von ca. 5 bis 20 nm vorliegen und mittels energiedispersiver Spektroskopie als reine Ag-Abscheidungen identifiziert werden. Das Ag liegt also nicht als Bestandteil der Legierung $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ vor, sondern bildet auch bei abwechselnd fortschreitender Abscheidung von CoFe und Cu-Leg. Tropfen an der Oberfläche.

5.4.2.2 Veränderungen durch die Wärmebehandlung

Auch die Veränderungen in der Schicht aufgrund der Wärmebehandlungen sind ähnlich denen der Proben mit reiner Cu-Zwischenschicht. So bleiben die Schichtdicken wie erwartet konstant, die Grenzflächenrauigkeit nimmt leicht zu. Die Parameter, die mit Hilfe der simultanen Anpassung von kalkulierten Reflektometrie-Kurven an die Messdaten erhalten wurden, sind in Tabelle 5.25 zusammengefasst:

Parameter	Co ₉₀ Fe ₁₀	Cu ₈₅ Ag ₁₀ Au ₅
$d_{\text{as prep.}}$ [nm]	1,14 (\pm 0,13)	2,09 (\pm 0,11)
d ($T_{\text{anneal}} = 235^\circ\text{C}$) [nm]	1,13 (\pm 0,12)	2,08 (\pm 0,12)
d ($T_{\text{anneal}} = 340^\circ\text{C}$) [nm]	1,09 (\pm 0,14)	2,11 (\pm 0,14)
$\sigma_{\text{as prep.}}$ [nm]	0,75 (\pm 0,21)	0,89 (\pm 0,20)
σ ($T_{\text{anneal}} = 235^\circ\text{C}$) [nm]	0,75 (\pm 0,27)	0,93 (\pm 0,25)
σ ($T_{\text{anneal}} = 340^\circ\text{C}$) [nm]	0,83 (\pm 0,30)	1,07 (\pm 0,23)

Tabelle 5.25: Mittlere Schichtdicken und –rauigkeiten zu verschiedenen Stadien der Wärmebehandlung am System Co₉₀Fe₁₀/Cu₈₅Ag₁₀Au₅

Im Gegensatz zu den Cu-Proben wird bei der legierten Zwischenschicht keine signifikante Veränderung in der Intensität der Yoneda-Flügel und der diffusen Streuung abseits der Reflektionsrichtung beobachtet (siehe eingefügtes Bild in Abbildung 5.43). Der Anteil an diffuser Streuung in Reflektionsrichtung ist im Vergleich zu den Cu-Proben jedoch stärker ausgeprägt. Im Gegensatz zu den Proben mit reiner Cu-Zwischenschicht deutet dies auf eine intakte Schichtstruktur hin, die mit zusätzlichen Streuzentren durchzogen ist, wie schon in den Erläuterungen zum Streukontrast beschrieben. Diese Streuzentren werden von den Au-Ausscheidungen in den Cu-Lagen gebildet. Die eigentliche Schichtstruktur wird also mit Hilfe der legierten Kupferschicht stabilisiert, diese Stabilisierung bringt aber nicht die angestrebte Verbesserung der magnetoresistiven Eigenschaften unter thermischer Belastung. Weiterführende Informationen zu den Veränderungen der Schichtstruktur werden mit Hilfe der Röntgenbeugung erzielt. In Abbildung 5.47 sind die Diffraktogramme im Bereich des Cu-(111)-Reflexes zu verschiedenen Stadien der Wärmebehandlung dargestellt.

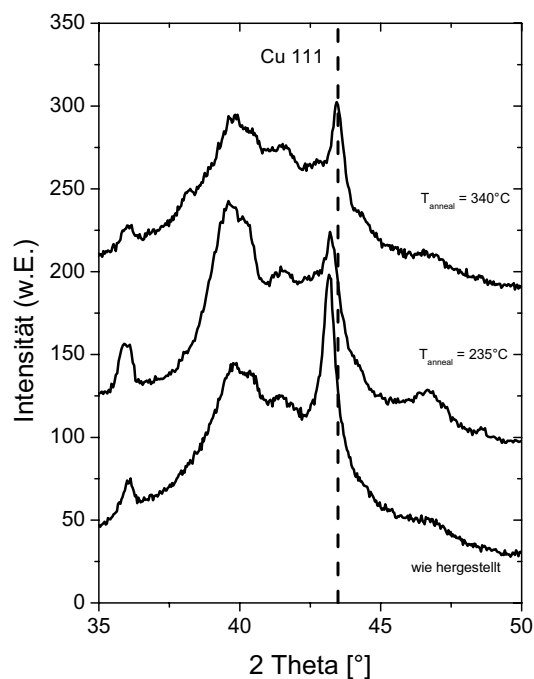


Abbildung 5.47: Röntgen-Diffraktometrie an $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ -Multilagen im Bereich des Cu-(111)-Reflexes (gestrichelte Linie) zu verschiedenen Stadien der Wärmebehandlung ($\lambda_{\text{Labor}} = 0,1542 \text{ nm}$)

Der zum (111)-Reflex des reinen Cu korrespondierende Reflex im System mit legierter Zwischenschicht wird im unbehandelten Zustand bei kleineren Winkeln beobachtet. Die Verschiebung war aber kleiner, als für eine Legierung der nominellen Zusammensetzung $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ zu erwarten wäre. Durch die Wärmebehandlung wird der (111)-Reflex zu größeren Winkeln verschoben, bis er bei $T_{\text{anneal}} = 340^\circ\text{C}$ die Position der nicht-legierten Zwischenschicht erreicht. Dies bedeutet, dass nun der größte Teil der im Cu gelösten Fremdatome zu separaten Ausscheidungen in der Cu-Matrix ausgeschieden wurden.

Die Satellitenreflexe der Überstruktur weisen bei $T_{\text{anneal}} = 235^\circ\text{C}$ die größte Intensität auf, was wie im Fall der Cu-Zwischenschichten mit dem größten GMR-Effekt korrespondiert.

5.4.3 Modellbildung

Anhand der oben beschriebenen Beobachtungen lässt sich ein Strukturmodell aufbauen, das im Folgenden beschrieben wird.

Bei unbehandelten Proben ist die Qualität der Grenzflächen bestimmt durch eine Vermischung von Atomen der jeweils anderen Sorte(n) (vergleiche Kapitel 3.4.1 und Abbildung 3.19). Diese Vermischung wird durch die Bedingungen bei der Schichtabscheidung hervorgerufen, bei der Teilchen mit hoher Energie im Bereich von 1 bis 100 eV beim Auftreffen auf der Oberfläche in das vorher aufgebrauchte Material eindringen (Verdampfungsstechniken: ca. 0,1 eV). Beim nicht-mischbaren System **Co-Cu** wird durch die

Energie der Wärmebehandlung eine Entmischung durch Diffusionsprozesse hervorgerufen, die zu einer Verbesserung der Grenzflächenstruktur führt (siehe Abbildung 5.48).

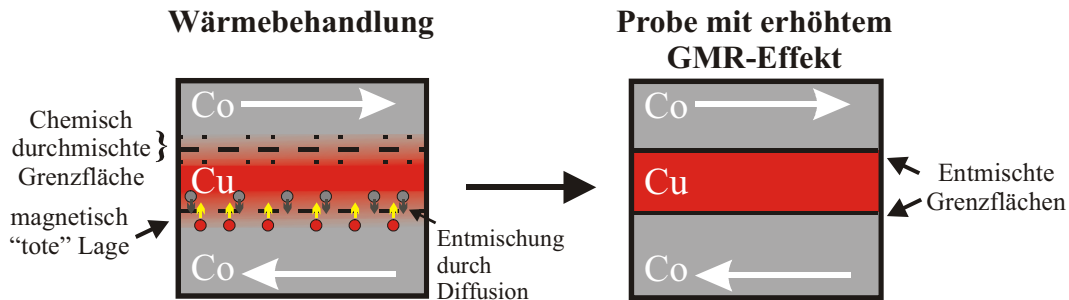
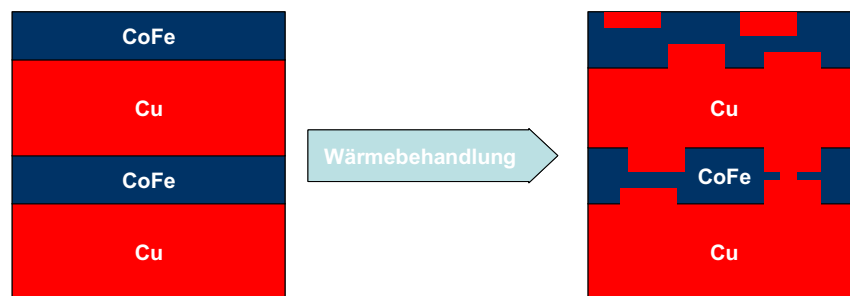


Abbildung 5.48: Modell für die Verbesserung des GMR-Effektes bei moderater Wärmebehandlung (vergleiche mit Abbildung 3.19)

Auch wenn die geometrische Rauigkeit leicht zunimmt, führt diese Verbesserung zur beobachteten Erhöhung des GMR-Effektes bei $T_{\text{anneal}} = 235^\circ\text{C}$. Diese Interpretation basiert auf den Resultaten der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Röntgen-Diffraktometrie (XRD).

Bei noch höheren Temperaturen und damit beschleunigter Diffusion wird eine weitere Zunahme der Grenzflächenrauigkeit beobachtet, was zum Aufbrechen der Multilagenstruktur und diskontinuierlichen Grenzflächen führt. Diese Veränderung der Schichtstruktur ist schematisch in Abbildung 5.49 dargestellt.



Grenzflächenrauigkeit steigt. Übergang zu diskontinuierlichen Grenzflächen.

Abbildung 5.49: Schematische Darstellung des Aufbrechens der Schichtstruktur für das System CoFe/Cu

Zusammenfassend lassen sich also für das System CoFe/Cu zwei Stufen der strukturellen Veränderung festhalten:

1. Verbesserung der Qualität der Grenzflächen durch moderate Wärmebehandlung
2. Störung des Schichtaufbaus durch Bildung von zusätzlichen Grenzflächen durch Teilchen- und Ausscheidungsbildung verbunden mit der Minimierung der Unordnung des jeweiligen Systems.

Für **CoFe/CuAgAu-Multilagen** wird durch die Wärmebehandlung die Ausscheidung der nicht-mischbaren Legierungselemente Ag und Au weiter beschleunigt. Trotz der Abscheidung

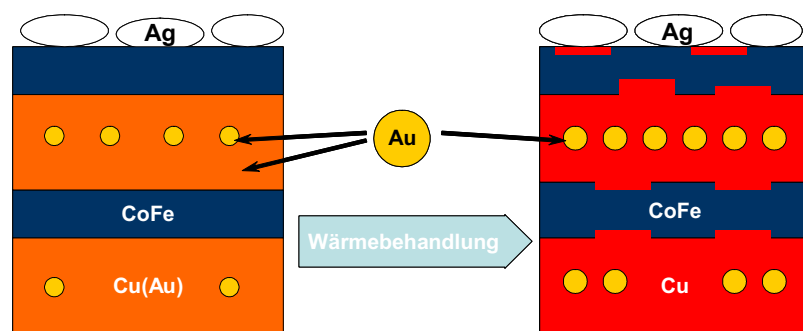
von einer vorlegierten Materialquelle der gewünschten Zusammensetzung beobachtet man eine Auftrennung in Phasen der verschiedenen Elemente. Ag bildet wie beschrieben Ausscheidungen auf der Probenoberfläche, nur ein kleiner Teil wird entsprechend des Phasendiagramms im Cu gelöst (Resultat der TEM-Untersuchungen).

Im unbehandelten Zustand wird Au im Cu gelöst, wodurch die Gitterabstände im Vergleich zu reinem Kupfer vergrößert werden. Dies spiegelt sich in den Diffraktogrammen und dem daraus entwickelten Modell zur Anpassung der Reflektivitätskurven wieder (Phasensprung). Weil der größte Streukontrast aber nicht bei der Wellenlänge auftritt, die für $\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ berechnet wurde, sondern bei derjenigen, die einer reinen Cu-Zwischenschicht entspricht, kann man schließen, dass auch im mit Ag und Au legierten System vorwiegend $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ -Grenzflächen vorliegen. In Folge der Wärmebehandlung wird gelöstes Au aus dem Cu ausgeschieden, was zu der beobachteten Annäherung des Gitterparameters an den Wert des Cu-Festkörpers (XRD) und der Erhöhung der diffusen Streuung in Reflektionsrichtung führt (SAXS). Im TEM konnten die Ausscheidungen nicht sichtbar gemacht werden.

Das Legieren der Zwischenschicht führt zu einer erhöhten strukturellen Stabilität der Schichtstruktur im Vergleich zur unlegierten Zwischenschicht, da bei gleicher Wärmebehandlung das zuvor beschriebene Aufbrechen der Grenzflächen nicht beobachtet wird bzw. weniger stark ausgeprägt ist.

Die angestrebte Stabilisierung der magnetoresistiven Eigenschaften wird jedoch nicht erreicht. Die beschleunigte Bildung von Ausscheidungen innerhalb der Zwischenschicht hat einen größeren negativen Einfluss als das Aufbrechen der Grenzflächen, weil die Ausscheidungen als zusätzliche Streuzentren wirken.

Die strukturellen Veränderungen im System mit legierter Cu-Zwischenschicht werden schematisch in Abbildung 5.50 zusammengefasst.



Grenzflächenrauigkeit steigt. Ausscheidung von Gold und Silber.

Abbildung 5.50: Modell zur Degeneration der Schichtstruktur der $\text{CoFe}/\text{CuAgAu}$ -Proben

5.4.4 Zusammenfassung

Die Strukturuntersuchungen haben gezeigt, dass das Maximum des Magnetowiderstandeffektes, das nach einer Wärmebehandlung bei $T_{\text{anneal}} = 235^\circ\text{C}$ beobachtet wird, durch eine Separation von $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ und Cu hervorgerufen wird, die direkt nach der Schichtabscheidung an den gemeinsamen Grenzflächen teilweise vermischt sind. Die geometrische Rauigkeit nimmt zu, die „diffuse Rauigkeit“ jedoch ab.

Die Abnahme des GMR-Effektes im System $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ bei höheren Auslagerungstemperaturen wird durch eine Erhöhung der Grenzflächenrauigkeit hervorgerufen, die zum Aufbrechen der Grenzflächen („non-continuous interfaces“) bis hin zum magnetischen Kurzschluss der magnetischen Lagen mit dem Verlust der Zwischenschichtkopplung führt.

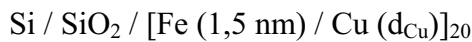
Legieren der Cu-Zwischenschicht mit Ag und Au führt zu einer strukturellen Stabilisierung der Grenzflächen, die aber aufgrund der verstärkten Ausscheidungsbildung in der Zwischenschicht bei erhöhten Temperaturen eine beschleunigte Degradation der magnetoresistiven Eigenschaften bedingt.

Für die Proben mit der „legierten“ Cu-Zwischenschicht zeigt sich, dass sich nach der Herstellung keine wahre Legierung der nominellen Zusammensetzung von $\text{Cu}_{85}:\text{Ag}_{10}:\text{Au}_5$ bildet. Nur ein Teil von Au und Ag wird in der Kupferstruktur gelöst, die verbleibenden Anteile bilden Ausscheidungen an der Probenoberfläche (Ag) und in der Kupferzwischenschicht (Au).

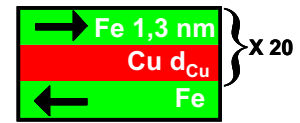
5.5 Degradationsmechanismen von Fe / Cu

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die magnetoresistiven und strukturellen Eigenschaften von Materialsystemen dargestellt, die auf dem technisch äußerst viel versprechenden System der Co/Cu-Multilagen basieren. Zur Reduzierung der Hysterese wird die Co-Schicht mit Fe legiert (vergleiche Kapitel 3.1). Die Verwendung von Fe bietet die Gelegenheit, die strukturellen und magnetischen Eigenschaften an einem Modellsystem mittels Mößbauer-Spektroskopie zu untersuchen (vergleiche Kapitel 4.4) und mit den oben beschriebenen Multilagensystemen zu vergleichen. Dabei wurde parallel mit einer dreilagigen Probe zur Charakterisierung mittels Mößbauer-Spektroskopie und einer Cu / Fe-Multilagen-Serie zur Untersuchung von magnetoresistiven und strukturellen Eigenschaften gearbeitet.

Die Multilagenseerie wurde mittels konventioneller Molekularstrahl-Epitaxie (MBE, vergleiche Kapitel 3.3) hergestellt und wies folgende Schichtfolge auf:

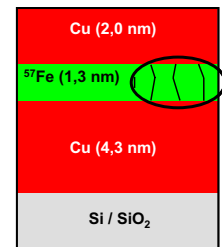
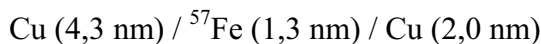


$$2,0 \text{ nm} \leq d_{\text{Cu}} \leq 3,1 \text{ nm}$$



Die strukturelle Charakterisierung erfolgt mittels Röntgen-Reflektometrie und – Diffraktometrie. Die Messung des GMR-Effekts wurden direkt nach der Herstellung und nach der Wärmebehandlung bei $T_{\text{GMR}} = 5 \text{ K}$ mit einem maximalen Feld von $B_{\text{max}} = 500 \text{ mT}$ durchgeführt. Die Wärmebehandlung erfolgte analog derjenigen, die zum Maximum des GMR-Effektes bei den Untersuchungen zur Kurzzeitstabilität führte (vergleiche Kapitel 5.2.2), in Vakuum bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ und $t_{\text{anneal}} = 1 \text{ h}$.

Die dreilagige Probe wurde mittels Mini-MBE hergestellt und wies folgende Schichtfolge auf:



Als Fe-Quelle diente dabei ${}^{57}\text{Fe}$ als Mößbauer-aktives Isotop. Die Wärmebehandlung wurde unter UHV-Bedingungen in der Präparationskammer der Mini-MBE durchgeführt.

5.5.1 Magneto-Widerstand

Der GMR-Effekt wurde wie oben beschrieben in Abhängigkeit der Cu-Zwischenschichtdicke d_{Cu} vor und nach der Wärmebehandlung gemessen. Diese Abhängigkeit wird in Abbildung 5.51 dargestellt.

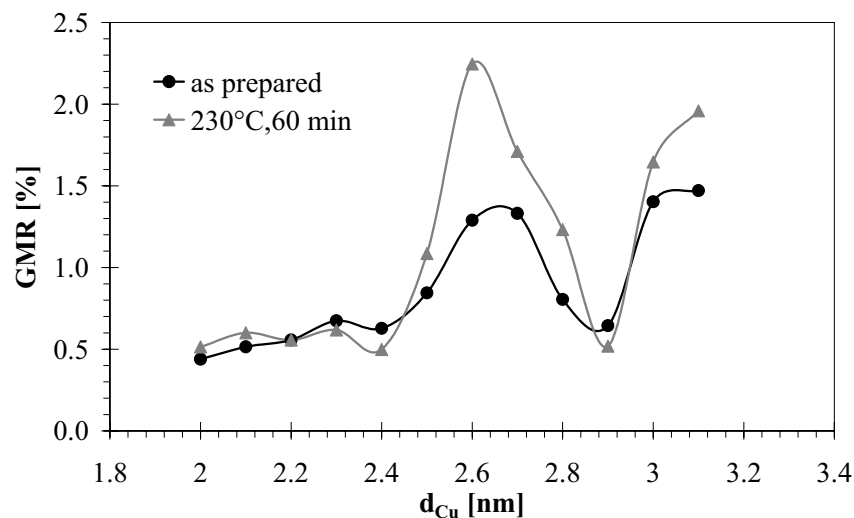


Abbildung 5.51: Abhängigkeit des GMR-Effektes von der Zwischenschichtdicke d_{Cu} vor und nach der Wärmebehandlung bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ ($T_{\text{GMR}} = 5\text{K}$, $N = 20$).

Das Maximum des GMR-Effektes wird im untersuchten Bereich der Zwischenschichtdicke bei $d_{\text{Cu}} = 2,6 \text{ nm}$ beobachtet und stimmt auch in der Größe mit den Literaturwerten überein (vgl. [Pet91]). Obwohl die absoluten Werte sehr klein sind, kann mit der Wärmebehandlung eine deutliche Steigerung des GMR-Effektes erzielt werden. Auch nach der Wärmebehandlung wird das Maximum bei $d_{\text{Cu}} = 2,6 \text{ nm}$ beobachtet:

$$\text{GMR}_{\text{as prepared}} = 1,3 \%$$

$$\text{GMR}_{\text{annealed}} = 2,3 \%$$

Der bei größeren Zwischenschichtdicken beobachtete Anstieg des Magnetowiderstandes stimmt ebenfalls mit der Literatur überein und kann mit einer Reduzierung der Unordnung im Schichtsystem bei erhöhter Cu-Dicke erklärt werden ([Piz92], vergleiche auch 3.1.4). Sehr dünne Cu-Schichten weisen eine kubisch raumzentrierte Struktur auf, die erst bei wachsendem d_{Cu} in die Gleichgewichtsphase (kubisch flächenzentriert) übergeht. Mit diesem Übergang wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper erhöht und der Basiswiderstand erniedrigt. Dadurch wird der GMR-Effekt erhöht.

Zur Verdeutlichung der Magnetfeldabhängigkeit sind in Abbildung 5.52 die MR-Kurven der Probe mit $d_{\text{Cu}} = 2,6 \text{ nm}$ vor und nach der Wärmebehandlung dargestellt.

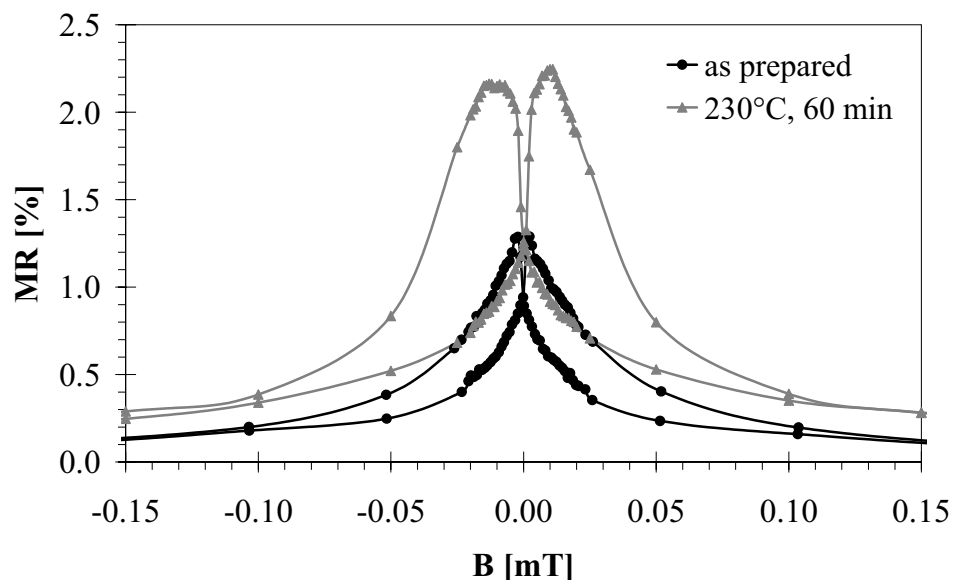


Abbildung 5.52: Magnetowiderstands-Kurve für die Multilagenprobe mit $d_{\text{Cu}} = 2,6 \text{ nm}$ und $N = 20$ bei $T_{\text{GMR}} = 5 \text{ K}$ vor und nach der Wärmebehandlung bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ und $t_{\text{anneal}} = 60 \text{ min}$

Deutlich zu erkennen ist die charakteristische MR-Kurve eines GMR-Systems. Weiterhin erkennt man die Zunahme des GMR-Effektes, der Hysterese ΔB und der Sättigungsfeldstärke

B_{Sat} . Diese Beobachtungen stimmen mit den oben beschriebenen Ergebnissen der CoFe/Cu-Multilagen und der Literatur überein.

5.5.2 Röntgen-Reflektometrie

Zur Untersuchung der Grenzflächenrauigkeit wurden Untersuchungen mittels Röntgen-Reflektometrie durchgeführt. Benutzt wurde dafür das Diffraktometer Siemens D5000 mit einem Reflektometrie-Aufsatz und Cu-Kathode. Die Wellenlänge betrug $\lambda_{\text{Labor}} = 0,1542 \text{ nm}$. Zur Modellbildung des Schichtsystems wurden Reflektivitätskurven mit Hilfe des Programms Rayflex simuliert und iterativ an die Messkurven angepasst. Eine solche Anpassung ist in Abbildung 5.53 dargestellt.

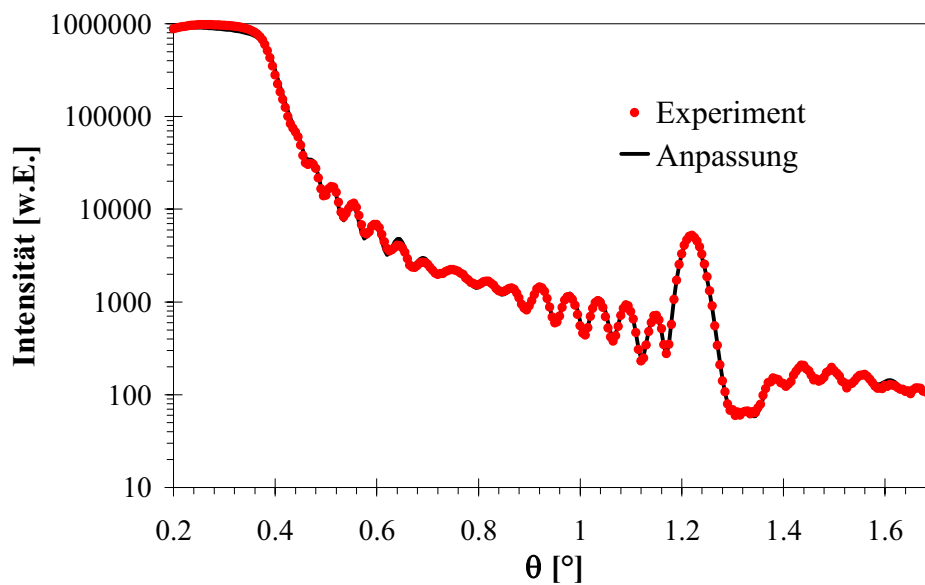


Abbildung 5.53: Reflektivität einer Fe/Cu-Multilagenprobe mit $d_{\text{Fe}} = 1,3 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu}} = 2,0 \text{ nm}$ und $N = 20$ in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ (rote Punkte: Messwerte, schwarze Linie: Simulation)

Man erkennt die gute Übereinstimmung von Simulation und Messwerten. Der Simulation liegen folgende Parameter zu Grunde:

i) Verlauf der Schichtdicke über die Probe:

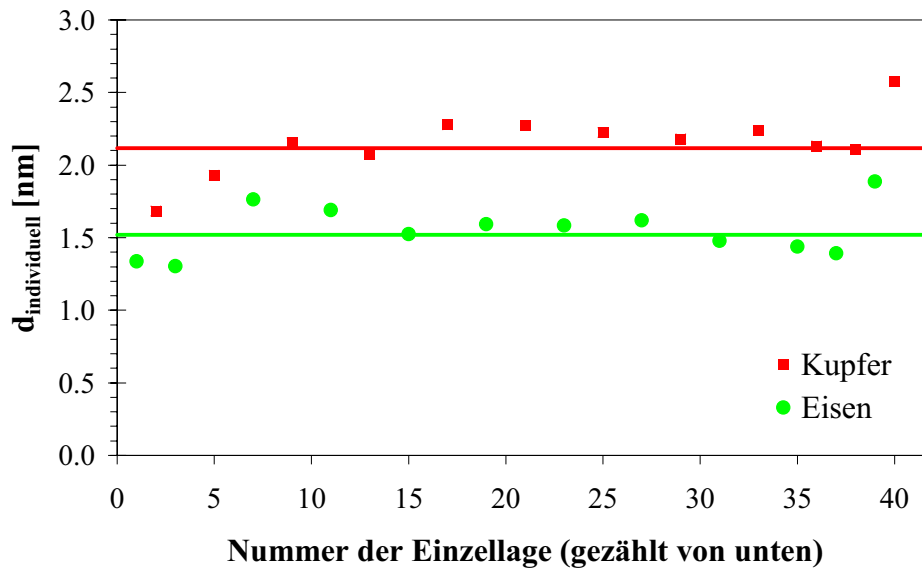


Abbildung 5.54: Verlauf der Schichtdicken einer Multilage mit den vorgegebenen Werten $N = 20$, $d_{\text{Cu}} = 2,0 \text{ nm}$ und $d_{\text{Fe}} = 1,5 \text{ nm}$

Für die Eisenschicht stimmt die Schichtdicke sehr gut mit dem angestrebten Wert überein, die Kupferschicht ist mit 2,1 nm um etwa 5 % dicker als angestrebt.

ii) Verlauf der Dichte über die Probe:

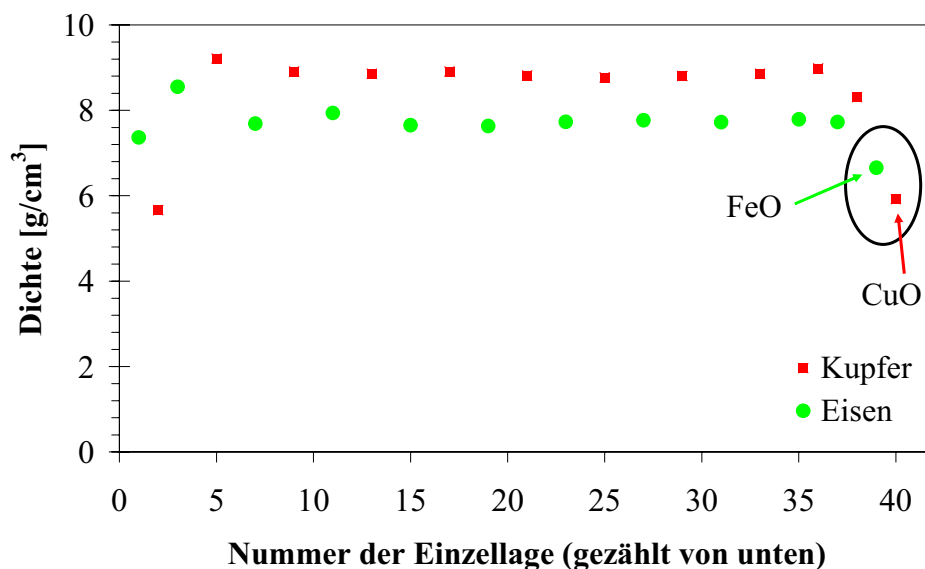


Abbildung 5.55: Verlauf der Dichte einer Multilage mit den vorgegebenen Werten $N = 20$, $d_{\text{Cu}} = 2,0 \text{ nm}$ und $d_{\text{Fe}} = 1,5 \text{ nm}$

Wie bei der Untersuchung der CoFe/Cu(AgAu)- Multilagen (Kapitel 5.4) erkennt man den Abfall der Dichte durch die Oxidation der oberflächen-nahen Schichten. Die geringere Dichte der unteren Lagen wird hervorgerufen durch gestörtes Schichtwachstum auf der amorphen SiO_2 -Schicht.

iii) Verlauf der Rauigkeit über die Probe:

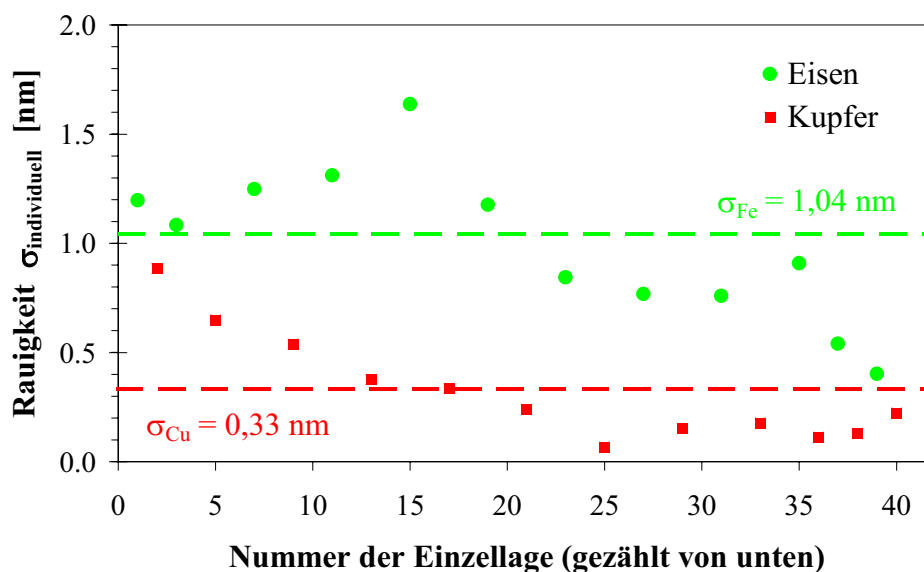


Abbildung 5.56: Verlauf der Rauigkeit einer Multilage mit den vorgegebenen Werten $N = 20$, $d_{\text{Cu}} = 2,0 \text{ nm}$ und $d_{\text{Fe}} = 1,5 \text{ nm}$

Die Rauigkeit des Systems Fe/Cu, das mittels MBE hergestellt wurde, liegt in derselben Größenordnung wie die der CoFe/Cu(AgAu)-Multilagen. In Tabelle 5.26 werden die Werte von Fe/Cu mit denen von CoFe/Cu verglichen.

System	Schicht	$d_{\text{as prep.}} [\text{nm}]$	$\sigma_{\text{as prep.}} [\text{nm}]$
CoFe/Cu	Co ₉₀ Fe ₁₀	1,16 ($\pm 0,12$)	0,73 ($\pm 0,21$)
	Cu	2,06 ($\pm 0,11$)	0,88 ($\pm 0,20$)
Fe/Cu	Fe	1,52 ($\pm 0,15$)	1,04 ($\pm 0,15$)
	Cu	2,12 ($\pm 0,18$)	0,33 ($\pm 0,17$)

Tabelle 5.26: Vergleich der Rauigkeiten der verschiedenen Schichten im Zustand direkt nach der Herstellung

Die Reflektogramme sowohl der unbehandelten Proben als auch der Proben nach der Wärmebehandlung bei $T_{\text{anneal}} = 230^\circ\text{C}$ und $t_{\text{anneal}} = 1 \text{ h}$ sind in Abbildung 5.57 dargestellt.

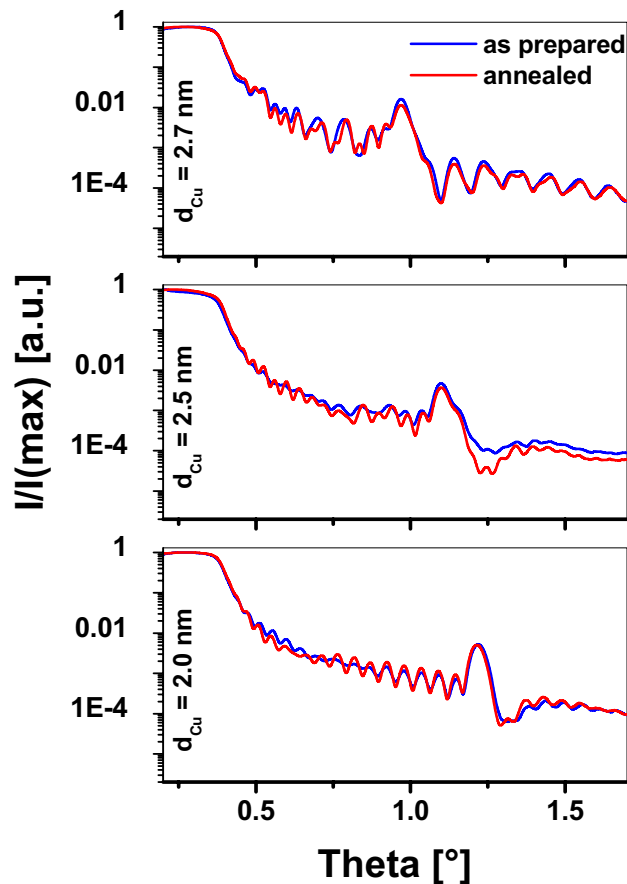


Abbildung 5.57: Normierte Reflektivität von Fe/Cu-Multilagen verschiedener Cu-Schichtdicken vor und nach der Wärmebehandlung von $T_{\text{anneal}} = 230^{\circ}\text{C}$ und $t_{\text{anneal}} = 1 \text{ h}$ (von oben nach unten $d_{\text{Cu}} = [2,7; 2,5; 2,0] \text{ nm}$)

Für keine der Proben verändert sich die Lage des Bragg-Reflexes, woraus geschlossen werden kann, dass die Schichtdicken durch die Wärmebehandlung unverändert bleiben. Durch Simulation von Reflektivitätskurven können wie oben beschrieben die charakteristischen Größen des jeweiligen Schichtsystems bestimmt werden. In Abbildung 5.58 sind beispielhaft die Schichtdicken für Cu und Fe der Proben mit $d_{\text{Cu,soll}} = [2,0; 2,5] \text{ nm}$ dargestellt.

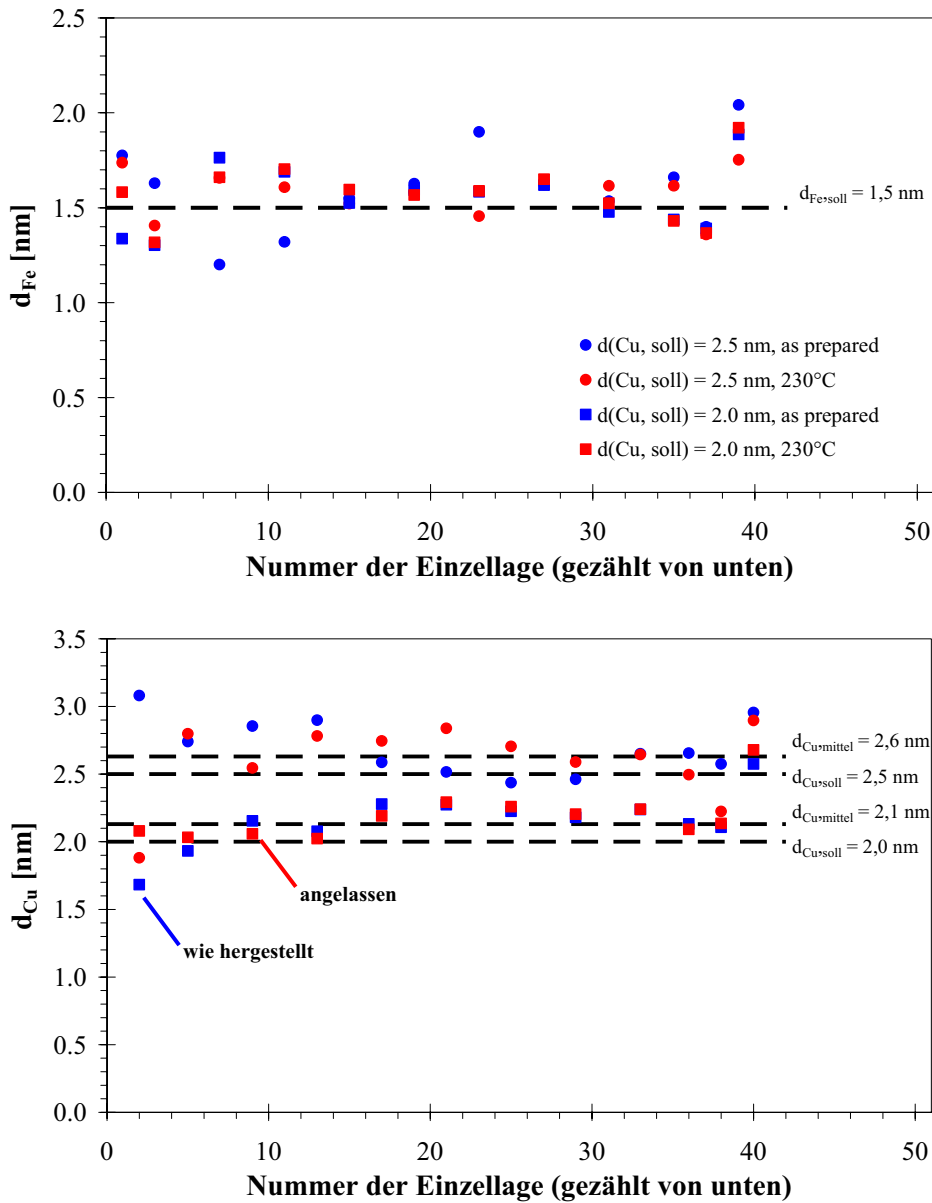


Abbildung 5.58: Angestrebte (horizontale Linien) und tatsächliche mittlere Schichtdicke sowie Dicken der Einzellegen ermittelt durch Simulation des Schichtpaketes
 oben: $d_{\text{Fe,soll}} = 1,5$ nm vor und nach der Wärmebehandlung
 unten: $d_{\text{Cu,soll}} = [2,0; 2,5]$ nm vor und nach der Wärmebehandlung

Wie oben beschrieben ist die mittlere Schichtdicke der Cu-Schichten im Vergleich zu den angestrebten Werten leicht erhöht, die Fe-Dicke entspricht sehr gut den Soll-Werten. Weiterhin ist zu erkennen, dass durch die Wärmebehandlung keine signifikanten Änderungen der Schichtdicken bewirkt werden.

Als Beispiel für die Veränderung der Rauigkeiten durch die Wärmebehandlung werden in Abbildung 5.59 die Werte entsprechend der Simulation für die Multilage mit $d_{\text{Cu}} = 2,5$ nm dargestellt.

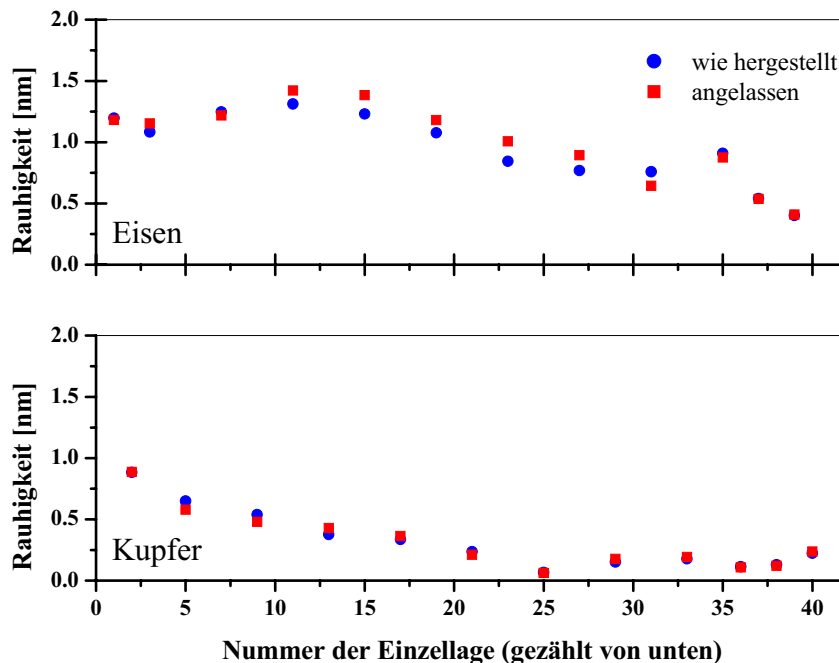


Abbildung 5.59: Rauigkeit der Einzellen der Mutlilage mit $d_{\text{Cu}} = 2,5 \text{ nm}$ vor und nach der Wärmebehandlung (oben: Fe, unten: Cu)

Für die Fe-Schichten erkennt man im Mittel eine leichte Erhöhung der Rauigkeit, die Rauigkeit der Cu-Schichten bleibt trotz der Wärmebehandlung konstant. Dieser Trend ist für alle Proben zu beobachten.

5.5.3 Mößbauer-Spektroskopie

Mit Hilfe des Orange-Spektrometers wurden Mößbauer-Spektren der dreilagigen Probe direkt nach der Herstellung und nach einer zweistufigen Wärmebehandlung von $T_{\text{anneal1}} = 160^\circ\text{C}$ mit $t_{\text{anneal1}} = 30 \text{ h}$ und $T_{\text{anneal2}} = 230^\circ\text{C}$ mit $t_{\text{anneal2}} = 1 \text{ h}$ aufgenommen. Wärmebehandlung 1 dient zur Überprüfung, ob bei niedrigen Temperaturen Veränderungen in der Schichtstruktur hervorgerufen werden und ob damit auch in diesem Bereich ein Burn-In-Prozess durchgeführt werden kann. Wärmebehandlung 2 wird unter denselben Bedingungen durchgeführt, die bei den CoFe/Cu(AgAu)-Proben zur Steigerung des GMR-Effektes führte. Als Referenz für die Energiekalibrierung der Konversionselektronen-Mößbauer-Spektroskopie (CEMS, vergleiche Kapitel 4.4) diente eine Folie aus α -Fe. Die Temperatur der Messung wurde im Bereich von $10 \text{ K} \leq T_{\text{Moessbauer}} \leq 430 \text{ K}$ variiert.

Zunächst werden in Abbildung 5.60 die Spektren im Zustand nach der Präparation und nach einer Wärmebehandlung 1 dargestellt:

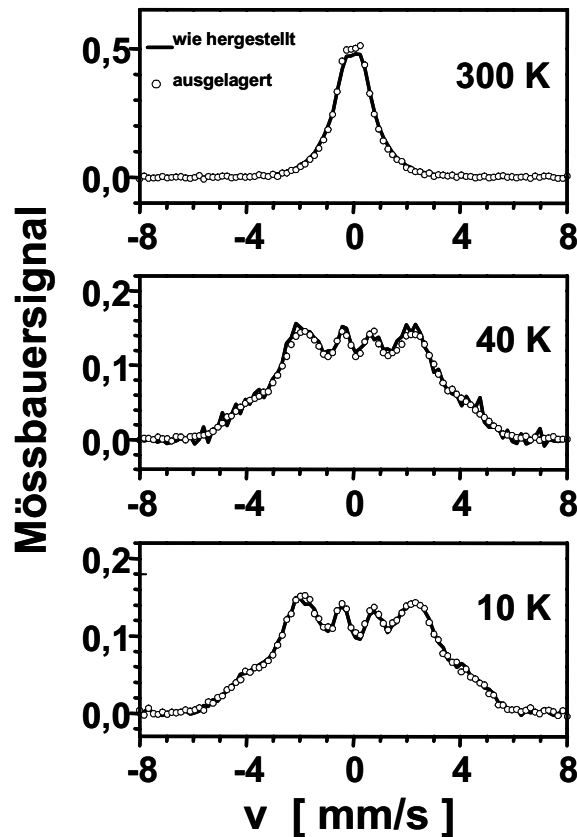


Abbildung 5.60: Vergleich von Mößbauer-Spektren eines Cu (4,3 nm)⁵⁷Fe (1,3 nm)/Cu (2,0 nm) Dreilagers bei verschiedenen Messtemperaturen $T_{\text{Mössbauer}}$ vor und nach der Wärmebehandlung bei $T_{\text{anneal}} = 160^\circ\text{C}$ und $t_{\text{anneal}} = 33$ h mit dem Zustand direkt nach der Präparation

i) Die Spektren, die bei 10 K gemessen wurden, sind identisch. Dies bedeutet, dass keine Veränderungen in der chemischen Umgebung der Fe-Atome und auch keine Veränderungen in der Fe-Phase aufgetreten sind. Sie zeigen eine breite Verteilung, die sich durch ein Sextett mit der Intensitätsverteilung 3:4:1 auszeichnet, was auf eine Magnetisierung in der Schichtebene hindeutet. Dies ist auf den Wachstumsmodus der Dünnschichtprobe im Zusammenhang mit den Oberflächenenergien der beteiligten Materialien zurückzuführen. Für Cu mit kubisch flächenzentrierter (kfz) Struktur besitzt die (111)-Fläche die geringste Oberflächenenergie und deshalb die bevorzugte Wachstumsrichtung. Aus diesem Grunde zeichnen sich dünne Cu-Schichten häufig durch eine (111)-Orientierung aus. Da die Fe-Schicht nur aus wenigen Monolagen besteht, passt sie sich der vorgegebenen Struktur an und nimmt ebenfalls die kfz-Struktur an, obwohl die thermodynamisch stabile Phase des Fe die kubisch raumzentrierte (krz) Struktur ist. Fe kristallisiert in der Dünnschichtprobe also in einer pseudomorphen (111) kfz Struktur. Dadurch wird in der Fe-Schicht ein Zustand erzeugt, der sich durch große Gitterspannung und viele Gitterfehler auszeichnet. Die magnetische

Aufspaltung des Spektrums wird durch den High-Spin Zustands des Fe ausgelöst, der durch die Wärmebehandlung nicht verändert wird.

ii) Die Unterschiede der Spektren, die bei $T_{\text{Mößbauer}} = 40 \text{ K}$ aufgenommen werden, sind vernachlässigbar klein. Sie werden durch die magnetische Aufspaltung dominiert, wie sie für $T_{\text{Mößbauer}} = 10 \text{ K}$ oben beschrieben wurde, das Schichtsystem weist also auch bei dieser Temperatur die gleichen magnetischen Eigenschaften auf wie bei 10 K.

iii) Bei $T_{\text{Mößbauer}} = 300 \text{ K}$ sind die Spektren gekennzeichnet durch eine vollständige paramagnetische Relaxation. Durch die Wärmebehandlung ist der Anteil der Intensität in der Mitte des Spektrums geringfügig erhöht.

Aufgrund der von (i) bis (iii) beschriebenen Beobachtungen kann man schließen, dass die Wärmebehandlung bei $T_{\text{heat1}} = 160^\circ\text{C}$ nicht ausreicht, um im gegebenen Zeitraum von 33 h signifikante Veränderungen in der Struktur der Fe/Cu/Fe-Probe hervorzurufen, da die Diffusionsprozesse sehr langsam ablaufen. Dies entspricht der Tendenz der Vorhersagen für die zu erwartenden Lebensdauern für die technisch relevante CoFe/Cu(AgAu)-Systeme, bei denen signifikante Veränderungen im Bezug auf die GMR-Kennlinie im Bereich von mehreren 1000 h angenommen werden (vgl. Kapitel 5.3). Weiterhin bedeutet dies, dass bei solch niedrigen Temperaturen kein Burn-In-Prozess durchgeführt werden kann, da eine Stabilisierung des Gefüges nicht hervorgerufen werden konnte.

Die vernachlässigbaren Veränderungen in der Probe nach Wärmebehandlung 1 erlauben es, die Probe wie oben beschrieben weiterhin als Vergleichsprobe bei verschärfter Wärmebehandlung 2 analog zu den technisch relevanten Systemen zu verwenden. Die Spektren des Ausgangszustandes und nach der Wärmebehandlung bei $T_{\text{anneal2}} = 230^\circ\text{C}$ und $t_{\text{anneal2}} = 1 \text{ h}$ werden in Abbildung 5.61 dargestellt.

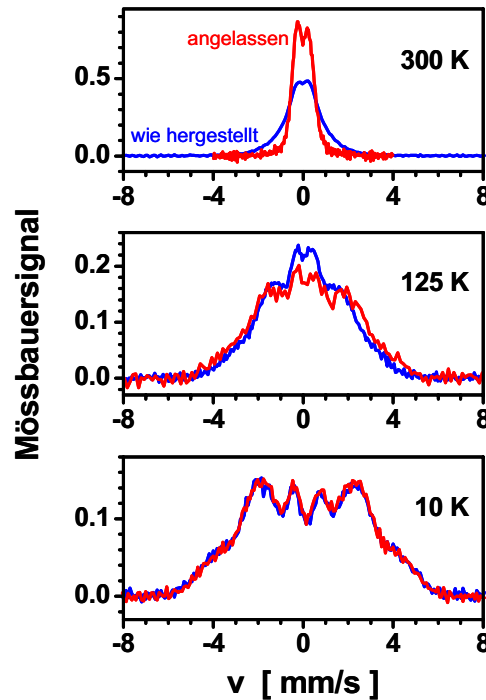


Abbildung 5.61: Vergleich von Mößbauer-Spektren des Cu (4,3 nm)/ ^{57}Fe (1,3 nm)/Cu (2,0 nm) Dreilagers bei verschiedenen Messtemperaturen $T_{\text{Mößbauer}}$ vor und nach der Wärmebehandlung bei $T_{\text{anneal}} = 160^\circ\text{C}$ und $t_{\text{anneal}} = 33$ h mit dem Zustand direkt nach der Präparation

- i) Das Spektrum, das bei $T_{\text{Mößbauer}} = 10$ K aufgenommen wurde, zeigt im Vergleich zur unbehandelten Probe keine Veränderung. Analog zur obigen Argumentation bedeutet dies, dass es keine Veränderung in der chemischen Umgebung des Fe gibt. Die Struktur kann weiterhin als pseudomorphe (111) kfz Struktur bezeichnet werden, das Fe befindet sich im High Spin Zustand.
- ii) Bei der Messtemperatur von $T_{\text{Mößbauer}} = 125$ K zeichnet sich das Spektrum der ausgelagerten Probe durch eine Verbreiterung der Hyperfeinfeldverteilung aus. Diese wird bestimmt durch eine größere Relaxationszeit τ , welche der folgenden Gleichung folgt:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (5.3)$$

- τ : Relaxationszeit
- τ_0 : Relaxationskonstante
- K: Anisotropie-Konstante
- V: Volumen der magnetischen Teilchen
- k_B : Boltzmann-Konstante
- T: absolute Temperatur (der Messung)

Der Exponentialterm beinhaltet zwei gegenläufige Energieterme, nämlich den Beitrag der absoluten Temperatur, und der Anisotropieenergie E_{an} :

$$E_{an} = K \cdot V \quad (5.4)$$

Der Gleichung ist zu entnehmen, dass die Relaxationszeit τ mit steigender Messtemperatur und sinkender Anisotropieenergie E_{an} abnimmt. Bei gleichem T bedeutet eine Verbreiterung der Hyperfeinfeldverteilung eine Zunahme von E_{an} .

iii) Bei $T_{\text{Möbbaauer}} = 300 \text{ K}$ beobachtet man eine gegenteilige Veränderung im Spektrum. Während sich die unbehandelte Probe durch eine breite Hyperfeinfeldverteilung auszeichnet, besitzt die angelassene Probe eine kürzere Relaxationszeit. Dies bedeutet eine Reduzierung der Anisotropieenergie E_{an} .

Um die widersprüchlichen Ergebnisse von (ii) und (iii) zu erklären, wird durch Anpassung von Kurven an die gemessenen Spektren die mittlere Hyperfeinfeldverteilung $\langle B_{hf} \rangle$ bestimmt und in Abbildung 5.62 über verschiedenen Messtemperaturen dargestellt.

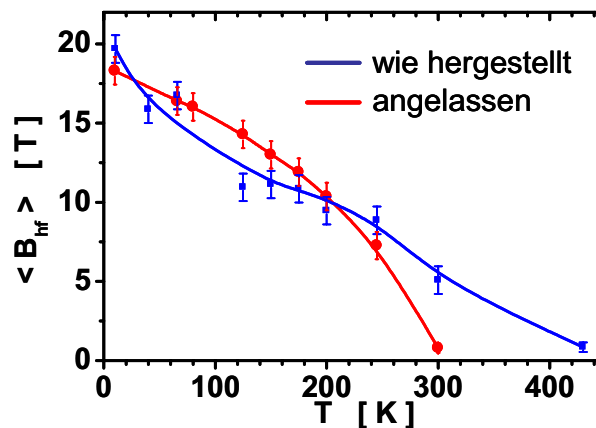


Abbildung 5.62: Hyperfeinfeldverteilung $\langle B_{hf} \rangle$ des Fe/Cu/Fe-Dreilagere über der Messtemperatur der Möbbaauer-Spektroskopie für die unbehandelte und angelassene Probe

Für die unbehandelte Probe ergibt sich ein unregelmäßiger Verlauf der Hyperfeinfeldverteilung über der Temperatur, der darauf hindeutet, dass sich die mittlere Anisotropieenergie $\langle E_{an} \rangle$ aus Beiträgen verschiedener magnetischer Partikel mit unterschiedlichen Anisotropie-Konstanten $K_{\alpha\text{-Fe}}$ und Volumen V zusammensetzt, die die Relaxationszeiten τ bei verschiedenen Temperaturen verschiedenartig bestimmen. Wie oben beschrieben kristallisiert die Fe-Schicht in einer kfz-Struktur, die durch innere Spannungen und Dehnungen und Spannungen an der Cu-Fe-Grenzfläche gekennzeichnet ist und dadurch eine breite Verteilung in der Anisotropie-Konstante bedingt.

Die Wärmebehandlung bei $T_{\text{heat2}} = 230^\circ\text{C}$ führt zu einer Reduzierung dieser Spannungen und Kornwachstum, es ändern sich also sowohl die Verteilung der Anisotropie-Konstanten als

auch das mittlere Volumen. Der sehr inhomogene Ausgangszustand wird also homogenisiert, was sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfeldverteilung $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (T) widerspiegelt, die sich dem typischen Verlauf für magnetische Nano-Partikel annähert (vergleiche z.B. [Mor94]).

Zur Verdeutlichung der Auflösung des scheinbaren Widerspruchs wird in Abbildung 5.63 eine schematische Darstellung der Veränderungen der Volumen-Verteilung und der Verteilung der Anisotropie-Konstanten vor und nach der Wärmebehandlung dargestellt.

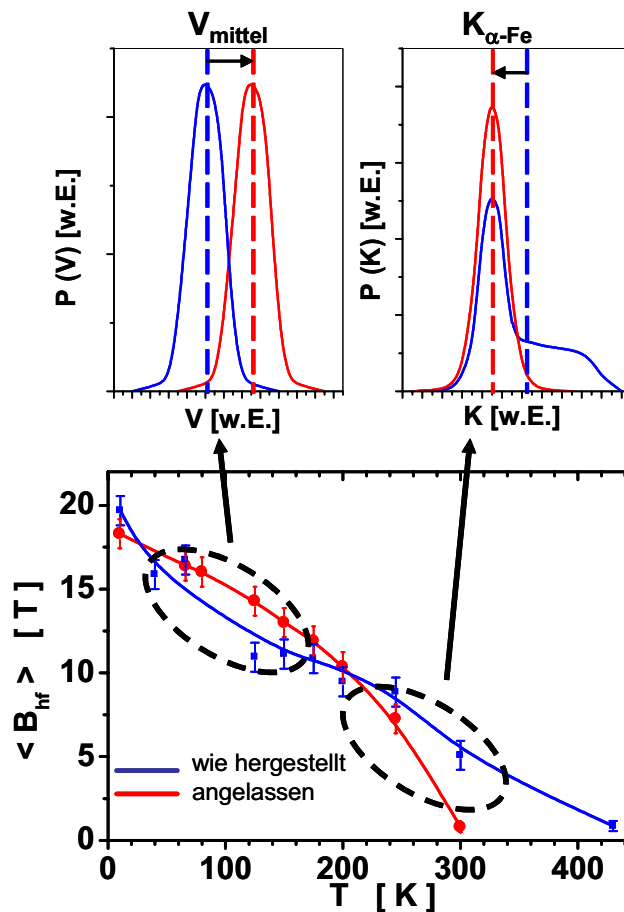


Abbildung 5.63: Interpretation der beobachteten Veränderung der Hyperfeinfeldverteilung bei verschiedenen Messtemperaturen durch die Veränderung in der mittleren Korngröße V_{mittel} und der Verteilung der Anisotropie-Konstante $K_{\alpha\text{-Fe}}$

Die im Temperaturbereich von $T < 180$ K beobachtete Vergrößerung des gemittelten Hyperfeinfeldes $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ wird auf eine Erhöhung des mittleren Volumens V_{mittel} zurückgeführt, wie sie im oberen linken Bild dargestellt ist. Für $T \geq 200$ K dominiert die Verkleinerung der Anisotropie-Konstanten $K_{\alpha\text{-Fe}}$. Dies ist im oberen rechten Bild dargestellt. Da es sich sowohl bei V_{mittel} als auch bei $K_{\alpha\text{-Fe}}$ um statistisch verteilte Größen handelt, kann auch nur eine mittlere Anisotropie-Energie ermittelt werden. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit

der Einzelbeiträge von V und $K_{\alpha\text{-Fe}}$ führt zu dem uneinheitlichen Trend für die Temperaturabhängigkeit des mittleren Hyperfeinfeldes $\langle B_{\text{hf}} \rangle$.

Durch die Wärmebehandlung wird also auch im System Cu/Fe ein Wachstum der Körner (Zunahme von V_{mittel}) und das Ausheilen von Fehlstellen (Abnahme von $K_{\alpha\text{-Fe}}$) ausgelöst. In der folgenden Zusammenfassung wird die Veränderung durch ein ähnliches Modell beschrieben, wie schon für die Systeme CoFe/Cu(AgAu) entwickelt.

5.5.4 Zusammenfassung und Interpretation

Sowohl mit Röntgen-Reflektometrie als auch mit Mössbauer-Spektroskopie beobachtet man eine große Unordnung und Dehnungen im Schichtsystem Fe/Cu. Diese Beobachtungen sind konsistent mit Daten aus XRD- und EXAFS- Messungen [Ima97]. Mit variierender Schichtdicke beobachtet man Phasenübergänge von krz über bct bis zu kfz. Die Phasenverschiebung in der Oszillation der Zwischenschichtkopplung ist auf die Verschiebung der Fermi-Kante durch die Strukturänderung von kfz zu krz zurückzuführen [Pet91]. Als maximale Widerstandsänderung beobachtet man GMR (77 K) = 6 % mit $N = 20$ am 1. AFM. Somit liegen die in dieser Arbeit erzielten Werte für das 2. AFM im Rahmen dessen, was auch andere Arbeitsgruppen erzielen. Obwohl auch Fe und Cu im thermodynamischen Gleichgewicht nicht mischbar sind, bilden sich legierte Grenzflächen aus. Diese weisen eine flächenzentrierte Struktur mit zufällig verteilten Cu- und Fe-Atomen auf (vgl. [Bak98], [Jia94]). Durch die erzwungene Anpassung der Gitterstruktur entstehen viele Fehlstellen, die den Basiswiderstand erhöhen und somit den Anteil des spinabhängigen Widerstandes am Gesamtwiderstand verkleinern. Die durch die Wärmebehandlung zugeführte Energie führt zu einer Entmischung an der Grenzfläche und einer Erhöhung der geometrischen Rauigkeit durch Kornwachstum, wie es schematisch in Abbildung 5.64 dargestellt ist.

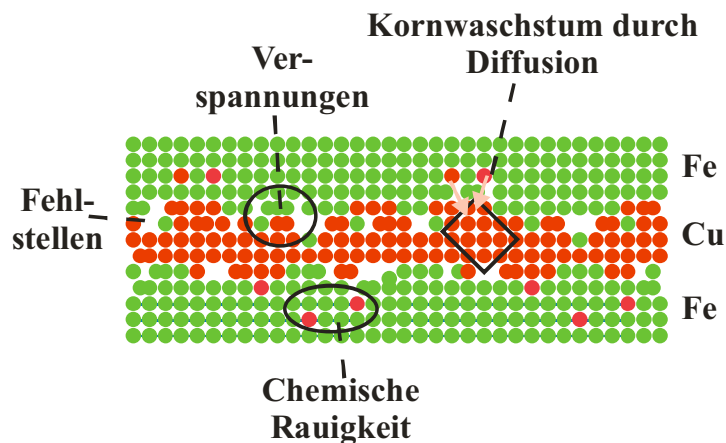


Abbildung 5.64: Schematische Darstellung eines Fe/Cu/Fe- Sandwichs mit verspannten Grenzflächen, Durchmischung der Grenzflächen und Fehlstellen; die Entmischung und das Kornwachstum durch Diffusion ist schematisch durch die hellen Pfeile angedeutet

Durch das Ausheilen von Fehlstellen wird der Anteil an spinabhängiger Streuung erhöht und die Größe des GMR-Effekts steigt.

Die Beobachtungen zum System Cu/Fe stimmen in den Grundsätzen mit denen von CoFe/Cu(AgAu) überein, so dass man für beide Systeme von denselben Mechanismen ausgehen kann.

Literaturverzeichnis

- [AES00] Strategy Analytics, August 97; Automotive Electronics Service
- [Alo97] C. Alof, „Giant Magnetoresistance Effect in durch Molekularstrahlepitaxie hergestellten magnetischen Schichtstrukturen“, Diplomarbeit TH Darmstadt (1997)
- [Arb03] Fact Sheet for Partial Zero Emission Vehicles (2003), California Air Resource Board at the California Environmental Protection Agency, www.arb.ca.gov
- [Bai88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, „Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices“, Physical Review Letters 61 (21), 2472 (1988)
- [Bak98] Ö.F. Bakkaloglu, „A magnetic study of sputtered Fe/Cu multilayer films“, J. Magn. Magn. Mater. 182 (3), 324 (1998)
- [Ber92] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hütten, and G. Thomas, „Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co Alloys“, Physical Review Letters 68 (25), 3745 (1992)
- [Ber97] H.A.M. van den Berg, W. Clemens, G. Gieres, G. Rupp, M. Vieth, J. Wecker, and S. Zoll, „GMR angle detector with an artificial antiferromagnetic subsystem (AAF)“, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 165 (1-3), 524 (1997)
- [Bin89] G. Binash, P. Grünberg, F. Sauerbach, and W. Zinn, „Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange“, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989)
- [Bos77] P.G. Boswell and G.A. Chadwick, „The structure of the γ' extended solid solution in a splat-cooled Ag-50 at.% Cu alloy“, Journal of Materials Science 12, 1879 – 1894 (1977)
- [Brö99] J. Brötz, „Einfluß der Morphologie vizinaler SrTiO₃ (001)-Substrate auf die Epitaxie und Defektstruktur von YBa₂Cu₃O₇-Q-Schichten“, Dissertation, TU Darmstadt (1999)
- [Bru93] P. Bruno, „Interlayer exchange coupling - a unified physical picture“, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 121, 2481 (1993)
- [Bür99] D.E. Bürgler, „Zwischenschichtaustauschkopplung: Abhängigkeit von Schichtaufbau und der Qualität der Grenzflächen“, 30. Ferienkurs des Institutes für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 1999
- [Cam94] J. Camarero, L. Spendeler, G. Schmidt, K. Heinz, J. J. de Miguel, and R. Miranda, „Surfactant-Induced Suppression of Twin Formation During Growth of fcc Co / Cu Superlattices on Cu (111)“, Physical Review Letters 73 (18), 2448 (1994)
- [Cam96] J. Camarero, T. Graf, J. J. de Miguel, R. Miranda, W. Kuch, M. Zharnikov, A. Dittschar, C. M. Schneider, and J. Kirschner, „Surfactant-Mediated Modification of the Magnetic Properties of Co / Cu (111) Thin Films and Superlattices“, Physical Review Letters 76 (23), 4428 (1996)
- [Che00] Y.J. Chen, T. Suzuki, and H. Kanazawa, „Magnetic properties and domains in Co-Ag granular thin films“, J. Appl. Phys 87 (2000), 4837 – 4839

- [Dau97] J. Daughton, „Magnetoresistive Structure Comprising Ferromagnetic Thin Films And Intermediate Alloy Layer having Magnetic Concentrator And Shielding Permeable Masses“, US Patent Nr. 5,617,071, 1. April 1997
- [Die91] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, „Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers“, *Physical Review B* 43 (1), 1297 (1991)
- [Döh84] R. Döhl, M.-P. Macht, and V. Naundorf, „Measurement of the diffusion coefficient of cobalt in copper“, *Physica Status Solidi (a)* 86 (2), 603 – 612 (1986)
- [Don96] D. M. Donnet, K. Tsutsumi, P. de Haan, and J. C. Lodder, „Effect of sputter gas on the physical and magnetic microstructure of Co/Cu multilayers“, *Journal of Applied Physics* 79 (8), 6243 (1996)
- [Duw60] Pol Duwez, R. H. Willens, and W. Klement, Jr, „Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys“, *J. Appl. Phys.* 31, 1136 – 1137 (1960)
- [Ebe03] Jörg Ebert, Mohammad Ghafari, Branko Stahl, and Horst Hahn, „Annealing of $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Cu}$ Multilayers“, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 746, 89 (2003)
- [Ebe06] J. Ebert et al., „Degradation of Fe / Cu Multilayers“, to be published
- [Ebe99] J. Ebert, „Giant Magnetoresistance Effekt in diskontinuierlichen magnetischen Multilagen“, Diplomarbeit TU Darmstadt (1999)
- [Ege91] W.F. Egelhoff Jr. and M.T. Kief, „Fe/Cu/Fe and Co/Cu/Co Multilayers on Cu(111): The Absence of Oscillatory Antiferromagnetic Coupling“, *IEEE Transactions on Magnetics* 28 (5), 2742 (1991)
- [Ege96a] W.F. Egelhoff Jr., „Growth of giant magnetoresistance spin valves using indium as a surfactant“, *Journal of Applied Physics* 79 (5), 2491 (1996)
- [Ege96b] W.F. Egelhoff Jr., „Growth of giant magnetoresistance spin valves using Pb and Au as surfactants“, *Journal of Applied Physics* 80 (9), 5183 (1996)
- [Ehr99] P. Erhart, „Präparation dünner Schichten: Molekularstrahl-Epitaxie“, in „Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung“, 30. Ferienkurs des Institutes für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 1999
- [ElH99] M. El Harfaoui, H. Le Gall, J. Ben Youssef, S. Pogossian, A. Thiaville, P. Gogol, A. Qachaou, and J.M. Desvignes, „GMR versus interfacial roughness induced from different buffers in (Co/Cu) ML“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 198 -199, 107 - 109 (1999)
- [Far98] R.F.C. Farrow, „The role of molecular beam epitaxy in research on giant magnetoresistance and interlayer exchange coupling“, *IBM Journal of Research and Development* 42, 53 (1998)
- [Fer99] A. Fert and C. Vouille, „Magnetoresistance Overview: AMR, GMR, TMR, CMR“, in „Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung“, 30. Ferienkurs des Institutes für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 1999
- [Fig93] J. de la Figuera et al., „Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu (111)“, *Physical Review B* 47 (19), 14043 (1993)

- [Fra02] Fraunhofer-Gesellschaft für Integrierte Schaltungen, „Magnetfeldsensoren für die Großserie“, Physik Journal 1 (7/8), 18 (2002)
- [Fuk00] T. Fukami, „GMR Revolution Sensors for Automobiles“, Transactions of The Institute of Electrical Engineers of Japan 120-E (5), 219 (2000)
- [Fuk01] T. Fukami and M. Ikeuti, Mitsubishi Electric Advance, June 2001, 5 - 7; „Application of a GMR Element to a Revolution Sensor“
- [Gan95] S. Gangopadhyay, J.X. Shen, M.T. Kief, J.A. Barnard, and M.R. Parker, „Giant Magnetoresistance in CoFe/Cu Multilayers with different buffer layers and substrates“, IEEE Trans. on Magn. 31, 3933 - 3935 (1995)
- [Gie01] C. Giebeler, T. Kuiper, J.B.A.D. van Zon, M. Doescher, G. Schulz, and D. Oelgeschlaeger, „Robust GMR Sensors for Automotive Applications“, Technisches Messen 68 (5), 215 (2001)
- [Gre92] D. Greig, M. J. Hall, C. Hammond, B. J. Hickey, H. P. Ho, M. A. Howson, M. J. Walker, N. Wisser, and D. G. Wright, „The giant magnetoresistance of Co/Cu superlattices grown by MBE“, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 110, L239 (1992)
- [Grü86] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, „Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers“, Physical Review Letters 57, 2442 (1986)
- [Grü95] P. Grünberg, W. Zinn, A. Fert, A. Barthelemy, and F. Petroff, „Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance“, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140 - 144, 1 (1995)
- [Grü99] P. Grünberg, „Zwischenschichtaustauschkopplung: Phänomenologische Beschreibung, Materialabhängigkeit“, 30. Ferienkurs des Institutes für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 1999
- [Han07] Prof. Dr.-Ing. Harald Hansmann, Vorlesungsskript „Werkstoffkunde“ (2007) http://www.mb.hs-wismar.de/~hansmann/Downloads/BENG_Werkstoffkunde/WT%20II%20Diffusion.pdf
- [Har93] G. R. Harp, S. S. Parkin, R. F. Farrow, R. F. Marks, M. F. Toney, Q. H. Lam, T. A. Rabedeau, and R. J. Savoy, „Growth temperature-dependence of magnetoresistance in Co/Cu(111) wedged superlattices“, Physical Review B 47 (14), 8721 (1993)
- [Hec01] M. Hecker, D. Tietjen, D. Elefant, C. M. Schneider, An Qiu, N. Cramer, R. E. Camley, and Z. Celinski, „Thermally activated deterioration processes in Co/Cu GMR multilayers“, Journal of Applied Physics 89 (11), 7113 (2001)
- [Hos96a] S.A. Hossain, „Giant magnetoresistance multilayers of high thermal stability with thicker magnetic layers“, Journal of Applied Physics 79 (8), 5817 (1996)
- [Hos96b] S.A. Hossain, „Design and fabrication of GMR multilayers with enhanced thermal stability“, Journal Magnetism and Magnetic Materials 156, 303 (1996)
- [Hüt01] A. Hütten, private Mitteilung (2001)
- [Hüt95] A. Hütten, J. Bernardi, S. Friedrichs, G. Thomas and L. Balcells, „Microstructural Influence on Magnetic Properties and Giant Magnetoresistance of Melt-Spun Gold-Cobalt“, Scripta Metall. Mater. 33 (1995), 1647 – 1666
- [Ima97] R. Imada, Y. Fujiwara, S. Tsunashima, M. Jimbo, and M. Matsuura, „Structure and giant magnetoresistance effect of Fe/Cu and FeCoNi/Cu multilayers“ J. Appl. Phys. 81 (8) (1997), 5191 - 5193

- [Ino93] K. Inomata and Y. Saito, „Giant magnetoresistance and low saturation fields in Co-Fe/Cu multilayers“, *J. Magn. Magn. Mater.* 126 (425), (1993)
- [Jia94] J.Z. Jiang and F.T. Chen, „A study of the microstructure of mechanically alloyed FCC-Fe₅₀Cu₅₀“, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (26) L343-L348 (1994)
- [Kak99] E.M. Kakuno, R.C. da Silva, N. Mattoso, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, and S.R. Teixeira, „Giant magnetoresistance in electrodeposited Co₈₇Fe₁₃/Cu compositionally modulated alloys“, *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (11),1209 (1999)
- [Kam99] M. Kamiko, R. Furukawa, K.-Y. Kim, M. Iwanami, and R. Yamamoto, „The effect of Pb on the interface structure of Co/Ni and Co/Cu metallic multilayers“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 198-199, 716 (1999)
- [Kel96] N. Kelkar, A. Fowler, M. Pecht, and M. Cooper, „Phenomenological Reliability Modeling of Plastic Encapsulated Microcircuits“, *ISHM International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging* 19 (1), 3-13 (1996)
- [Kik96] Kikuchi, H. and White, R.L., „Investigation of magnetoresistance of Co/Cu multilayers at high temperatures“, *IEEE Transactions on Magnetics* 32 (5), 4716 (1996)
- [Kik97] H. Kikuchi and R.L. White, „Effect of Pinholes on the Properties of Co/Cu Multilayers“, *IEEE Transactions on Magnetics* 33 (5), 3583 (1996)
- [Kne64] E.F. Kneller, „Magnetic and Structural Properties of Metastable Fe-Cu Solid Solutions“ *J. Appl. Phys.*, 35(7), 2210-2211 (1964)
- [Kub00] D. Kubinski and M. Parsons, „Changes in the magnetoresistive properties of first AFM Co/Cu multilayers“, *Journal of Applied Physics* 87 (9), 4858 (2000)
- [Kub00] D.J. Kubinski and M. Parsons, „Changes in the magnetoresistive properties of first AFM Co/Cu multilayers“, *Journal of Applied Physics* 87 (9), 4858 (2000)
- [Kub97] D.J. Kubinski and H. Holloway, „Giant magnetoresistance in Co₁₂xCu_x/Cu multilayers: A new approach to reduced magnetoresistive hysteresis“, *Journal of Applied Physics* 82 (1), 322 (1997)
- [Kup99] A. P. Kuprin, L. Cheng, D. W. Lee, Z. Altounian, and D. H. Ryan, „Magnetism and structure of Fe/Cu multilayers studied by low-temperature conversion electron Mössbauer spectroscopy“, *Journal of Applied Physics* 85 (8), 5738 (1999)
- [Lae61] N. Laegreid and G.K. Wehner, „Sputtering yields of metals for A⁺ and Ne⁺ ions with energies from 50 to 600 eV“, *Journal of Applied Physics* 32 (3), 365 (1961)
- [Lan96] Landolt-Börnstein Group III: Condensed Matter, Vol. 32/A „Magnetic Properties of Metals - 3d, 4d and 5d Elements Alloys and Compounds“, Springer Verlag Heidelberg (1996)
- [Lej00] M.-C- Lejard, „Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Buffermaterialien und deren Abscheidebedingungen auf elektrische, magnetische und strukturelle Eigenschaften von GMR-Multilagen“, Diplomarbeit TU Darmstadt 2000
- [Len93] Q. Leng, V. Cros, R. Schafer, A. Fuss, P. Grünberg, W. Zinn, „Interlayer coupling across noble-metal spacers“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 126 (1-3), 367 (1993)
- [Lev95] P.M. Levi, „Current understanding and open question on giant magnetoresistance“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140-144, 485 (1995)

- [Loy00] L. van Loyen, D. Elefant, D. Tietjen, C.M. Schneider, M. Hecker, J. Thomas, „Annealing of Ni₈₀Fe₂₀/Cu and Co/Cu multilayers“, *Journal of Applied Physics* 87 (9), 4852 (2000)
- [Luc03] T. Luciński, A. Hütten, H. Brückl, T. Hempel, S. Heitmann, G. Reiss, „Magnetoresistive properties of Ni₈₀Fe₂₀/Co₁/CuAgAu/Co₂ pseudo-spin-valves“, *Physica Status Solidi (a)* 196 (1), 97 (2003)
- [Lüt95] H. Lüth, „Surfaces and Interfaces of Solids“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995)
- [Man99] J.V. Manca, „The Arrhenius relation for electronics in extreme temperature conditions“, *HITEN 99, Eur. Conf. High Temp. Electron*, 3rd, 29 - 32 (1999)
- [Mas90] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (editors), „Binary Alloy Phase Diagrams“, 2nd edition, Vol. 1 - 3, American Society for Metals ASM International, Metals Park, Ohio (1990)
- [Mat00] R. Mattheis, „GMR Sensors Based on the Spin-Valve Effect for Automotive Applications“, in „Magnetoelektronik - Zukunftsperspektiven für Forschung und Technologie in Deutschland“, VDI Technologiezentrum Physikalische Technologien, Juni 2000
- [Men97] S. Mengel, „XMR-Technologien“, *Technologianalyse Magnetismus Band 2, VDI Zukünftige Technologien Band 20* (1997)
- [Mor90] C.E. Morosanu, „Thin Films by Chemical Vapour Deposition“, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [Mor94] St. Morup, *Hyp. Int.* 90,171 (1994)
- [Mos91] D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt, and R. Laloe, „Oscillatory interlayer coupling and giant magneto resistance in Co/Cu multilayers“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 94, L1 (1991)
- [Mül87] K.H. Müller, „Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation“, *Journal of Applied Physics* 58, 2573 (1985)
- [Nev80] L. Névot and P. Groce, *Revue Phys. Appl.* 15, 761 (1980)
- [Pan94] Q.A. Pankhurst, M.F. Thomas, C.E. Johnson, R. Zquiak, X.X. Zhang, J. Tejada, „A Mössbauer Study of Fe (5 Å) + Cu (50 Å) Multilayers“, *IEEE Transactions on Magnetism* 30 (2), 778 (1994)
- [Par90] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, „Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures Co/Ru Co/Cr and Fe/Cr“, *Physical Review Letters* 64, 2304 (1990)
- [Par91] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche, „Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers“, *Physical Review Letters* 66, 2152 (1991)
- [Par91] S.S.P. Parkin, Z.G. Li and D.J. Smith, „Giant Magnetoresistance in antiferromagnetic Co / Cu multilayers“, *Applied Physics Letters* 58 , 2710 (1991)
- [Par96] S.S.P. Parkin and T. Rabedeau, „Low field giant magnetoresistance in sputtered permalloy / Au multilayers“, *Applied Physics Letters* 68, 1162 (1996)
- [Pec86] D.S. Peck, „Comprehensive Model for Humidity Testing Correlation“, *Proceedings of International Reliability Physics Symposium*, S. 44 (1986)
- [Pet88] G. Petzow, „Ternary Alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams“, VCH-Verlag, Weinheim (1988)

- [Pet91] F. Petroff, A. Barthélemy, D.H. Mosca, D.K. Lottis, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt Jr., R. Loloee, S.F. Lequien, „Oscillatory interlayer exchange and magnetoresistance in Fe / Cu multilayers“, *Physical Review B* 44 (10), 5355 (1991)
- [Pin57] Z.G. Pinsker and N.A. Skobel'tsyana, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 2, 610 – 614 (1957)
- [Pin97] Ping Wu, *Physica Status Solidi (a)* 161, 389 (1997)
- [Piz92] S. Pizzini, F. Baudelet, D. Chandesris, A. Fontaine, H. Magnan, JM George, F. Petroff, A. Barthélemy, A. Fert, R. Loloee, PA Schroeder, „Structural characterization of Fe/Cu multilayers by x-ray absorption spectroscopy“, *Physical Review B* 46 (2), 1253 (1992)
- [Raf02a] D. Rafaja, H. Fuess, D. Simek, J. Kub, J. Zweck, J. Vacínová, V. Valvoda, „X-ray reflectivity of multilayers with non-continuous interfaces“ *J Phys.: Cond Matter* 14 (2002), 5303 - 5314
- [Raf02b] D. Rafaja, H. Fuess, D. Simek, L. Zdeborová, V. Valvoda, „Degradation of periodic multilayers as seen by small-angle scattering and x-ray defraction“, *J Phys.: Cond Matter* 14 (2002), 10021 - 10032
- [Raf04] D. Rafaja, J. Ebert, G. Miehe, N. Martz, M. Knapp, B. Stahl, M. Ghafari, H. Hahn, H. Fuess, P. Schmollngruber, P. Farber, H. Siegle, „Changes in the real structure and magnetoresistance of Co₉₀Fe₁₀/Cu and Co₉₀Fe₁₀/Cu₈₅Ag₁₀Au₅ multilayers after annealing“, *Thin Solid Films* 460 (1-2), 256 (2004)
- [Roi95] A. Roig, X.X. Zhang, R. Žuberek, J. Tejada and E. Molins, „Magnetic properties of Fe/Cu multilayers“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140 - 144, 559 (1995)
- [Rüd98] U. Rüdiger und Ch. Kleye, „GMR-Sensoren – die neue Art, Magnetfelder zu messen“, *elektronik industrie* 8 (1998)
- [Sai91] Y. Saito and K. Inomata, „Magnetic and Magnetotransport Properties of Co_xFe_{1-x}/Cu Multilayers“, *Japan Journal of Applied Physics* 30, L1733 (1991)
- [Sch66] R.L. Schwoebel and E.J. Shipsey, „Step motion on crystal surfaces“, *Journal of Applied Physics* 37, 3682 (1966)
- [Sch92] A.K. Schmid and J. Kirschner, „Insitu Observation of Epitaxial-Growth of Co Thin-Films on Cu (100)“, *Ultramicroscopy* 42, 483 - 489 (1992)
- [Sch98] P. Schmollngruber, „Reduzierung der Hysterese in Co/Cu-Mehrlagenschichtsystemen“, Diplomarbeit Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 1998
- [Sch99] W. Schweika, „Schichtpräparation mit Sputterverfahren“, 30. Ferienkurs des Institutes für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 1999
- [Sev86] H.G. Severin, „Sputtern: Die Erzeugung dünner Schichten“, *Physik in unserer Zeit* 17 (3), 71 (1986)
- [Sie01] H. Siegle, „Thin-Film Magnetic-Field Sensors for Automotive Applications“, 1st Seeheim Conference on Magnetism, Program and Abstracts, page 33 (2001)
- [Sie01] H. Siegle, private Mitteilung (2001)
- [Smi58] F.M. Smits, „Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe“, *The Bell System Technical Journal* 37 (3), 711 (1958)

- [Sta04] J. Stangl, T. Schulli, H. Metzger, G. Bauer, „Im Inneren von Halbleiter-Nanostrukturen“, *Physik Journal* 6, 33 (2004)
- [Sta98] B. Stahl, „Mössbauereffekt an dünnen Schichten“ - Anleitung zum Praktikum, FB Materialwissenschaft (1998)
- [Ste88] D.A. Steigerwald and W.F. Egelhoff Jr., „Epitaxial fcc Fe films on Cu (100)“, *Physical Review Letters* 60 (24), 2558 (1988)
- [Sto67] R. Soering and H. Conrad, „A Study of Alloying Theory using Metastable Structures“, Final Report F-C1869, The Franklin Institute Research Laboratories, Philadelphia, PA, 1 – 73 (1967)
- [Sto69] R. Soering and H. Conrad, „Metastable structures in liquid quenched and vapor quenched Ag-Cu alloys“, *Acta Metallogr.* 17, 933 – 948 (1969)
- [Tho74] J.A. Thornton, „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings“, *Journal of Vacuum Science and Technology* 11, 666 (1974)
- [Tho99] J. Thomas, „Morphology and structure of nanoscale Co-Cu multilayers“, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 365, 263 (1999)
- [Tiu02] C. Tiusan, M. Hehn, K. Ounadjela, „Magnetic-roughness-induced magnetostatic interactions in magnetic tunnel junctions“, *The European Physical Journal B* 26, 431 (2002)
- [Tre00] Ch. Treutler, „Magnetic Sensors for Automotive Applications“, Proceedings of the 3rd European Conference on Magnetic Sensors & Actuators, Dresden 19. - 21. July 2000
- [Tre01] Ch. Treutler and H. Siegle, „Thin-Film Magnetic Sensors for Automotive Applications“, *Technisches Messen* 68 (6), 280 (2001)
- [Urb02] M. Urbaniak, T. Lucinski, F. Stobiecki, A. Hütten and G. Reiss, „High room temperature sensitivity of magnetoresistance in NiFe/CuAgAu/Co/CuAgAu multilayers“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 239, 288 (2002)
- [Val93] T. Valet and A. Fert, „Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers“, *Physical Review B* 48, 7099 (1993)
- [Vol01] A. Volland, „Einfluß der Teilchengröße auf elektrische und magnetische Eigenschaften granularer FeCoCu-Schichten“, Diplomarbeit TU Darmstadt (2001)
- [Vri96] J.J. de Vries, „Interlayer exchange coupling in magnetic multilayers“, Doktorarbeit an der Technischen Universität Eindhoven (Niederlande), 1996
- [Wad01] H.N.G Wadley, X. Zhou, X. / R.A. Johnson, M. Neurock, „Mechanisms, models and methods of vapor deposition“, *Progress in Materials Science* 46 (3-4), 329 (2001)
- [Wag90] W. Wagner, „The influence of precursor fluctuations on the kinetics of alpha Co precipitation in dilute CuCo alloys“, *Acta Metallurgica et materialia* 38 (2), 2711 - 2719 (1990)
- [Wal99] J.E. Wallash and N. Cheng, „Thermal Stability Testing of GMR Recording Heads“, *IEEE Transactions On Magnetics* 35 (5), 2610 (1999)
- [Wan97] D. Wang, J. Anderson, J.M. Daughton, „Thermally Stable, Low Saturation Field, low Hysteresis, High GMR CoFe/Cu Multilayers“, *IEEE Transactions On Magnetics* 33 (6), 3520 (1997)

- [Wes89] G. Westermeier, „Entwicklungsbegleitende Zuverlässigkeitserprobung zur konstruktiven Qualitätsabsicherung von Elektrik-/ Elektronikkomponenten für Kraftfahrzeuge“, VDI Berichte Nr.780, S. 168, VDI-Verlag Düsseldorf 1989
- [Wet01] K. Wetzig, J. Thomas, H-D. Bauer, „Analytical TEM for the investigation of thin functional layers“, Applied Surface Science 179, 143 - 149 (2001)
- [Wet96] K. Wetzig and H.-D. Bauer, „Thin film analysis in the nanometer scale“, Fresenius Journal of Analytical Chemistry 355, 447 - 451 (1996)
- [Won00] W. Wondrak, „Design for reliability in automotive electronics I: Semiconductor devices“, Proceedings MICROtec. 2000, VDE World Microtechnology Congress, S. 299 VDE-Verlag GmbH, Berlin-Offenbach, 2000
- [Zab00] H. Zabel, „Magnetic heterostructures: examples and perspectives“, Philosophical Magazine B 80 (2), 293 (2000)
- [Zie89] K.-F. Ziegahn und D. Schmitt, „Die Zeitraffung in der Umweltsimulation an Kfz-Elektronik“, VDI Berichte Nr.780, S. 189, VDI-Verlag Düsseldorf 1989
- [Zou01a] W. Zou, „Synthesis of Giant Magnetoresistive Multilayers“, Ph.D. Dissertation, University of Virginia (2001)
- [Zou01b] W. Zou, H. N. Wadley, X. W. Zhou, R. A. Johnson, and D. Brownell, „Surfactant-mediated growth of giant magnetoresistance multilayers“, Physical Review B 64, 174418 (2001)

Jörg Ebert
Hügelstrasse 10
64807 Dieburg

19. Juni 2007

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Jörg Ebert)

Persönliches

Jörg Ebert
Geburtsdatum: 20. Oktober 1970
Geburtsort: Dieburg
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: Ledig

Schulbildung

1977 - 1981	Grundschule	- Gutenbergschule Dieburg -
1981 - 1983	Förderstufe	- Goetheschule Dieburg -
1983 - 1987	Gymnasialer Zweig	- Goetheschule Dieburg -
1987 - 1990	Gymnasiale Oberstufe	- Alfred-Delp-Schule Dieburg -
Juni 1990	Abitur	

Berufsausbildung

8/1990 – 6/1993	Ausbildung zum Physiklaboranten	- E. Merck, Darmstadt -
-----------------	---------------------------------	-------------------------

Berufserfahrung

6/1993 – 8/1993	Anstellung als Physiklaborant	- E. Merck, Darmstadt –
-----------------	-------------------------------	-------------------------

Zivildienst

9/1993 – 10/1994	Zivildienst im Seniorenheim	- Stadt Dieburg -
------------------	-----------------------------	-------------------

Studium

10/1994 – 9/1999	Studium der Materialwissenschaft	- TU Darmstadt -
5/1999 -1/2000	Diplomarbeit Institut für Materialwissenschaft, Arbeitsgruppe Prof. Hahn, in Zusammenarbeit mit der Robert Bosch GmbH, Stuttgart (Thema: Herstellung von diskontinuierlichen Multilagen für GMR-Sensoren)	- TU Darmstadt -
1/2000	Studienabschluß: Diplom- Ingenieur Materialwissenschaft	

Berufserfahrung

2/2000 – 7/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter BMBF-Projekt „Magnetoelektronik“ in Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Materialwissenschaft, AG Prof. Hahn, und der Robert Bosch GmbH, Stuttgart	- TU Darmstadt –
seit 11/2003	Entwicklungs-Ingenieur für Diamantwerkzeuge	- Hilti AG, Liechtenstein -

Auslandsaufenthalte

8/1998 – 11/1998 -	Auslandspraktikum Hydrothermalsynthese von Barium-Strontium-Titanat	- Purdue University, West Lafayette, IN, USA -
--------------------	--	--

Veröffentlichungen

- Jörg Ebert et al. „GMR in Granular CuFe with a Face Centerd Tetragonal Structure of Iron“
Phys. Stat. Sol. (a) 189, No. 3, 677 – 684 (2002)
- Jörg Ebert et al. „Annealing of $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ / Cu Multilayers“
Eingereicht bei Journal of Materials Research
- David Rafaja, Jörg Ebert et al. "Changes in the real structure and magnetoresistance of $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ and $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ multilayers after annealing",
Thin Solid Films 460 (1-2), 256 (2004)
- Jörg Ebert et al. „Degradation of Fe / Cu Multilayers“
In Arbeit

Präsentationen

- Jörg Ebert et al. „Degradation of Fe / Cu Multilayers“
2002 Materials Research Society Fall Meeting, Boston 2002
- Jörg Ebert et al. „Degradation of CoFe / Cu Multilayers“
Frühjahrstagung des AK Festkörperphysik der DPG, Dresden 2003