

Auf der Suche nach neuen Magnetowiderstandsmaterialien auf der Basis von Chromchalkogeniden

vorgelegt von

Enno May

im Mai 2008

Dissertation im Fachbereich Chemie zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Referent/in: _____

Koreferent/in: _____

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Zum Druck genehmigt: Kiel, _____

Der Dekan

Kurzdarstellung

Magnetowiderstandsmaterialien zeichnen sich dadurch aus, dass sich ihre Leitfähigkeit durch ein äußeres Magnetfeld verändern lässt. Seit über 10 Jahren wird der Magnetowiderstandseffekt (MR-Effekt) in Leseköpfen von Festplatten, in der Sensorik und für neue Speichermedien genutzt. Der MR-Effekt ist an Schichtstrukturen ferromagnetischer Materialien zu beobachten, die durch eine nicht-ferromagnetische, extrem dünne (ca. 1 nm) metallische Zwischenschicht getrennt sind. Bei solchen Strukturen wird eine Widerstandsänderung beobachtet, wenn sich der Winkel zwischen den Magnetisierungen benachbarter ferromagnetischer Schichten ändert. Sowohl der TMR- (Tunnel Magnetoresistance) als auch der GMR-Effekt (Giant Magnetoresistance) sind spinabhängige elektrische Transportprozesse. Neben der Ladung wird der Elektronenspin zur Informationsverarbeitung genutzt. Dieses Forschungsgebiet mit starkem Anwendungspotenzial nennt man auch Magnetoelektronik, das einen Teilbereich der Spinelektronik (Spintronik) darstellt. Die hierfür benötigten Materialien sind magnetische Halbleiter und halbmetallische Ferromagnete. Die halbmetallischen Ferromagnete erfüllen aufgrund ihrer speziellen elektronischen Struktur alle Anforderungen der Spintronik, da sie vollständig spinpolarisiert sind.

Im Rahmen dieser Dissertation wird über die Synthese und Charakterisierung von potenziellen Magnetowiderstandsmaterialien berichtet. Im ersten Teil der Arbeit werden die ferromagnetischen Chromtelluride Cr_2Te_3 und Cr_3Te_4 untersucht. Die Materialien wurden als Volumenmaterialien und als Dünnschichtproben synthetisiert und in Bezug auf die strukturellen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Theoretische Bandstrukturberechnungen haben gezeigt, dass Chromtelluride in der Zinkblendestruktur hervorragende halbmetallische Ferromagneten sein könnten. Das binäre Tellurid Cr_2Te_3 soll durch die Substitution mit kleinen Mengen an Fe magnetisch „getunt“ werden. Dabei werden nicht nur die magnetischen sondern auch die strukturellen Veränderungen untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit werden Kupfer-Chrom-Spinelle diskutiert, bei denen ebenfalls ein halbmetallischer-ferromagnetischer Charakter vermutet wird. Der Selenospinell CuCr_2Se_4 wurde als Volumenprobe und Dünnschichtprobe synthetisiert und die Veränderungen der strukturellen, elektrischen und magnetischen Eigenschaftsänderungen durch Dotieren mit Ag und mit Fe untersucht.

Abstract

Magnetoresistance materials are characterized by changing conductivity in an external magnetic field. Since more than 10 years the magneto resistance effect (MR-effect) is used in read heads of hard drives, in angel sensors and in new memory devices. The MR-effect is observed in layered structures of ferromagnetic materials, which are separated by a non ferromagnetic, very thin (approx. 1 nm) metallic interlayer. In these structures a change of resistivity can be observed, if the angle between the directions of magnetization of the proximate ferromagnetic layers is changed. The TMR- (tunnel magnetoresistance) and the GMR-effect (giant magnetoresistance) are spindependent electric transport processes. Not only the charge, but also the spin of the electrons is used for information interchange. The field of research with strong potential for applications is also called magnetoelectronic, which is a subzone of spinelectronic (spintronic). The required materials for this purpose are magnetic semiconductors and halfmetallic ferromagnets. The halfmetallic ferromagnets, which exhibit a special electronic structure, are conform with all requirements of spintronic, because they are totally spin polarized.

In the thesis the synthesis and characterization of potencial magnetoresistance-materials is reported. In the first part of this work the ferromagnetic chromtellurides Cr_2Te_3 and Cr_3Te_4 were investigated. The materials are synthesized as bulk- and thin film samples and they were characterized in relation to structure, electronic and magnetic properties. Halfmetallic properties were predicted by theoretical band structure calculations for chromtellurides in the zincblende modification. A way to tune the magnetic properties is a partial substitution of Cr by another transition metal. Therefore not only the change of the magnetic properties, but also the change of the structure is reported.

In the second part of this work copper-chromium-spinells, which have probably a halfmetallic ferromagnetic character, were investigated. The selenospinel CuCr_2Se_4 was synthesized as bulk- and thin film sample and the change of structural, electronic and magnetic properties by partial substitution of Cu and Cr by Ag and Fe was characterized.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen des Magnetowiderstands	5
2.1	AMR-Effekt.....	6
2.1.1	Grundlagen	6
2.1.2	Anwendungen	8
2.2	GMR-Effekt.....	9
2.2.1	Grundlagen	9
2.2.2	Anwendungen	15
2.3	CMR-Effekt.....	17
2.3.1	Grundlagen	17
2.3.2	Anwendungen	21
2.4	TMR-Effekt	21
2.4.1	Grundlagen	21
2.4.2	Anwendungen	27
2.5	Entwicklung der Magnetoelektronik.....	30
3	Methoden	32
3.1	Röntgenbeugung (XRD).....	32
3.2	Rietveld-Verfeinerung.....	33
3.3	Röntgenreflektometrie	34
3.4	Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS).....	36
3.5	Magnetmessungen.....	39
3.5.1	Faraday-Waage	39
3.5.2	Physical Properties Measurement System (PPMS)	40
3.5.3	SQUID.....	41
3.6	Mößbauerspektroskopie	42
3.7	Leitfähigkeitsmessungen	44
3.8	Rasterkraftmikroskop (AFM).....	44
3.9	Rasterelektronenmikroskop (REM)	45
3.10	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)	46
3.11	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	46

4	Synthesen und Analysen im System Chrom-Tellur	47
4.1	Chromtelluride – Struktur und Eigenschaften.....	47
4.2	Aufbau der UHV-Bedampfungsanlagen	51
4.2.1	UHV-Bedampfungsanlage (PVD-Verfahren – Universität Kiel)	51
4.2.2	Bedampfungsanlage (PLD-Verfahren – Universität Gießen).....	52
4.3	Cr ₃ Te ₄ Dünnschicht- und Pulverproben	53
4.3.1	Synthese und Analyse der Cr ₃ Te ₄ -Dünnschichtproben (PVD-Methode)...	53
4.3.1.1	Untersuchung der Dünnschichtprobe TMR40 (CrTe ₃).....	55
4.3.1.2	Untersuchung der Dünnschichtprobe TMR43 (Cr ₂ Te ₃)	56
4.3.1.3	Untersuchung des Mehrschichtsystems Cr/Te/Cr	58
4.3.2	Synthese und Analyse der Cr ₃ Te ₄ -Dünnschichtproben (PLD-Verfahren) .	61
4.3.2.1	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)	61
4.3.2.2	In-situ Röntgenbeugung	62
4.3.2.3	Röntgenbeugung (XRD)	63
4.3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	64
4.3.2.5	AFM-Aufnahmen	66
4.3.3	Synthese und Analyse der Cr ₃ Te ₄ Pulverproben.....	67
4.3.3.1	Röntgenbeugung (XRD)	67
4.3.3.2	Rietveld-Verfeinerung der Röntgendaten	68
4.3.3.3	Magnetmessungen an der Faraday-Waage	70
4.4	Cr ₂ Te ₃ dotiert mit Fe – Pulver- und Dünnschichtproben	71
4.4.1	Synthese und Analyse der Dünnschichtproben	71
4.4.1.1	Röntgenbeugung (XRD)	71
4.4.1.2	Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS).....	72
4.4.2	Synthese und Analyse der Pulverproben	74
4.4.2.1	Pulver-Röntgenbeugung (XRD) und Rietveld-Verfeinerung	74
4.4.2.2	Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS).....	78
4.4.2.3	Mößbauerspektroskopie	80
4.4.2.4	Magnetmessung am PPMS	81
4.4.2.5	Leitfähigkeitsmessungen	84

5	Untersuchung der Selenopinelle $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$	86
5.1	CuCr_2Q_4 -Spinelle (Q = S, Se, Te) – Eigenschaften und Struktur	86
5.2	CuCr_2Se_4 dotiert mit Ag – Pulver - und Dünnschichtproben	89
5.2.1	Synthese und Analyse der Pulverproben	89
5.2.1.1	Röntgenbeugung (XRD) und Rietveld-Verfeinerung.....	89
5.2.1.2	Magnetmessungen	92
5.2.2	Synthese und Analyse der Dünnschichtproben	92
5.2.2.1	Röntgenbeugung (XRD)	93
5.2.2.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	94
5.2.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	95
5.3	CuCr_2Se_4 dotiert mit Fe – Pulver- und Dünnschichtproben.....	96
5.3.1	Synthese und Analyse der Pulverproben	96
5.3.1.1	Röntgenbeugung (XRD) und Rietveld-Verfeinerung.....	96
5.3.1.2	Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS).....	100
5.3.1.3	Mößbauerspektroskopie	102
5.3.1.4	Magnetmessungen	102
5.3.1.5	Leitfähigkeit	105
5.3.2	Synthese und Analyse der Dünnschichtproben	106
5.3.2.1	Röntgenbeugung	106
5.3.2.2	Magnetwiderstandsmessungen	107
5.3.2.3	Leitfähigkeit	107
5.3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	108
5.3.2.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	109
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
7	Danksagung	118
8	Eidesstattliche Erklärung	119
9	Lebenslauf	120
10	Anhang	122
11	Literaturverzeichnis	127

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Der GMR-Effekt im Dreilagensystem Fe/Cr/Fe	2
Abb. 2: Darstellung von normalem Ladungsstrom und spinpolarisiertem Strom	5
Abb. 3: Versuch von W. Thomson zur Entdeckung des AMR-Effektes	6
Abb. 4: Elektronendichteverteilung im externen Magnetfeld.....	6
Abb. 5: Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstands	7
Abb. 6: Skizze eines Drehradsensors und der \cos^2 -förmigen Winkelabhängigkeit.....	8
Abb. 7: Wechsel von ferromagnetischer Kopplung zu antiferromagnetischer.....	9
Abb. 8: Ein Fe/Cr-Mehrschichtsystem mit Zwischenschichtkopplung.....	10
Abb. 9: Der GMR-Effekt im Multischichtsystem Fe/Cr/Fe.....	10
Abb. 10: Streuprozess an einem Schichtsystem	12
Abb.11:Parallelschaltung von Widerständen	12
Abb. 12: Elektronische Zustandsdichten von Kobalt und Kupfer	13
Abb. 13: Modellvorstellung der Elektronenbewegung an der Fermi-Kante.....	14
Abb. 14: Schematischer Aufbau eines Spinventils	15
Abb. 15: Funktionsweise eines GMR-Lesekopfes	16
Abb. 16: Schematischer Aufbau eines Antiblockiersystems	16
Abb. 17: Typische Anwendung eines GMR-Winkelsensors.....	17
Abb. 18: Widerstandsänderung einer La-Ba-Mn-O-Dünnschichtprobe	17
Abb. 19: Perowskit-Struktur von LaMnO_3	18
Abb. 20: Temperaturabhängigkeit des Widerstands einer Dünnschichtprobe.....	19
Abb. 21: Schematische Darstellung des Ladungstransfers zwischen Mn-Ionen.....	19
Abb. 22: Ladungstransfer zwischen Mangan-Ionen.....	20
Abb. 23: Aufbau eines Tunnelkontaktes	22
Abb. 24: Schematische Darstellung der Zustandsdichten in einem Tunnelkontakt ..	22

Abb. 25: Schematische Darstellung der Zustandsdichten in einem Tunnelkontakt .	23
Abb. 26: Widerstandsänderung in Abhängigkeit des Magnetfeldes.....	24
Abb. 27: Veränderung des TMR-Signals mit der Spinpolarisation.....	25
Abb. 28: Zustandsdichte eines halbmetallischen Ferromagneten	26
Abb. 29: Ausbildung magnetischer Pole durch Grenzflächenrauigkeit	26
Abb. 30: Vorteile des MRAMs gegenüber etablierten Speichertechniken	27
Abb. 31: Schematischer Aufbau einer MRAM-Anordnung aus Tunnelkontakten.....	28
Abb. 32: Aufbau eines magnetischen Tunnelkontakts.....	28
Abb. 33: MRAM der Firma IBM.....	29
Abb. 34: Aufbau eines Spintransistors.....	30
Abb. 35: Schematische Darstellung des Spin-Valve-Effekts.....	31
Abb. 36: Berechnetes Beugungsdiagramm basierend auf einem Startmodell.....	33
Abb. 37: Schematische Darstellung der Röntgenreflektometrie	35
Abb. 38: Verlauf der Reflektometriekurve einer Cr-Te-Einzelschicht.....	35
Abb. 39: Darstellung eines Speicherrings mit mehreren Messplätzen.....	36
Abb. 40: Spektren von XAS-Messung an einer Pulverprobe $\text{CuFe}_{0,3}\text{Cr}_{1,7}\text{Se}_4$	37
Abb. 41: Konstruktive und destruktive Interferenz der Photoelektronenwellen	38
Abb. 42: Vierpunktmethode zur Messung des Widerstands eines Pulver-Presslings	40
Abb. 43: Schematische Darstellung eines SQUIDS	41
Abb. 44: Schematische Darstellung zur Mößbauer-Spektroskopie.....	43
Abb. 45: AFM-Bild einer Fehlstelle eines Cr/Te-Films	45
Abb. 46: REM-Bild eines Cr/Te-Films.....	45
Abb. 47: Kristall-Struktur von Cr_2Te_3 mit Blick entlang der b-Achse	48
Abb. 48: Kristallstruktur von Cr_3Te_4 mit Blick entlang der b-Achse	49
Abb. 49: Die gewellte Schichtstruktur von CrTe_3 mit Blick entlang der c-Achse	50
Abb. 50: Schematischer Aufbau der UHV-Bedampfungsanlage.....	51

Abb. 51: Schematischer Aufbau der UHV-Bedampfungsanlage.....	51
Abb. 52: Vergleich der Lage der (h00)-Reflexe von CrTe ₃ und der Probe TMR 40 ..	55
Abb. 53: Magnetisierungs- und Widerstandsmessung der Probe TMR40 (CrTe ₃) ...	56
Abb. 54: Vergleich ausgewählter Reflexe von Cr ₂ Te ₃ , und der Probe TMR43	57
Abb. 55: Magnetisierungs- und Widerstandsmessung der Probe TMR43 (Cr ₂ Te ₃) ..	57
Abb. 56: Messung des Magnetowiderstands der Probe TMR43 (Cr ₂ Te ₃).....	58
Abb. 57: Schematischer Aufbau des Mehrschichtsystems Cr/Te/Cr	58
Abb. 58: Reflektometriemessung mit angepasster Simulation.....	59
Abb. 59 Vergleich der Reflexe der ungetemperten Probe CT_P4	60
Abb. 60: Röntgendiffraktogramme der Probe CT_P4 als Funktion der Temperatur ..	61
Abb. 61: Ergebnisse der EDX-Analyse der Proben CT_01 –CT_09.....	62
Abb. 62: In-situ Röntgenbeugungsdiagramme des Films CT_01 (Cr ₃ Te ₄)	62
Abb. 63: Röntgendiffraktogramme der Probe CT_01 als Funktion der Temperatur..	63
Abb. 64: Film CT_01 nach Tempern bei 500 °C	64
Abb. 65: Schematische Darstellung der Cr ₃ Te ₄ -Targets für die PLD-Verdampfung .	65
Abb. 66: REM-Aufnahmen der Filme CT_01 – CT_09	65
Abb. 67: Contact-AFM Bild der Probe CT_01 (Cr ₃ Te ₄) nach Tempern bei 500 °C	66
Abb. 68: Höhenprofil einer Vertiefung der Probe CT_01 nach Tempern bei 500 °C.	67
Abb. 69: Röntgendiffraktogramm der Probe EM73 (Cr ₃ Te ₄).....	68
Abb. 70: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von Cr ₃ Te ₄	69
Abb. 71: Reziproke molare Suszeptibilität von Cr ₃ Te ₄	70
Abb. 72: Ableitung der molaren Suszeptibilität nach der Temperatur.....	70
Abb. 73: Röntgendiffraktogramme der Probe CFT01 als Funktion der Temperatur .	72
Abb. 74: Nahkantenfeinstruktur der Probe CFT01 (Cr-Kante).....	73
Abb. 75: EXAFS-Oszillationen (k ² -gewichtet) der Probe CFT01 (Cr-Kante).....	73
Abb. 76: FT-EXAFS der Probe CFT01 (Cr-Kante; ohne Phasenkorrektur)	73

Abb. 77: Röntgendiffraktogramme der Pulverproben $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0 - 0.2$)	75
Abb. 78: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$	75
Abb. 79: Entwicklung der Zellparameter mit steigendem Fe-Anteil	77
Abb. 80: Entwicklung des Zellvolumens mit steigendem Fe-Anteil.....	78
Abb. 81: Nahkantenfeinstruktur der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$	78
Abb. 82 EXAFS-Oszillationen (k^2 -gewichtet) der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$	79
Abb. 83: FT-EXAFS der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$	79
Abb. 84: Mössbauerspektrum der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$	80
Abb. 85: Reziproke molare Suszeptibilität der fünf Proben.....	81
Abb. 86: Änderung der Curie-Temperatur mit steigendem Fe-Gehalt	83
Abb. 87: Abnahme der Sättigungsmagnetisierung und der Remanenz	83
Abb. 88: Verlauf des elektrischen Widerstands	84
Abb. 89: Änderung des elektrischen Widerstands	85
Abb. 90: Kristall-Struktur von CuCr_2Se_4 mit Blick entlang der a-Achse	87
Abb. 91: Ausschnitt aus der Spinell-Elementarzelle	88
Abb. 92: Röntgendiffraktogramme der Pulverproben $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$)	89
Abb. 93: Röntgendiffraktogramm von $\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	90
Abb. 94: Ergebnis der 2-Phasen Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	91
Abb. 95 Reziproke molare Suszeptibilität	92
Abb. 96: Röntgendiffraktogramme der Probe ACCS11	93
Abb. 97: AFM-Aufnahmen der Probe ACCS11.....	94
Abb. 98: Veränderung der durchschnittlichen Oberflächenrauigkeit.....	95
Abb. 99: REM-Aufnahmen der Dünnschichtprobe ACCS11.....	95
Abb. 100: Röntgendiffraktogramme der Pulverproben $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$)	97
Abb. 101: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuFe}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{Se}_4$	97
Abb. 102: Entwicklung der a-Achse mit zunehmendem Fe-Gehalt.....	99

Abb. 103: Entwicklung der (Cr/Fe)-Se Abstände mit zunehmendem Fe-Gehalt.....	99
Abb. 104: Nahkantenfeinstruktur von $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$	100
Abb. 105: EXAFS-Oszillationen (k^2 -gewichtet) der Probe $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$	101
Abb. 106: FT-EXAFS von $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$, Cr- und Fe-Kante, phasenkorrigiert	101
Abb. 107: Mößbauerspektrum der Probe $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$	102
Abb. 108: Reziproke molare Suszeptibilität von $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$).....	103
Abb. 109: Abnahme der Curie-Temperatur mit steigendem Fe-Anteil	105
Abb. 110: Änderung des elektrischen Widerstands mit der Temperatur.....	105
Abb. 111: Röntgendiffraktogramme der Probe FCCS13	106
Abb. 112: Magnetowiderstandsmessung der Dünnschichtprobe FCCS13 bei 90 K.....	107
Abb. 113: Leitfähigkeitsmessung der Dünnschichtprobe FCCS13.....	108
Abb. 114: Film FCCS13 nach Tempern bei 500 °C	108
Abb. 115: Contact-AFM Bild der Probe FCCS13.....	109
Abb. 116: Veränderung der durchschnittlichen Oberflächenrauigkeit.....	110

1 Einleitung

Die königliche schwedische Akademie der Wissenschaften hat 2007 den Nobelpreis für Physik an Prof. Peter Grünberg vom Forschungszentrum Jülich und an Prof. Albert Fert von der Universität Paris-Süd für die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands (Giant Magnetoresistance, GMR) [1, 2] im Jahre 1988 verliehen. Durch die Entdeckung des GMR konnten neue und kleinere Leseköpfe für Festplatten [3] und empfindlichere magnetische Sensoren entwickelt werden. Die Nutzung des GMR-Effekts war der entscheidende Schritt, um die Kapazitäten von Festplatten deutlich zu erhöhen und gleichzeitig die Größe der Festplatten zu verringern. Die rasante technologische Entwicklung und die enorme Zunahme der Datenmengen, die heutzutage produziert werden und verarbeitet werden müssen, machen eine ständige Verbesserung der Speicherkapazität unverzichtbar.

Seit 1990 wird der anisotrope Magnetowiderstandseffekt (AMR), der bereits 1857 von W. Thomson entdeckt [4] wurde, in Leseköpfen von Festplatten verwendet. Auf der Festplatte werden Informationen in Form von Bits (Binary digit) gespeichert und von Sensoren ausgelesen. Diese mikroskopisch kleinen Bereiche, welche in verschiedene Richtungen magnetisiert sind, werden vom Lesekopf abgetastet und registriert. Je kleiner und kompakter die Festplatten wurden, desto kleiner und schwächer wurden die einzelnen magnetischen Bereiche. Um die Informationen in einer höheren Dichte auf der Festplatte unterzubringen, benötigte man daher empfindlichere Sensoren.

Mit der Dünnschichttechnologie konnten nanometerdünne Schichten hergestellt werden, welche eine wesentliche Voraussetzung für die Entdeckung des GMR-Effekts waren. Als Pionierexperiment gilt das von Jullière, in dem das Tunneln von Elektronen zwischen ferromagnetischen Schichten, die durch eine dünne isolierende Schicht voneinander getrennt sind, beschrieben wird. Dieser Effekt ist als Tunnelmagnetowiderstand bekannt (Tunnel Magnetoresistance, TMR) [5]. Die Aufmerksamkeit für Jullières Experiment war 1975 nicht sehr groß, da der beobachtete Effekt nur wenige Prozent betrug und nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten war [6]. Ein entscheidender Erfolg gelang erst 1986 mit der Entdeckung der Austauschkopplung von Fe-Schichten über Cr [7].

Der GMR-Effekt ist an Schichtstrukturen ferromagnetischer Materialien zu beobachten, die durch eine nicht-ferromagnetische, extrem dünne (ca. 1 nm) metallische Zwischenschicht getrennt sind. Bei solchen Strukturen wird eine Widerstandsänderung beobachtet, wenn sich der Winkel zwischen den Magnetisierungen benachbarter ferromagnetischer Schichten ändert. So liegt bei paralleler Ausrichtung ein kleiner Widerstand vor, bei antiparalleler Ausrichtung ist der Widerstand groß (Abb. 1). Der GMR-Effekt wurde gleichzeitig von A. Fert an Multischichtsystemen und von P. Grünberg an Doppelschichten gefunden.

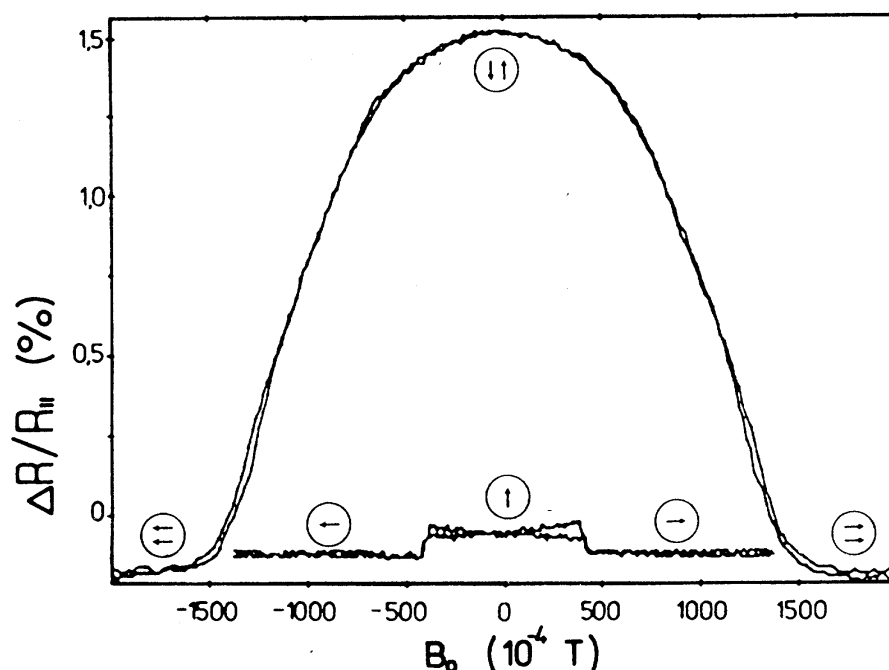


Abb. 1: Der GMR-Effekt im Dreilagensystem Fe/Cr/Fe im Vergleich zum AMR-Effekt eines 25 nm dicken Fe-Films (entnommen aus [1])

Diesen Effekt nutzte IBM aus und entwickelte einen neuen Typ von Lesekopf, der 1997, nur 9 Jahre nach der Entdeckung, auf den Markt kam. Damit galt der GMR-Effekt dem Nobelpreis-Komitee als eine der ersten echten Anwendungen in der Nanotechnik [8].

Bis heute werden Festplatten mit GMR-Lesekopf gebaut. In naher Zukunft wird die bisherige Aufzeichnungstechnik, das so genannte „Longitudinal Recording“ (die magnetischen Momente liegen parallel zur Drehrichtung der Scheibe) seine physikalische Grenze erreichen und keine höheren Speicherdichten mehr erlauben [9]. Werden die Datenbits zu klein, tritt der so genannte superparamagnetische Effekt auf [10]. Dabei verlieren die Datenbits ihre Magnetisierungsrichtung und die

gespeicherte Information wird durch thermische Fluktuation schon bei Raumtemperatur gelöscht. Durch eine neue Technik, dem so genannten „Perpendicular Recording“, werden die magnetischen Elemente nicht horizontal sondern vertikal ausgerichtet [11, 12, 13]. Für die gleiche Menge an Daten wird weniger Raum benötigt. Zum Lesen der enger beieinander liegenden Datenbits wird eine empfindlichere Technologie benötigt, die bereits in Notebookfestplatten eingesetzt wird. Durch Leseköpfe, die den TMR-Effekt nutzen [14, 15], können Datendichten von über 100 Gbit/In² ausgelesen werden [16].

Sowohl der TMR- als auch der GMR-Effekt sind spinabhängige elektrische Transportprozesse. Neben der Ladung wird der Elektronenspin zur Informationsverarbeitung genutzt. Dieses Forschungsgebiet mit starkem Anwendungspotenzial nennt man auch Magnetoelektronik [17], das einen Teilbereich der Spinelektronik (Spintronik) darstellt. Eine mögliche Anwendung der Spintronik stellt der MRAM (Magnetic Random Access Memory) dar [18]. Dieser nichtflüchtige Speicher soll die Vorteile der heute üblichen Speichermedien (SRAM; DRAM und Flash-Speicher) vereinen. Der MRAM soll als Arbeits- und Massenspeicher auf dem gleichen Modul eingesetzt werden, wodurch die Ladezeiten beim Hochfahren eines Computers oder Einschalten eines Handys wegfallen würden [19, 20]. Da die Anwendungen und Möglichkeiten der Spintronik gute Aussichten auf eine marktbeherrschende Stellung haben [19], arbeiten viele Firmen an der Entwicklung neuer Materialien.

Diese Materialien sind magnetische Halbleiter und halbmetallische Ferromagnete. Die halbmetallischen Ferromagnete erfüllen aufgrund ihrer speziellen elektronischen Struktur alle Anforderungen der Spintronik, da sie vollständig spinpolarisiert sind [21]. Als halbmetallische Ferromagnete sind Mangan-Perowskite [22] und viele Heusler-Verbindungen bekannt. Gute Kandidaten für ferromagnetische Halbleiter sind magnetische Materialien wie CrAs und CrSe, wenn diese in der Zinkblende bzw Wurtzitstruktur kristallisieren [23]. In Cr-basierten Chalkogenidspinellen wie $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [24] konnte ebenfalls ein Magnetowiderstands-Effekt beobachtet werden [25].

In dieser Arbeit wird über die Synthese und Charakterisierung von potenziellen Magnetowiderstandsmaterialien berichtet. Im ersten Teil der Arbeit werden die ferromagnetischen Chromtelluride Cr_2Te_3 und Cr_3Te_4 untersucht. Die Materialien

wurden als Volumenmaterialien und als Dünnschichtproben synthetisiert und in Bezug auf die strukturellen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Theoretische Bandstruktur Berechnungen haben gezeigt, dass Chromtelluride in der Zinkblendestruktur hervorragende halbmetallische Ferromagneten sein könnten [26]. Das binäre Tellurid Cr_2Te_3 soll durch die Substitution mit kleinen Mengen an Fe magnetisch „getunt“ werden. Dabei werden nicht nur die magnetischen sondern auch die strukturellen Veränderungen untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit werden Kupfer-Chrom-Spinelle diskutiert, bei denen ebenfalls ein halbmetallischer-ferromagnetischer Charakter vermutet wird [27]. Der Selenospinell CuCr_2Se_4 wurde als Volumenprobe und Dünnschichtprobe synthetisiert und die Veränderungen der strukturellen, elektrischen und magnetischen Eigenschaftsänderungen durch Dotieren mit Ag und mit Fe untersucht.

2 Grundlagen des Magnetowiderstands

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten des Magnetowiderstands beschrieben. Der Magnetowiderstands- oder MR-Effekt (Magnetoresistance) beschreibt die relative Änderung des Widerstands eines elektrischen Leiters beim Anlegen eines externen Magnetfeldes. Diese Magnetfelder bewirken in der Regel eine Lokalisierung der Ladungsträger in einem Festkörper, was eine geringfügige Erhöhung des elektrischen Widerstands in nicht-magnetischen Metallen wie Gold, Silber oder Kupfer bewirkt, dem positiven Magnetowiderstandseffekt. Dabei führen die äußeren Magnetfelder aufgrund der Lorentzkraft zu einer Verkleinerung der effektiven freien Weglänge der Ladungsträger in einem Festkörper. Der positive Magnetowiderstand folgt der Kohler-Regel (2.1) und wird durch das Verhältnis von Widerstandsänderung $\Delta\rho$ zum spezifischen Widerstand im Nullfeld ρ_0 bestimmt [28]. Dies kann auch als materialspezifische Funktion F von der magnetischen Flussdichte B und dem spezifischen Widerstand im Nullfeld ρ_0 beschrieben werden (Gleichung 2.1).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = F\left(\frac{B}{\rho_0}\right) \quad (2.1)$$

Der positive Magnetowiderstand ist in der Regel sehr klein und daher für Anwendungen nicht interessant. Er tritt in allen Metallen auf, wird aber oft von wesentlich größeren negativen Magnetowiderstandseffekten überlagert. Der negative Magnetowiderstandseffekt führt zur Abnahme des elektrischen Widerstandes durch ein äußeres Magnetfeld. Diese deutliche Änderung des Widerstands ist für technische Anwendungen von Bedeutung.

Im Folgenden werden ausgewählte Effekte (AMR, GMR, CMR, TMR) und ihre Anwendungen erläutert und ein Einblick in die Entwicklungen der Magnetoelektronik gegeben. In zukünftigen Anwendungen werden nicht nur die Elektronenladungen, sondern auch deren Spin als Transporteigenschaft genutzt. Dies ist z.B. bei Spin-Transistoren von Bedeutung, die die Spinpolarisation des Stromes nutzen (Abb. 2).

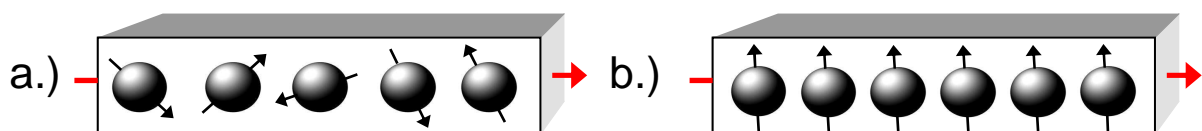


Abb. 2: Darstellung von a.) normalem Ladungsstrom und b.) spinpolarisiertem Strom

2.1 AMR-Effekt

2.1.1 Grundlagen

„Iron acquires an increase of resistance to the conduction of electricity along, and diminution of resistance to the conduction of electricity across, the lines of magnetation.“[4]. Dieses Zitat von W. Thomson aus dem Jahr 1857 beschreibt erstmals das Auftreten des anisotropen Magnetowiderstands (AMR) in Fe-Ni-Verbindungen. Der AMR-Effekt tritt nur in ferromagnetischen Materialien auf. Dabei ist der spezifische Widerstand parallel zur Magnetisierungsrichtung um 3-4 % größer als senkrecht zur Magnetisierungsrichtung (Abb. 3).

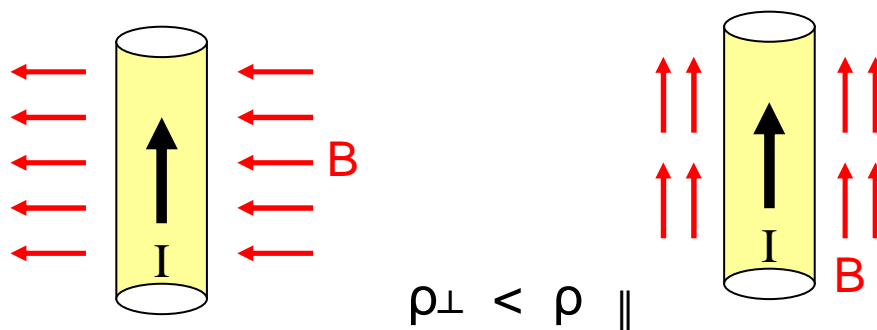


Abb. 3: Versuch von W. Thomson zur Entdeckung des AMR-Effektes

Die Ursache für den AMR-Effekt liegt in der Asymmetrie der Orbitale, die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung entsteht. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes werden die nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen gedreht und es wird ein anisotroper Streuquerschnitt für die Streuung der Leitungselektronen hervorgerufen. Dieser Streuquerschnitt ist für ρ_{\parallel} größer als für ρ_{\perp} , wodurch der Widerstand vergrößert wird (Abb. 4).

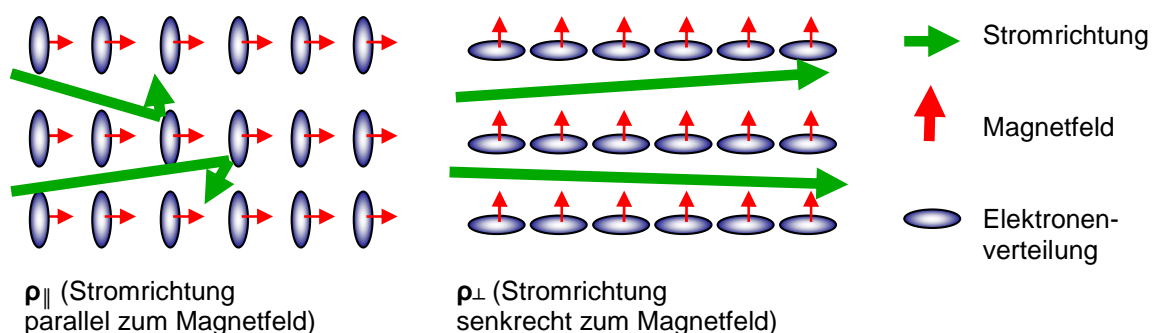


Abb. 4: Elektronendichteverteilung im externen Magnetfeld.

Die Magnetfeldabhängigkeit des elektrischen Widerstands eines ferromagnetischen Metalls in einem longitudinalen Feld (parallel zum Strom) und einem transversalen Feld (senkrecht zum Strom) ist in Abb. 5 gezeigt.

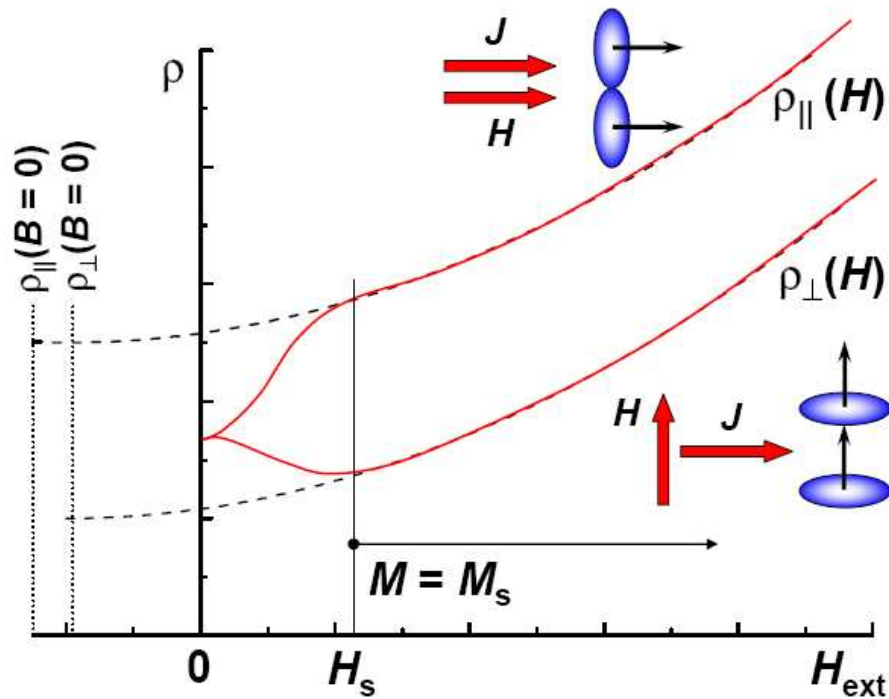


Abb. 5: Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstands eines ferromagnetischen Metalls (entnommen aus [18])

Im Niederfeldbereich (Feld $H < \text{Sättigungsfeld } H_s$) dominiert der AMR, welcher aus der spontanen Anisotropie des spezifischen Widerstands des ferromagnetischen Metalls hervorgeht. Der Widerstand verändert sich mit der relativen Orientierung der Magnetisierung und der Stromrichtung. Dabei steigt der AMR bis zur Sättigung durch die zunehmende Orientierung der Magnetisierung infolge der Ausrichtung der Domänen an. Die Sättigung ist erreicht, sobald alle magnetischen Domänen parallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet sind. Der Widerstand ändert sich dann nur noch um den Wert des positiven Magnetowiderstands. Dieser wird durch Rückextrapolation von hohen Feldern auf $B = 0$ (gestrichelte Linie) herausgerechnet, um den Wert des AMR-Effekts zu bestimmen.

Ein typisches AMR-Material ist Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), das bei Raumtemperatur einen MR-Effekt von 5 % zwischen dem longitudinalen und transversalen Feld aufweist.

2.1.2 Anwendungen

Der AMR-Effekt wird in Festplattenleseköpfen und in der Sensorik angewendet. Für Sensoranwendungen werden Weichmagneten benötigt, die eine hohe Magnetfeldempfindlichkeit mit einem Sättigungsfeld H_S von wenigen mT aufweisen. Realisiert werden solche Niederfeld-Sensoren durch die Verwendung von dünnen Filmen aus weichmagnetischem Material. Diese Sensoren können schon mit sehr kleinen Feldern gesättigt werden. Oberhalb der Sättigungsfeldstärke H_S liegt für den AMR-Effekt eine \cos^2 -förmige Winkelabhängigkeit zwischen Stromrichtung und Magnetfeld vor (Gleichung 2.2).

$$R_{sat}(\alpha) = R_{sat}(90^\circ) + [R_{sat}(0^\circ) - R_{sat}(90^\circ)] * \cos^2(\alpha) \quad (2.2)$$

Der Drehradsensor ist ein Beispiel für einen AMR-Sensor. Über der dünnen Schicht aus einem Weichmagneten wird ein Permanentmagnet gedreht (Abb. 6).

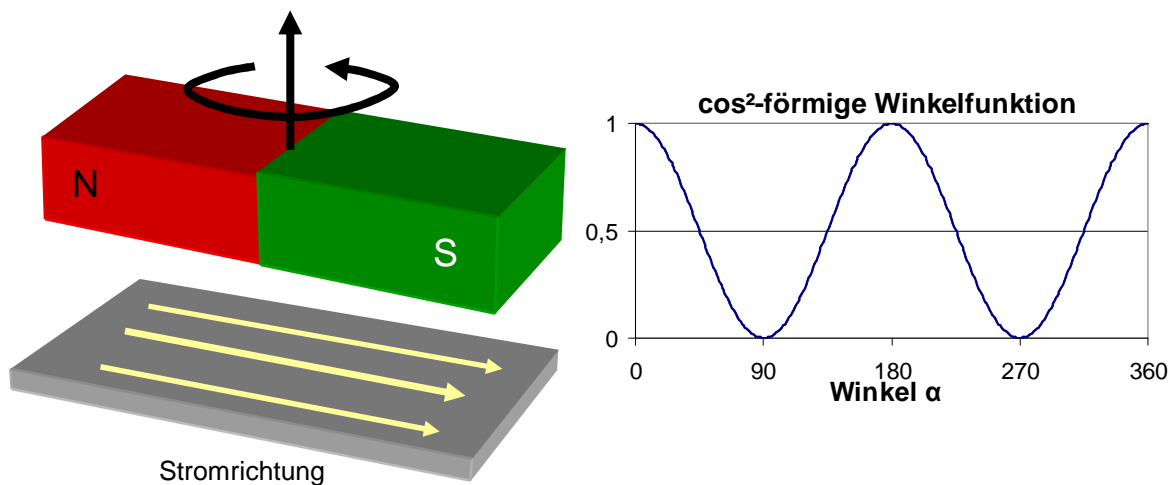


Abb. 6: Skizze eines Drehradsensors und der \cos^2 -förmigen Winkelabhängigkeit

Der Sensor ist durch das Feld des Permanentmagneten in Sättigung gehalten. Durch Verändern des Winkels von Stromrichtung und Magnetfeld fährt man kontinuierlich zwischen den Zuständen für parallele und senkrechte Felder hin und her. Aufgrund von (Gleichung 2.2) wird die \cos^2 -förmige Winkelabhängigkeit erhalten (Abb. 6). Ein weiteres Einsatzgebiet des AMR-Effekts sind Leseköpfe von Festplatten. Durch die Entdeckung des GMR-Effekts werden heutzutage die meisten Leseköpfe jedoch mit GMR-Sensoren ausgestattet.

2.2 GMR-Effekt

2.2.1 Grundlagen

Die Wechselwirkung zwischen ferromagnetischen Schichten, die von einer nicht-magnetischen Schicht getrennt sind, wurden 1986 an Fe/Cr-Schichten von Peter Grünberg entdeckt [7]. Dabei wurde beobachtet, dass die Austauschkopplung von der Dicke der Zwischenschicht abhängt.

An keilförmigen Fe/Cr/Fe-Schichten, bei denen die Dicke der Cr-Zwischenschicht über die Probenlänge zunimmt, wurden systematische Untersuchungen zur Austauschkopplung durchgeführt. Mit zunehmender Dicke der Zwischenschicht wechselt die Orientierung der Magnetisierung in den beiden ferromagnetischen Schichten zwischen parallel (ferromagnetische Kopplung - FM) und anti-parallel (antiferromagnetische Kopplung – AFM). Dazwischen liegt ein kleiner Bereich, in dem die Magnetisierung senkrecht zu den ferromagnetischen Schichten steht (90° Kopplung) (Abb. 7). Damit konnte der Zusammenhang der Zwischenschicht-Austauschkopplung und der Dicke der nicht-magnetischen Schicht nachgewiesen werden. Die Stärke der Kopplung verläuft dabei in Abhängigkeit von der Schichtdicke wie eine gedämpfte Schwingung.

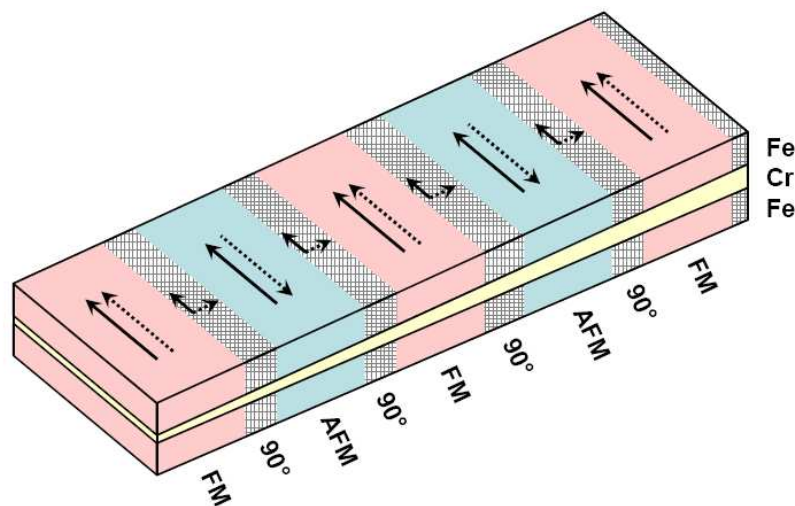
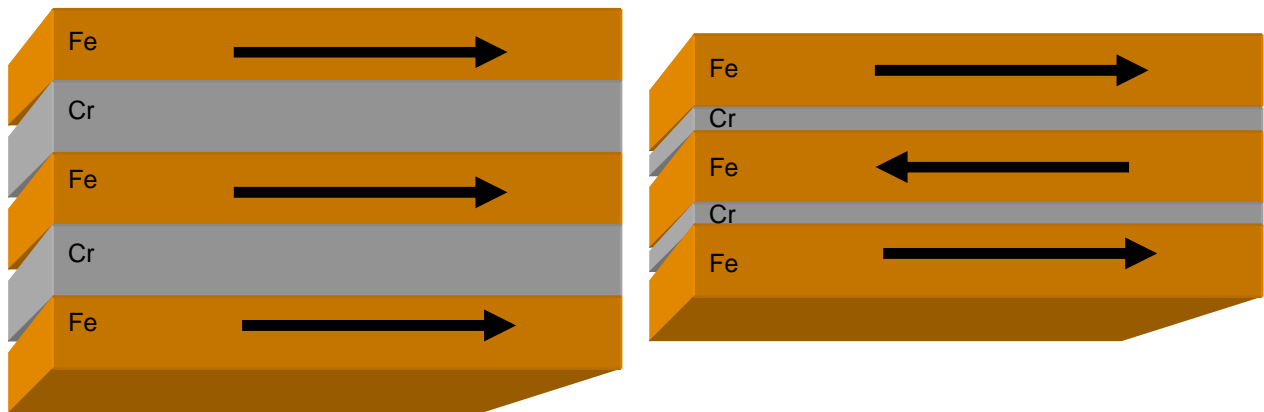


Abb. 7: Wechsel von ferromagnetischer Kopplung zu antiferromagnetischer Kopplung in Abhängigkeit von der Cr-Schichtdicke (entnommen aus [18])

Theoretisch kann dieser Effekt mit der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung (RKKY-Wechselwirkung) begründet werden, die den indirekten

Austausch zwischen lokalisierten magnetischen Momenten beschreibt. Diese Kopplung beruht auf der Spinpolarisation der Leitungselektronen [29, 30].

Messungen des Widerstands eines Fe/Cr-Schichtsystems haben ergeben, dass bei ferromagnetischer Kopplung ein kleinerer Widerstand vorliegt als bei antiferromagnetischer Kopplung (Abb. 8).



a.) parallele Ausrichtung $R_{FM} < R_{AFM}$ b.) antiparallele Ausrichtung

Abb. 8: Ein Fe/Cr-Mehrschichtsystem mit a.) ferromagnetischer und b.) antiferromagnetischer Zwischenschichtkopplung

Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes kann der Widerstand von Schichtsystemen mit antiferromagnetischer Kopplung signifikant reduziert werden, da sich die ferromagnetischen Schichten parallel ausrichten (Abb. 9). Dieses Verhalten wurde unabhängig voneinander von Peter Grünberg und Albert Fert im Jahr 1988 entdeckt. Für die enorme Widerstandsänderung wurde der Begriff Riesenmagnetowiderstand (Giant Magneto Resistance, GMR) gewählt.

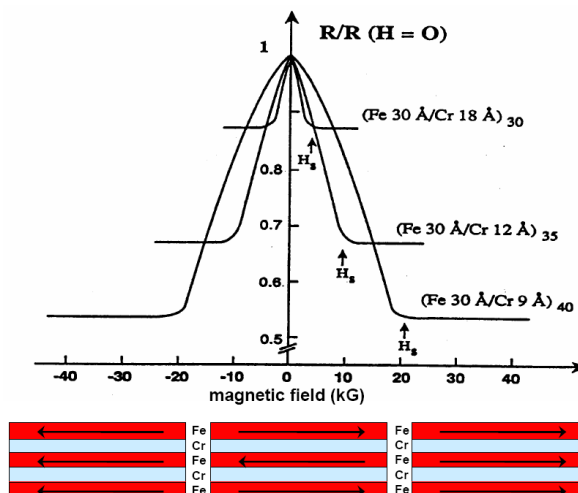


Abb. 9: Der GMR-Effekt im Multischichtsystem Fe/Cr/Fe (entnommen aus [2])

In Multilagensystemen können GMR-Effekte von über 80 % bei 4.2 K und bis zu 20 % bei Raumtemperatur für eine Zwischenschichtdicke von 9 Å auftreten. Zur Berechnung des GMR-Effektes können zwei unterschiedliche Definitionen verwendet werden. Die erste Definition kann maximal 100 % erreichen (Gleichung 2.3). Der Widerstand für parallele (R_p) und antiparallele Ausrichtung (R_{ap}) der Magnetisierung von benachbarten ferromagnetischen Schichten wird auf die Summe der beiden Widerstände bezogen.

$$GMR = \frac{R_{ap} - R_p}{R_{ap} + R_p} \quad (2.3)$$

Die gebräuchliche Definition ist optimistischer und eignet sich für den Vergleich besonders kleiner Werte. Der Unterschied des Widerstands bei paralleler und antiparalleler Magnetisierungsrichtung ($R_{ap} - R_p$) wird auf den Widerstand bei paralleler Ausrichtung (R_p) bezogen (Gleichung 2.4).

$$GMR = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \quad (2.4)$$

Eine anschauliche Erklärung des GMR-Effekts kann auf Basis des Mott'schen Zweistrommodells und spinabhängiger Elektronenstreuung erreicht werden [31]. Der Gesamtstrom wird hierbei in Form zweier parallel fließender Teilströme mit Spin-up und Spin-down veranschaulicht. Die Summe der Teilströme ergibt den Gesamtstrom (Gleichung 2.5).

$$j = j_{\uparrow} + j_{\downarrow} \quad (2.5)$$

Spins mit Ausrichtung entgegen der Magnetisierungsrichtung werden an den Grenzflächen stärker gestreut als Spins mit gleicher Ausrichtung zum Magnetfeld. In Abb. 10 ist der Streuprozess an einem Schichtsystem dargestellt, bei dem zwei ferromagnetische (FM) Schichten von einer nicht magnetischen (NM) Schicht getrennt sind. Streuprozesse mit Spinumkehr (Spin-flip Prozesse) werden dabei nicht berücksichtigt.

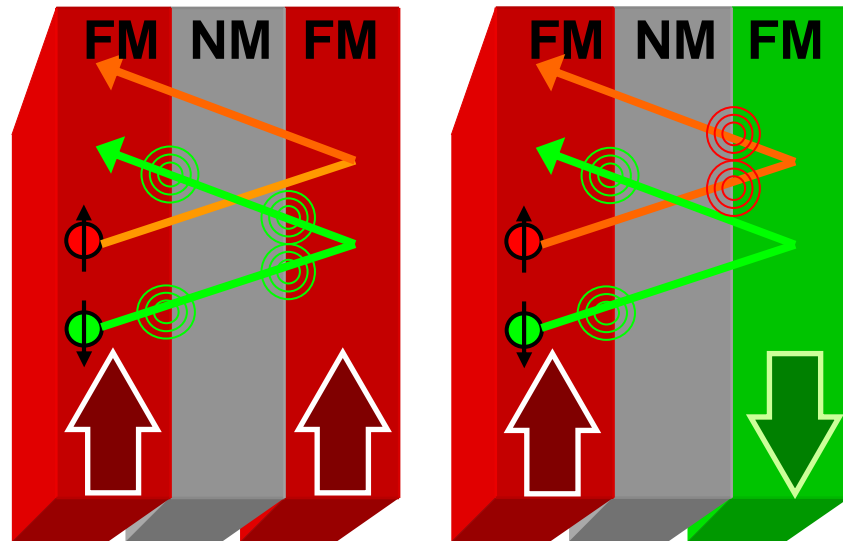


Abb. 10: Streuprozess an einem Schichtsystem aus zwei ferromagnetische (FM) Schichten, die von einer nicht magnetischen (NM) Schicht getrennt sind

Der linke Teil der Abb. 10 zeigt eine parallele Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten. Der Teilstrom mit den Elektronen, dessen Spin nach unten gerichtet ist (Spin-down), wird beim Durchfließen des Leiters an beiden Grenzflächen gestreut, da die Magnetisierungsrichtung der Schichten entgegen der Spinausrichtung liegt. Durch die Streuung an beiden Grenzflächen entsteht ein großer Widerstand. Die Spin-up Elektronen können den Leiter ohne großen Widerstand durchqueren. Der Gesamtwiderstand setzt sich aus einem großen (Spin-down) und einem kleinen Widerstand (Spin-up) zusammen. Im rechten Teil der Abb. 10 werden beide Elektronenzustände an jeweils einer Grenzfläche gestreut und erfahren jeweils den gleichen Widerstand. Um den Gesamtwiderstand des Schichtsystems zu bestimmen, betrachtet man die Spins in einer Parallelschaltung von Widerständen (Abb.11).

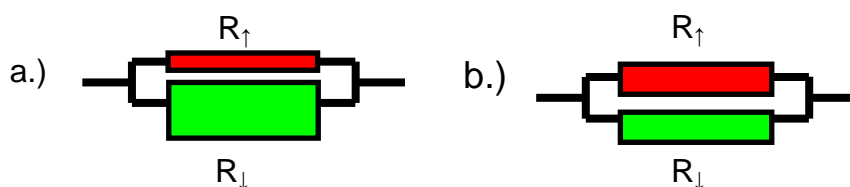


Abb.11: Parallelschaltung von Widerständen aus den Teilwiderständen für Spin up (R_1) und Spin down (R_2) Elektronen

Der Widerstand einer Parallelschaltung berechnet sich nach Gleichung 2.6:

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} \quad (2.6)$$

Durch Umstellen der Gleichung 2.6 kann der Widerstand für das Zweistrommodell berechnet werden (Gleichung 2.7).

$$R_{ges} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.7)$$

Daraus ergibt sich, dass der Gesamtwiderstand für ein Schichtsystem mit parallel ausgerichteter Magnetisierung kleiner ist als bei antiparalleler Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten.

Das Auftreten des GMR-Effekts kann durch das Modell der spin-abhängigen Elektronenstreuung erklärt werden. Um zu verstehen, warum die Elektronen unterschiedlich gestreut werden, werden die Zustandsdichten an der Fermikante (E_F) betrachtet. Die magnetische Aufspaltung der s-Bänder wird vernachlässigt, da sie keinen wesentlichen Einfluss auf die Zustandsdichte am Fermi-Niveau hat.

Die Zustandsdichten der 3d-Bänder von ferromagnetischem Kobalt und nicht magnetischem Kupfer weisen einen Unterschied an der Fermi-Kante auf. Das Verhältnis von Spin-up und Spin-down Elektronen ist beim Kupfer ausgeglichen, während beim Kobalt die Spin-down Elektronen an der Fermiekante dominieren (Abb. 12).

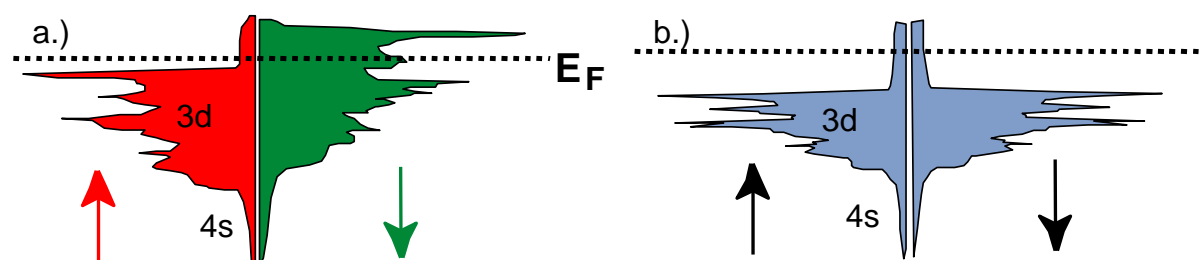


Abb. 12: Elektronische Zustandsdichten von a.) Kobalt und b.) Kupfer

Bei den elektronischen Transporteigenschaften von 3d-Metallen ist nicht vollständig geklärt, ob überwiegend s- oder d-Elektronen Träger der elektrischen Leitfähigkeit sind. Die aktuellen Modelle für den GMR-Effekt gehen davon aus, dass hauptsächlich s-Elektronen für den Stromfluss FM-NM-FM verantwortlich sind, während der Widerstand vor allem aus der Streuung der Elektronen in den freien d-Zuständen an der Fermie-Kante resultiert [32].

Ein einfaches Modell zeigt die Bewegung der Elektronen in einer Schichtstruktur aus zwei ferromagnetischen Übergangsmetallen (FM), die durch ein nicht magnetisches Übergangsmetall getrennt sind (Abb. 13).

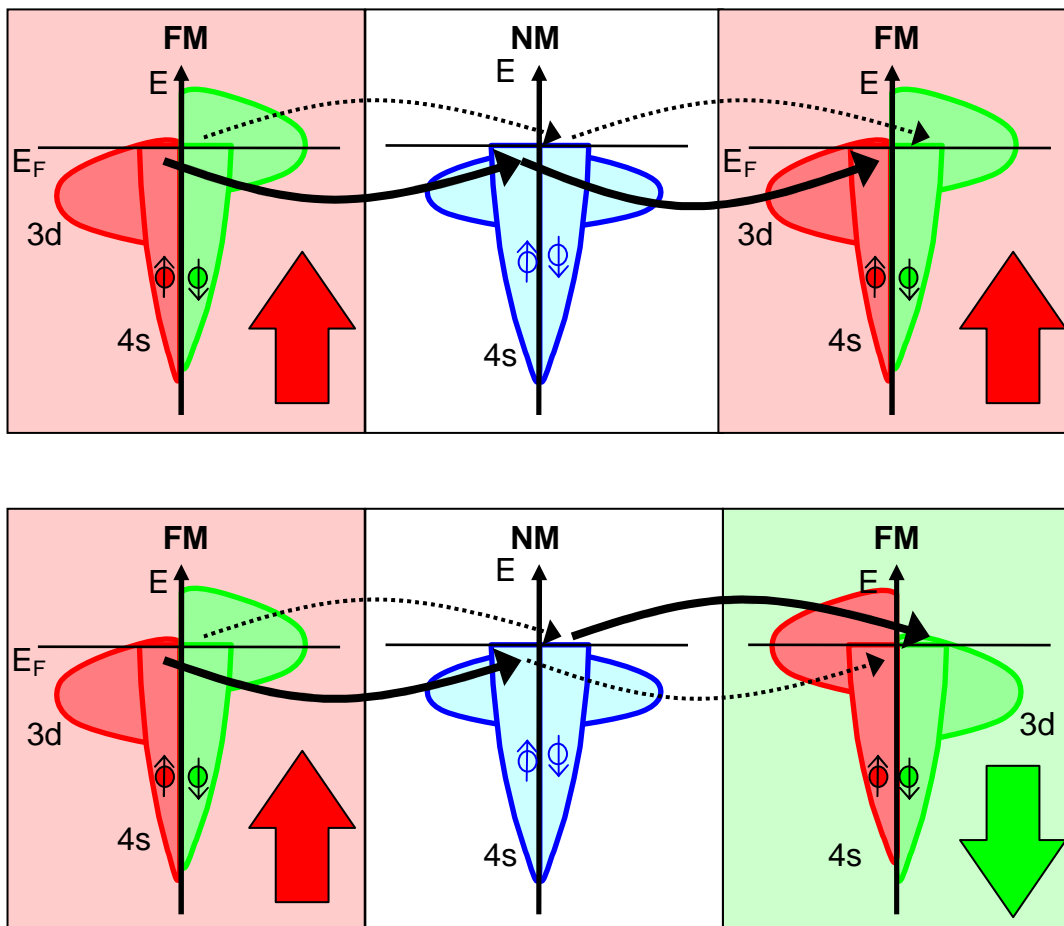


Abb. 13: Modellvorstellung der Elektronenbewegung an der Fermie-Kante zum GMR-Effekt

Im oberen Abschnitt der Abb. 13 ist die Magnetisierungsrichtung der ferromagnetischen Schichten parallel ausgerichtet. Die 3d-Zustandsdichte am Fermie-Niveau für Spin-down (grün) Elektronen ist hoch. Dadurch resultiert eine hohe Streurate der 4s-Elektronen und es liegt nur ein kleiner Transportstrom vor (gestrichelte Linie). Die 3d-Zustandsdichte am Fermie-Niveau ist für Spin-up (rot)

Elektronen sehr klein. Der Transportstrom ist groß (dicke Linie), da die Streurate der 4s-Elektronen gering ist.

Bei antiparalleler Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten werden beide Elektronenarten (Spin-up, Spin-down) jeweils einmal gestreut. Für beide Spinkanäle ist der Transportstrom und damit der Widerstand identisch. Der Gesamtwiderstand ist daher nach (2.7) für eine parallele Anordnung der Magnetisierungsrichtung geringer.

2.2.2 Anwendungen

GMR-Sensoren können in der Computertechnik, der Automobilsensorik und in der allgemeinen Messtechnik eingesetzt werden.

Da die Fe/Cr-Schichten große Sättigungsfeldstärken benötigen und keine große Empfindlichkeit aufweisen, werden in technischen Anwendungen Spinventile (Spin-Valves) genutzt. In diesen Systemen wird auf eine antiferromagnetische Kopplung der ferromagnetischen Schichten verzichtet, wodurch eine relativ dicke nicht magnetische Zwischenschicht verwendet werden kann.

Ein Spinventil besteht aus zwei magnetischen Schichten (FM), die durch eine nicht magnetische Schicht (NM) voneinander getrennt sind. Dabei kann die Stromrichtung sowohl horizontal (Current In Plane, CIP) als auch vertikal (Current Perpendicular to Plane, CPP) angelegt sein. Die erste magnetische Schicht ist weichmagnetisch, damit ihre Magnetisierung leicht durch kleine Magnetfelder geändert werden kann. Bei der zweiten magnetischen Schicht wählt man ein Material mit deutlich unterschiedlicher Koerzitivfeldstärke oder die Magnetisierungsrichtung ist durch Kopplung an eine antiferromagnetische Schicht (AFM) fixiert (pinned) (Abb. 14). Dadurch kann die Magnetisierungsrichtung nur durch große Magnetfelder geändert werden. Die Kopplung der Magnetisierungsrichtung an eine antiferromagnetische Schicht erfolgt durch „Exchange Bias“ Wechselwirkung.

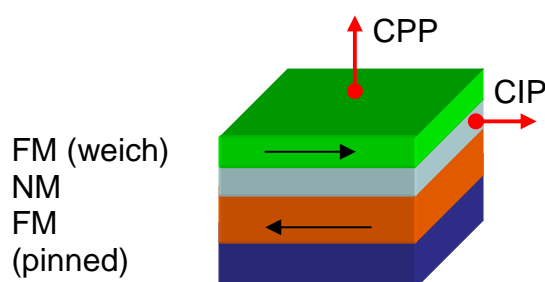


Abb. 14: Schematischer Aufbau eines Spinventils

In Festplatten wurde der erste GMR-Lesekopf 1997 von IBM eingeführt. Die kleinen magnetisierten Bereiche der Festplatte (Bits) bewegen sich unterhalb des Lesekopfes. Die magnetisch weiche Schicht kann durch die Ausrichtung der magnetischen Domänen ummagnetisiert werden, was zu einer Widerstandsänderung führt, die in ein digitales Signal (0 oder 1) umgewandelt werden kann (Abb. 15).

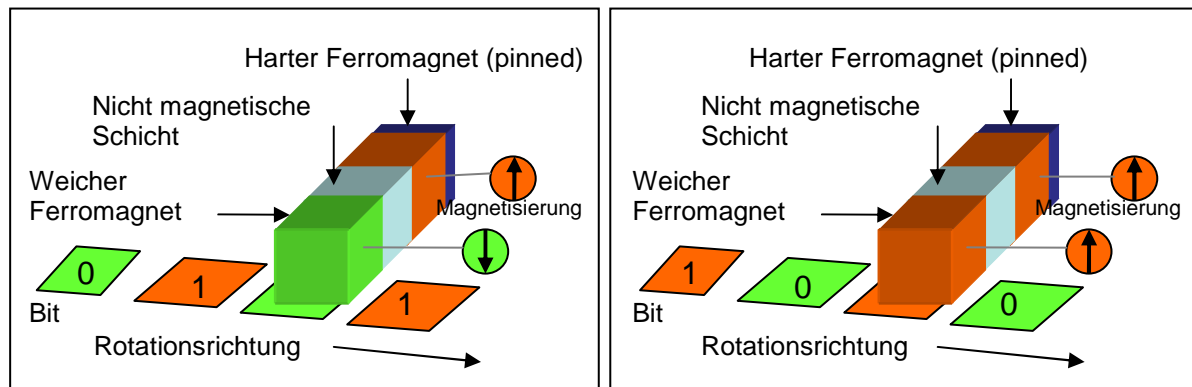


Abb. 15: Funktionsweise eines GMR-Lesekopfes

In der Automobilindustrie werden GMR-Sensoren zur Erfassung des Lenkwinkels am Lenkrad (Elektronisches Stabilitätsprogramm, ESP) oder für die Messung der Raddrehzahl (Antiblockiersystem, ABS) verwendet.

Die Funktionsweise eines Antiblockiersystems basiert auf der Widerstandsänderung eines GMR-Sensors. An der Achse eines Fahrzeuges ist ein Polrad mit unterschiedlich magnetisierten Bereichen befestigt, welches bei Rotation zu einer ständigen Ummagnetisierung der weichen magnetischen Schicht führt (Abb. 16). Die Frequenz der Widerstandsänderungen ist dabei proportional zur Raddrehzahl.

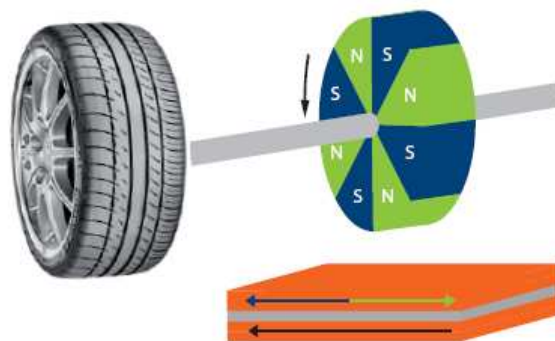


Abb. 16: Schematischer Aufbau eines Antiblockiersystems (entnommen aus [33])

Ein typischer Winkelsensor wird in Abb. 17 gezeigt. Über dem GMR-Sensor dreht sich ein Permanentmagnet und aus der Widerstandsänderung kann der Winkel

bestimmt werden. Die Richtung des Streufeldes gibt die Ausrichtung der Messschicht vor. Das Sensorsignal hängt nur vom Winkel ab, solange das Streufeld die Messschicht sättigt. Die zugehörige Kennlinie des Sensors ist dabei kosinusförmig (Abb. 17).

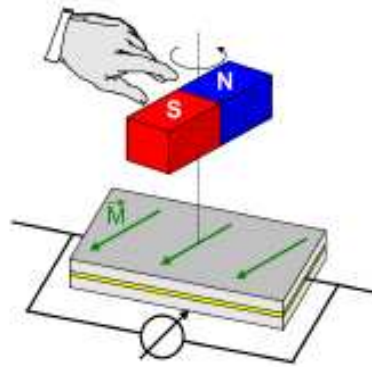


Abb. 17: Typische Anwendung eines GMR-Winkelsensors (entnommen aus [17])

2.3 CMR-Effekt

2.3.1 Grundlagen

In gemischtvalenten Manganoxiden wurde der kolossale Magnetwiderstand (Colossal Magnetoresistance, CMR) bereits vor über 50 Jahren entdeckt [34]. Da der Effekt sehr klein war, wurde das Potenzial des CMR damals noch nicht erkannt. Intensive Forschungsaktivitäten zum CMR-Effekt wurden erst 1989 durch Arbeiten von Kusters et al. [35] und wenig später von von Helmholt et al. [36] ausgelöst. In dünnen magnetischen Mangan-Perowskit Filmen wurde bei Raumtemperatur ein großer negativer Magnetwiderstand von 60 % beobachtet (Abb. 18).

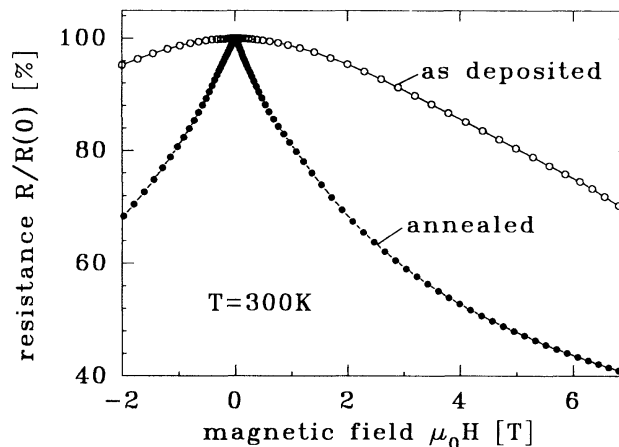


Abb. 18: Widerstandsänderung einer ungetemperten La-Ba-Mn-O-Dünnschichtprobe und nach Tempern der Probe bei 900°C (entnommen aus [36])

Da der Begriff „riesig“ schon für den großen Magnetwiderstand in Vielfachschichten vergeben war (GMR), wurde für die Beschreibung dieses Effektes der Begriff kolossaler Magnetwiderstand (CMR) gewählt. Bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern kann die Widerstandsänderung mehr als 100.000 % erreichen. Die bei Raumtemperatur erreichten Werte liegen bei über 100% und werden nach der Gleichung (2.8) berechnet. Dabei wird die Widerstandsänderung auf den Wert des Widerstands bei angelegtem Feld bezogen.

$$CMR = -\frac{R(H) - R(0)}{R(H)} = -\frac{\Delta R}{R(H)} \quad (2.8)$$

Die bekanntesten CMR-Materialien sind gemischtvalente Manganate mit der allgemeinen Zusammensetzung $La_{1-x}A_xMnO_3$ (Lanthan kann durch ein dreiwertiges Seltenerd-Ion ersetzt werden, A ist ein zweiwertiges Erdalkali-Ion), die in der Perowskit-Struktur kristallisieren. Das Mangan ist von einem Sauerstoffoktaeder umgeben (Abb. 19).

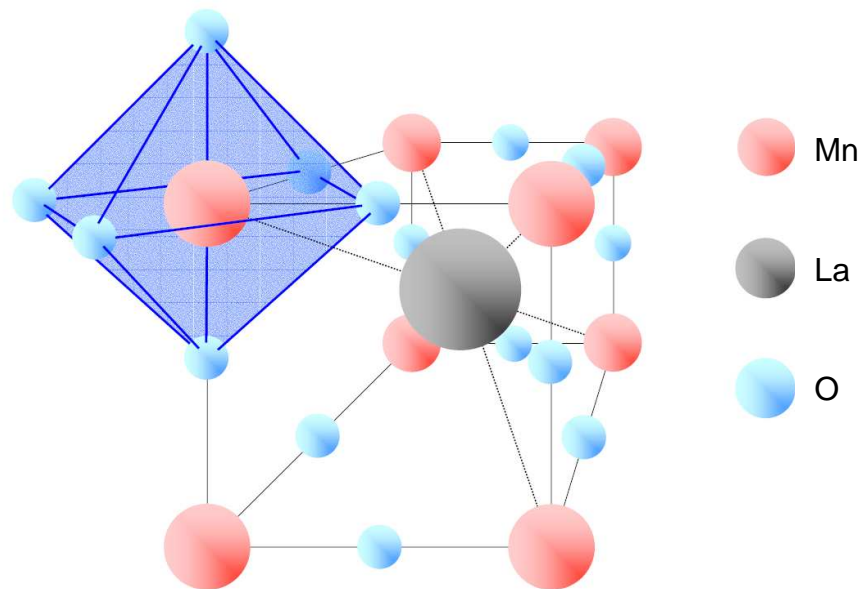


Abb. 19: Perowskit-Struktur von $LaMnO_3$ (entnommen aus [18])

Ausschlaggebend für den CMR-Effekt ist die gemischte Valenz der Mangan-Ionen. In antiferromagnetischem $LaMnO_3$ ist die Oxidationsstufe von Mn +3. Wird Lanthan teilweise durch Strontium substituiert, werden Mischkristalle der Form

$\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ gebildet, in denen die Mangan-Ionen in den Oxidationsstufen +3 und +4 nebeneinander vorliegen. Diese stabilen Mischkristalle weisen für einen Dotierungsbereich von $x = 0.1$ bis $x = 0.5$ eine stark temperaturabhängige Widerstandsänderung auf. Der Übergang von einem ferromagnetischen zu einem paramagnetischen Zustand ist mit einer starken Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Diese resultiert aus dem Übergang von metallischem Verhalten bei Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur, zu isolierendem Verhalten bei hohen Temperaturen (Abb. 20).

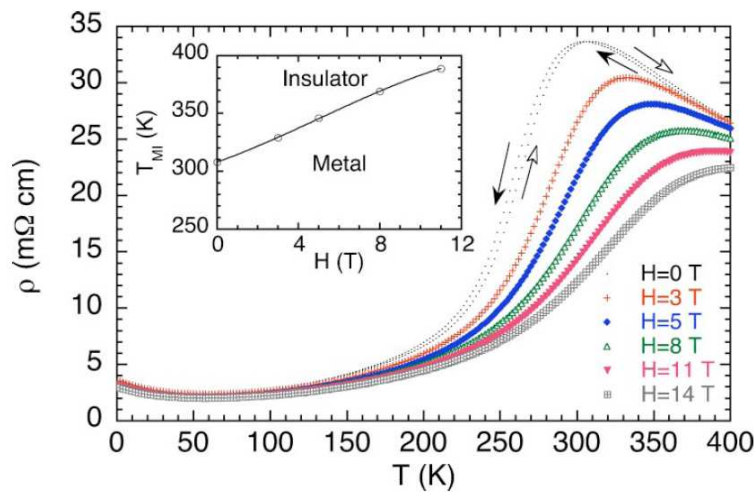


Abb. 20: Temperaturabhängigkeit des Widerstands einer $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ Dünnschichtprobe bei verschiedenen Magnetfeldern (entnommen aus [37])

Die Beweglichkeit des überschüssigen Elektrons des Mn^{3+} -Ions, ermöglicht den Ladungstransport in gemischtvalenten Manganaten. Die restlichen drei Elektronen der Mn^{3+} - bzw. Mn^{4+} -Ionen sind lokalisiert. Das bewegliche Elektron kann nicht direkt vom Mn^{3+} -Ion zum Mn^{4+} -Ion springen, sondern wandert über ein dazwischen liegendes Sauerstoff-Ion zum benachbarten Mangan. Dieser Vorgang, bei dem sich die Wertigkeiten der Mangan-Ionen vertauschen, wurde von Zener als Doppleraustausch bezeichnet [38]. Das Elektron im d_{z^2} -Orbital des Mn^{3+} -Ions kann über die Sauerstoff $2p$ -Orbitale auf den leeren Platz des Mn^{4+} -Ions wechseln (Abb. 21).

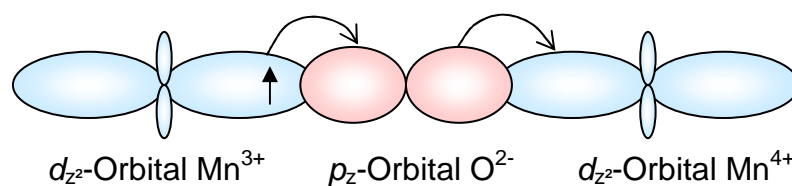


Abb. 21: Schematische Darstellung des Ladungstransfers zwischen Mn-Ionen

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron von einem Mn^{3+} - zu einem Mn^{4+} -Ion wandert, hängt mit der Ausrichtung der Spinnomente der lokalisierten Elektronen auf den Nachbarplätzen zusammen. Der Spin des beweglichen Elektrons ist immer parallel zu den lokalisierten Elektronen ausgerichtet, wodurch ein Wandern nur zustande kommt, wenn die Spinnomente der lokalisierten Elektronen auf dem Nachbarplatz ebenfalls parallel stehen (ferromagnetisch). Im paramagnetischen Zustand behindert die Unordnung der Spinnomente der lokalisierten Elektronen das Wandern des beweglichen Elektrons erheblich (Abb. 22).

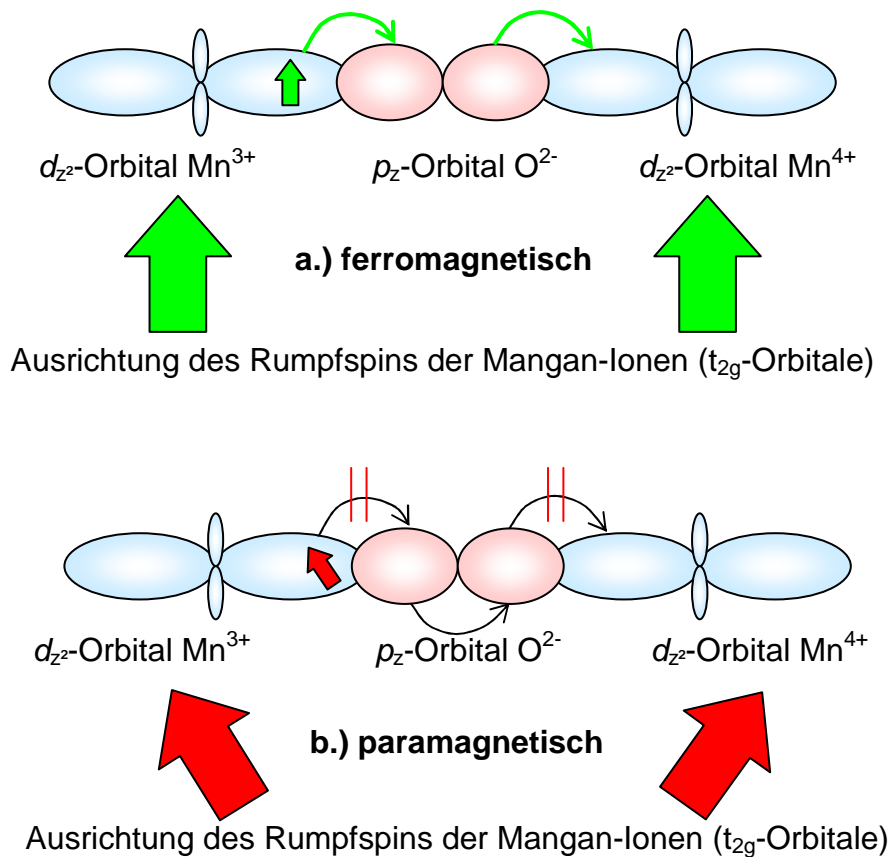


Abb. 22: Ladungstransfer zwischen Mangan-Ionen in a.) ferromagnetischen und b.) paramagnetischen Bereichen

Die hohe Beweglichkeit der Elektronen hängt mit der ferromagnetischen Ausrichtung der Spinnomente zusammen. Daher ist der Übergang vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand auch mit einem Isolator-Metall Übergang verbunden.

Durch ein von außen angelegtes Magnetfeld wird die Unordnung im Spinsystem reduziert, wodurch der CMR-Effekt in der Nähe der Curie-Temperatur (T_C) sehr groß wird. Bei Temperaturen weit unterhalb von T_C liegt ein geordnetes Spinsystem vor,

daher ist der Effekt des externen Magnetfeldes nicht mehr so signifikant (Abb. 20). Das externe Magnetfeld ist bei Temperaturen deutlich über T_C nicht mehr stark genug, um die thermisch verursachte Unordnung der Spinmomente auszugleichen.

2.3.2 Anwendungen

Bei der Umsetzung des CMR-Effekts in technische Anwendungen treten einige physikalische Probleme auf. Der Effekt ist nur im Bereich der Curie-Temperatur ausreichend groß und daher stark temperaturabhängig. Die Empfindlichkeit von CMR-Materialien ist sehr gering, da ein starkes externes Magnetfeld (größer als 1 Tesla) benötigt wird, um hohe Widerstandsänderungen zu erreichen. Aufgrund der Unterschiede der Gitterparameter von Silizium und der Manganate lassen sich diese nur schlecht in mikroelektronische Halbleiterbausteine integrieren.

Verbindungen, die den CMR-Effekt aufweisen, sind trotzdem im Interesse vieler Forschungsaktivitäten. Dotierte Manganate weisen zum Teil eine fast 100%ige Spinpolarisation der Leitungselektronen auf. Diese halbmetallischen Ferromagnete besitzen daher ein beträchtliches Potenzial für magnetische Bauelemente.

2.4 TMR-Effekt

2.4.1 Grundlagen

Bereits 1975 hat Jullière [5] spinabhängige Transportprozesse in ferromagnetischen Schichtsystemen, die von einer dünnen isolierenden Schicht getrennt sind, beobachtet. Dieses Phänomen wird als TMR-Effekt (Tunnel Magneto Resistance, TMR) bezeichnet [39]. Es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit für das quantenmechanische Tunneln von Ladungsträgern durch die isolierende Barriere, wenn diese ausreichend dünn ist.

Der anfänglich entdeckte kleine Magnetowiderstands-Effekt konnte durch die Weiterentwicklung der Herstellungstechniken soweit verbessert werden, dass mittlerweile Schichtsysteme mit hohen TMR-Effekten bei Raumtemperatur hergestellt werden können [40]. Viele Forschungsaktivitäten beschäftigen sich mit spinabhängigem Tunneln, um diesen Effekt in anwendungsbezogenen Strukturen technisch umzusetzen.

In Tunnelkontakten werden zwei ferromagnetische Elektroden von einer dünnen isolierenden Tunnelbarriere entkoppelt. Der Tunnelstrom ist von der relativen Ausrichtung der Magnetisierungsrichtung der beiden ferromagnetischen Schichten abhängig. Durch ein äußeres Magnetfeld kann die Richtung der Magnetisierung der weichmagnetischen Schicht verändert werden, während die zweite ferromagnetische Schicht durch die Kopplung mit einem antiferromagnetischen Material die Magnetisierungsrichtung behält. Bei paralleler Ausrichtung der Magnetisierungsrichtung der Schichten ist der Tunnelstrom größer als bei antiparalleler Ausrichtung (Abb. 23).

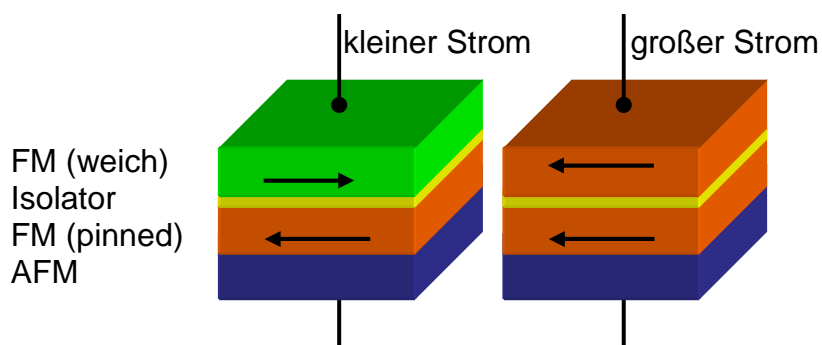


Abb. 23: Aufbau eines Tunnelkontaktes mit paralleler und antiparalleler Ausrichtung

Die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den ferromagnetischen Schichten ist für Majoritäts- und Minoritäts-Spinzustände nicht identisch, wenn man davon ausgeht, dass sich die Spinrichtung während des Tunnelvorgangs nicht ändert. Sind die Magnetisierungsrichtungen der ferromagnetischen Schichten parallel ausgerichtet, tunneln die Elektronen von Majoritäts- zu Majoritäts-Spinzuständen (Spin-up, rot) und von Minoritäts- zu Minoritäts-Spinzuständen (Spin-down, grün) (Abb. 24).

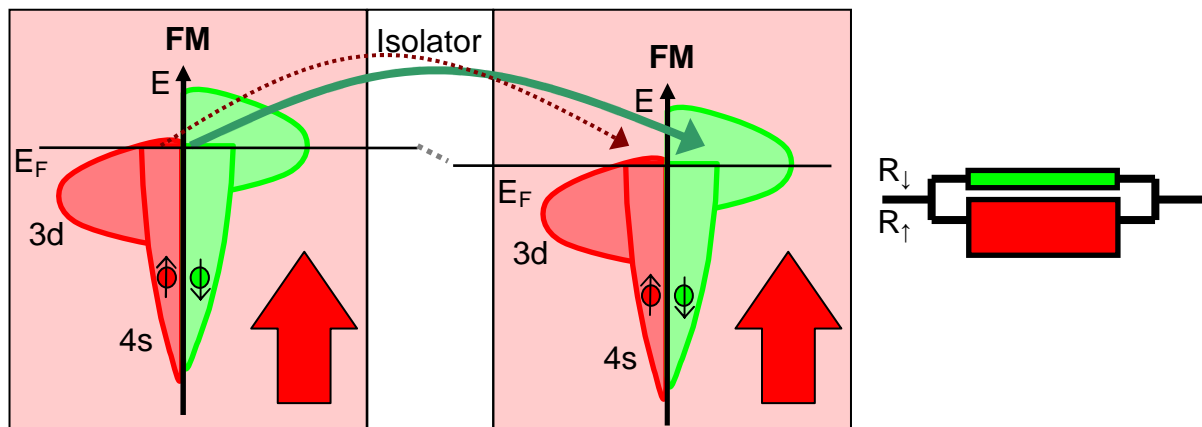


Abb. 24: Schematische Darstellung der Zustandsdichten in einem ferromagnetischen Tunnelkontakt und den daraus resultierenden Tunnelwiderständen (parallel)

Liegt eine antiparallele Ausrichtung der Magnetisierungsrichtung vor, erfolgt der Tunnelprozess zwischen Majoritäts- und Minoritäts-Spinzuständen (Spin-up, rot) und von Minoritäts- zu Majoritäts-Spinzuständen (Spin-down, grün) (Abb. 25).

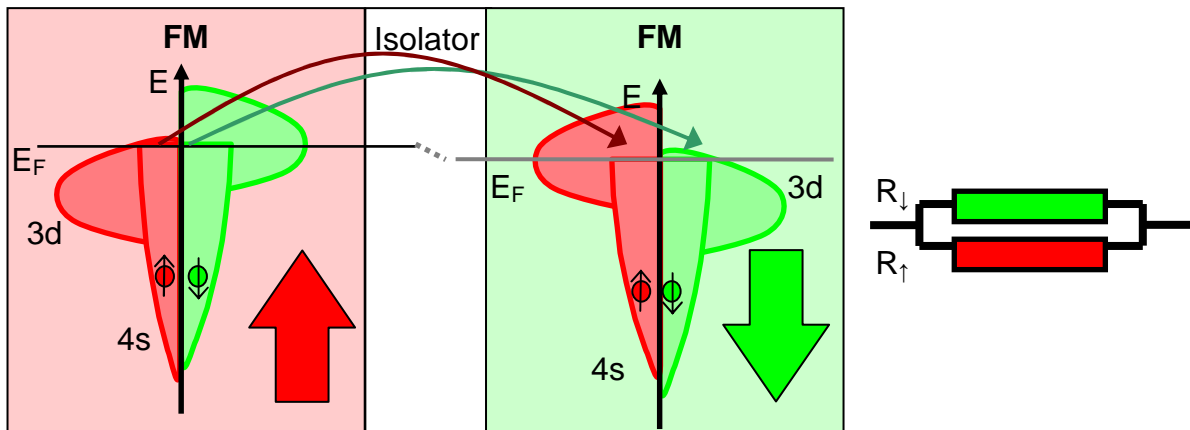


Abb. 25: Schematische Darstellung der Zustandsdichten in einem ferromagnetischen Tunnelkontakt und den daraus resultierenden Tunnelwiderständen (antiparallel)

Die unterschiedlichen Tunnelwiderstände bei paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierungsrichtung beruhen auf der Proportionalität der Tunnelrate zur Zustandsdichte der jeweiligen Anfangs- und Endzustände. Bei paralleler Ausrichtung ergibt sich eine Parallelschaltung aus einem kleinen und einem großen Widerstand (Abb. 24). Durch antiparallele Ausrichtung resultiert eine Parallelschaltung aus zwei gleichen Widerständen (Abb. 25). Der Gesamtwiderstand ist in einem Tunnelkontakt mit paralleler Ausrichtung kleiner. Die Definition des TMR-Effekts gibt Gleichung 2.9 wieder.

$$TMR = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \quad (2.9)$$

In der Literatur wird üblicherweise auch der JMR-Effekt (Junction Magneto Resistance) benutzt, welcher analog zum TMR in Gleichung 2.9 definiert ist.

Bestehen die ferromagnetischen Schichten aus Materialien mit unterschiedlichen Koerzitivfeldern, zeigt sich die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands wie in Abb. 26.

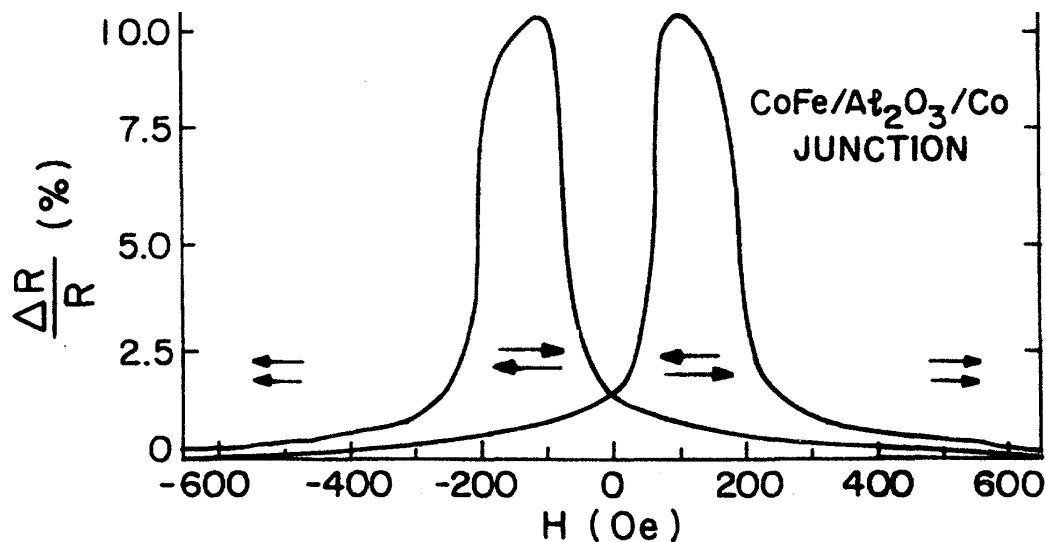


Abb. 26: Widerstandsänderung in Abhängigkeit des Magnetfeldes für einen CoFe/Al₂O₃/Co Tunnelkontakt bei Raumtemperatur (entnommen aus [40]).

Bei einem großen positiven Magnetfeld ist die Magnetisierung beider ferromagnetischer Schichten parallel zur Feldrichtung orientiert, wodurch ein kleiner Widerstand im Tunnelkontakt vorliegt. Wird die Magnetfeldstärke erniedrigt, richtet sich die Schicht des Materials mit dem höheren Koerzitivfeld antiparallel aus, was einen deutlichen Anstieg des Widerstands zur Folge hat. Wenn das Magnetfeld weiter reduziert wird und das Koerzitivfeld der zweiten Elektrode erreicht, richtet sich die Magnetisierung wieder parallel aus. Dadurch wird der Widerstand des Schichtsystems erneut verringert.

Die Größe des TMR-Effekts hängt von der Spinpolarisation P , also dem Unterschied der Zustandsdichten der Majoritätselektronen (N_{\uparrow}) und Minoritätselektronen (N_{\downarrow}) an der Fermi-Kante ab. Die Spinpolarisation P ist nach Gleichung 2.10 definiert.

$$P = \frac{(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})}{(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})} \quad (2.10)$$

Der Zusammenhang von TMR-Effekt und Spinpolarisation kann nach dem Modell von Jullière abgeschätzt werden und ist in Gleichung 2.11 dargestellt, mit P_1 und P_2 als Polarisation der ersten und zweiten Elektrode.

$$TMR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{2 \cdot P_1 \cdot P_2}{1 - P_1 \cdot P_2} \quad (2.11)$$

Die Darstellung dieser Beziehung ist in Abb. 27 grafisch zusammengefasst.

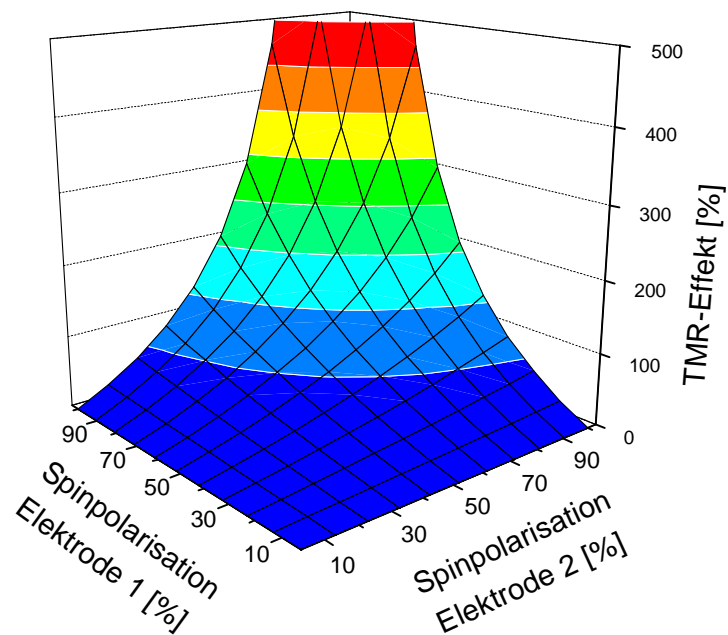


Abb. 27: Veränderung des TMR-Signals mit der Spinpolarisation der ferromagnetischen Elektroden

Das Modell von Jullière wird in der Regel als Näherung für den TMR-Effekt verwendet. Eine hohe Spinpolarisation ist dabei die Voraussetzung für einen großen TMR-Effekt. Der höchste gemessene TMR-Wert in einem Tunnelkontakt lag bei 1800 % für einen Perowskit-Manganat bei 4K [41]. Die Spinpolarisation der Elektroden betrug fast 95 %. Wenn eine 100 %ige Spinpolarisation vorliegt, wird von einem halbmetallischen Ferromagneten gesprochen [21]. An der Fermi-Kante haben halbmetallische Ferromagneten eine Bandlücke in eine Spinrichtung, während diese in die andere Spinrichtung metallisches Verhalten aufweisen (Abb. 28). Dadurch kann ein vollständig spinpolarisierter Strom fließen.

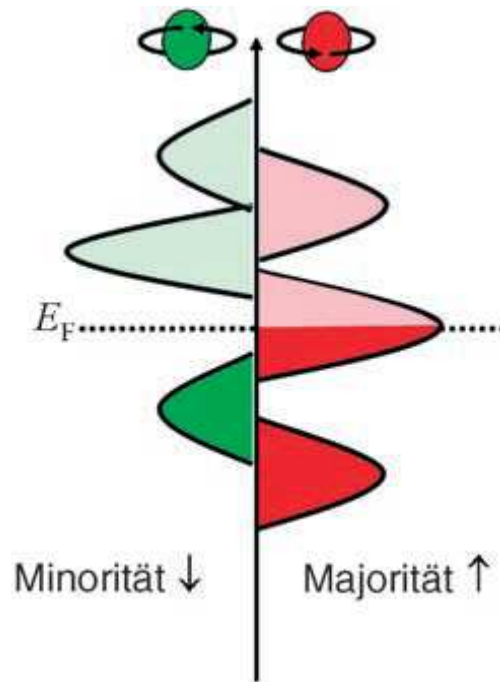


Abb. 28: Zustandsdichte eines halbmetallischen Ferromagneten mit einer Bandlücke für Minoritäts-Spinzustände (entnommen aus [25])

Die experimentell ermittelten TMR-Effekte haben häufig niedrigere Werte als die mit dem Modell von Jullière erwarteten Werte. Dabei spielt die Rauigkeit der Grenzfläche von Zwischenschicht und ferromagnetischer Schicht eine wesentliche Rolle. In der Regel wird zur Herstellung der Zwischenschicht metallisches Aluminium abgeschieden, welches in einem zweiten Schritt in definierter Sauerstoffatmosphäre oxidiert wird. Die dabei entstehenden Mikrorauigkeiten führen zu magnetischen Dipolfeldern (Abb. 29), wodurch eine unerwünschte Kopplung der beiden ferromagnetischen Schichten eintritt.

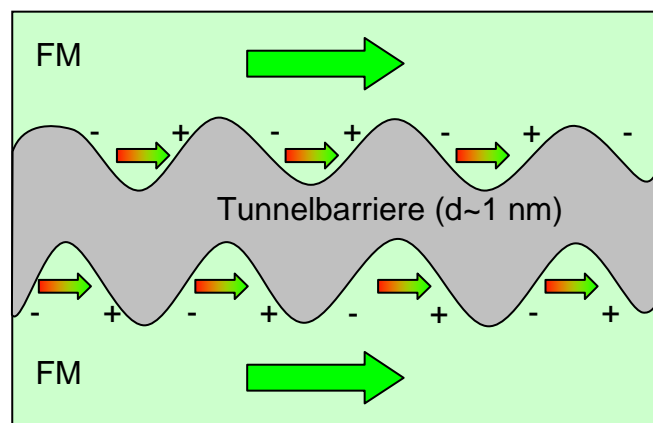


Abb. 29: Ausbildung magnetischer Pole durch Grenzflächenrauigkeit

Diese so genannte „Orange-Peel“-Kopplung begünstigt eine parallele Magnetisierungsrichtung. Dadurch wird die Magnetisierungsrichtung beider ferromagnetischer Schichten bei annähernd gleichen Feldstärken umgeschaltet, was zu einer Verminderung des TMR-Effekts führt. Da eine hohe Grenzflächenrauigkeit den TMR-Effekt abschwächt, sind sehr glatte und qualitativ hochwertige Zwischenschichten notwendig. Ein großer Schritt in diese Richtung gelang durch die Verwendung kristalliner MgO-Tunnelbarrieren, durch deren Nutzung ein TMR-Effekt von mehr als 400 % bei Raumtemperatur erreicht werden konnte [42, 43].

Die Herstellung von rauscharmen Tunnelkontakten mit einer Flächengröße von unter 500 nm ist für die magnetische Datenspeicherung von besonderem Interesse, um die Breite des Lesekopfs an die Breite der auszulesenden Bits anzupassen. In der Zukunft ist eine Verwendung von TMR-Leseköpfen denkbar, da GMR-Leseköpfe in dieser Größe an ihre physikalischen Grenzen stoßen.

2.4.2 Anwendungen

Ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung ist die Entwicklung eines nichtflüchtigen Speicherelements, welches den TMR- und den GMR-Effekt nutzen soll. Der MRAM (Magnetic Random Acces Memory) hat viele Vorteile gegenüber den heutigen Speichertechniken [19]. Die Informationen können auch nach dem Abschalten der Energieversorgung gespeichert werden. Dadurch könnten Computer realisiert werden, die sofort nach dem Einschalten betriebsbereit sind. Das Laden der zum Betrieb notwendigen Daten von der Festplatte in den Arbeitsspeicher würde entfallen. Der MRAM soll die Vorteile der etablierten Speichertechniken kombinieren und ist damit ein Kandidat für den „universellen Speicher“. Dadurch könnte langfristig der DRAM (Dynamic Random Access Memory) und SRAM (Static Random Access Memory) ersetzt werden, da der MRAM die Vorteile dieser beiden Speichertechniken vereint (Abb. 30).

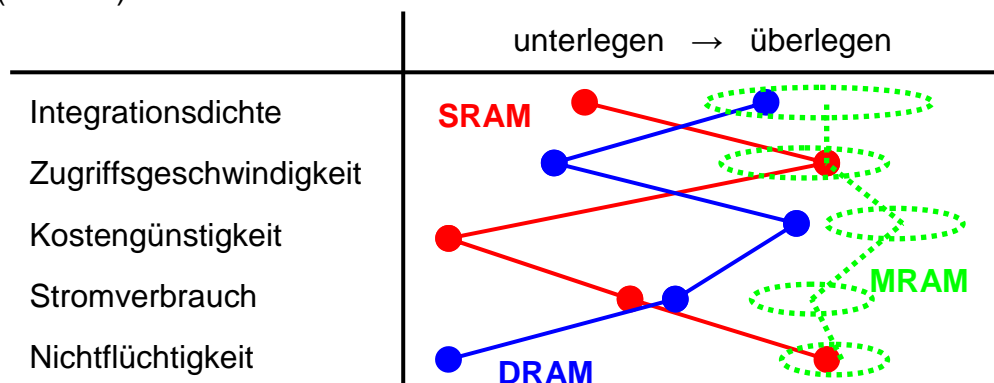


Abb. 30: Vorteile des MRAMs gegenüber etablierten Speichertechniken

Der Aufbau eines idealisierten MRAMs ist in Abb. 31 gezeigt. Die einzelne Speicherzelle wird durch die Kreuzung aus Bit- und Wortleitung adressiert.

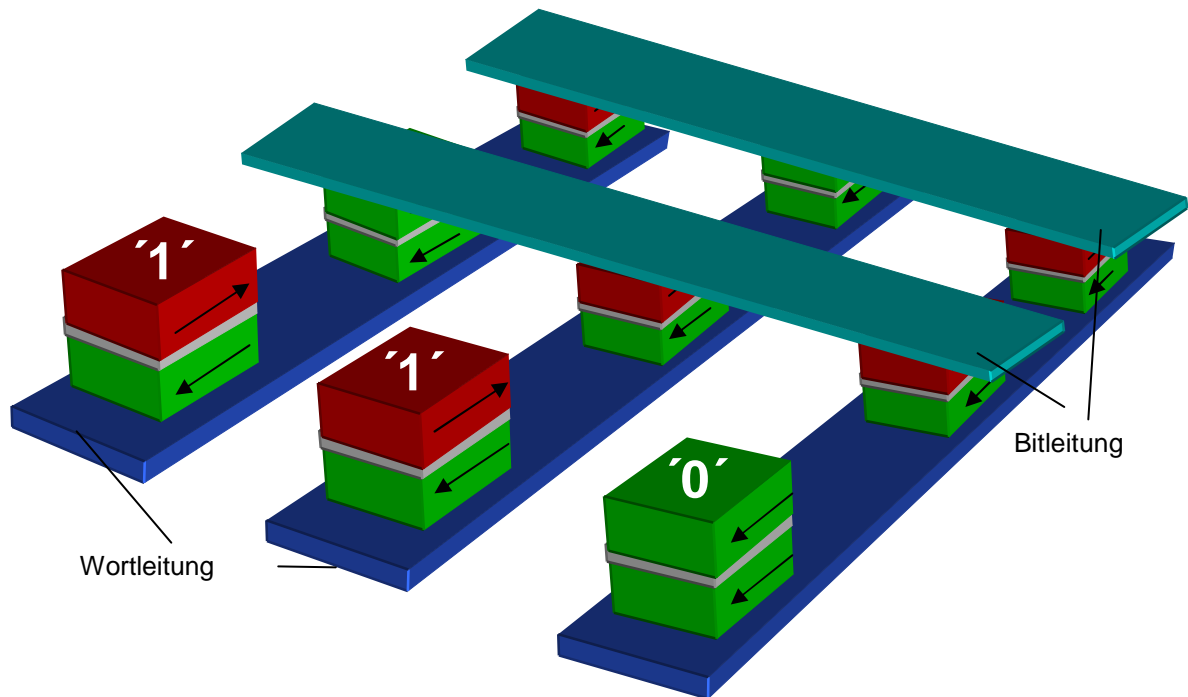


Abb. 31: Schematischer Aufbau einer MRAM-Anordnung aus Tunnelkontakten

Beim Speichervorgang werden zeitgleich Stromimpulse durch Bit- und Wortleitung gegeben. Die durch den Stromimpuls induzierten Magnetfelder können die Magnetisierungsrichtung der schaltbaren Schicht des magnetischen Tunnelkontakts (Magnetic Tunnel Junction, MTJ) drehen. In Abhängigkeit von der Stromrichtung kann eine parallele oder antiparallele Ausrichtung zur fixierten Magnetschicht geschaltet werden (Abb. 32).

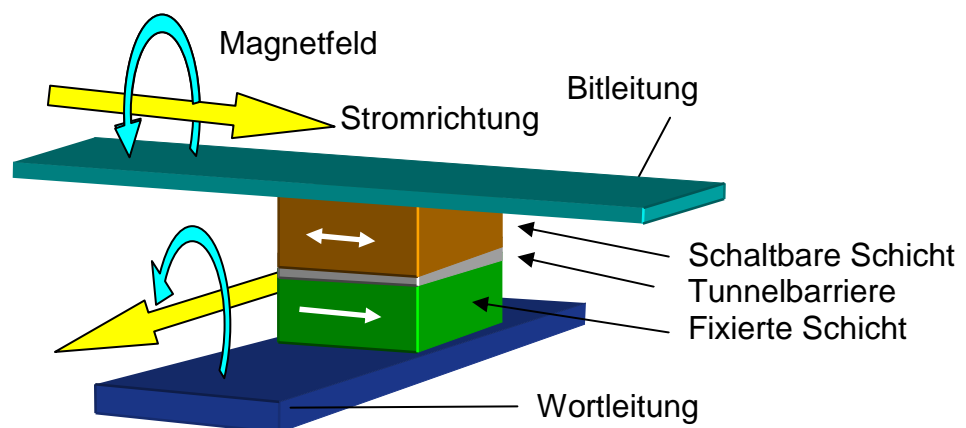


Abb. 32: Aufbau eines magnetischen Tunnelkontakts

Der Auslesevorgang des Magnetisierungszustands erfolgt mit geringerem Strom in einem dem Speichervorgang ähnlichem Adressierungsverfahren. Ist die Magnetisierungsrichtung parallel geschaltet, fließt mehr Strom durch die MTJ-Speicherzelle, welches dem binären Signal einer Null entspricht.

Verschiedene Chiphersteller haben zur Herstellung von MRAMs Kooperationen gegründet. Eine Forschungsgruppe von Infineon und IBM hat 2004 einen 16 MBit-MRAM Prototypen vorgestellt (Abb. 33).

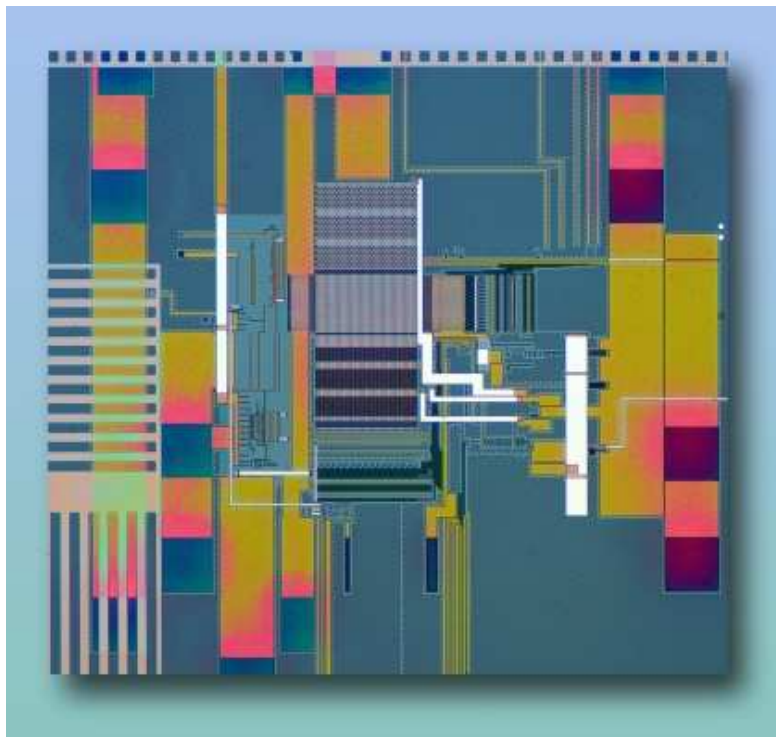


Abb. 33: MRAM der Firma IBM (entnommen aus [44])

Der japanische Hersteller Toshiba hat 2006 gemeinsam mit NEC einen 16 MBit-MRAM Baustein entwickelt, der die bislang höchste Datendichte mit den schnellsten Schreib- und Lesegeschwindigkeiten vereint. Der Chip kann Daten mit bis zu 200 MByte pro Sekunde lesen und schreiben. Die Arbeitsspannung von 1.8 Volt eignet sich dabei besonders gut für mobile Endgeräte.

Es ist zu erwarten, dass in naher Zukunft die Kapazitäten und Speicherdichten der MRAMs weiter erhöht werden, wodurch diese in immer mehr Anwendungsbereichen eingesetzt werden können.

2.5 Entwicklung der Magnetoelektronik

In jüngster Zeit wird mit großer Intensität untersucht, wie sich der Spinfreiheitsgrad auch in Halbleitern ausnutzen lässt. In Halbleitern kann die Spinorientierung aktiv geregelt werden, wodurch die grundlegende Voraussetzung für den Einsatz in einem Transistor gegeben ist. Bereits 1990 wurde ein Spintransistor vorgeschlagen [45]. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird durch die Gate-Spannung geändert, was zum Durchfluss von spinpolarisierten Ladungsträgern führt (Abb. 34).

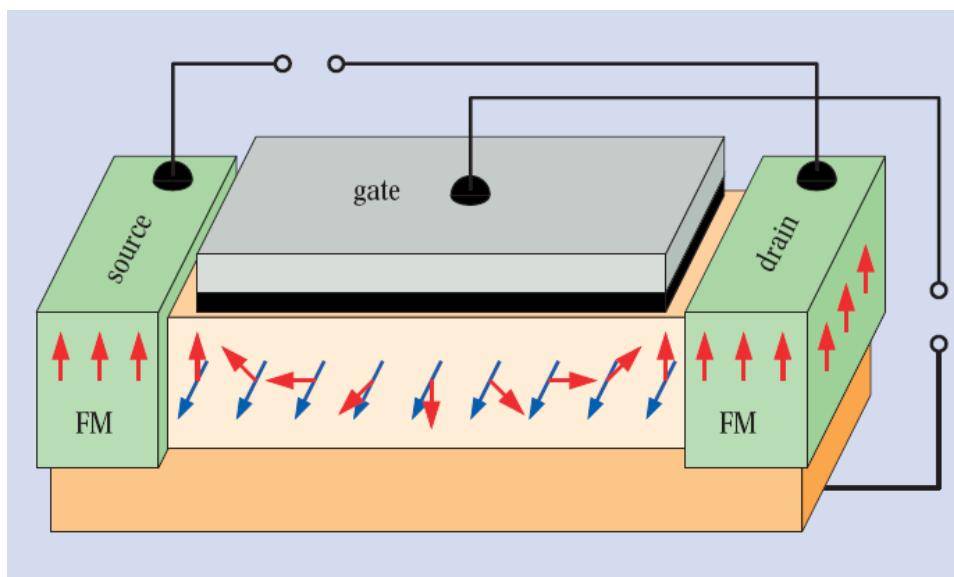


Abb. 34: Aufbau eines Spintransistors (entnommen aus [46])

Der linke Kontakt (Source) injiziert spinpolarisierte Elektronen (rote Pfeile) in den Halbleiterkanal. Von hier aus wandern diese nach rechts in den ebenfalls spinselektiven Kontakt (Drain). Durch Anlegen einer Spannung an der Gate-Elektrode wird ein magnetisches Feld erzeugt, das zu einer Spin-Bahn-Wechselwirkung führt. Die spinpolarisierten Elektronen präzedieren (die Rotationsachse des Elektrons dreht sich um die Richtung des angelegten Magnetfelds) in diesem Feld. Die Elektronen können den Halbleiter nur verlassen, wenn der Spin beim Eintreffen am rechten Kontakt parallel zu den dort vorherrschenden Spins orientiert ist. Dadurch ist eine kontinuierliche Kontrolle des spinpolarisierten Stroms durch den Transistor möglich.

Eine weitere Entwicklung stellt ein Transistor dar, der auf den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Spin-Valves basiert [47]. Der geplante bipolare Transistor besteht aus

einem metallischen CPP (Current Perpendicular to Plane) Spin-Valve-System mit einer Zwischenschicht aus Silizium (Abb. 35).

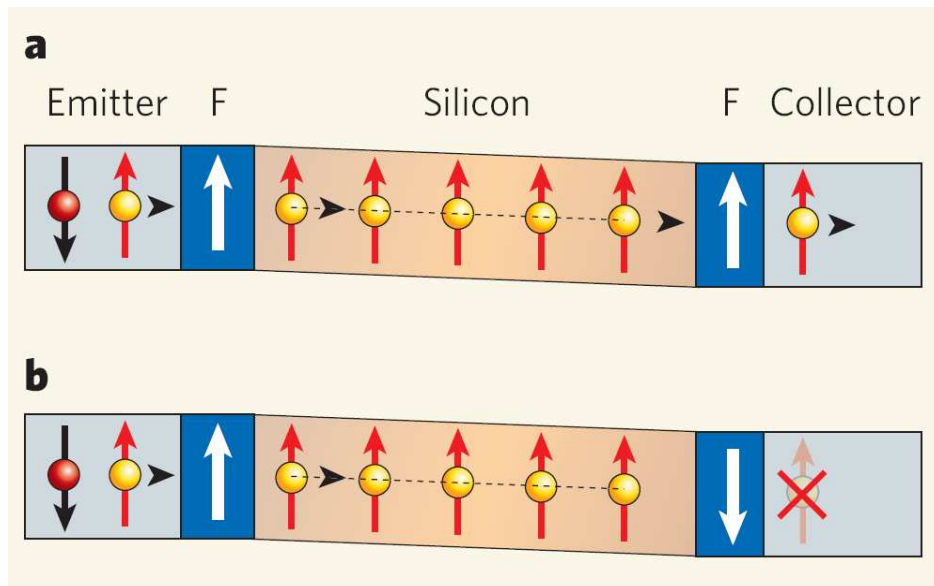


Abb. 35: Schematische Darstellung des Spin-Valve-Effekts (entnommen aus [48])

Die ferromagnetischen Schichten (F) lassen nur Elektronen einer Polarisation passieren. Sind die Magnetisierungsrichtungen der ferromagnetischen Schichten parallel ausgerichtet, kann ein Stromfluss vom Emitter zum Kollektor stattfinden (Abb. 35 a). Liegt eine antiparallele Ausrichtung der Magnetisierungsrichtungen vor, kann kein Strom fließen (Abb. 35 b). Der relative Unterschied des Kollektorstroms dieser zwei Zustände ist das Spin-Valve-Signal. Die Intensität des Spin-Valve-Signals ist mit 2 % bei einer Temperatur von 85 K nicht sehr ausgeprägt [49]. Eine technologische Nutzung setzt eine wesentlich höhere Stromverstärkung voraus.

Durch die Nutzung des Spins in Halbleitern besteht die Aussicht auf neue Bauelemente mit neuartiger Funktionalität. Eine Umsetzung der vielfältigen Möglichkeiten der Magnetoelektronik für den Verbrauchermarkt setzt dabei eine enge Zusammenarbeit von Grundlagenforschung und technologischer Entwicklung voraus.

3 Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Untersuchungsmethoden und Analysegeräte beschrieben. Die allgemeinen theoretischen Hintergründe der einzelnen Methoden werden dabei nur kurz erläutert. Hinweise auf weiterführende Literatur werden in den einzelnen Kapiteln gegeben.

3.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung ist eines der Standardverfahren zur Homogenitätsprüfung, zur Identifizierung und zur Strukturaufklärung von Festkörpern. Max von Laue und William Bragg haben die Grundlagen der Röntgenbeugung und Kristallstrukturuntersuchungen in einer Reihe von Lehrbüchern beschrieben [50, 51, 52]. Aufgrund des periodischen Aufbaus der Kristalle wird die elektromagnetische Strahlung an den Netzebenen gebeugt, wenn die Wellenlänge im Bereich der Netzebenenabstände liegt. Die Bragg'sche Gleichung gibt die Lage der Interferenzmaxima in Abhängigkeit vom Beugungswinkel an.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer Stadi-P der Firma Stoe in Transmissionsgeometrie mit Cu-K_α-Strahlung (Germaniummonochromator) aufgenommen. Die Messungen wurden sowohl am ortsfesten gekrümmten OED (schnelle Messzeit, geringe Auflösung) und am beweglichen linearen OED (ein Winkelbereich von $3^\circ 2\theta$ wird simultan detektiert) durchgeführt. Die Aufnahmen am beweglichen OED ergeben Diffraktogramme hoher Qualität, die für Strukturverfeinerungen mit der Rietveldmethode geeignet sind.

Die Strukturuntersuchungen der dünnen Filme erfolgten mit einem D8 Advance θ - θ -Diffraktometer der Firma Bruker AXS.

Temperaturabhängige in-situ Experimente wurden durchgeführt, um Phasenumwandlungen zu detektieren und zu verfolgen. Für diese Untersuchungen wurde eine Hochtemperaturkammer der Firma MRI verwendet. Nach Evakuieren der Kammer auf einen Druck von 10^{-5} mbar wurden die Dünnschichtproben mittels Strahlungsheizung auf bis zu 800°C erhitzt. Um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen, wurden in definierten Temperaturintervallen Diffraktogramme der Probe aufgenommen.

3.2 Rietveld-Verfeinerung

Hugo Rietveld entwickelte 1960 ein Computerprogramm zur Strukturanalyse der Pulverdiffraktogramme kristalliner Substanzen. Mit der Rietveld-Methode kann eine Kristallstruktur verfeinert werden, wenn das Strukturmodell bekannt ist [53, 54, 55]: Abmessungen der Elementarzelle, Positionen der Atome und die Raumgruppe sind unabdingbare Voraussetzungen. Das Peakprofil der Braggreflexe, der Verlauf des Untergrundes des Diffraktogramms und weitere strukturelle Parameter (Besetzungszahlen, Auslenkungsparameter etc.) werden während der Verfeinerung angepasst. Das mit dem Strukturmodell berechnete Diffraktogramm wird mathematisch an das experimentelle Diffraktogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. (Abb. 36).

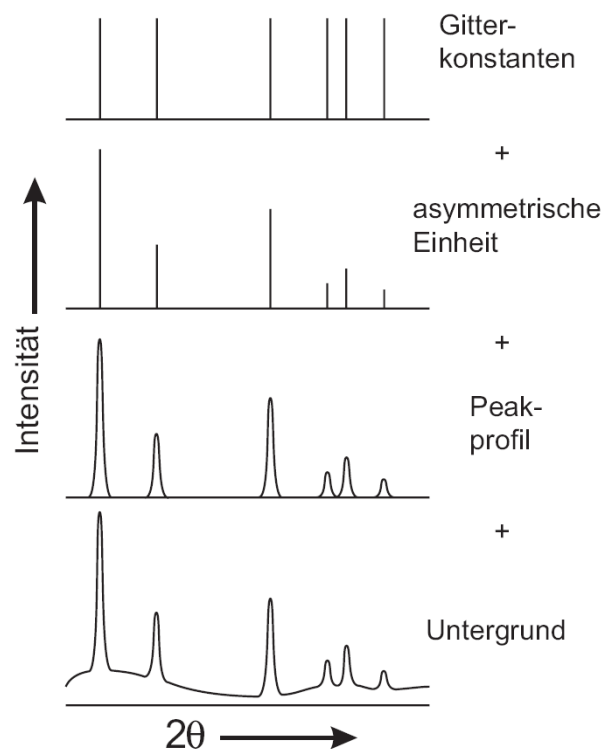


Abb. 36: Berechnetes Beugungsdiagramm basierend auf einem Startmodell (entnommen aus [56])

Alle Datenpunkte werden simultan verfeinert, um die beste Annäherung an das experimentelle Diffraktogramm zu erreichen. Die Intensitäten der Reflexe an der Position i werden mit der Formel 3.1 berechnet.

$$y_{i,calc} = s \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Phi \cdot (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A + y_{i,bgr} \quad (3.1)$$

Dabei ist s der Skalierungsfaktor, L_{hkl} der Lorenz-Polarisationsfaktor, F_{hkl} der Strukturfaktor. Die Reflexprofilfunktion ist $\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$, wobei $2\theta_{hkl}$ die Reflexposition darstellt, welche für die Nullpunktverschiebung korrigiert ist. Eine Vorzugsorientierung wird mit P_{hkl} berücksichtigt, die Absorption wird durch A beschrieben und $y_{i,bgr}$ ist die Untergrundintensität am Messpunkt i .

Bei einer Strukturanalyse werden diverse Parameter sukzessive verfeinert. Dazu gehören der Nullpunkt des Diffraktogramms, die Gitterparameter, die Atomkoordinaten, die isotropen Auslenkungsparameter, die Besetzungsfaktoren, der Skalierungsfaktor, die Profildfunktion [57], die Halbwertsbreiten [58] und das Ausmaß der Vorzugsorientierung [59].

Gute Startwerte für die Gitterparameter und die Atomkoordinaten sind Voraussetzung für eine Rietveld-Verfeinerung. Die Qualität der Strukturverfeinerung lässt sich am einfachsten durch die Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Profil abschätzen. Die Güte der Verfeinerung wird üblicherweise mit verschiedenen R-Werten [60] beurteilt (3.2). Dabei stehen $y_{i,calc}$ für die berechneten und $y_{i,obs}$ für die beobachteten Werte der Intensität am Punkt i .

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum_i y_{i,obs}} \quad (3.2)$$

Selbst wenn die Gütekriterien auf eine sehr gute Strukturverfeinerung hindeuten, muss das verfeinerte Strukturmodell auf chemische Korrektheit überprüft werden. Die Rietveld-Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm „FULLPROF“ durchgeführt [61].

3.3 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (X-Ray Reflection, XRR) ermöglicht eine zerstörungsfreie Bestimmung von Dicke, Dichte und Rauigkeit einer Dünnschichtprobe [62]. Dabei wird ausgenutzt, dass Strahlung an der Grenzfläche von Medien mit unterschiedlichen optischen Konstanten reflektiert wird. Bei einer Dünnschichtprobe tritt die Reflexion sowohl an der Oberfläche der Schicht als auch an der Grenzfläche Schicht-Substrat auf (Abb. 37). Durch die Weglängendifferenz der an Ober- und Grenzfläche reflektierten Strahlung entstehen Interferenzen.

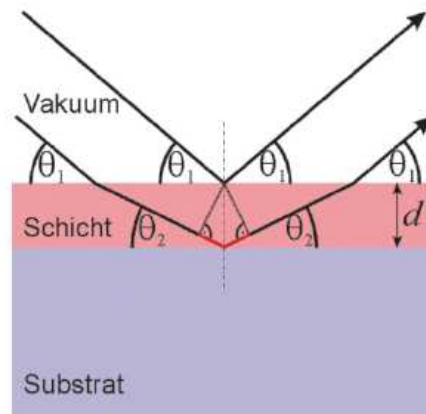


Abb. 37: Schematische Darstellung der Röntgenreflektometrie zur Bestimmung der Schichtdicke, Dichte und Rauigkeit

Aus der Periode der Interferenzen kann die Schichtdicke bestimmt werden. Die Rauigkeit wird durch den Verlauf des Intensitätsabfalls ermittelt. Die Dichte lässt sich mit dem Winkel θ_C für die Totalreflexion berechnen. In Abb. 38 ist ein Beispiel für eine Reflektometriekurve einer ca. 25 nm dicken Cr-Te-Schicht auf einem Silizium-Substrat gezeigt.

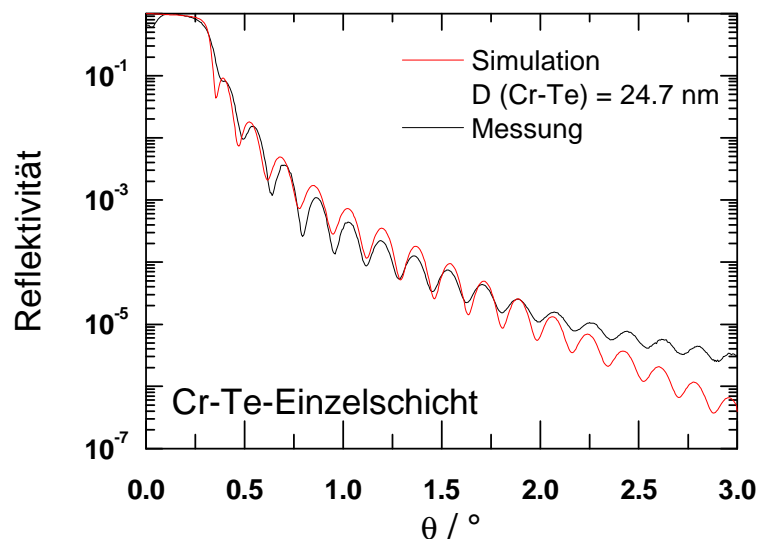


Abb. 38: Verlauf der Reflektometriekurve einer Cr-Te-Einzelschicht auf einem Si-Substrat (Probe TMR26)

Für die Reflektometriemessungen wurde ein θ - θ -Diffraktometer D8-Advanced der Firma Bruker AXS verwendet, welches mit einem Göbelspiegel ausgestattet ist. Ein höhenverstellbarer Probentisch mit einer Schneidkante erlaubt eine exakte Justage der Probe, was bei Reflektometriemessungen sehr wichtig ist, da schon kleine Fehler zu großen Intensitätsveränderungen der Maxima führen können.

3.4 Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

Die Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur wurde Synchrotronstrahlung durchgeführt (Abb. 39).

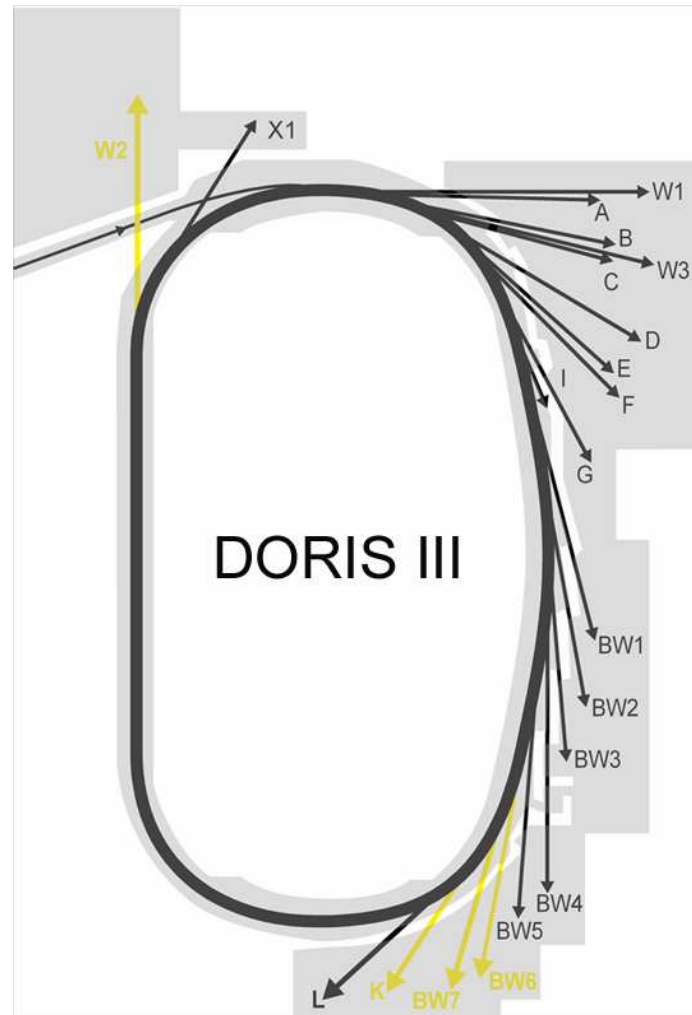


Abb. 39: Darstellung eines Speicherrings mit mehreren Messplätzen (HASYLAB, DORIS III) (entnommen aus [63])

Elektronenbündel bewegen sich nahe der Lichtgeschwindigkeit in einem Speicherring und werden mit Ablenkmagneten auf einer Kurvenbahn gehalten. Einen Teil ihrer Energie verlieren die Elektronen, indem sie tangential zu ihrer Flugbahn Synchrotronstrahlung aussenden. Das Wellenlängenspektrum erstreckt sich vom infraroten bis zur harten Röntgen- und Gammastrahlung. Durch spezielle Monochromatoren kann die benötigte Wellenlänge aus dem Gesamtspektrum der elektromagnetischen Strahlung ausgewählt werden.

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) kann die lokale Umgebung um ein Röntgenstrahlen absorbierendes Element

bestimmt werden (Absorberatom). Im Röntgenabsorptionsspektrum treten bei den charakteristischen Bindungsenergien der Elektronen steile Absorptionskanten auf. Oberhalb der Absorptionskante werden Oszillationen beobachtet, welche mit zunehmender Energie deutlich weniger intensiv werden (Abb. 40).

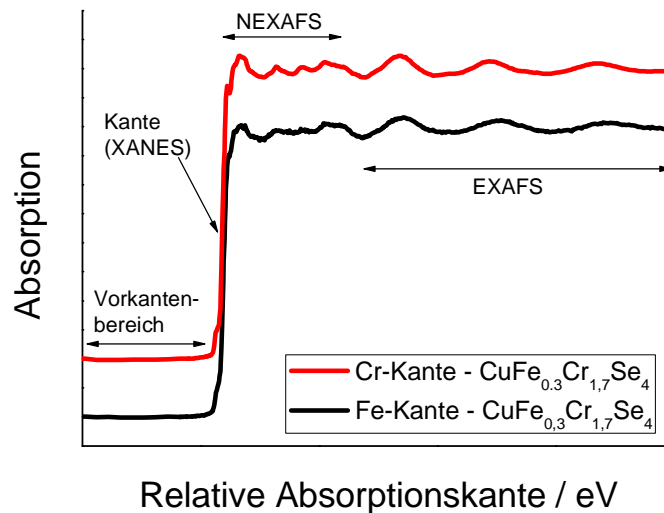


Abb. 40: Spektren von XAS-Messung an einer Pulverprobe $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$ an der Cr- und an der Fe-Absorptionskante

Durch geeignete Wahl der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung kann ein Element selektiert werden und dessen chemische Umgebung untersucht werden. Die Analyse der Nahkantenfeinstruktur (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) [64] und der erweiterten Feinstruktur (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) [65, 66] ergibt Informationen über die lokale Koordinationsumgebung um das Absorberatom.

Der XANES-Bereich (Absorptionskantenenergie \pm ca. 50 eV) liefert Erkenntnisse über die räumliche Anordnung der Rückstreuatome um das Absorberatom und wird häufig als „Fingerprint“ genutzt. Das XANES-Spektrum der untersuchten Substanz wird mit den Spektren verschiedener Referenz-Proben verglichen. Anhand von Signaturen (Fingerabdrücken) in dem Spektrum können Baugruppen identifiziert werden. Zusätzlich liefert die Lage der Absorptionskante Informationen über die Oxidationszahl des Atoms.

Oberhalb der Absorptionskante (EXAFS, Absorptionskante bis ca. 1000 eV oberhalb der Kante) werden die Elektronen als Photoelektron aus dem Absorberatom abgelöst und an den nächsten Nachbarn gestreut. Die zurück gestreute Welle der

Nachbaratome interferiert mit der ursprünglichen Welle. Je nach Gangunterschied zwischen den Wellen treten konstruktive und destruktive Interferenzen auf, die in den Spektren als Maxima und Minima oberhalb der Absorptionskante auftreten (Abb. 40 und Abb. 41).

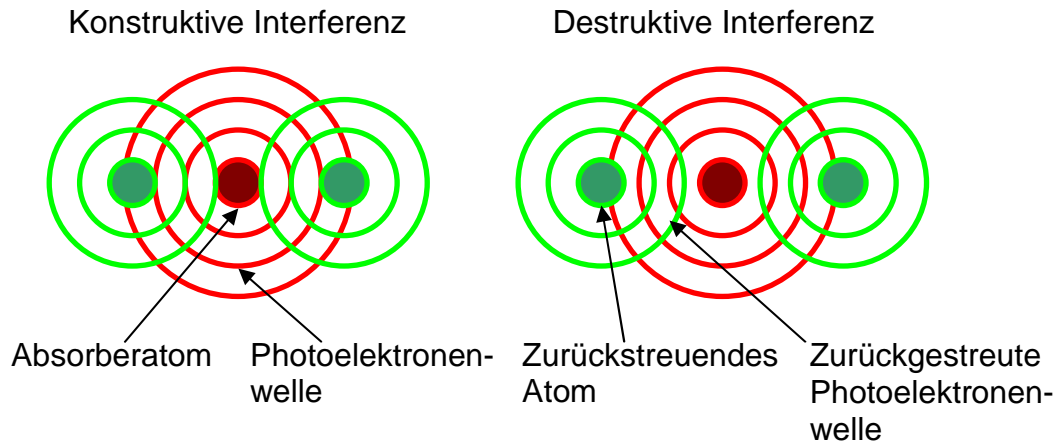


Abb. 41: Konstruktive und destruktive Interferenz der Photoelektronenwellen

Die Intensität und Periodizität der Oszillation hängt von der Koordinationsumgebung des Absorberatoms ab. Lange Bindungsabstände führen zu breiteren Oszillationen, hohe Koordinationszahlen zu größeren Intensitäten. Folgende grundlegende Gleichung beschreibt die EXAFS-Oszillationen in Abhängigkeit von dem Wellenvektor k [67]:

$$\chi(k) = \frac{m}{2\pi \cdot \hbar^2 \cdot k^2} \sum_j \frac{N_j \cdot t_j(2k)}{R_j^2} \cdot e^{(-2k^2 \cdot \sigma_j^2)} \cdot e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right)} \cdot \sin[2k \cdot R_j + \delta_j(k)] \quad (3.3)$$

Dabei ist m die Masse des Photoelektrons, \hbar die Planck'sche Konstante, k der Wellenvektor, N_j die Koordinationszahl der j -ten Schale, t_j die Rückstreukraft der Streuatome, R_j der durchschnittliche Abstand der Koordinationsschale vom Absorberatom, σ_j^2 die mittlere quadratische Abweichung von R_j (Debye-Waller-Faktor), λ die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons und δ_j die Phasenverschiebung. Die endliche Lebenszeit des angeregten Zustands bzw. die statisch/dynamische Unordnung des Systems werden durch die beiden Exponentialterme berücksichtigt. Durch Fourier-Transformation der Funktion $\chi(k)$ werden die Koordinationsschalen um das Absorberatom als radiale

Abstandsverteilung erhalten. Die Bindungsabstände sind aufgrund der unterschiedlichen Phasen der interferierenden Wellen zu kurz, weshalb eine Korrektur über theoretische Rechnungen oder mittels Referenzproben erfolgen muss. Die Auswertung von EXAFS-Spektren ergibt letztlich die Abstände der Koordinationsschalen um das Absorberatom (R_j), die Art der nächsten Nachbarn (aus t_j), die entsprechenden Koordinationszahlen (N_j) und ein Maß für die Unordnung im System (Debye-Waller Faktor, σ_j^2).

Alle Experimente mit Synchrotronstrahlung wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg an den Messplätzen A1 und C im Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Die Wellenlänge wurde mittels Einkristallmonochromatoren eingestellt, die Messungen erfolgten sowohl in Transmissions- als auch in Fluoreszenz-Geometrie [68]. Für die Datenreduktion und Datenanalyse wurden die Programme ATHENA und ARTEMIS [69] verwendet. Die für die Analyse benötigten theoretischen Phasenverschiebungen und Rückstreuamplituden wurden mit FEFF 6.0 [70] berechnet.

3.5 Magnetmessungen

Magnetische Materialien sind durch ihre Reaktion gegenüber einem angelegten magnetischen Feld H charakterisiert. Die Änderung der Magnetischen Induktion B , die durch das Einbringen von Materie in ein Magnetfeld im Vergleich zum Vakuum hervorgerufen wird, bezeichnet man als Magnetisierung M .

Der Diamagnetismus abgeschlossener Elektronenschalen ist eine generelle Eigenschaft der Materie. Verbindungen der Übergangsmetalle und der Lanthanoide mit ungepaarten Elektronen zeigen paramagnetische Eigenschaften. Mit Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften werden Informationen über die elektronische Struktur erhalten [71, 72, 73].

3.5.1 Faraday-Waage

Mit der Faraday-Waage wird die Kraft gemessen, mit der Proben in einem inhomogenen Feld zum Ort größerer oder kleinerer Kraftflussdichte hineingezogen werden. Die Magnetisierung ist dabei proportional zur scheinbaren Gewichtsveränderung. Die Proben wurden mit einer Faraday-Waage B-SU20 der

Firma Bruker mit einer Satorius 4411 Vakuum-Mikrowaage charakterisiert. Dabei wurden die Messungen sowohl im Niedrigtemperaturbereich von 70 – 300 K als auch im Hochtemperaturbereich von 300 – 600 K durchgeführt.

3.5.2 Physical Properties Measurement System (PPMS)

Das PPMS (Physical Properties Measurement System) wird sowohl für die Messung von AC-, DC- und Sättigungs-Magnetisierung, als auch für Widerstandsmessungen von Dünnschichtproben und Pulver-Presslingen verwendet. Das Gerät verfügt über einen 9 T Magnet und eine Helium-Kühlung, wodurch Messungen im Temperaturbereich von 1.9 – 300 K durchgeführt werden können.

Die Widerstandsmessungen wurden mit der Vierpunktmethode durchgeführt. Die gesinterten Pulver-Presslinge oder die Dünnschichtproben werden auf einem Probenträger befestigt und mit Leitsilber an vier Kontaktstellen fixiert (Abb. 42).

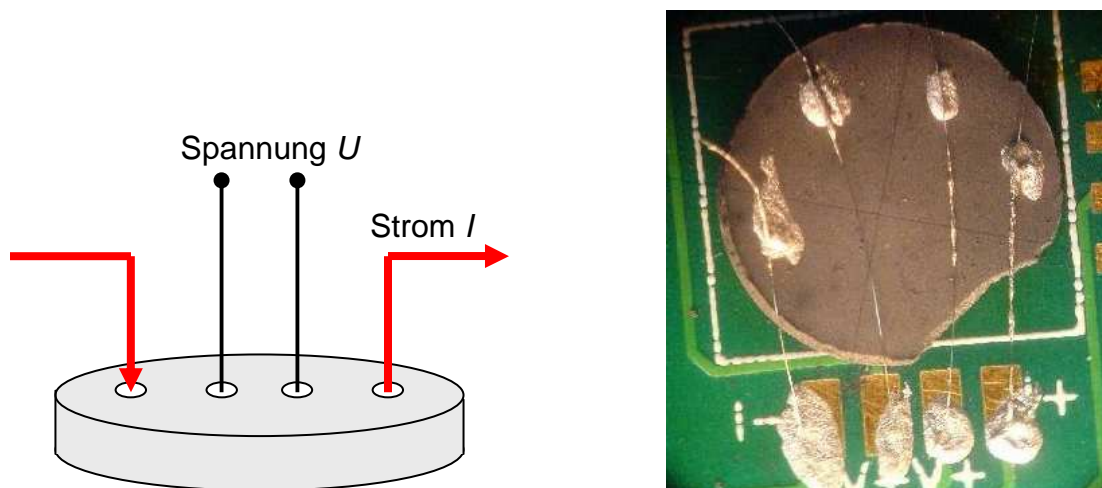


Abb. 42: Vierpunktmethode zur Messung des Widerstands eines Pulver-Presslings

An die kontaktierten Proben wird ein konstanter Strom angelegt und die auftretende Spannung gemessen oder es wird eine konstante Spannung angelegt und der Strom gemessen. Der Strom kann in einem Messbereich von 50 nA bis 5 mA, die Spannung in einem Bereich von 100 nV bis 100 mV variiert werden.

Die Messungen wurden an dem PPMS-9T der Firma Quantum Design durchgeführt, welches mit einem Modell 6000 Controller und einem EverCool-System ausgestattet ist.

3.5.3 SQUID

Die Messung der Magnetisierung der Dünnschicht-Proben wurde im Forschungszentrum Jülich mit einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (Superconducting QUantum Interference Device) durchgeführt.

Grundlage des Magnetometers ist das supraleitende Quanten-Interferometer, bestehend aus einem supraleitenden Ring, der an zwei Stellen (dc-Squid) durch ein elektrisch isolierendes oder normal leitendes Material unterbrochen wird. Damit die supraleitenden Elektronenpaare (Cooper-Paare) durch diese Spalte hindurchtunneln können, muss die Unterbrechung ausreichend dünn sein. Derartige Tunnelkontakte werden Josephson-Kontakte genannt. Für einen Strom I , der größer als der kritische Strom I_c der beiden Josephson-Kontakte ist, hängt der mittlere Spannungsabfall $\langle U \rangle$ vom magnetischen Fluss durch die Fläche A ab, die das SQUID einschließt (Abb. 43).

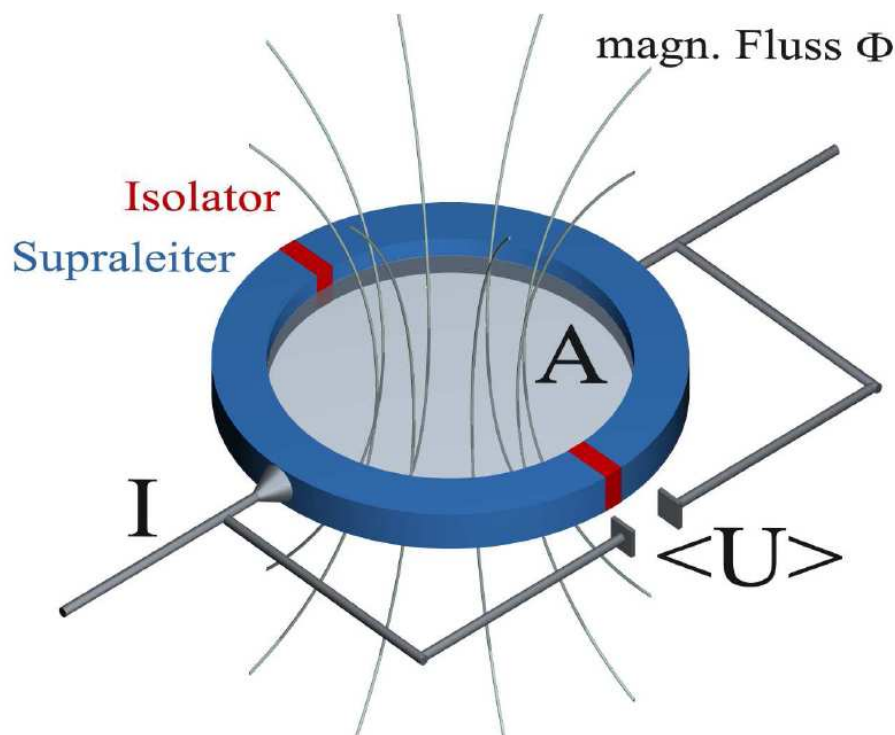


Abb. 43: Schematische Darstellung eines SQUIDS (entnommen aus [74])

Aus quantenmechanischen Gründen kann der vom supraleitenden Ring eingeschlossene magnetische Fluss nur ein ganzzahliges Vielfaches des elementaren magnetischen Flussquants ($2.07 \cdot 10^{-15}$ Vs) betragen. Im SQUID wird durch ein äußeres Magnetfeld ein elektrischer Strom angeregt, der den

magnetischen Fluss im supraleitenden Ring auf das nächst höhere oder nächst tiefere ganzzahlige Flussquantum bringt.

In einem Magnometer ist das SQUID meistens nicht direkt am Probenort platziert. Über Induktionsspulen wird der magnetische Fluss in das SQUID induziert. Die induzierten Ströme werden durch eine Gegenkopplungsspule kompensiert, wodurch sich anhand des Spannungsabfalls die Magnetisierung bestimmen lässt. Das SQUID wird als Nulldetektor verwendet, da man auch an Messbereichen interessiert ist, die größer als ein Flussquant sind. Da die SQUID-Magnetometrie ein integrales Messverfahren ist, wird die Magnetisierung des Substrats ebenfalls gemessen und muss bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Für die SQUID-Messungen wurde die Probe im Nullfeld (zero field cooling) auf 5 - 10 K abgekühlt und bei 1 Tesla gesättigt. Die Messung wurde in einem externen Magnetfeld von 0.01 Tesla durchgeführt (SQUID-Magnetometer, Firma Quantum Design, MPMS7).

Die Magnetowiderstandsmessungen der Filme wurden mit einem selbst gebauten Messplatz durchgeführt. Der elektrische Widerstand der Dünnschichtproben wurde mit der Van-der-Pauw-Messmethode gemessen [75]. Die Probe wurde auf eine Platine geklebt und mit einem Ultraschall-Wedge-Bonder kontaktiert. Ist die Probe in den Durchfluss-Kryostaten eingebaut, wird sie in einem Helium Stützvakuum abgekühlt. Eine Präzisionsstromquelle liefert einen stabilisierten Strom, der zwischen 1 -10 mA liegt.

3.6 Mößbauerspektroskopie

Die ^{57}Fe Mößbauer-Spektroskopie [76] wurde zur Aufklärung der Valenzsituation der Proben mit den Zusammensetzungen $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ und $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ benutzt. Die Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie sind u.A. in Übersichtsartikeln von Philipp Gütlich beschrieben [77, 78].

Die elektrische Monopol-Wechselwirkung ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Kernladung, die über ein endliches Volumen verteilt ist, und den Elektronen in der Kernregion. Nur s-Elektronen haben die Möglichkeit in den Kern einzudringen und eine gewisse Zeit dort zu verbringen. Wichtig ist, dass das

Kernvolumen unterschiedlich ist und sich damit der Radius des Kerns in den verschiedenen Zuständen (vor und nach der Absorption eines γ -Quants) um einen Betrag δ_R unterscheidet. Im Mößbauer-Experiment wird die Quelle oder der Absorber mit einer geeigneten Doppler-Geschwindigkeit bewegt, um Resonanz zu erreichen, d.h. die Differenz der elektrostatischen Verschiebung in der Quelle und dem Absorber wird detektiert. Jede Änderung der Elektronenkonfiguration, der Struktur, Temperatur, Druck zwischen der Quelle und dem Absorber beeinflusst die Elektronendichte am Kern. Die Differenz der Elektronendichten zwischen Quelle und Absorber führt zu einer Verschiebung der Absorptionslinie, der Isomerieverschiebung δ (Abb. 44).

Hat der Mößbauer-Kern ein Kern-Quadrupolmoment $e\text{-}Q$ (keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung im Kern) und liegt gleichzeitig ein elektrischer Feldgradient (EFG), kommt es zur Wechselwirkung zwischen $e\text{-}Q$ und EFG. Im angeregten Zustand hat ^{57}Fe einen Kernspin von $I = 3/2$, der bei dieser Wechselwirkung in 2 Unterzustände aufspaltet, d.h., im Spektrum werden zwei 2 Resonanzlinien beobachtet, das Quadrupol-Dublett ΔE_Q . Der Abstand Δ zwischen den Linien entspricht der Energiedifferenz ΔE_Q (Abb. 44). Aus der Quadrupolaufspaltung können Informationen über die Bindungseigenschaften, die molekulare und elektronische Struktur extrahiert werden.

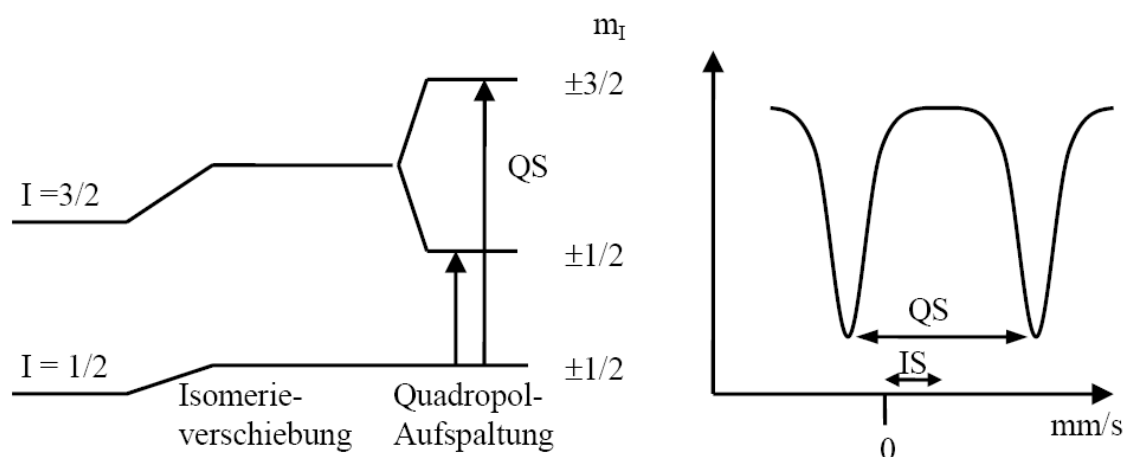


Abb. 44: Schematische Darstellung zur Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung in der Mößbauer-Spektroskopie

Die ^{57}Fe Mößbauer-Spektren wurden in Transmissionsgeometrie mit einem MR260A Antriebssystem und einem MVT-1000 Signalgeber (beides von der Firma

Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg) mit einer 25 mCi $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ Quelle aufgenommen. Die Temperatur wurde von einem ITC502 Temperatur-Regler (Oxford Instruments) und einem Durchfluss-Kälteregeleler CF 506 (Oxford Instruments) gesteuert. Die Messdaten wurden mit einer CMCA-550 Karte (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg) erfasst. Zur Kalibrierung wurden die vier inneren Linien des Sechs-Linien-Musters von Fe bei Raumtemperatur benutzt. Die Spektren wurden mit Lorentzlinien und dem Programm EFFI (Hartmut Spiering, Mainz) simuliert.

3.7 Leitfähigkeitsmessungen

Das Analysegerät zur Leitfähigkeitsmessungen wurde von Dr. Christoph Teske aus verschiedenen kommerziellen Komponenten zusammengebaut. Die Messung des elektrischen Widerstands der Dünnschichtproben wurde nach der Van-der-Pauw-Messmethode mit einer Konstantstromquelle der Firma Keithley durchgeführt. Um Kontaktspannungen an Verbindungsstellen und Korngrößen zu kompensieren, wird die so genannte "current reversal"-Technik angewendet. Dabei werden je zwei Spannungsmessungen mit entgegengesetzter Strompolarität durchgeführt.

3.8 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Die Topologie der Oberflächen der Filmproben wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) untersucht. Aus dem Realbild der Probenoberfläche kann die Rauigkeit berechnet werden.

Bei dünnen Filmen kann die Rasterkraftmikroskopie auch zur Filmdickenbestimmung verwendet werden, wenn durch die Bedampfung eine definierte Kante entstanden ist. Diese Kante kann durch den Einsatz einer Blende oder durch Fehlstellen im Film entstehen (Abb. 45).

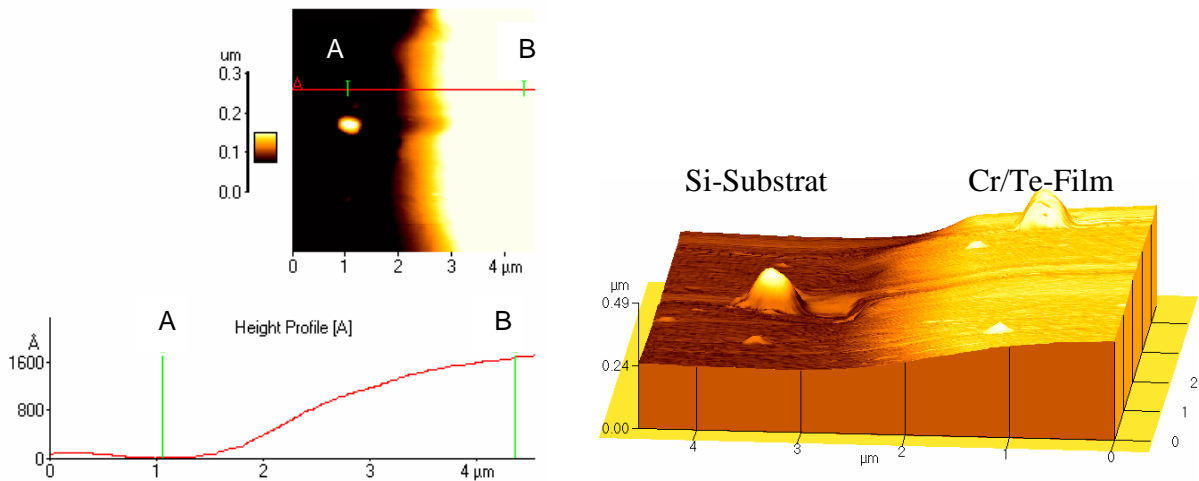


Abb. 45: AFM-Bild einer Fehlstelle eines im PLD-Verfahren (Pulsed Laser Deposition) hergestellten Cr/Te-Films mit einer Filmdicke von 160 nm

Für die Untersuchungen wurde ein Autoprobe CP der Firma Park Scientific verwendet, welches mit einem 5μm Scanner ausgestattet ist. Die Auswertung der Bilder erfolgte mit dem Programm „Image Processing“.

3.9 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde die Homogenität von Pulverproben überprüft und die Korngrößenverteilung bestimmt. Bei dünnen Filmen würde die Qualität und Homogenität der Schichtoberfläche überprüft. So konnten Veränderungen der Oberfläche durch Temperaturbehandlung der Proben festgestellt werden (Abb. 46).

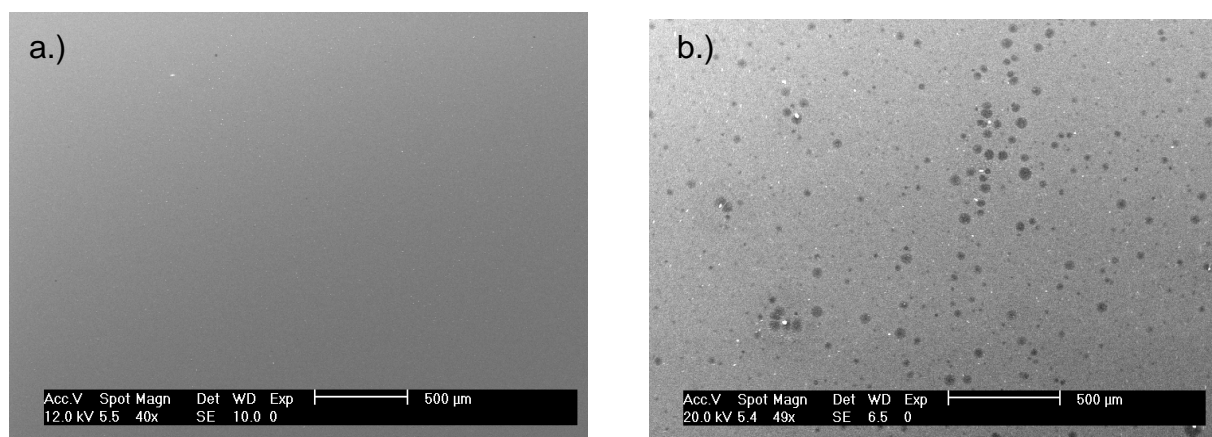


Abb. 46: REM-Bild eines im PLD (Pulsed Laser Deposition)-Verfahren hergestellten Cr/Te-Films a.) vor dem Tempern und b.) nach Tempern bei 660°C im Vakuum

Für die Untersuchungen wurde ein Phillips XL30 ESEM verwendet.

3.10 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) wurde die qualitative Zusammensetzung der Produkte bestimmt.

Aufgrund der geringen Probenmenge bei Dünnschichtproben werden nur schwache EDX-Signale erhalten. Um das Material dicht an der Probenoberfläche anzuregen, wurde eine geringe Beschleunigungsspannung gewählt. Dadurch wird die Intensität des Signals vom Silizium-Substrat verringert. Die Genauigkeit der Ergebnisse liegt bei 3 at.-%.

Die Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Marke Phillips, ESEM XL30 mit einem EDX-Detektor der Marke Edax durchgeführt.

3.11 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die quantitative Zusammensetzung wurde bei einigen Proben mit der Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Die Proben wurden in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und die Messungen mit dem Gerät AAnalyst 300 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

4 Synthesen und Analysen im System Chrom-Tellur

In diesem Kapitel wird die Synthese und Analyse von Pulver- und Dünnschichtproben der Verbindungen Cr_2Te_3 , $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ und Cr_3Te_4 beschrieben.

4.1 Chromtelluride – Struktur und Eigenschaften

Im Cr/Te-Phasendiagramm [79, 80] werden neben Cr_2Te_3 (trigonal) [81] und Cr_3Te_4 (monoklin) [81] sieben weitere Phasen mit den Zusammensetzungen Cr_{1-x}Te (hexagonal), Cr_5Te_6 (monoklin) [82, 83], Cr_7Te_8 (monoklin) [81, 84], Cr_7Te_8 (hexagonal) [81], Cr_5Te_8 (monoklin) [80, 85], Cr_5Te_8 (trigonal) [80, 85, 86], CrTe_2 (hexagonal) [87] und CrTe_3 (monoklin) [88] beobachtet. Die Existenz einiger Phasen kann allerdings nicht als gesichert angesehen werden [80]. Die meisten Chromtelluride sind metallisch bis auf die Halbleiter CrTe_2 und CrTe_3 , welche Bandlücken von 0.06 eV bzw. 0.35 eV aufweisen. Alle Chromtelluride sind ferromagnetisch. Die Curie-Temperaturen hängen von der Zusammensetzung ab und liegen für Cr_2Te_3 bei $170 \text{ K} \leq T_C \leq 180 \text{ K}$ [87, 89, 90, 91, 92, 93] und für Cr_3Te_4 bei $300 \text{ K} \leq T_C \leq 340 \text{ K}$ [89, 94, 95, 96, 97, 98, 99]. Aufgrund ihrer vielfältigen elektrischen und magnetischen Eigenschaften haben Chromtelluride das Potenzial im Bereich der Magnetoelektronik eingesetzt zu werden, da dort geeignete ferromagnetische Halbmetalle gesucht werden. Theoretische Berechnungen haben passende Eigenschaften für Chromtelluride in der metastabilen Zinkblende-Modifikation vorausgesagt (vgl. auch Kapitel 1) [26]. Die ersten Versuche, hexagonales $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ in MTJs (Magnetic Tunnel Junctions) (vgl. auch Kapitel 2.4.2) einzubauen, gelang 2004. Dabei wurde ein TMR-Effekt von 14.5 % in MTJs mit dem Aufbau $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}/\text{AlAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ gemessen [100]. Dadurch konnte gezeigt werden, dass Chromtelluride auch für Spintronik-Anwendungen verwendbar sind, die auf III-V Halbleitern basieren.

Cr_2Te_3 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1c$ [81] und kann von der Nickel-Arsenid-Struktur abgeleitet werden, wenn $\frac{2}{3}$ der Kationen aus jeder zweiten Übergangsmetall-Schicht in geordneter Weise entfernt werden. Entlang der kristallographischen c -Achse wechseln sich vollständig besetzte Cr-Schichten mit nur teilweise besetzten Cr-Schichten ab (Abb. 47).

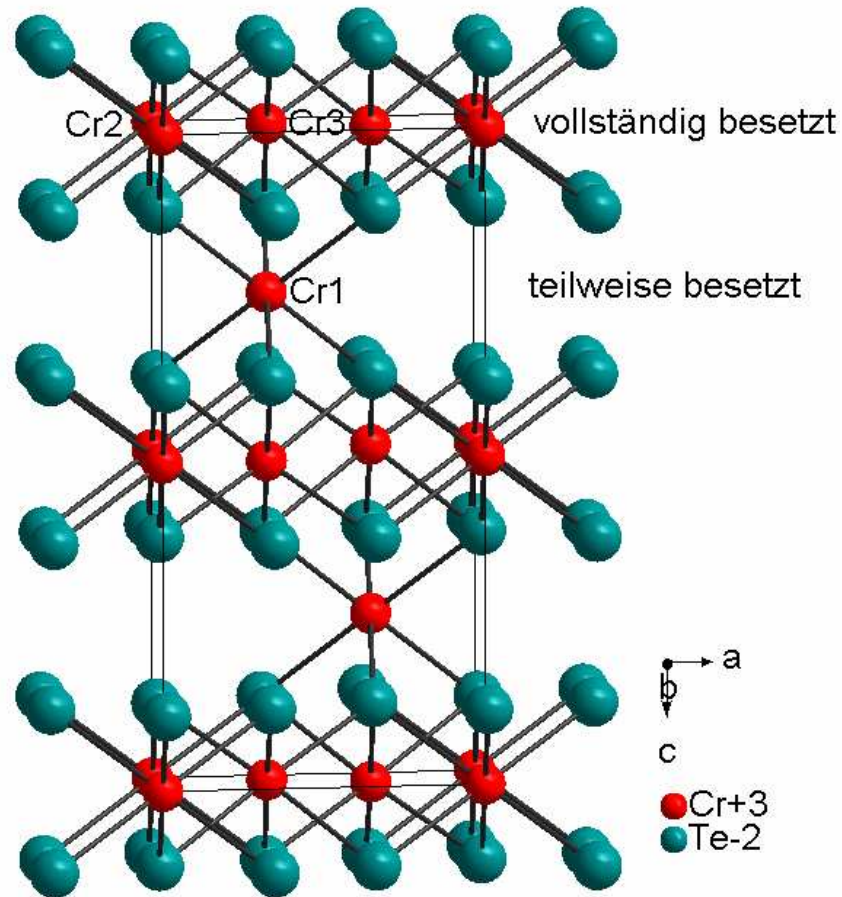


Abb. 47: Kristall-Struktur von Cr_2Te_3 mit Blick entlang der b -Achse

In den vollständig besetzten Schichten sind CrTe_6 Oktaeder über gemeinsame Kanten verknüpft, während senkrecht zu den Schichten eine Flächenverknüpfung der Oktaeder beobachtet wird.

Cr_3Te_4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/m$. Entlang der c -Achse wechseln sich vollständig besetzte Cr-Schichten mit nur teilweise besetzten Cr-Schichten ab (Abb. 48).

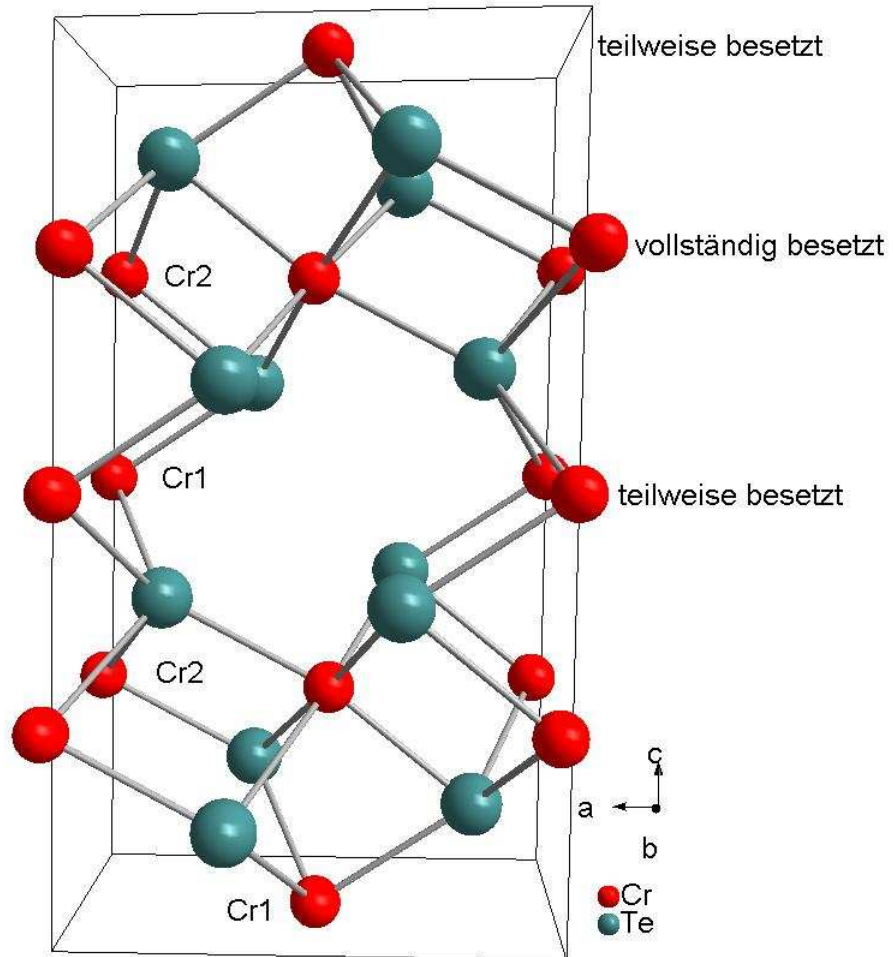


Abb. 48: Kristallstruktur von Cr_3Te_4 mit Blick entlang der b -Achse

Die Cr1-Atome sind entlang der c -Achse von zwei Cr2-Atomen umgeben, während die Cr2-Atome der vollständig besetzten Übergangsmetall-Schichten entlang der c -Achse nur einen Cr1 Nachbarn haben [89].

CrTe_3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und ist eine Schichtverbindung mit gewellten Schichten, die senkrecht zur a -Achse gestapelt sind (Abb. 49).

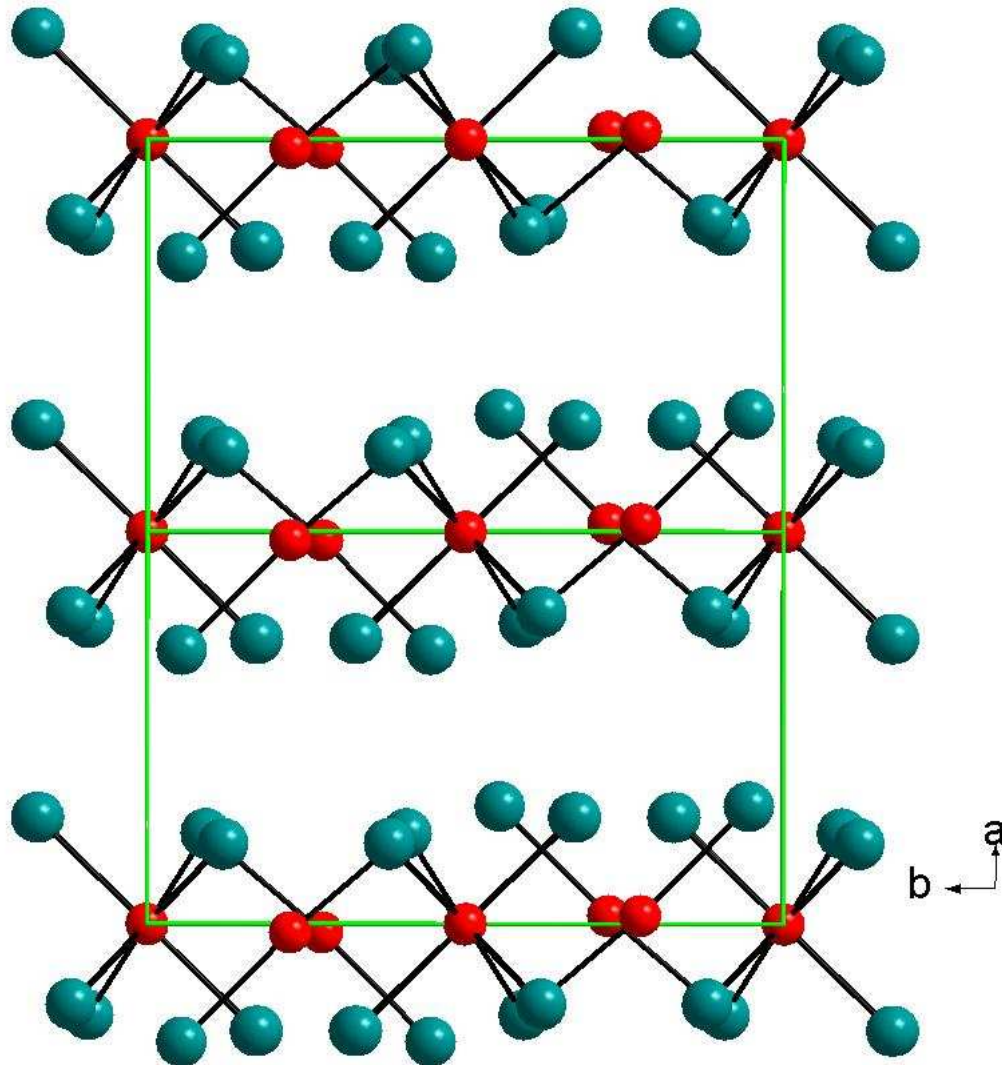


Abb. 49: Die gewellte Schichtstruktur von CrTe_3 mit Blick entlang der c -Achse

Die Cr-Atome in CrTe_3 sind dreiwertig, was zu einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von -1 für die Te-Anionen führt. Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Bildung von Te-Te-Bindungen. Als Dünnschichtprobe kristallisiert CrTe_3 bevorzugt in einer Orientierung, in der die Schichten parallel zum Substrat angeordnet sind. Daher können bei dünnen Filmen nur die $(h00)$ -Reflexe, die dem Schichtabstand entsprechen, beobachtet werden [106, 107].

4.2 Aufbau der UHV-Bedampfungsanlagen

4.2.1 UHV-Bedampfungsanlage (PVD-Verfahren – Universität Kiel)

Die Dünnschichtenproben wurden in einer selbst entwickelten UHV (Ultrahochvakuum)-Bedampfungsanlage nach der PVD (Physical Vapor Deposition)-Methode hergestellt [101 , 102]. Der Aufbau der Anlage erfolgte in Zusammenarbeit mit der Institutswerkstatt des Instituts für Anorganische Chemie und dem Fritz-Haber-Institut (MPG, Berlin, AG Schlögl). Eine schematische Darstellung der Anlage ist in Abb. 50 und Abb. 51 gezeigt.

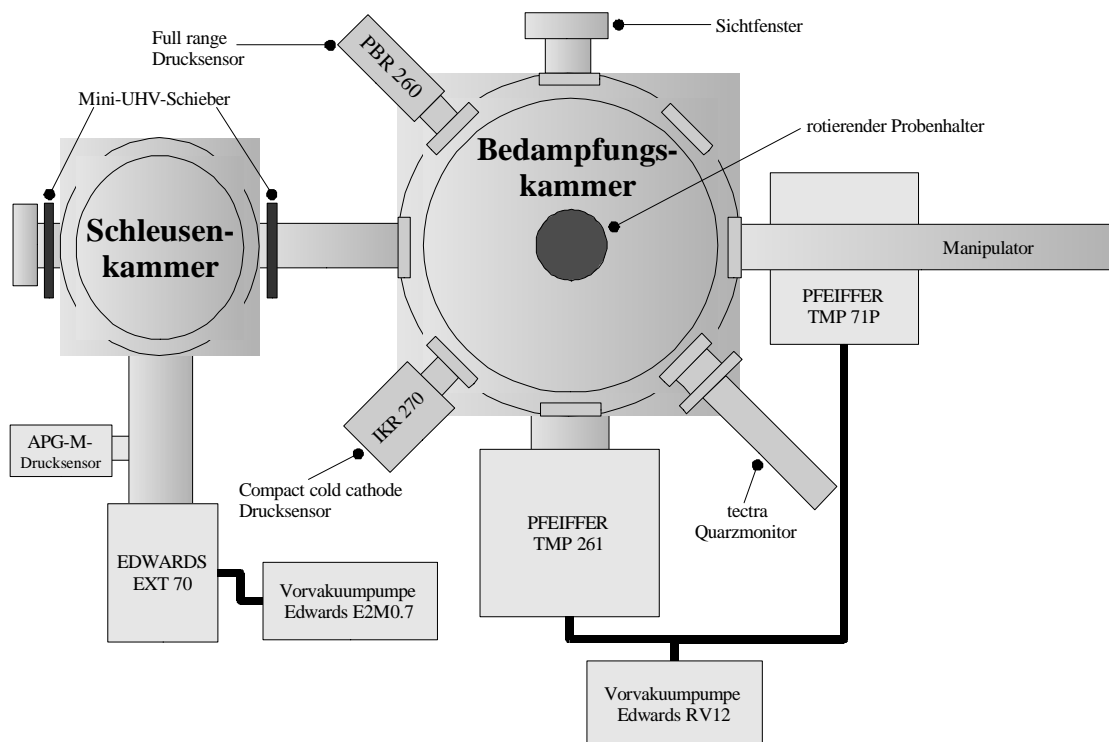


Abb. 50: Schematischer Aufbau der UHV-Bedampfungsanlage (Draufsicht) [103]

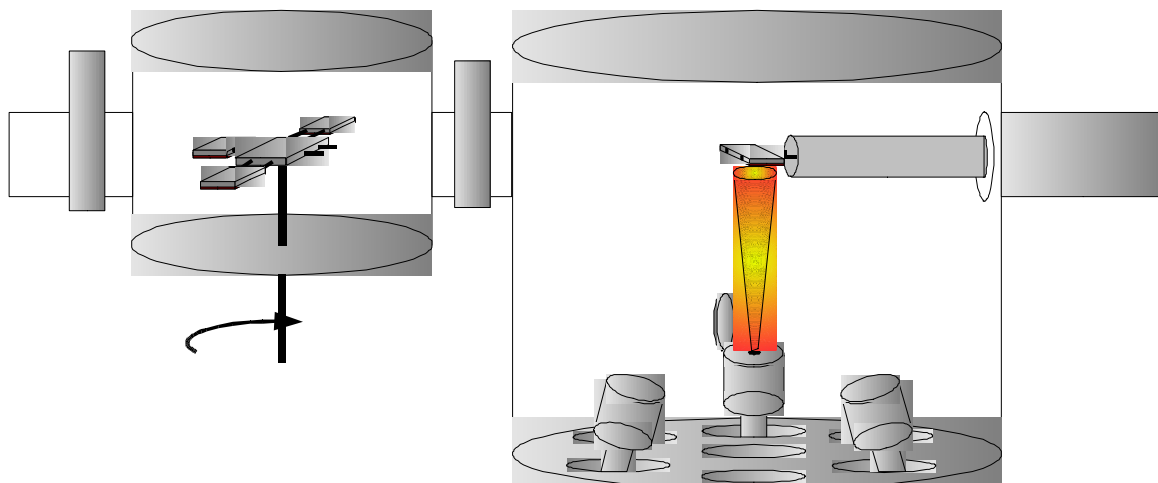


Abb. 51: Schematischer Aufbau der UHV-Bedampfungsanlage (Seitenansicht) [103]

Die UHV-Bedampfungsanlage besteht im Wesentlichen aus einer Bedampfungskammer (Rezipient), die mit sieben Verdampfern bestückt werden kann und einer Schleuse, die mit vier Plätzen für Substrathalter ausgestattet ist. Die Substrathalter werden mit einem Manipulator in die Bedampfungskammer überführt. Die Zielelemente wurden sowohl mit Elektronenstrahlverdampfern als auch mit Knudsen-Zellen verdampft. Ein rotierender Probenhalter hat für eine homogene Verteilung der verdampften Elemente gesorgt. Zur Messung der Flussraten der einzelnen Verdampfer wurde ein Quarzmonitor der Firma Tectra verwendet. Der Druck im Rezipienten lag während der Bedampfung bei 10^{-8} mbar und wurde von Turbomolekularpumpen der Firma Pfeiffer erzeugt. Als Substrate wurden Silicium (100) oder Glaswafer von ca. 2x2 cm Größe verwendet.

Die Cr/Te-Dünnschichtproben wurden durch Co-Verdampfung der Elemente (Cr 99.99 %, Te 99.999 %) hergestellt. Cr wurde dabei mit einem Elektronenstrahlverdampfer (Focus EFM 3), Te mit einer Knudsen-Zelle (Oxford Instruments oder Eigenbau der Technischen Fakultät, Universität Kiel) verdampft.

4.2.2 Bedampfungsanlage (PLD-Verfahren – Universität Gießen)

Die Cr_3Te_4 -Dünnschichtproben (Kapitel 4.3.2) wurden mit dem PLD (Pulsed Laser Deposition)-Verfahren von Boris Mogwitz (AG Prof. Dr. Jürgen Janek, Justus-Liebig-Universität Gießen) aus Cr_3Te_4 -Presslingen hergestellt.

Das Pulsed Laser Deposition-Verfahren (Laserstrahlverdampfen) ist ein PVD-Verfahren, bei dem Schichten durch Laserablation abgeschieden werden. Das abzuscheidende Material (Target) und das Substrat werden in einem Rezipienten platziert. Das Target wird mittels Laserstrahlung ionisiert und beschleunigt. Durch ein Hintergrundgas kann die Teilchenbewegung des abgetragenen Materials verlangsamt werden, wodurch chemische Reaktionen in der Gasphase möglich sind. Anschließend bilden die ionisierten Teilchen die Schicht auf dem Substrat. Um die abgeschiedene Schicht in eine kristalline Form zu überführen, kann das Substrat geheizt werden.

Besonders gute Ergebnisse bei der Ablation werden mit UV-Lasern (Excimerlaser) erreicht, da deren Strahlung eine hohe Photonenenergie aufweist, welche von einer Vielzahl von Materialien absorbiert wird.

Für den Abscheidungsprozess von Cr_3Te_4 wurde die Vakuumkammer mit Turbomolekularpumpen auf einen Druck von mindestens $5 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff vermeidet eine Kontaminierung des Pumpensystems mit Tellur. Ein KrF-Excimerlaser ($\lambda = 248$ nm, Compex 201, Firma Lambda-Physik Göttingen) wurde für den Abtragsprozess eingesetzt. Um die Qualität der Filme hinsichtlich Homogenität und Dichte zu optimieren, wurde die Energie des Laser-Pulses (E_{pulse}) zwischen 200 und 250 mJ (ca. 6 - 8 J/cm²) variiert. Die Wiederholungsrate des Lasers (v_{rep}) lag zwischen 5 und 10 Hz und die Temperatur des Substrats konnte zwischen 308 K und 473 K gewählt werden. Der Druck des Hintergrundgases (Ar) konnte zwischen 0.01 und 0.1 mbar eingestellt werden. Der Abstand zwischen dem Target und dem Substrat beträgt 40 bis 100 mm [104].

4.3 Cr_3Te_4 Dünnschicht- und Pulverproben

Mit der UHV-Bedampfungsanlage war die Herstellung von phasenreinem Cr_3Te_4 als Dünnschichtprobe mit der PVD-Methode nicht möglich. Unabhängig von der Cr/Te-Zusammensetzung der amorphen Filme konnte durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen kein kristallines Cr_3Te_4 erzeugt werden [105]. Diese Probleme sind höchstwahrscheinlich auf die hohe Nukleationsbarriere dieser Phase zurückzuführen. Die Phasen CrTe_3 und Cr_2Te_3 können durch Co-Verdampfung oder aus Mehrschichtsystemen erhalten werden [105, , 107].

Mit der PLD-Methode ist es gelungen, Cr_3Te_4 -Dünnschichtproben als kristallines Material herzustellen.

4.3.1 Synthese und Analyse der Cr_3Te_4 -Dünnschichtproben (PVD-Methode)

Bei der ersten Versuchsreihe mit dem Ziel Cr_3Te_4 -Schichten herzustellen wurde Cr_3Te_4 als Volumenmaterial aus einem Elektronenstrahlverdampfer auf Silizium-Wafer abgeschieden. Das Volumenmaterial wurde über eine Hochtemperatursynthese hergestellt. Cr und Te wurden im Verhältnis 3:4 in einer Quarzampulle eingewogen und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Die Quarzampulle wurde innerhalb von 24 Stunden auf 900 °C erhitzt, fünf Tage bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur

abgekühlt. Von den sieben hergestellten Proben hatten die ersten vier Proben einen Te-Überschuss, die drei folgenden einen Cr-Überschuss. Die Zielzusammensetzung von 42.9 At.-% Cr und 57.1 At.-% Te konnte nicht erhalten werden (Tabelle 1) und weitere Versuche wurden nicht durchgeführt. Diese etwas ernüchternden Ergebnisse deuten darauf hin, dass je nach gewählten Depositionsbedingungen eines der beiden Elemente präferentiell aus dem Targetmaterial verdampft wird.

Probe	TMR01	TMR02	TMR03	TMR04	TMR05	TMR06	TMR07
Cr (A-%)	22.5	25.9	14.0	10.8	82.3	86.5	88.0
Te (A-%)	77.5	74.1	86.0	89.2	17.7	13.5	12.0

Tabelle 1: EDX-Analysen der Filme TMR01 – TMR07

Die Filme (TMR08 – TMR39) wurden durch Co-Deposition hergestellt. Das Verhältnis der Bedampfungsraten wurde empirisch ermittelt, da die Anlage zu Beginn der Doktorarbeit noch nicht mit einem Quarzmonitor ausgestattet war. Die Bedampfungsraten der Knudsen-Zelle ist dabei von der Temperatur und vom Füllstand des Tiegels abhängig. Bei den Dünnschichtproben konnte schon im ungetemperten Zustand kristallines Cr als Nebenphase identifiziert werden. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Passivierung von Cr durch eine dünne Oxidhaut. Vermutlich war das eingesetzte Cr anoxidiert, was zu den beobachteten Schwierigkeiten geführt hat. Aus diesem Grund wurden die Proben nicht weiter untersucht.

Für die Proben (TMR40-TMR49) wurde neues und hochreines Cr in den Verdampfern verwendet. Die Homogenität der Filme wurde durch den Einbau eines rotierenden Probenhalters gewährleistet. Durch den Einsatz eines Quarzmonitors konnte die Bedampfungsraten von Te bestimmt werden. Kristallines Cr wurde in diesen Proben nicht beobachtet. Beim Tempern der Proben in Schutzgasatmosphäre (Ar) bei einer Temperatur von 400 °C für 60 Minuten wurden kristalline Phasen gebildet. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist dabei CrTe_3 oder Cr_2Te_3 entstanden aber nicht die Zielverbindung Cr_3Te_4 .

Anhand der Proben TMR40 (CrTe_3) und TMR43 (Cr_2Te_3) werden die Ergebnisse der Untersuchungen exemplarisch vorgestellt.

4.3.1.1 Untersuchung der Dünnschichtprobe TMR40 (CrTe_3)

Die EDX-Analyse der Probe TMR40 hat eine Zusammensetzung von 31 At.-% Cr und 69 At.-% Te ergeben. Der Vergleich des berechneten Pulver-Diffraktogramms (PD) von CrTe_3 ($P2_1/c$) mit dem Diffraktogramm der Probe TMR40 zeigt, dass die (100)-, (200)- und (400)-Reflexpositionen sowie die Intensitäten der Reflexe übereinstimmen (Abb. 52). Das berechnete Diffraktogramm wurde so verändert, dass nur die Reflexe der ($h00$)-Serie auftreten. CrTe_3 ist eine Schichtverbindung und kristallisiert als Film bevorzugt mit den Cr-Te₃-Schichten parallel zum Substrat [106, 107].

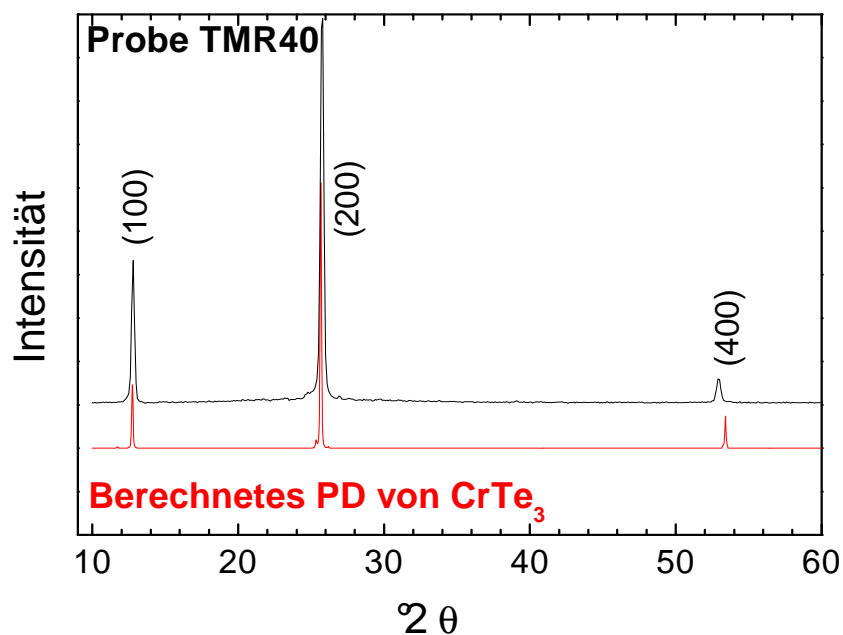


Abb. 52: Vergleich der Lage der ($h00$)-Reflexe von CrTe_3 ($P2_1/c$) und der Probe TMR40

Der elektrische Widerstand und die Magnetisierung des Films (vgl. Kapitel 3.5.3) wurden am Forschungszentrum Jülich mit einer 2-Punkt-Messung untersucht, da das Anbringen von Messleitungen mittels Ultraschallbonding nicht möglich war. Die Messleitungen wurden daher mit Leitsilber fixiert. Die Ergebnisse der Messungen der bei 400 °C getemperten Probe TMR40 (CrTe_3) sind in Abb. 53 zu sehen.

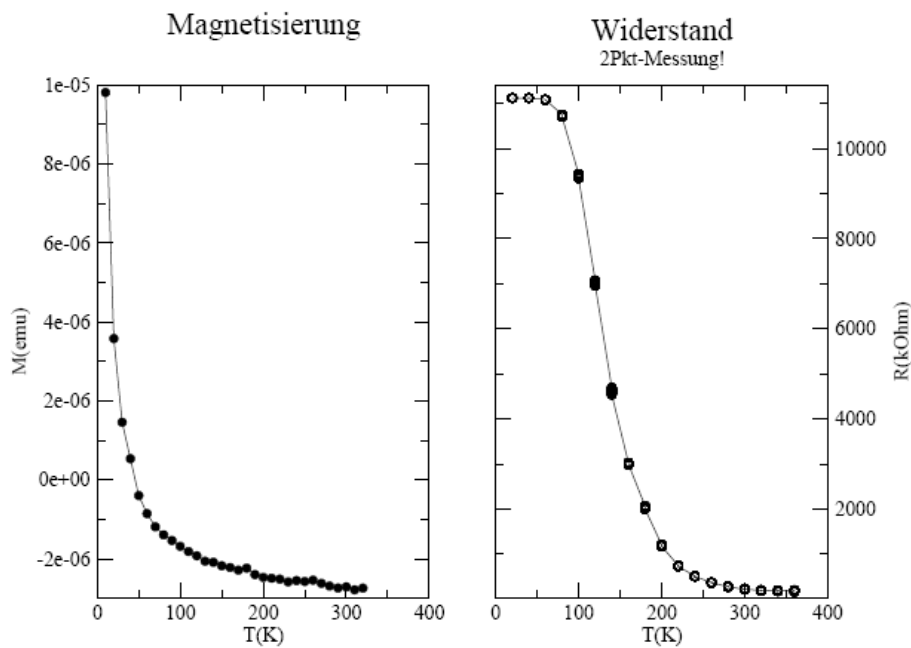


Abb. 53: Magnetisierungs- und Widerstandsmessung der Probe TMR40 (CrTe_3)

Die Probe TMR40 ist paramagnetisch und verhält sich wie ein Halbleiter. Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur von 11000 k Ω auf ca. 200 Ω bei 350 K ab. Es konnte kein Übergang in den ferromagnetischen Zustand beobachtet werden, weshalb dieses Material nicht für eine Anwendung in der Spintronik interessant ist und nicht umfassender untersucht wurde.

4.3.1.2 Untersuchung der Dünnschichtprobe TMR43 (Cr_2Te_3)

Die Reflexe des Diffraktogramms der Probe TMR43 (38 At.-% Cr, 62 At.-% Te) weisen eine gute Übereinstimmung der Reflexpositionen und -intensitäten mit den berechneten Werten der (002)-, (004)-, (114)- und (11-6)-Reflexe von Cr_2Te_3 ($P\bar{3}1c$) auf (Abb. 54). Das Auftreten von gemischten Reflexen belegt, dass im Gegensatz zu CrTe_3 die Texturierung weniger stark ausgeprägt ist.

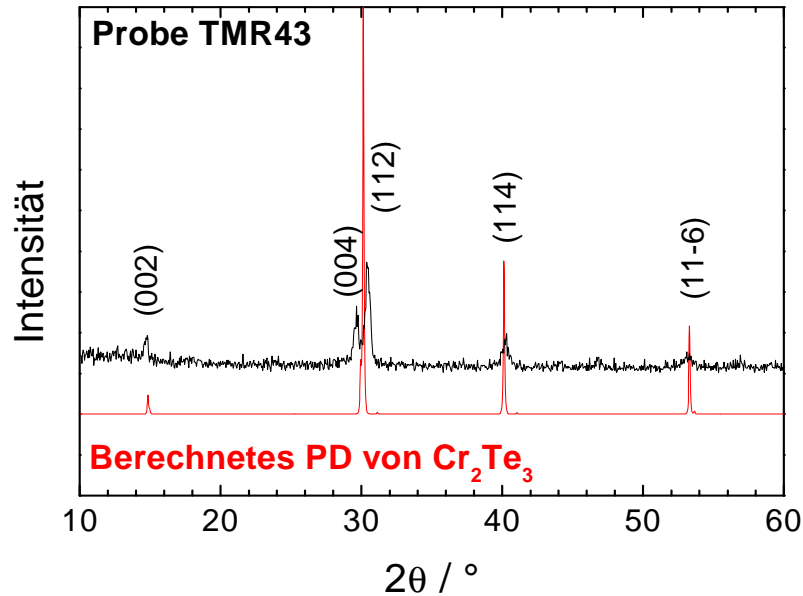


Abb. 54: Vergleich ausgewählter Reflexe von Cr_2Te_3 , ($P\bar{3}1c$) und der Probe TMR43

Die Ergebnisse der Messungen der Magnetisierung und des Widerstands der Probe TMR43 sind in Abb. 55 dargestellt.

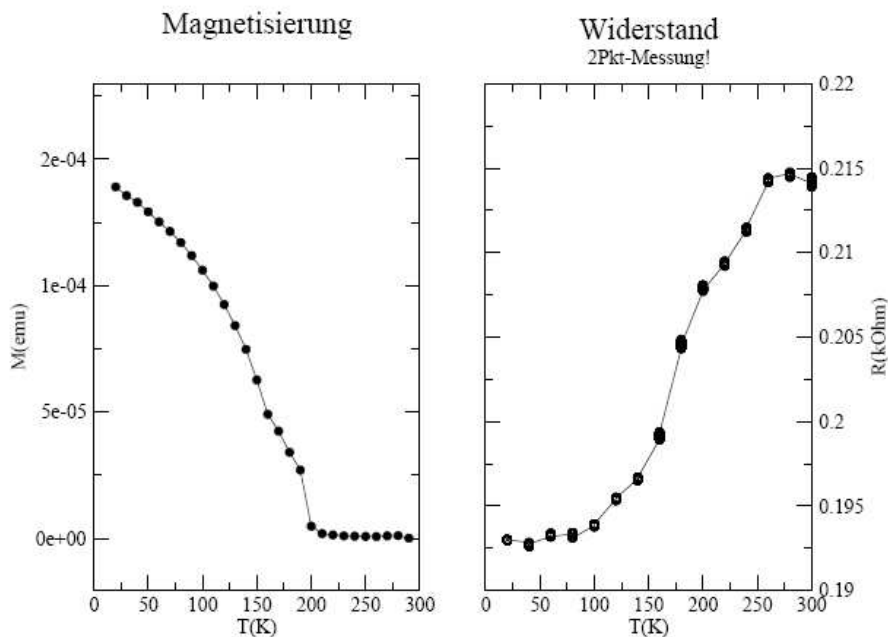


Abb. 55: Magnetisierungs- und Widerstandsmessung der Probe TMR43 (Cr_2Te_3)

Der Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten liegt zwischen 170 und 190 K. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Daten der Literatur [87, 89 - 93]. Der Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur von 0.193 kΩ auf 0.215 kΩ bei Raumtemperatur zu. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Cr_2Te_3 und die meisten Chromtelluride [94].

Die Messung des Magnetowiderstands (vgl. Kapitel 3.5.3) wurde ebenfalls am Forschungszentrum Jülich durchgeführt und das Ergebnis ist in Abb. 56 gezeigt.

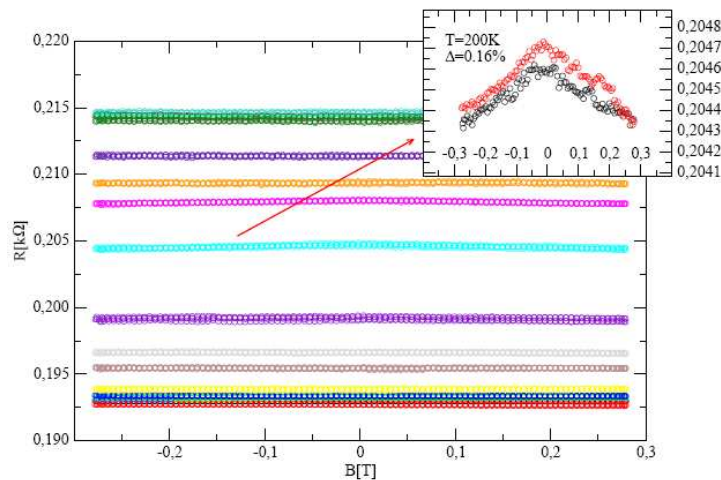


Abb. 56: Messung des Magnetowiderstands der Probe TMR43 (Cr_2Te_3). Der Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Messung bei 200 K

Der Magnetowiderstand wurde in einem externen Feld von ± 0.3 Tesla bei Temperaturen von 10 K bis 300 K gemessen. Der MR-Effekt ist mit 0.16 % relativ klein und daher für TMR-Materialien nicht interessant. Weitere Messungen wurden daher nicht durchgeführt.

4.3.1.3 Untersuchung des Mehrschichtsystems Cr/Te/Cr

Ein weiterer Versuch zur Synthese von Cr_3Te_4 -Dünnschichtproben wurde über die Herstellung von Mehrschichtsystemen unternommen. Insgesamt wurden sechs Proben mit dem Schichtaufbau Cr/Te/Cr hergestellt, die jeweils eine Gesamtdicke zwischen 30 – 40 nm aufwiesen (Abb. 57).



Abb. 57: Schematischer Aufbau des Mehrschichtsystems Cr/Te/Cr

Um eventuelle Konzentrationsgradienten zu erkennen, wurden von jedem Film an drei verschiedenen Stellen EDX-Messungen durchgeführt (Tabelle 2).

Probe	EDX-Messung 1		EDX-Messung 2		EDX-Messung 3		Durchschnitt	
	Cr [At.-%]	Te [At.-%]	Cr [At.-%]	Te [At.-%]	Cr [At.-%]	Te [At.-%]	Cr [At.-%]	Te [At.-%]
CT_P1	38.7	61.3	38.3	61.7	37.8	62.2	38.3	61.7
CT_P2	30.5	69.5	29.5	70.5	29.8	70.2	29.9	70.1
CT_P3	44.0	56.0	41.8	58.2	39.8	60.2	41.9	58.1
CT_P4	39.1	60.9	40.9	59.1	39.1	60.9	39.7	60.3
CT_P5	42.4	57.6	35.6	64.4	33.6	66.4	37.5	62.5
CT_P6	24.4	75.6	27.3	72.7	23.8	76.2	25.8	74.2

Tabelle 2: Ergebnisse der EDX-Analysen der Filme CT_P1 – CT_P6

Bis auf die Proben CT_P2 und CT_P6 weisen alle Proben die Zielzusammensetzung innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 3\%$ auf und bei keinem Film konnte ein signifikanter Zusammensetzungsgradient festgestellt werden.

Die Qualität der Reflektometriemessungen ist aufgrund der großen Oberflächenrauigkeit bei allen Proben nicht sehr gut. Zur Bestimmung der Schichtdicke werden die Ergebnisse der Röntgenreflektometrie beispielhaft anhand der Probe CT_P5 diskutiert. Die Simulation der Reflektometriemessung erfolgte mit dem Programm REFSIM (Version 1.1) [108]. Das Ergebnis der Simulation ergibt eine Gesamtschichtdicke von ca 35 nm mit einer Dichte von 5.7 g/cm^3 (Abb. 58).

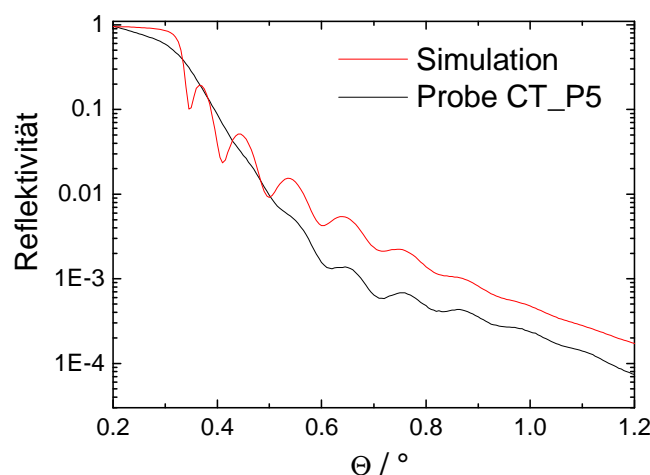


Abb. 58: Reflektometriemessung mit angepasster Simulation

Da die Diffraktogramme aller Proben ähnlich sind, werden die Ergebnisse exemplarisch für den Film CT_P4 diskutiert. In dem in Abb. 59 dargestellten

Röntgendiffraktogramm können alle Reflexe der ungetemperten Probe dem elementaren Te zugeordnet werden.

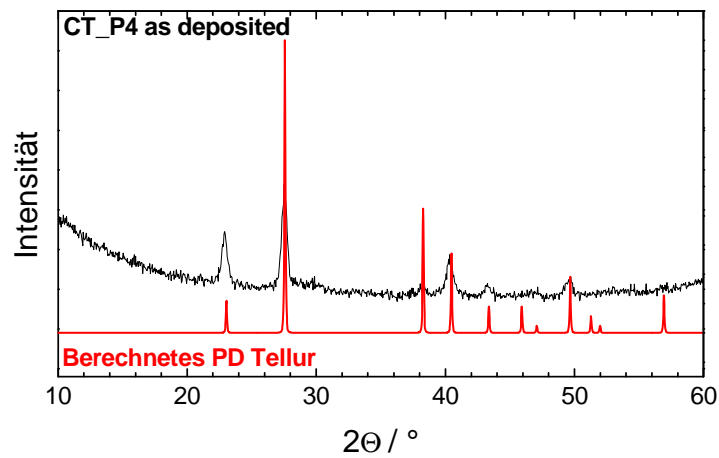


Abb. 59 Vergleich der Reflexe der ungetemperten Probe CT_P4 und dem berechneten Diffraktogramm von Te

Offensichtlich haben sich schon bei der Abscheidung in der Te-Schicht kristalline Domänen ausgebildet.

Anschließend wurde der Film in Ar bei verschiedenen Temperaturen getempert. Um eine Veränderung der Zusammensetzung auszuschließen, wurde nach jeder Temperaturbehandlung eine EDX-Analyse durchgeführt (Tabelle 3).

Probe	T / °C	t / h	Cr [At.-%] vor Tempern	Cr [At.-%] nach Tempern
CT_P4	300	1	39.7	37.9
	400	1		38.7
	500	1		38.3

Tabelle 3: Ergebnisse der EDX-Analysen des Films CT_P4 nach den einzelnen Temperschritten

Die Daten der EDX-Analysen belegen, dass sich die Zusammensetzung durch die Temperaturbehandlung nicht signifikant verändert hat. Wie in Abb. 60 zu erkennen ist, nimmt die Intensität der Reflexe der (*h*00)-Serie von CrTe₃ mit steigender Temperatur zu, während die Intensität der Te-Reflexe annähernd gleich bleibt. Andere Reflexe können aufgrund der ausgeprägten Textur nicht detektiert werden.

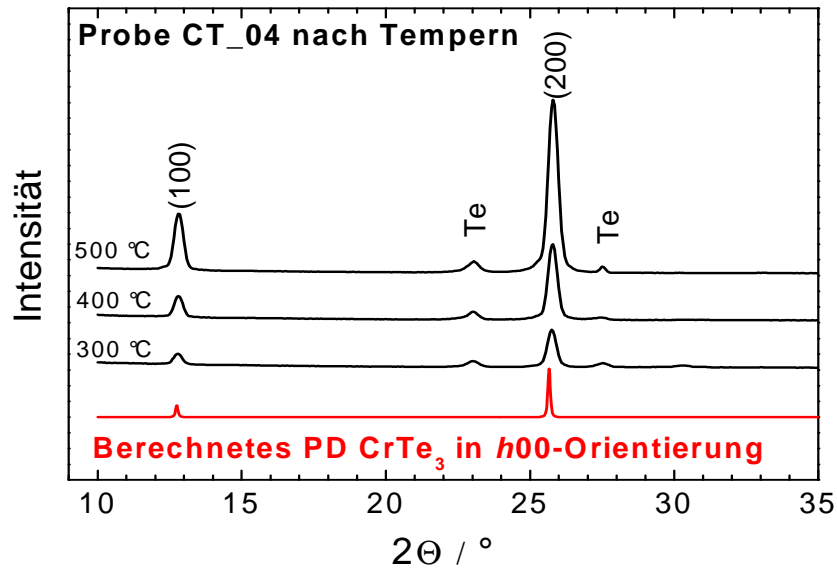


Abb. 60: Röntgendifraktogramme der Probe CT_P4 als Funktion der Temperatur

Neben den Reflexen des hoch texturierten CrTe₃ sind auch bei 500 °C Reflexe von kristallinem, elementarem Te vorhanden. CrTe₃ kristallisiert aus den Dreifachschichten auf Kosten von amorphem Cr und Te, wobei kristallines Te scheinbar an der Reaktion nicht beteiligt ist. Nach der vollständigen Kristallisation von CrTe₃ bleibt entsprechend der Zusammensetzung offenbar ein Teil von amorphem Cr als Nebenphase zurück. Die Zielverbindung Cr₃Te₄ könnte jedoch auch auf diesem Wege nicht hergestellt werden.

4.3.2 Synthese und Analyse der Cr₃Te₄-Dünnschichtproben (PLD-Verfahren)

Zur Herstellung der Dünnschichtproben mit dem PLD-Verfahren wurden Pulver-Pellets aus Cr₃Te₄ verwendet. Das Volumenmaterial wurde wie oben beschrieben dargestellt. Aus den entsprechenden Targets wurden 9 Dünnschichtproben CT_01 – CT_09 hergestellt.

4.3.2.1 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind in Abb. 61 graphisch dargestellt.

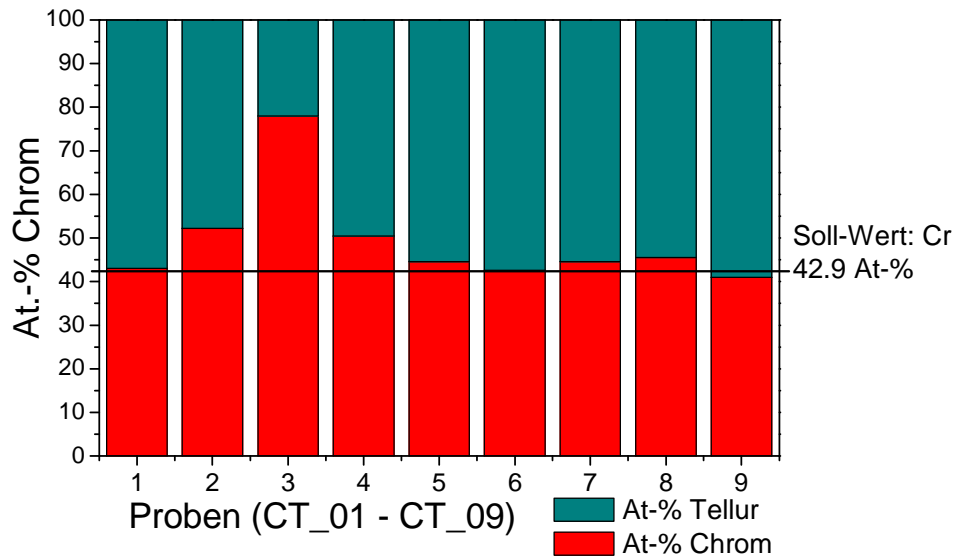


Abb. 61: Ergebnisse der EDX-Analyse der Proben CT_01 – CT_09

Bis auf die Proben CT_02 – CT_04 weisen alle Filme nahezu die gewünschte Zusammensetzung von 42.9 At.-% Cr und 57.1 At.-% Te auf. Da die Diffraktogramme aller Proben ähnlich sind, werden die Ergebnisse exemplarisch für den Film CT_01 diskutiert.

4.3.2.2 In-situ Röntgenbeugung

In Abb. 62 ist das Ergebnis einer temperaturlösten in-situ Röntgenbeugung des ca. 200 nm dicken Films CT_01 mit der nominellen Zusammensetzung Cr_3Te_4 auf einem Siliciumwafer gezeigt. Bei der Temperung wurde die Temperatur um 0.1 °C/s im Bereich von 100 bis 640 °C erhöht und alle 20 °C ein Diffraktogramm im 2θ -Bereich von 10 bis 65 ° mit einer Schrittweite von 0.05 ° aufgenommen.

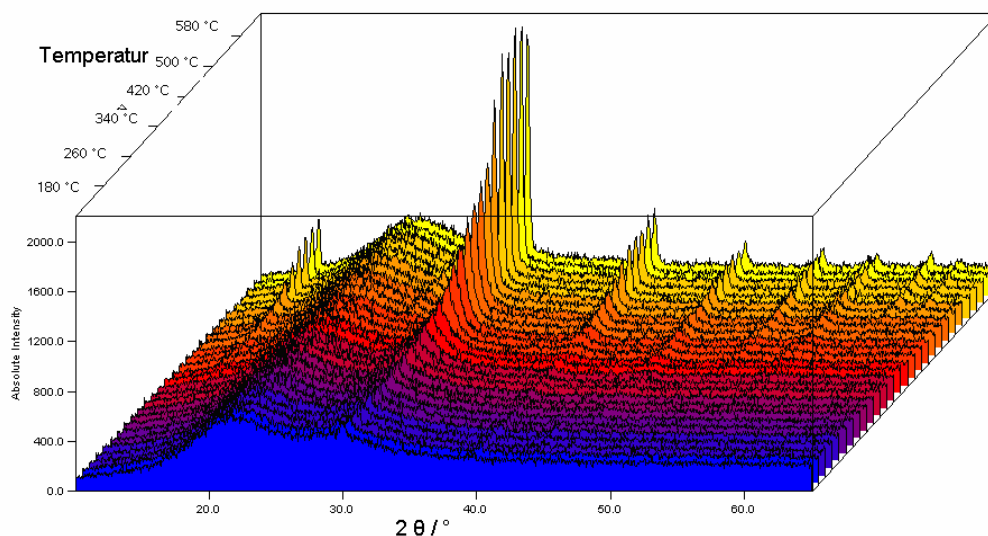


Abb. 62: Temperaturlöste in-situ Röntgenbeugungsdiagramme des Films CT_01 (Cr_3Te_4)

Bei der Starttemperatur von 100 °C sind die Reflexe wenig intensiv. Mit zunehmender Temperatur beginnt die Kristallisation von Cr₃Te₄ und zwischen 300 und 400 °C ist eine deutliche Intensitätszunahme zu beobachten. Bei T = 600 °C ist das Intensitätsmaximum erreicht. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe wieder ab, was auf den Abbau von Cr₃Te₄ zurückgeführt werden kann.

4.3.2.3 Röntgenbeugung (XRD)

Ein Teil der Probe CT_01 wurde in Ar bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C für je eine Stunde getempert. Nach jedem Tempervorgang wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (Abb. 63).

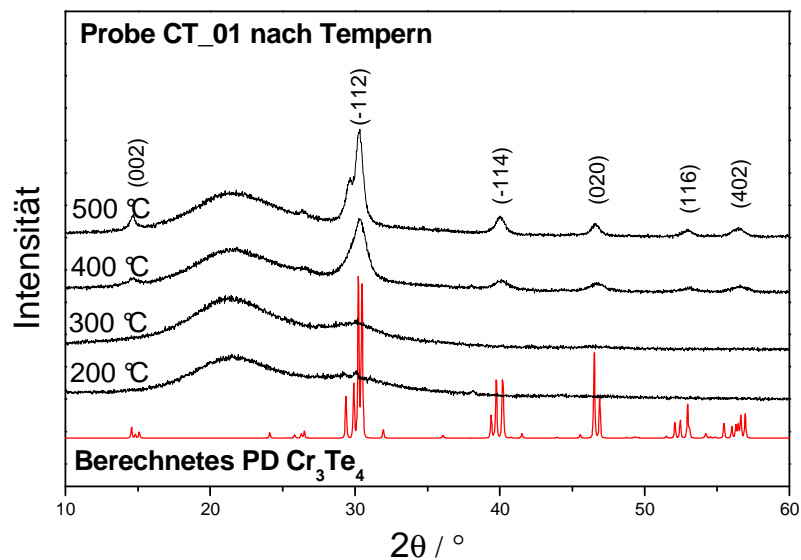


Abb. 63: Röntgendiffraktogramme der Probe CT_01 als Funktion der Temperatur

Wie bei der temperaturlösten in-situ Röntgenbeugung kristallisiert Cr₃Te₄ bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C. Aufgrund der starken Reflexverbreiterung überlappen benachbarte Reflexe. Die Reflexverbreiterung wird durch Kristallite im Nanometerbereich verursacht. Die Abschätzung der mittleren Kristallitgröße D erfolgte mit der Scherrer-Gleichung (4.1).

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180 / \pi}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Dabei ist K die Scherrer-Konstante, λ die Wellenlänge in nm, β die Halbwertsbreite des Reflexes und θ die Reflexlage. Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt 18 nm und wurde für mehrere Reflexe bestätigt. Im Gegensatz zu Cr₂Te₃ oder CrTe₃ in den

durch Co-Deposition oder Multischichten hergestellten Proben kristallisiert Cr_3Te_4 ohne signifikante Vorzugsorientierung.

4.3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Nach jedem Tempervorgang wurde ein REM-Bild der Probe angefertigt. Ein REM-Bild der Oberfläche des Films CT_01 nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C ist in Abb. 64 zu sehen.

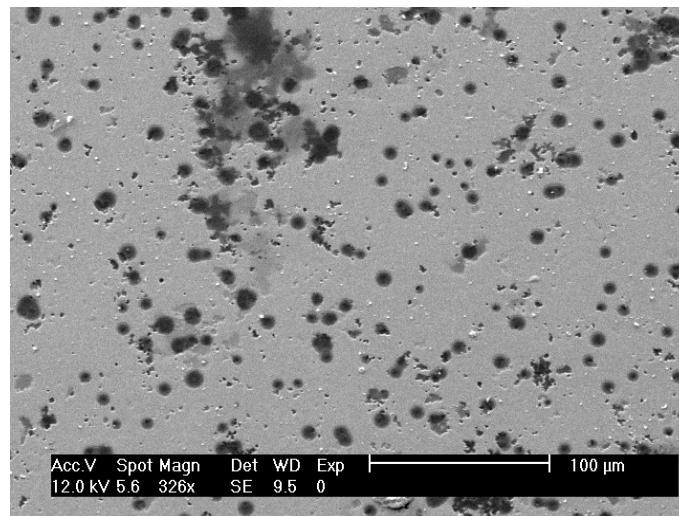


Abb. 64: Film CT_01 nach Tempern bei 500 °C (Bildgröße: ca. 370 x 280 µm)

Nach dem Tempern ist die Oberfläche von Vertiefungen (Löchern) übersät. Wahrscheinlich sind diese Löcher durch Verdampfen von Cr_3Te_4 gebildet worden. Für Magnetowiderstandsmessungen muss der Film jedoch glatt und homogen sein, da der MR-Effekt sehr empfindlich von verunreinigten oder oxidierten Grenzflächen abhängig ist. Die Beschaffenheit der Target-Presslinge (Festigkeit, Dichte) ist für die Qualität der Dünnschichtproben von großer Bedeutung. Für die Darstellung des Films CT_01 wurde ein gesinterter Cr_3Te_4 -Pressling (Durchmesser = 13 mm) verwendet, der in einer manuellen Presse aus ca. 2 g Material hergestellt wurde. Die Stabilität und die Dichte des Presslings waren jedoch nicht von ausreichender Qualität. Bei der Laser-Ablation wurde zuviel Produkt in zu kurzer Zeit deponiert und der Pressling war nach der Bedampfung nicht weiter zu gebrauchen. Für die Dünnschichtproben CT_02 - CT_09 wurden stabilere Presslinge verwendet, was zu einer Verbesserung der Filmqualität führte. Bei der Herstellung der Presslinge wurden Quarzrohre von ca. 10 cm Länge mit 10 g eines stöchiometrischen Gemischs aus Cr und Te gefüllt (Füllstand ca. 80 %). Bei der Hochtemperatursynthese wurde in den Quarzampullen

ein zylinderförmiger Körper aus sehr stabilem Cr_3Te_4 gebildet. Für die Verwendung als Target wurden aus dem Cr_3Te_4 -Zylinder „Scheiben“ der benötigten Dicke (ca. 3 mm) herausgeschnitten (Abb. 65).

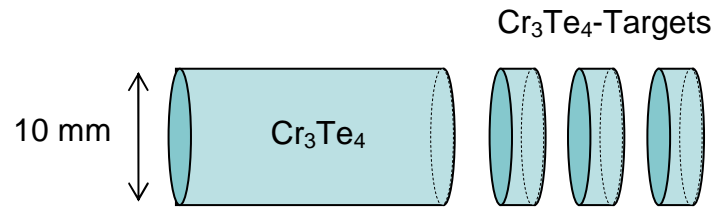


Abb. 65: Schematische Darstellung der Herstellung der Cr_3Te_4 -Targets für die PLD-Verdampfung

Durch Verwendung dieses neuen Target-Materials konnte die Oberflächenbeschaffenheit der Filme CT_02 – CT_09 zwar verbessert werden, aber für die Messung eines MR-Effekts ist die Qualität der Oberfläche noch nicht ausreichend. In Abb. 66 sind die Oberflächen der Filme CT_01 – CT_09 nach dem Bedampfungsvorgang ohne Temperaturbehandlung (as deposited) dargestellt.

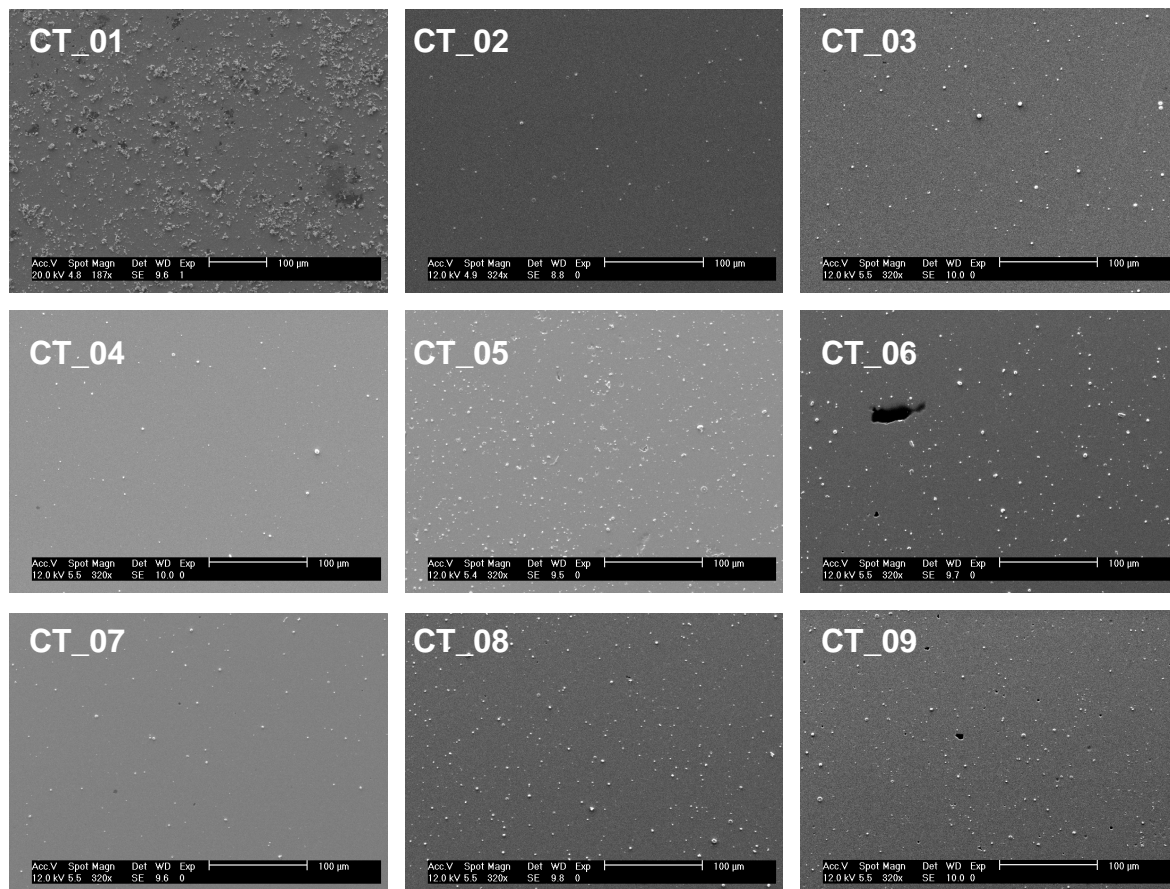


Abb. 66: REM-Aufnahmen der Filme CT_01 – CT_09 (Bildgröße: ca. 400 x 300 µm)

Bei allen Filmen befinden sich auf der Oberfläche ungewollte Materialabscheidungen, die während des PLD-Prozesses entstanden sind. Um die Filme in Bezug auf Qualität weiter zu optimieren, müssen experimentell die besten Einstellungen für die Energie des Laser-Impulses, die Wiederholungsrate des Lasers, den Druck des Hintergrundgases und den Abstand des abzuschneidenden Targets vom Substrat ermittelt werden.

4.3.2.5 AFM-Aufnahmen

Der Film CT_01 wurde nach Tempern bei 500 °C mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Messung wurde an einer Position auf dem Film vorgenommen, an dem ein Übergang vom Film zu einer Vertiefung vorlag (Abb. 67).

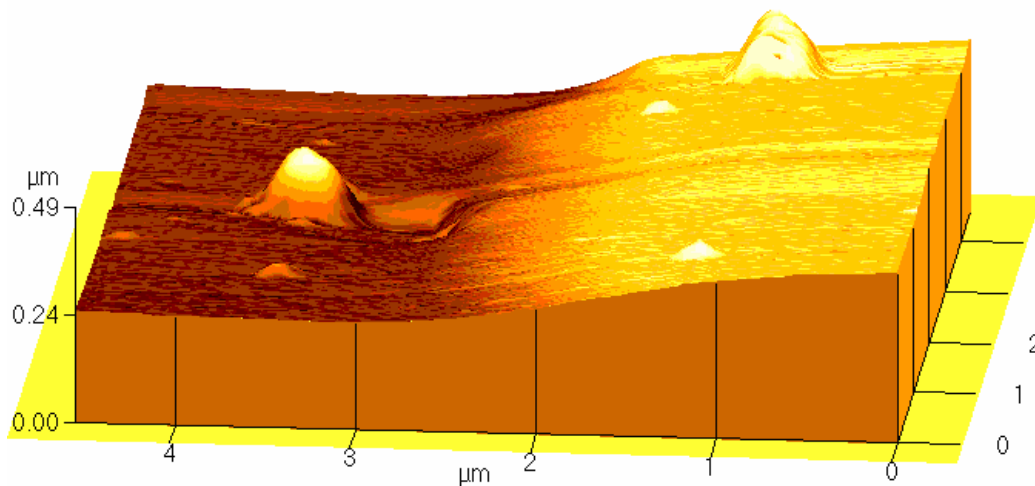


Abb. 67: Contact-AFM Bild der Probe CT_01 (Cr_3Te_4) nach Tempern bei 500 °C

Aufgrund der hohen Rauigkeit der Filmoberfläche war es nicht möglich, eine Schichtdickenbestimmung mit Röntgenreflektometrie durchzuführen. Mit den Aufnahmen des Rasterkraftmikroskops konnte die Schichtdicke auf ca. 160 nm abgeschätzt werden (Abb. 68).

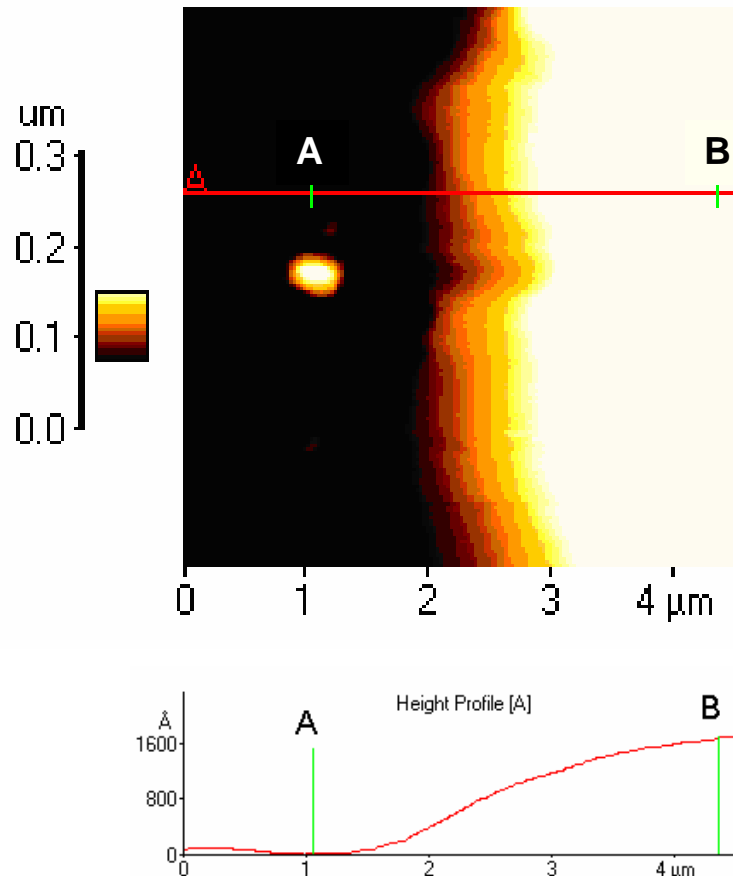


Abb. 68: Höhenprofil einer Vertiefung der Probe CT_01 nach Tempern bei 500 °C

4.3.3 Synthese und Analyse der Cr_3Te_4 Pulverproben

Die Pulverproben wurden als Target-Material für die Filmherstellung verwendet (vgl. Kapitel 4.3.1 und 4.3.2). Für den Vergleich der Eigenschaften eines Films mit denen von Volumenmaterial war es nötig, die Volumenproben umfassend zu charakterisieren. Die Synthese der Cr_3Te_4 -Pulverproben erfolgte analog zur Herstellung des Target-Materials.

4.3.3.1 Röntgenbeugung (XRD)

In Abb. 69 ist das Röntgendiffraktogramm (Winkelbereich $10 - 90^\circ 2\theta$, Schrittweite 1.00° ; Messzeit pro Schritt 1000 s) der Probe EM73 (Cr_3Te_4) gezeigt.

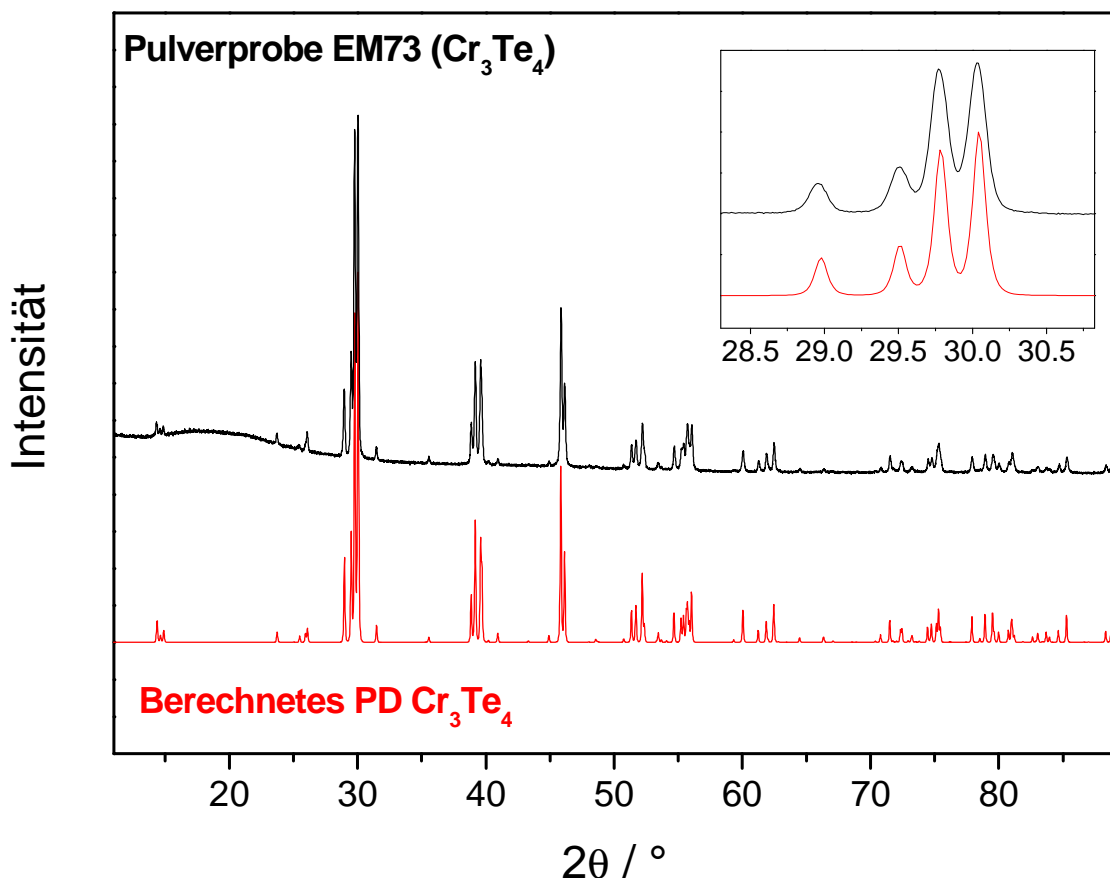


Abb. 69: Röntgendiffraktogramm der Probe EM73 (Cr_3Te_4). Der Inset zeigt einen Ausschnitt des Diffraktogramms.

Der Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit dem berechneten Diagramm belegt, dass die Probe phasenrein ist. Im Inset der Abb. 69 ist der Bereich um den intensivsten Reflex vergrößert dargestellt.

4.3.3.2 Rietveld-Verfeinerung der Röntgendaten

Mit dem Diffraktogramm von Cr_3Te_4 wurde eine Strukturverfeinerung mit dem Programm FULLPROF [61] durchgeführt (Abb. 70). Für die Anpassung der Reflexprofile wurde das Pseudo-Voigt-Profil verwendet. Die Datenpunkte für die lineare Extrapolation des Untergrunds wurden mit dem Programm „WinPLOTR“ bestimmt. Für die Startwerte der Gitterparameter wurden Werte aus der Literatur verwendet [80].

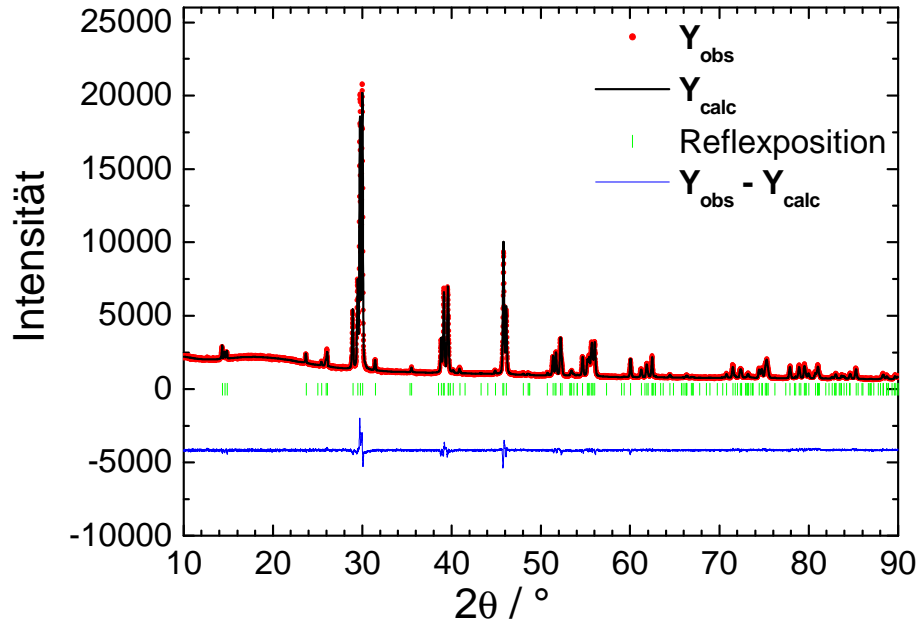


Abb. 70: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von Cr_3Te_4 (Y_{obs} = gemessene Intensität, Y_{calc} = berechnete Intensität, $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ = Differenzlinie)

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind von guter Qualität, wie die erhaltenen Güteparameter (Tabelle 4) und die gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Diffraktogramme belegen. Ausgewählte kristallographische Daten sind [109] in Tabelle 4 zusammengefasst.

	Cr_3Te_4
Raumgruppe	I2/m
Profilform	5
Winkelbereich	10 – 90° 2θ
a / Å	6.8660(1)
b / Å	3.9314(1)
c / Å	12.3181(2)
α / °	90.0
β / °	91.171(1)
γ / °	90.0
V / Å ³	332.43(1)
GOF / χ^2	1.6
R_{Bragg} / %	5.36
R_{wp} / %	4.09

Tabelle 4: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung

4.3.3.3 Magnetmessungen an der Faraday-Waage

Die Messung der Suszeptibilität mit der Faraday-Waage wurde in einem Temperaturbereich von 100 – 350 K durchgeführt. In Abb. 71 ist die reziproke molare Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen.

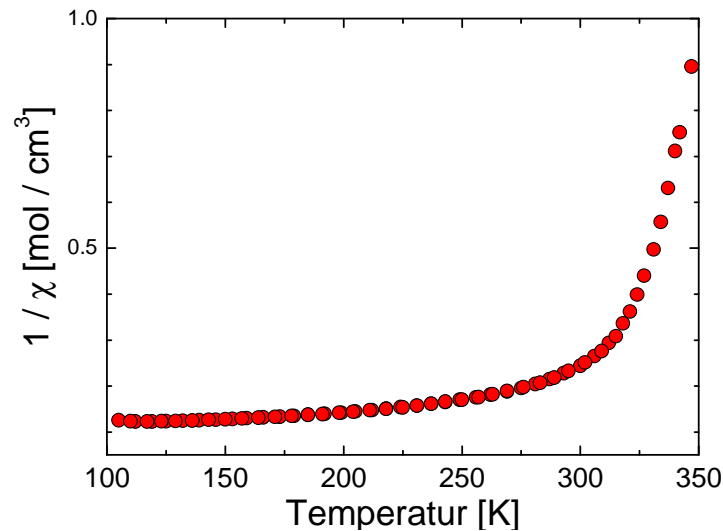


Abb. 71: Reziproke molare Suszeptibilität von Cr_3Te_4

Cr_3Te_4 ist ferromagnetisch und die Curie-Temperatur (T_C) beträgt 322 K (Abb. 72). Oberhalb von T_C verhält sich Cr_3Te_4 paramagnetisch.

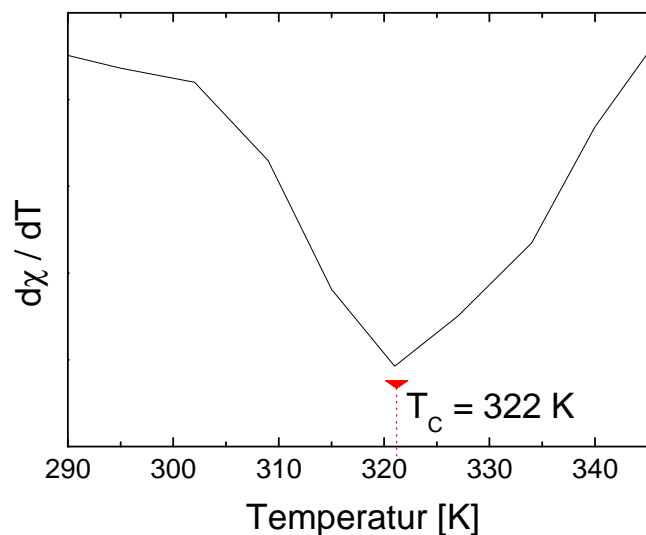


Abb. 72: Ableitung der molaren Suszeptibilität nach der Temperatur zu Bestimmung der Curie-Temperatur

Der ermittelte Wert für T_C ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [89, 93, 110, 111, 112], wobei je nach Zusammensetzung Werte von 315 K bis 340 K angegeben wurden. Die Ergebnisse belegen, dass Cr_3Te_4 für die Verwendung als Target-Material phasenrein hergestellt werden konnte.

4.4 Cr₂Te₃ dotiert mit Fe – Pulver- und Dünnschichtproben

Cr₂Te₃ ist ein Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur zwischen 170 K und 180 K [87, 89 - 93, 110]. Eine Möglichkeit die magnetischen Eigenschaften zu „tunen“ ist die partielle Substitution von Cr durch ein anderes Übergangsmetall mit dem Ziel, den Wert für T_C zu erhöhen. Die Substitution von Cr durch Fe in Cr₂Te₃ und Cr₃Te₄ wurde bereits untersucht und es konnte gezeigt werden, dass eine drastische Erniedrigung der Curie-Temperatur in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt auftritt [111, 113, 114]. Bei diesen Untersuchungen waren die Substitutionsgrade relativ groß, wodurch offensichtlich die paramagnetischen Eigenschaften von Fe-Tellurid das magnetische Verhalten dominierten. Weniger Aufmerksamkeit wurde kleineren Substitutionsgraden gewidmet, bei denen Fe so stark verdünnt ist, dass die magnetischen Eigenschaften nicht von paramagnetischem Fe-Tellurid dominiert werden. Unter der Annahme, dass Cr³⁺ d³ in einer statistischen Verteilung durch Fe³⁺ d⁵ in der high-spin Konfiguration ersetzt wird, stehen je Fe³⁺ 5 d-Elektronen für die magnetischen Austauschwechselwirkungen zur Verfügung. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Fe-Substitution auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Cr_{2-x}Fe_xTe₃ (0 < x < 0.2) für Pulver- und Dünnschichtproben beschrieben.

4.4.1 Synthese und Analyse der Dünnschichtproben

Die Dünnschichtproben wurden durch Co-Verdampfung der Elemente hergestellt. Cr und Fe wurden aus einem Elektronenstrahl-Verdampfer, Te aus einer Knudsen-Zelle verdampft. Die Ergebnisse werden beispielhaft für die Probe CFT01 mit der Zusammensetzung Cr_{1.82}Fe_{0.18}Te₃ dargestellt (ca. 3.5 At.-% Fe).

4.4.1.1 Röntgenbeugung (XRD)

Im Röntgendiffraktogramm der ungetemperten ternären Dünnschichtprobe Probe CFT01 sind nur schwache und breite Reflexe an den Positionen von trigonalem Cr₂Te₃ in zufälliger Orientierung zu beobachten (Abb. 73). Nach dem Tempern bei 200 °C (1 Stunde in Ar) ist eine deutliche Zunahme der Intensität der (00l)-Reflexe zu beobachten, während die anderen Reflexe nicht signifikant wachsen. Dieses Ergebnis deutet darauf, dass das Material in einer Vorzugsorientierung kristallisiert und das Kristallwachstum entlang der c-Achse senkrecht zum Substrat bevorzugt ist. Bei weiterem Erhitzen auf 300 °C setzt sich dieser Prozess fort. Zusätzlich können

neue Reflexe beobachtet werden, die auf die Bildung einer neuen Phase deuten. Diese kann als hoch texturiertes CrTe_3 identifiziert werden. Die Kristallisation von CrTe_3 aus amorphen Cr/Te-Filmen wurde schon in früheren Arbeiten beobachtet [105]. Trotz der Abweichung in der Stöchiometrie ist die Kristallisation von Schichtverbindungen in Dünnschichtproben bevorzugt. Dieses Verhalten liegt höchstwahrscheinlich an Oberflächeneffekten, da texturierte Schichtverbindungen keine ungesättigten Bindungen an der Oberfläche aufweisen und daher energetisch bevorzugt gebildet werden. Tempern bei 400 °C führt zum Abbau von CrTe_3 und zu einem weiteren Wachstum von (00 λ)-texturiertem $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ als einzige Phase.

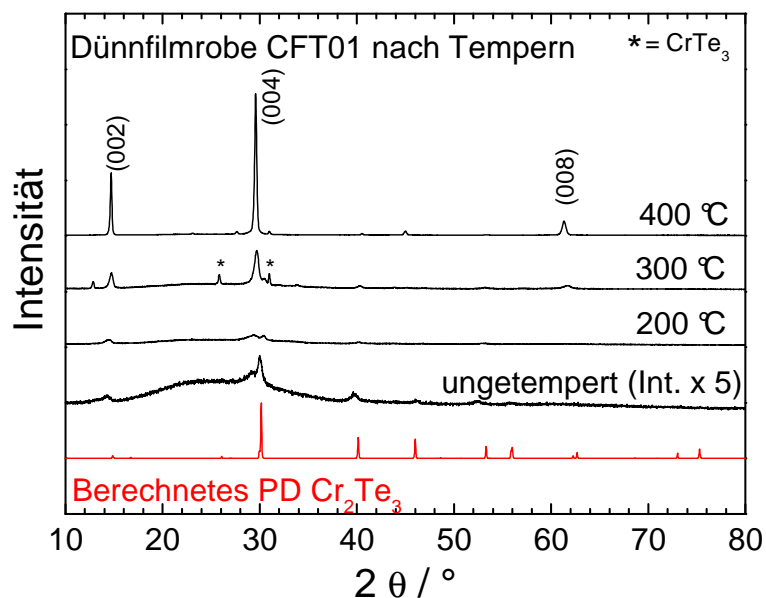


Abb. 73: Röntgendiffraktogramme der Probe CFT01 als Funktion der Temperatur

4.4.1.2 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

In den folgenden Abbildungen sind die Nahkantenfeinstruktur (XANES) (Abb. 74), die EXAFS-Oszillationen (Abb. 75) und die Fourier-transformierten EXAFS-Daten (FT-EXAFS) (Abb. 76) der Cr-Kante der Dünnschichtprobe CFT01 im amorphen und kristallinen (getempert, eine Stunde bei 350 °C) Zu stand dargestellt.

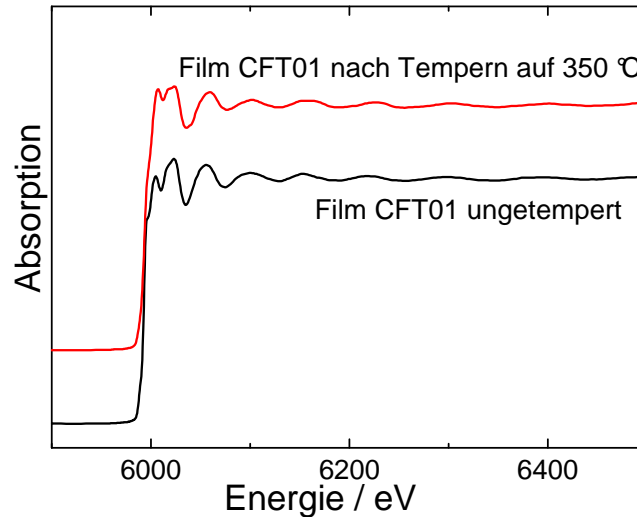


Abb. 74: Nahkantenfeinstruktur der Probe CFT01 (Cr-Kante)

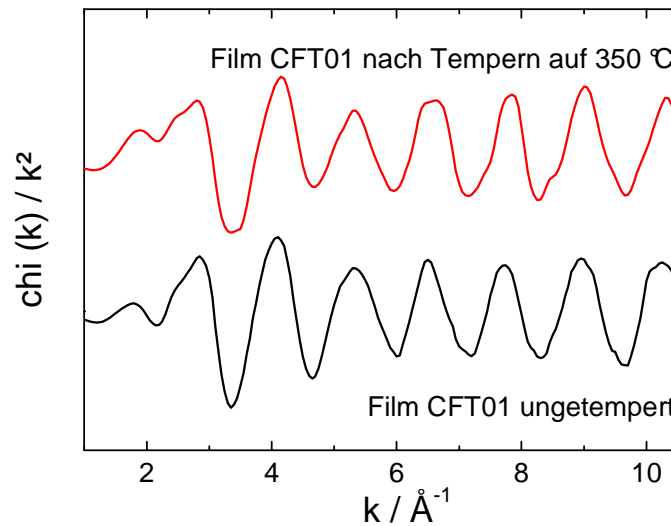


Abb. 75: EXAFS-Oszillationen (k^2 -gewichtet) der Probe CFT01 (Cr-Kante)

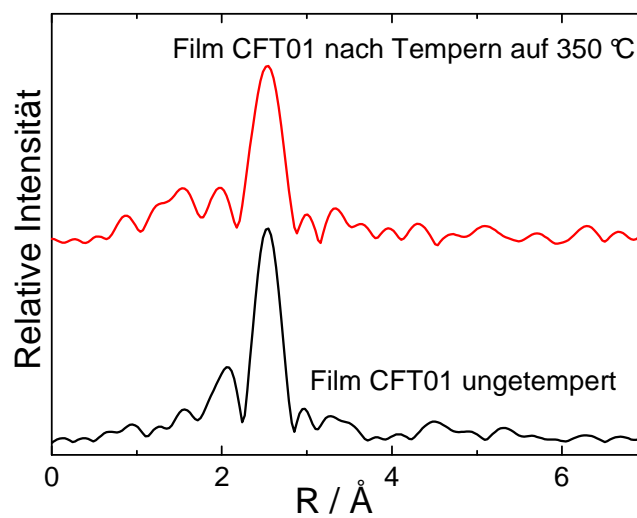


Abb. 76: FT-EXAFS der Probe CFT01 (Cr-Kante; ohne Phasenkorrektur)

Sowohl die XANES-Spektren als auch die EXAFS-Oszillationen sind für den amorphen und kristallinen Zustand sehr ähnlich. Das FT-EXAFS-Spektrum (Abb. 76) wird von einer einzelnen Koordinationsschale dominiert, welche der M-Te-Bindung zuzuordnen ist. Der durchschnittliche Cr-Te-Abstand ist im amorphen und kristallinen Zustand nahezu identisch und beträgt 2.72 Å. Offensichtlich existieren schon im amorphen Zustand vororientierte Cr-Te Einheiten, deren Fernordnung bei der Kristallisation einsetzt.

Die Versuche belegen, dass Cr_2Te_3 in Gegenwart von Fe als dünne Filme kristallisiert werden können. Interessant und bemerkenswert ist das intermediäre Auftreten von CrTe_3 . Eine umfassende Untersuchung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Fe-substituiertem Cr_2Te_3 wurde mit Pulverproben durchgeführt.

4.4.2 Synthese und Analyse der Pulverproben

Die Volumenproben wurden aus den Elementen (Cr: 99.99 %; Fe: 99.99 +%; Te: 99.999%) in evakuierten Quarzampullen synthetisiert. Die Quarzampullen wurden in zwei Tagen auf 950 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde acht Tage gehalten, gefolgt von einem langsamen Abkühlprozess (drei Tage) um das Kondensieren von elementarem Te zu vermeiden.

4.4.2.1 Pulver-Röntgenbeugung (XRD) und Rietveld-Verfeinerung

Die Homogenität der Pulverproben wurde mit Pulverdiffraktometrie und anschließender Rietveld-Verfeinerung überprüft. Das für Cr_2Te_3 berechnete und die experimentellen Röntgendiffraktogramme von fünf Proben $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0 - 0.2$) sind in Abb. 77 dargestellt.

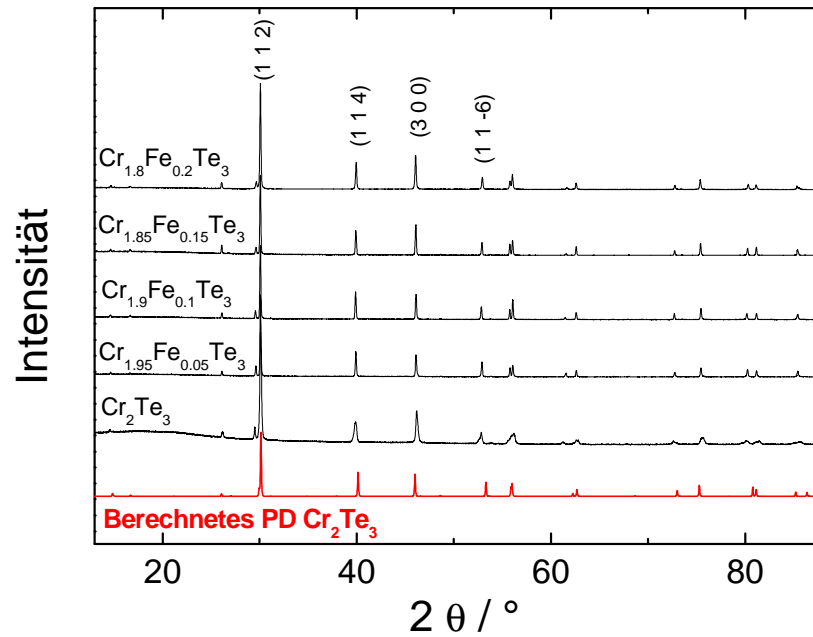


Abb. 77: Röntgendiffraktogramme der Pulverproben $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0 - 0.2$) zusammen mit dem für Cr_2Te_3 berechneten Diffraktogramm

Alle Reflexe können mit Cr_2Te_3 erklärt werden und Nebenphasen werden nicht beobachtet. In Abb. 78 ist beispielhaft das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ gezeigt.

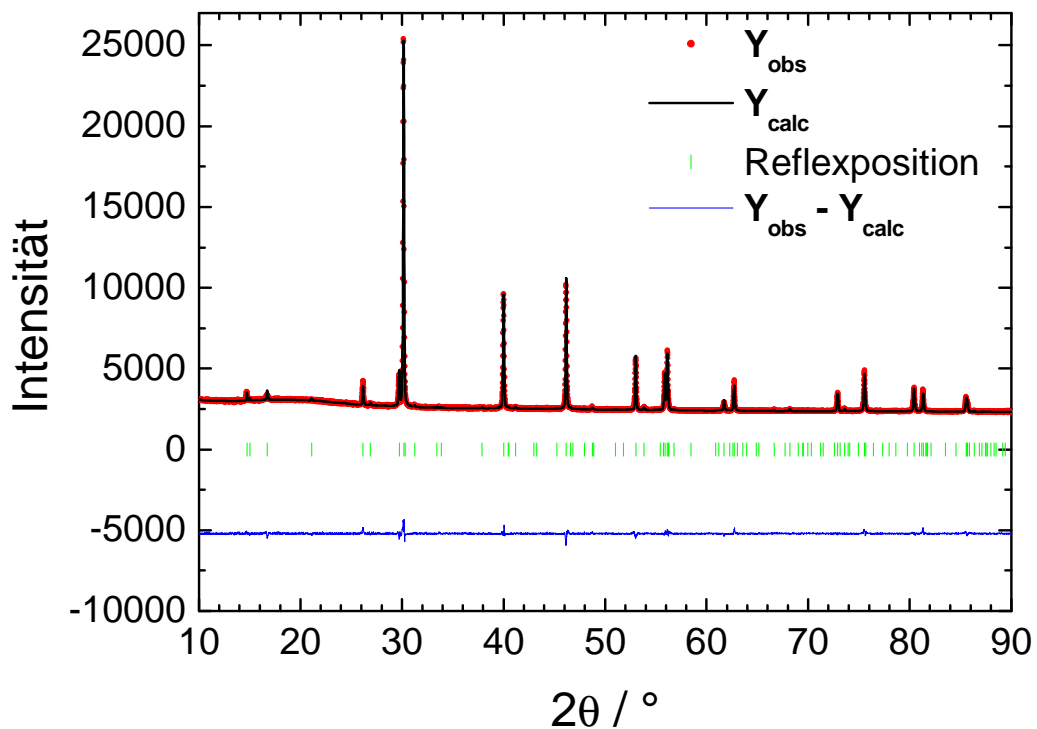


Abb. 78: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$

Die in Tabelle 5 zusammengefassten Gütekriterien belegen, dass alle Pulverdiffraktogramme sehr gut verfeinert werden konnten. Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0 - 0.2$) sind in Tabelle 5 aufgelistet.

	Cr_2Te_3	$\text{Cr}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}_3$	$\text{Cr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Te}_3$	$\text{Cr}_{1.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Te}_3$	$\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$
Raumgruppe	P-31c	P-31c	P-31c	P-31c	P-31c
Profilform	5	5	5	5	5
Winkelbereich	10–90	10–90	10-90	10-90	10–90
a (Å)	6.8011(1)	6.8000(1)	6.8027(1)	6.8030(1)	6.8044(1)
c (Å)	12.0524(2)	12.0434(2)	12.0335(1)	12.0211(3)	12.0130(2)
V (Å ³)	482.80(1)	482.28(1)	482.26(1)	481.82(2)	481.69(1)
GOF / χ^2	1.9	1.4	2.1	1.1	1.3
R _{Bragg} /%	5.20	5.59	8.04	7.27	5.13
R _{wp} /%	5.87	5.90	6.23	8.15	5.27
Atomabstände (Å)					
M1- Te	2.716(2)	2.713(2)	2.715(2)	2.710(3)	2.718(2)
M2 - Te	2.723(2)	2.728(3)	2.725(3)	2.730(5)	2.719(3)
M3 - Te	2.737(2)	2.731(2)	2.732(2)	2.732(3)	2.729(2)
M1 – M3	3.013(1)	3.011(1)	3.008(1)	3.005(1)	3.003(1)

Tabelle 5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung

Die Gitterparameter ändern sich in systematischer Weise mit dem Fe-Gehalt, was ein Hinweis auf den isomorphen Ersatz von Cr durch Fe ist. Interessanterweise wird die a-Achse mit zunehmendem Fe-Anteil größer, während die c-Achse kürzer wird (Abb. 79).

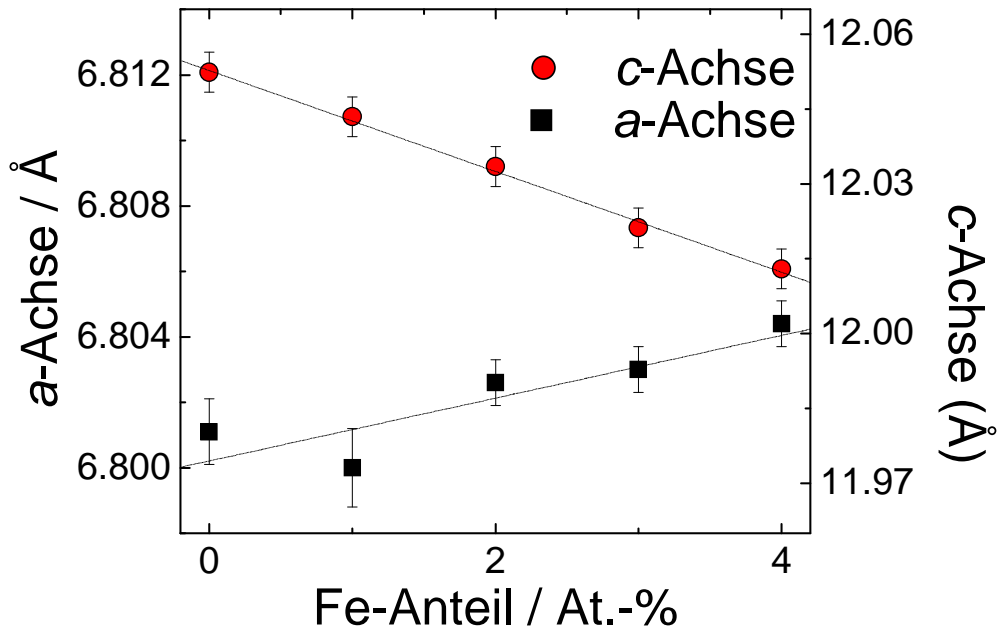


Abb. 79: Entwicklung der Zellparameter mit steigendem Fe-Anteil (gestrichelte Linien zur besseren Visualisierung des Verlaufs eingezeichnet)

Die Expansion der a -Achse hängt wahrscheinlich mit dem größeren Ionenradius von Fe(III) in der high-spin Konfiguration zusammen (0.645 \AA) (vgl. Kapitel 4.4.1.2, Mössbauerspektroskopie) verglichen mit dem Ionenradius von Cr(III) (0.615 \AA). Die Kontraktion der c -Achse mit steigendem Substitutionsgrad lässt sich damit erklären, dass die Metall-Metall-Abstände der benachbarten flächenverknüpften MTe_6 -Oktaedern kürzer werden. Dies deutet auf stärkere Cr(III)-Fe(III)-Bindungen verglichen mit den Cr(III)-Cr(III)-Bindungen hin (Tabelle 5). Im Rahmen der Genauigkeit der Rietveld-Methode werden für die M-Te-Bindungslängen keine wesentlichen Änderungen in Abhängigkeit vom Fe-Anteil beobachtet.

Das Zellvolumen nimmt mit dem Fe-Gehalt ab, was durch die ausgeprägte Kontraktion der c -Achse ($\Delta = 0.33 \%$) verglichen mit der Expansion der a -Achse ($\Delta = 0.05 \%$) (Abb. 80) verursacht wird.

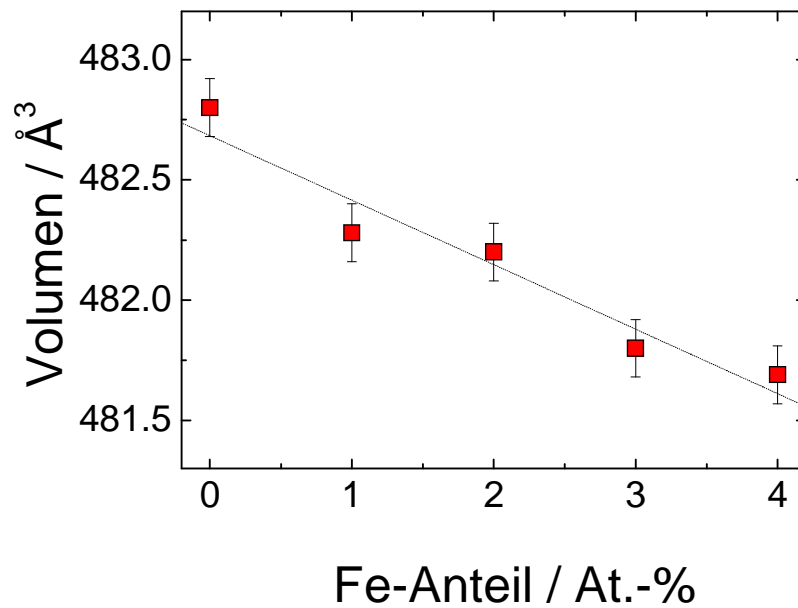


Abb. 80: Entwicklung des Zellvolumens mit steigendem Fe-Anteil (gestrichelte Linie zur besseren Visualisierung des Verlaufs eingezeichnet)

4.4.2.2 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

In den folgenden Abbildungen sind die Nahkantenfeinstruktur (XANES) (Abb. 81), die EXAFS-Oszillationen (Abb. 82) und die Fourier-transformierten EXAFS-Daten (FT-EXAFS) (Abb. 83) an der Cr- und Fe-Kante von $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ dargestellt.

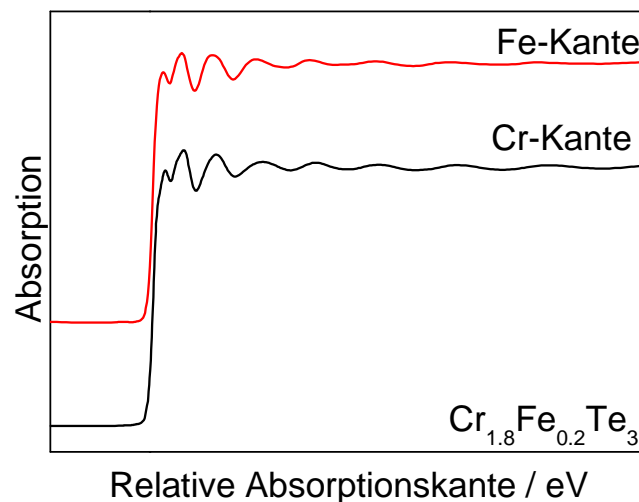


Abb. 81: Nahkantenfeinstruktur der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ aufgenommen an der Cr- und Fe-Kante

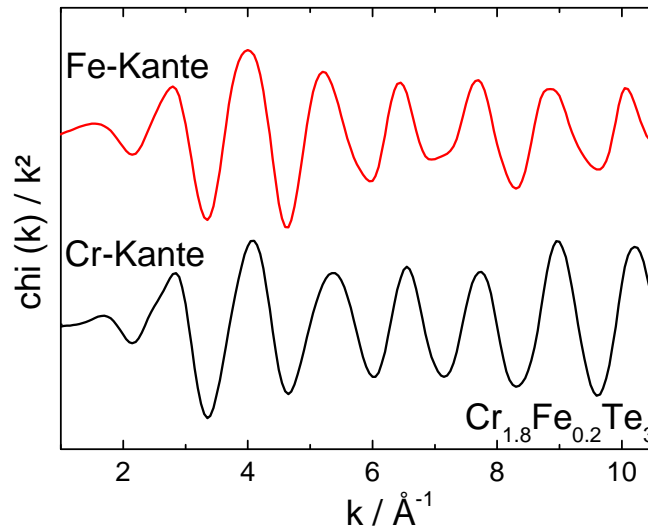


Abb. 82 EXAFS-Oszillationen (k^2 -gewichtet) der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ aufgenommen an der Cr- und Fe-Kante

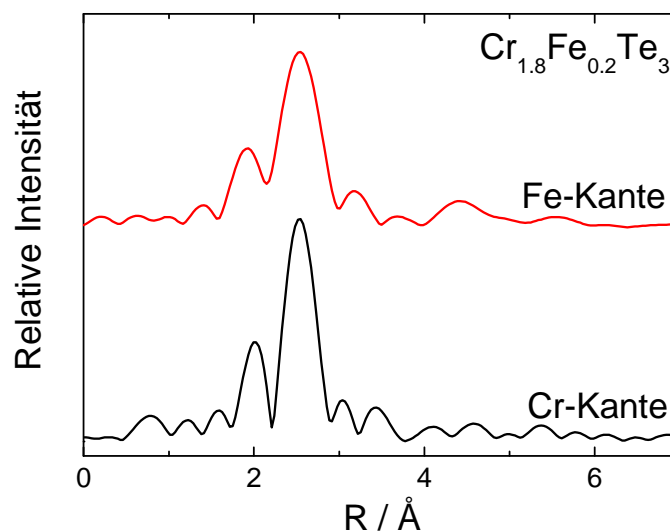


Abb. 83: FT-EXAFS der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ aufgenommen an der Cr- und Fe-Kante (ohne Phasenkorrektur)

Die Spektren der Fe- und Cr-Kante sind sehr ähnlich, was darauf hinweist, dass eine identische Koordinationsumgebung um die Absorberatome vorliegt. Dies ist ein weiterer Beweis, dass Cr durch Fe isomorph ersetzt wird. Die FT-EXAFS-Spektren (Abb. 83) werden von einer Koordinationsschale dominiert, welche der M-Te-Bindung zuzuschreiben ist. Der durchschnittliche Fe-Te-Abstand ist um ca. 0,02 \AA länger als der durchschnittliche Cr-Te-Abstand, was mit dem Unterschied der Ionenradien begründet werden kann.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungs- und -absorptionsuntersuchungen belegen, dass Cr durch Fe unter Erhalt der Cr_2Te_3 -Struktur substituiert werden kann.

4.4.2.3 Mößbauerspektroskopie

Mit der ^{57}Fe Mößbauerspektroskopie ist eine genauere Charakterisierung des chemischen Zustands und der lokalen Umgebung der Fe-Atome in Cr_2Te_3 möglich. Das ^{57}Fe Spektrum der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ wurde bei $T = 300\text{ K}$ gemessen (Abb. 84).

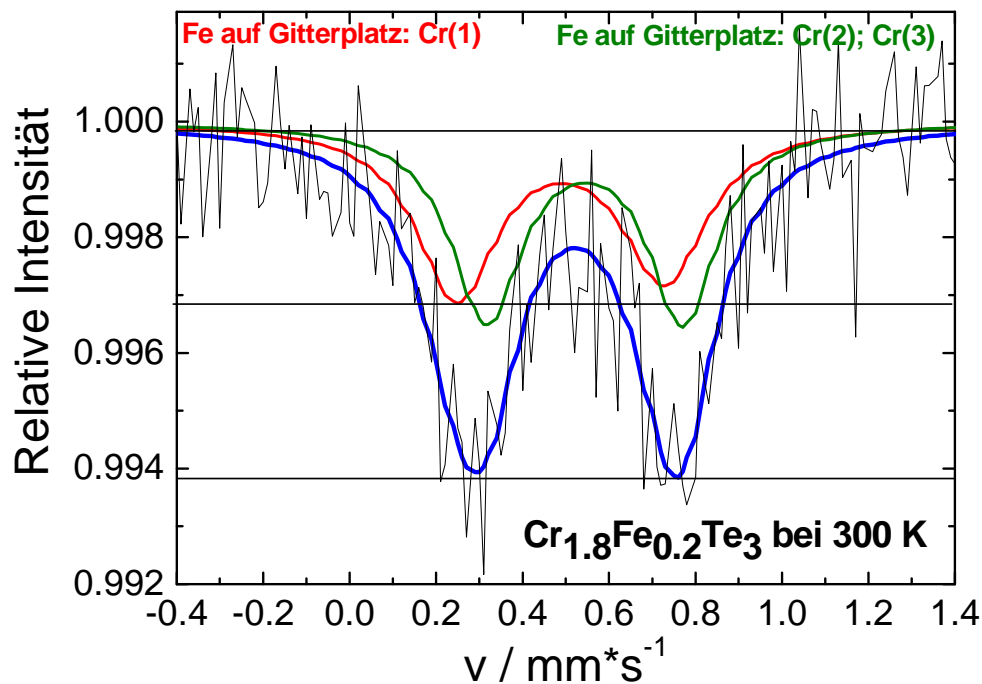


Abb. 84: Mössbauerspektrum der Probe $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ mit Simulationen für eine Fe-Spezies (blau) und zwei unterschiedliche Fe-Spezies (rot, grün)

Das Dublett kann mit einer Fe-Sorte zufriedenstellend mit $\delta_{\text{IS}} = 0.63\text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{Q}} = 0.47\text{ mm/s}$ und $\Gamma = 0.25\text{ mm/s}$ angepasst werden. In der Struktur von Cr_2Te_3 befinden sich die drei kristallographisch unabhängigen Cr-Atome in drei geringfügig unterschiedlichen Umgebungen. Eine exakte Analyse der Strukturdaten ergibt, dass die Umgebung von Cr(2) und Cr(3) nahezu identisch und etwas stärker verzerrt ist als diejenige um Cr(1). Daher wurde eine Simulation mit zwei Dubletts durchgeführt. Für Fe auf dem Platz Cr(1) ergeben sich $\delta_{\text{IS}1} = 0.65\text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{Q}1} = 0.46\text{ mm/s}$ und $\Gamma_1 = 0.19\text{ mm/s}$. Für Fe auf den Cr(2)- und Cr(3)-Positionen werden $\delta_{\text{IS}2} = 0.60\text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{Q}2} = 0.48\text{ mm/s}$ mit $\Gamma_2 = 0.22\text{ mm/s}$ erhalten. Die etwas größere Quadrupolaufspaltung für Fe auf den Positionen Cr(2) und Cr(3) ist in Einklang mit der ausgeprägteren Verzerrung der oktaedrischen Umgebung. Für das Verhältnis der Intensitäten der beiden Dubletts wird 1:1 erhalten, obwohl Cr(1) 2-zählig und Cr(2) und Cr(3) in Summe 6-zählig sind. Zusammen mit den Ergebnissen der

Strukturuntersuchung kann angenommen werden, dass Fe in gleichem Ausmaß die Cr(1)- und Cr(3)-Position besetzen (M-M-Abstand: 3.064 Å). Der Versuch einer Simulation mit zwei Dubletts und einem Intensitätsverhältnis von 1:3 führt zu dem unrealistischen Wert für Γ von 0.15 mm/s. Mit der Mössbaueruntersuchung konnten Hinweise erhalten werden, dass die Fe-Atome nicht statistisch über die drei möglichen Metallplätze verteilt sind. Zusätzlich lassen die Werte für die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung den Schluss zu, dass Fe als Fe(III) im high-spin-Zustand vorliegt.

In der Literatur sind einige ^{57}Fe -Studien in Chalkogenid-Umgebung publiziert worden [115, 116, 117, 118]. Typische Werte für δ_{IS} liegen zwischen 0.2 und 1.1 mm/s und für ΔE_{Q} wurden Werte zwischen 0.2 und 1.5 mm/s angegeben.

4.4.2.4 Magnetmessung am PPMS

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Proben $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ mit $x = 0 - 0.2$ im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K ist in Abb. 85 dargestellt.

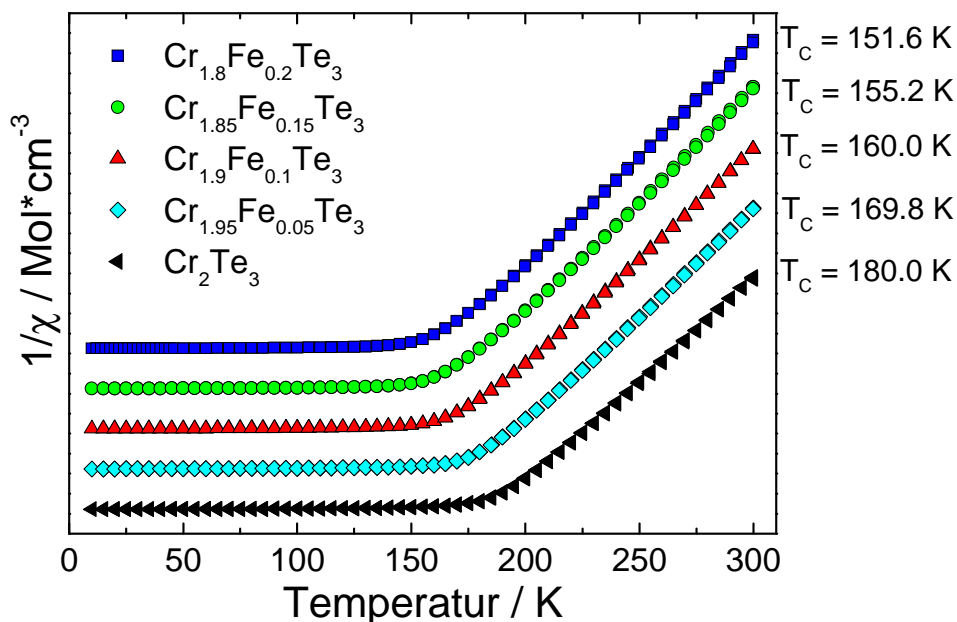


Abb. 85: Reziproke molare Suszeptibilität der fünf Proben (Die Kurven sind zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben)

Für alle Proben wird ein Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten beobachtet. Die Curie-Temperatur variiert von 173 K ($x = 0$) bis 145 K ($x = 0.2$). Ausgewählte magnetische Daten Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

	Cr ₂ Te ₃	Cr _{1.95} Fe _{0.05} Te ₃	Cr _{1.9} Fe _{0.1} Te ₃	Cr _{1.85} Fe _{0.15} Te ₃	Cr _{1.8} Fe _{0.2} Te ₃
Curie-Temperatur (K)	173	165	157	150	145
θ (K)	185.5	163.4	160.5	153.1	152.2
C (cm ³ K/mol)	4.38	4.34	4.30	4.42	4.37
μ_{eff} (μ_{B})	4.19(2)	4.16(4)	4.15(4)	4.20(4)	4.18(6)
μ/Cr (μ_{B})	4.18	4.22	4.25	4.37	4.40
$\mu_{\text{eff}} \text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ (μ_{B})	3.87	3.94	4.00	4.06	4.12

Tabelle 6: Ausgewählte Ergebnisse der Magnetmessungen der Pulverproben Cr_{2-x}Fe_xTe₃ mit x = 0 – 0.2

Die Curie-Temperatur der binären Probe Cr₂Te₃ beträgt 173 K und stimmt mit den Literaturwerten gut überein [87, 89 - 93, 110]. Durch Anpassung der Messdaten mit dem Curie-Weiss-Gesetz wurde das effektive magnetische Moment für alle Proben mit ca. 4.2 μ_{B} pro M-Atom ermittelt. Dieser Wert ist typisch für Cr(III) in Chromchalkogeniden [119]. Unter der Annahme dass nur Cr(III) d³ zu dem lokalen magnetischen Moment beiträgt, nimmt das experimentell ermittelte Moment pro Cr kontinuierlich zu (Tab. 6), was etwas ungewöhnlich ist. Daher kann angenommen werden, dass auch Elektronen von Fe(III) zu dem lokalen Moment beitragen. Die experimentell erhaltenen effektiven Momente sind jedoch größer als erwartet (Tabelle 6). Eine mögliche Erklärung könnte eine sogenannte „back donation“ von Elektronen der Te-Anionen auf die Metallzentren sein. Der Übergang in den ferromagnetischen Zustand wird mit zunehmendem Fe-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen verschoben, wobei T_c linear mit dem Fe-Anteil abnimmt (Abb. 86).

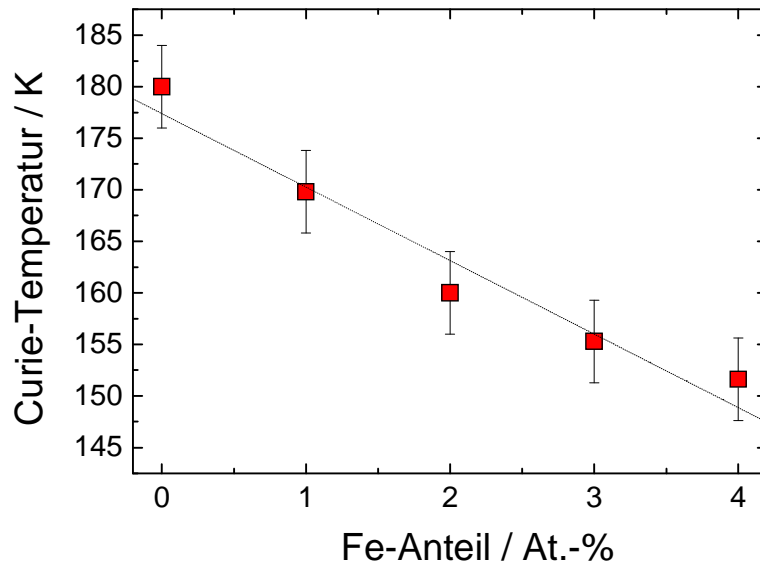


Abb. 86: Änderung der Curie-Temperatur mit steigendem Fe-Gehalt in der Substitutionsreihe $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ mit $x = 0.0 - 0.2$ (gestrichelte Linie zur besseren Visualisierung des Verlaufs eingezeichnet)

Ein analoges Verhalten für T_c mit zunehmendem Fe-Anteil konnte auch im System $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Te}_4$ beobachtet werden [111, 113].

Die Sättigungsmagnetisierung nimmt von 40.6 emu/g ($x = 0$) auf 36.6 emu/g ($x = 0.2$) ab und die Remanenz von 25.2 emu/g ($x = 0$) auf 7.4 emu/g ($x = 0.2$) bei gleichzeitiger Abnahme des Betrags der Koerzitivfeldstärke von 1932 Oe ($x = 0$) auf 144 Oe ($x = 0.2$) (Abb. 87).

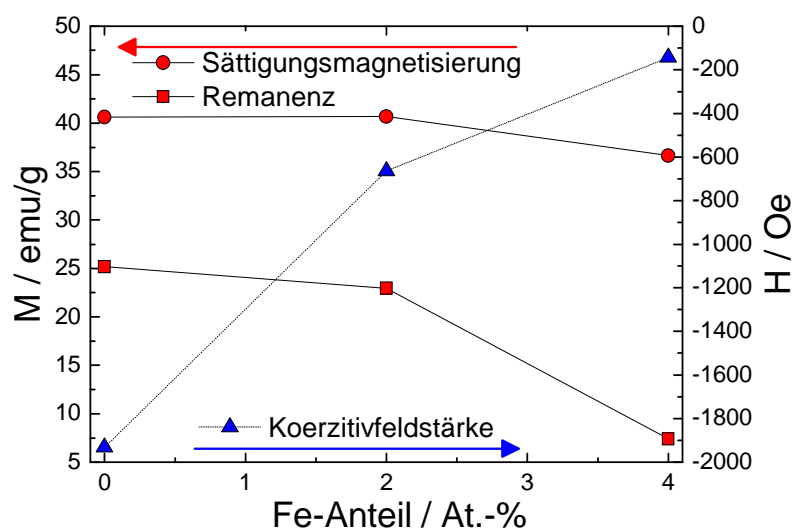


Abb. 87: Abnahme der Sättigungsmagnetisierung und der Remanenz bei gleichzeitiger Abnahme des Betrags der Koerzitivfeldstärke mit steigendem Fe-Anteil für $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ mit $x = 0 - 0.2$, $T = 10 \text{ K}$ (Linien zur besseren Visualisierung des Verlaufs eingezeichnet)

4.4.2.5 Leitfähigkeitsmessungen

Der elektrische Widerstand der Pulverproben wurde mit der Van-der-Pauw-Methode gemessen. Dazu wurden Presslinge mit einem Durchmesser von 13 mm hergestellt und mit Leitsilber kontaktiert (vgl. Kapitel 3.7). Es wurden drei Pulverpresslinge mit der Zusammensetzung $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.1$ und 0.2) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 88 dargestellt.

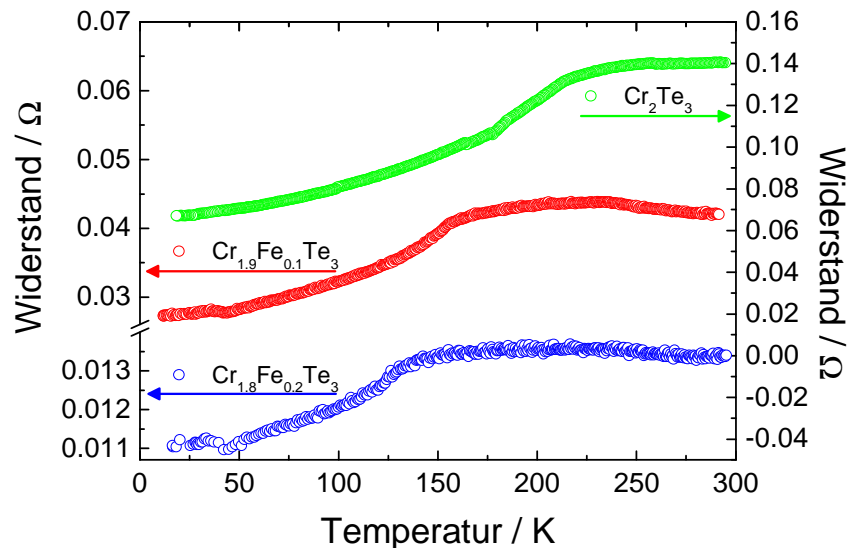


Abb. 88: Verlauf des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von Temperatur und dem Fe-Gehalt

Der Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten wird für Cr_2Te_3 (grün in Abb. 88) zwischen 170 K und 190 K beobachtet. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [87, 89 - 93]. Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur von 0.08 Ω bei 20 K auf 0.14 Ω bei Raumtemperatur zu. Dieses metallische Verhalten ist charakteristisch für Cr_2Te_3 und die meisten Chromtelluride [94]. Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird die Übergangstemperatur zu kleineren Werten verschoben, in Übereinstimmung mit den Magnetmessungen. Die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Fe-Gehalt zu (Abb. 89). Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die durch Fe(III) d^5 zusätzlich eingebrachten Elektronen in Bändern delokalisiert werden. Diese Beobachtung erklärt auch, dass das magnetische Moment pro M für alle Zusammensetzungen nahezu gleich ist.

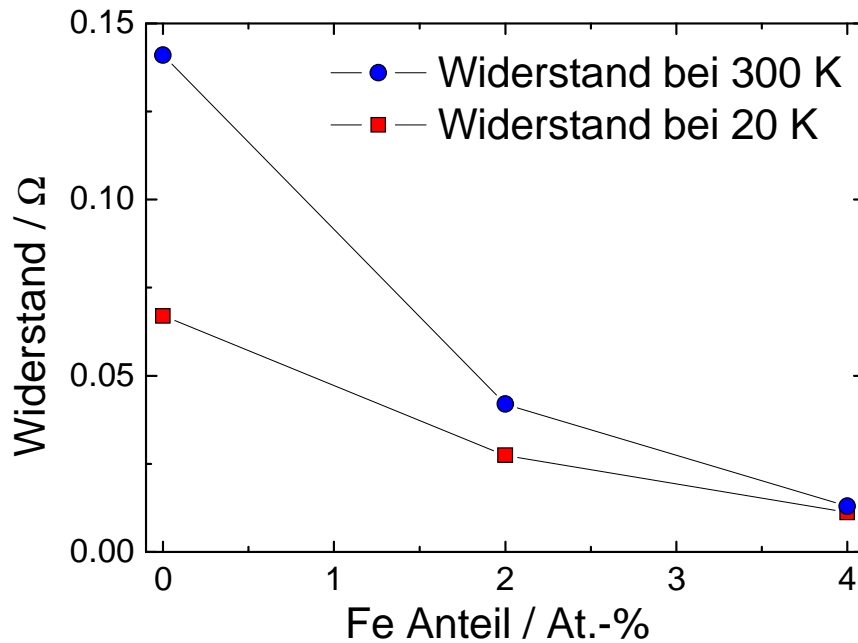


Abb. 89: Änderung des elektrischen Widerstands mit steigendem Fe-Gehalt bei $T = 20 \text{ K}$ und bei $T = 300 \text{ K}$

Die Untersuchungen belegen, dass die Substitution von Cr durch Fe in $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0 - 0.2$) erfolgreich an Dünnschicht- und Volumenproben durchgeführt werden konnte. Allerdings führt die Substitution von Cr durch Fe nicht zu einer Erhöhung der Curie-Temperatur, was eine wesentliche Voraussetzung für die anwendungsbezogene Nutzung dieses Materials ist.

5 Synthesen und Analysen der Selenospinelle

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$

In diesem Kapitel wird über die Synthese und Charakterisierung von Pulver- und Dünnschichtproben der Verbindungen $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und $\text{CuCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_4$ berichtet. Die Substitution von Cu bzw. Cr durch Fe in der Verbindung CuCr_2Te_4 wurde ebenfalls untersucht. Da die Syntheseprodukte jedoch nicht phasenrein hergestellt werden konnten, werden die Ergebnisse nicht ausführlich beschrieben.

5.1 CuCr_2Q_4 -Spinelle (Q = S, Se, Te) – Eigenschaften und Struktur

Die Eigenschaften vieler Kupfer-Chrom-Chalkogenidspinelle wurden schon in den 1960er Jahren an Volumenmaterial untersucht [120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130]. Die Auswirkung der Substitution von Cu durch Fe auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von CuCr_2S_4 wurde in mehreren Arbeiten dokumentiert [131, 132, 133, 134]. Dabei ist ein Anstieg der Curie-Temperatur für $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ mit zunehmendem Cu-Anteil von 200 K ($x = 0.0$) auf 400 K ($x = 1.0$) beobachtet worden. 1997 wurde für $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ bei 180 K erstmals ein Magnetowiderstandseffekt von ca. 20 % nachgewiesen [24, 135, 136]. Dies war die erste Publikation über das Auftreten eines Riesenmagnetwiderstands in Verbindungen, die keine Heterovalenzen, Verzerrungen induzierende Kationen, Mangan und Sauerstoff enthalten oder in der Perowskitstruktur kristallisieren. Da viele Verbindungen mit Spinellstruktur, die einen MR-Effekt zeigen, einen T_C -Wert unterhalb von Raumtemperatur haben, sind die ferromagnetischen Verbindungen auf der Basis von CuCr_2S_4 ($T_C = 367$ K), CuCr_2Te_4 ($T_C = 326$ K) und CuCr_2Se_4 ($T_C = 440$ K) von besonderem Interesse in der Magnetoelektronik [137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144]. Bei der Verbindung $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ wurden für $x = 0.0, 1.0$ halbmetallische Eigenschaften gefunden, was durch eine ausgeprägte Spinpolarisation verursacht sein kann [145].

Erste Versuche dünne CuCr_2Se_4 -Filme zu präparieren wurden mit eingeschränktem Erfolg durchgeführt [146], bis Bettinger et. al. 2007 erfolgreich solche spin-polarisierten CuCr_2Se_4 -Dünnschichtproben herstellen konnten [147], welche viel versprechende Kandidaten für spinbasierte elektronische Anwendungen darstellen.

Die Gruppe der von dem Mineral $MgAl_2O_4$ abgeleiteten Spinelle kann mit der allgemeinen Formel $A^{2+}B_2^{3+}C_4^{2-}$ beschrieben werden. Die Spinell-Struktur ist kubisch-flächenzentriert (fcc) mit einer Elementarzelle, welche acht Formeleinheiten enthält [148]. Sie kann als kubisch dichteste Packung der Anionen mit Kationen auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen beschrieben werden (Abb. 90).

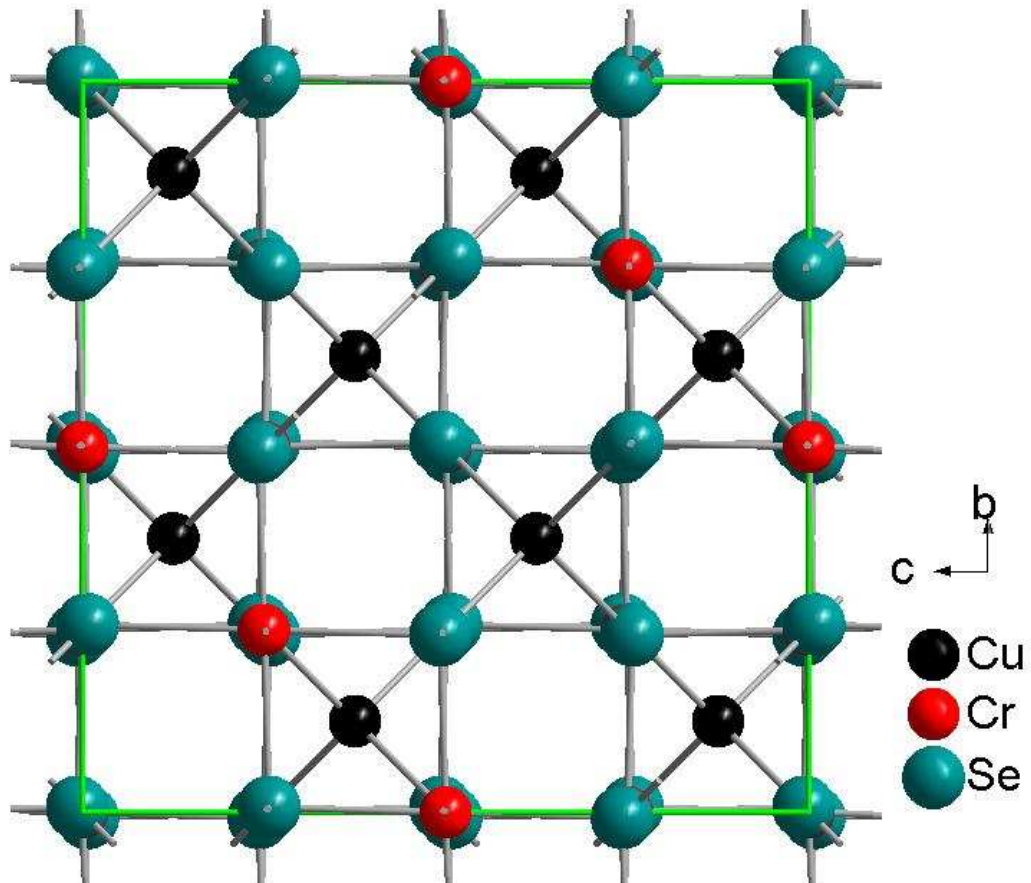


Abb. 90: Kristall-Struktur von $CuCr_2Se_4$ mit Blick entlang der a -Achse

Die Spinelle $CuCr_2Se_4$ und $CuCr_2Te_4$ kristallisieren in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ [149]. In der Struktur sind $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken mit Cu und $\frac{1}{2}$ der Oktaederplätze mit Cr besetzt. Die Gitterparameter betragen $a = 10.33 \text{ \AA}$ für $CuCr_2Se_4$ und 11.02 \AA für $CuCr_2Te_4$ [120]. Um die Symmetrie der Struktur einfacher zu erkennen, ist in Abb. 91 nur ein Teil der Elementarzelle entlang der Diagonalen $[111]$ dargestellt.

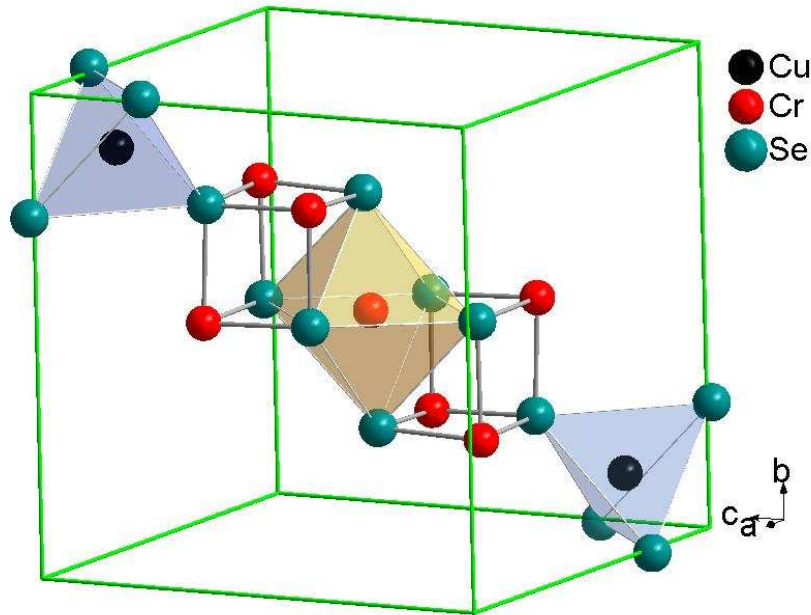


Abb. 91: Ausschnitt aus der Spinell-Elementarzelle mit den Strukturmotiven entlang der Diagonalen [111]

Die elektronische Situation kann mit gemischtvalenten Anionen beschrieben werden, und Längungsausgleich wird erreicht wenn Kupfer als Cu^+ , Chrom als Cr^{3+} und Selen bzw. Tellur als $(\text{Se}^{2-})_3\text{Se}^-$ bzw. $(\text{Te}^{2-})_3\text{Te}^-$ vorliegen.

CuCr_2Se_4 und CuCr_2Te_4 sind Ferromagneten mit Werten für T_c von 440 K und 326 K [137 - 144]. Die Substitution von Cu oder Cr durch ein anderes Übergangsmetall sollte die magnetischen Eigenschaften verändern. Die Substitution von Cu durch Fe in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ wurde bereits untersucht und es konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen einen deutlichen CMR-Effekt aufweisen [24, 135, 136]. Allerdings wurde bisher nur der Thiospinell untersucht. Weniger Aufmerksamkeit wurde den Seleno- und Telluro-Spinellen gewidmet. Ein erster Bericht über die Auswirkungen der Substitution von Cu durch Fe in CuCr_2Se_4 wurde 1979 von H. N. Ok et al. [150] veröffentlicht. Allerdings geht aus der Veröffentlichung nicht hervor, ob die Verbindungen phasenrein hergestellt werden konnten. Ein neuer Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit verfolgt, nämlich die Substitution von $\text{Cr}^{3+} d^3$ durch $\text{Fe}^{3+} d^5$ (high spin), wodurch mehr d -Elektronen für die magnetischen Austauschwechselwirkungen zur Verfügung stehen (vgl. Kapitel 4.4).

Die magnetischen und strukturellen Auswirkungen der partiellen Substitution von Cu oder Cr durch Ag oder Fe in $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($0 < x < 0.3$) für Volumen- und Dünnschichtproben wird in den folgenden Kapiteln (5.2, 5.3) beschrieben.

5.2 CuCr_2Se_4 dotiert mit Ag – Pulver - und Dünnschichtproben

5.2.1 Synthese und Analyse der Pulverproben

Die Pulverproben wurden aus den Elementen (Cu: 99.99 %, Ag: 99.99 %, Cr: 99.99 %; Se: 99.99%) in evakuierten Quarzampullen synthetisiert. Die Quarzampullen wurden in 24 Stunden auf 500 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde acht Tage gehalten, gefolgt von einem 24 stündigen Abkühlprozess.

5.2.1.1 Röntgenbeugung (XRD) und Rietveld-Verfeinerung

Die Homogenität der Produkte wurde mit Rietveld-Verfeinerung überprüft. Das für CuCr_2Se_4 berechnete Diffraktogramm und die experimentellen Röntgendiffraktogramme der vier Proben $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) sind in Abb. 92 dargestellt.

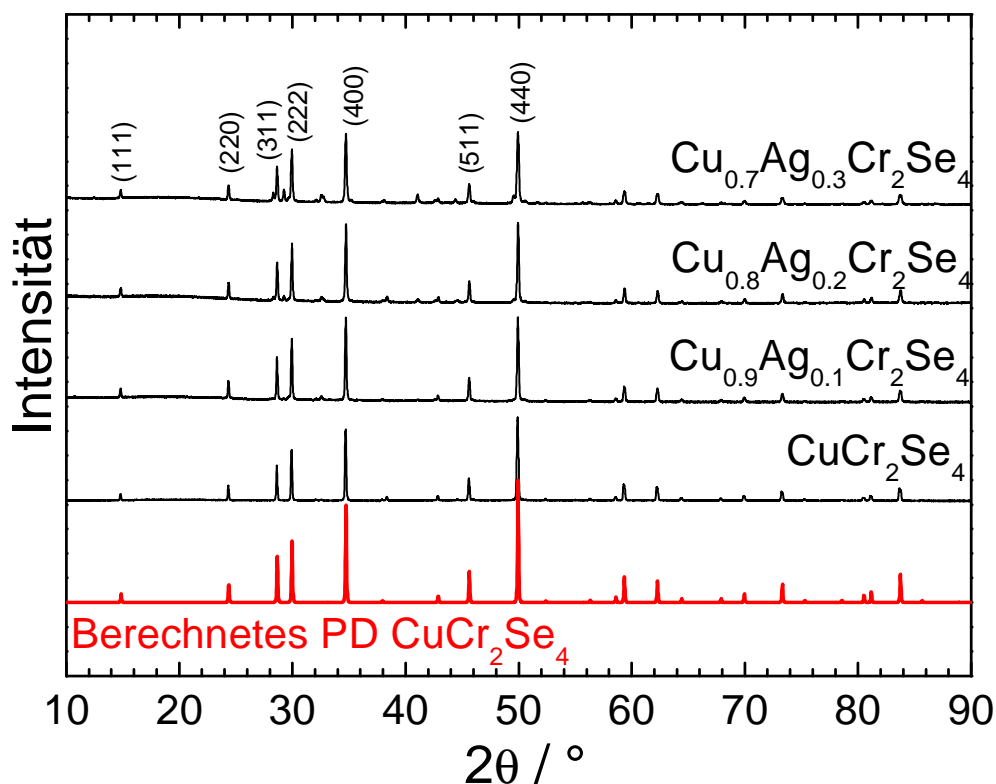


Abb. 92: Röntgendiffraktogramme der Pulverproben $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$)

Die Lagen und Intensitäten der berechneten Reflexe von CuCr_2Se_4 stimmen mit den experimentellen Daten überein, wobei mit zunehmendem Ag-Anteil als zweite Phase AgCrSe_2 identifiziert werden kann (Abb. 93).

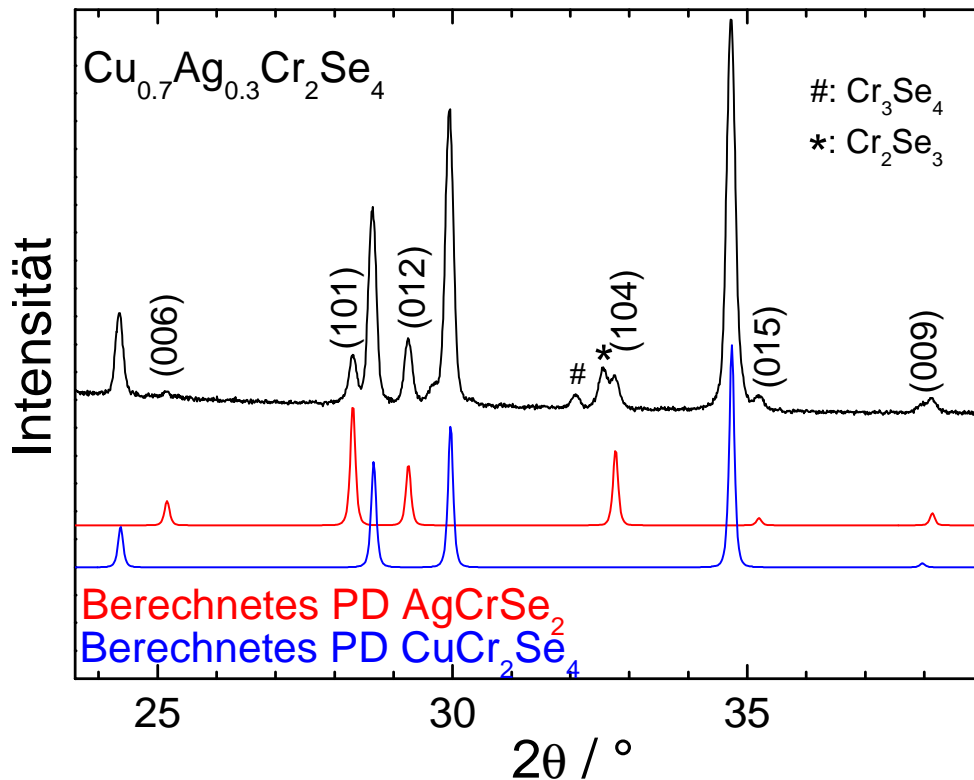


Abb. 93: Röntgendiffraktogramm von $\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und berechnete Diffraktogramme von AgCrSe_2 und CuCr_2Se_4

Im Diffraktogramm von $\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ können zusätzlich geringe Verunreinigungen mit Cr_2Se_3 und Cr_3Se_4 nachgewiesen werden. Es ist aber davon auszugehen, dass Cu nicht durch Ag substituiert werden konnte, da sich die Reflexlagen von CuCr_2Se_4 und der substituierten Proben nicht unterscheiden. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von Ag^+ (1.00 Å) und Cu^+ (0.60 Å) [151] sollte die Elementarzelle größer werden. Eine Veränderung der Syntheseparameter ($T_{\text{Synt.}} = 600 \text{ °C}$) hat keine Verringerung des Anteils der Nebenphasen ergeben.

In Abb. 94 ist die das Ergebnis der 2-Phasen Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ gezeigt, wobei die beiden Minoritätsphasen Cr_2Se_3 und Cr_3Se_4 nicht berücksichtigt wurden.

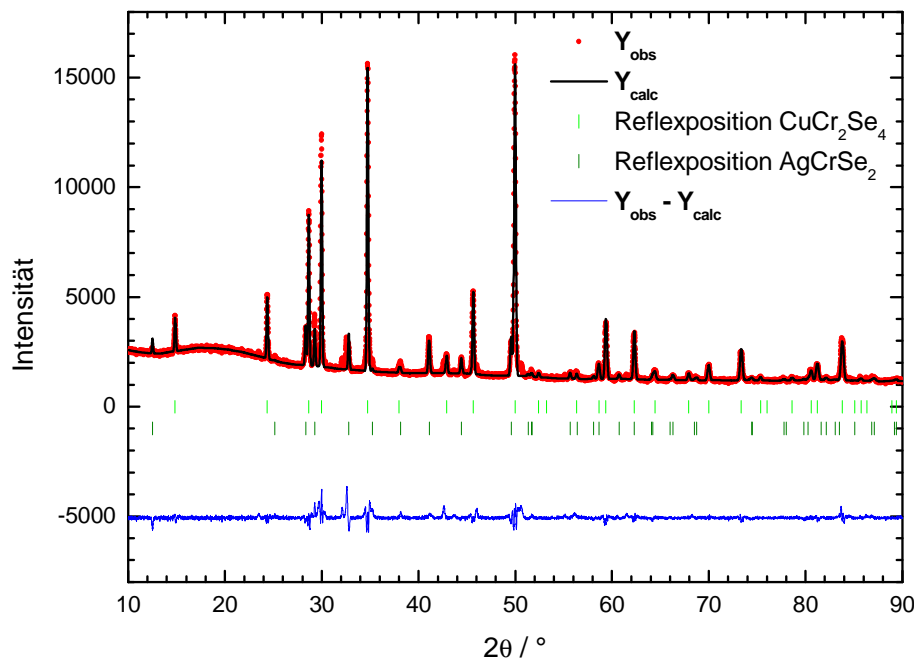


Abb. 94: Ergebnis der 2-Phasen Rietveld-Verfeinerung von $Cu_{0.7}Ag_{0.3}Cr_2Se_4$

Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Proben $Cu_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Für die Anpassung der Reflexprofile wurde das Thompson-Cox-Hastings-Profil verwendet [152].

	$Cu_{0.9}Ag_{0.1}Cr_2Se_4$		$Cu_{0.8}Ag_{0.2}Cr_2Se_4$		$Cu_{0.7}Ag_{0.3}Cr_2Se_4$	
Phasen	$CuCr_2Se_4$	$AgCrSe_2$	$CuCr_2Se_4$	$AgCrSe_2$	$CuCr_2Se_4$	$AgCrSe_2$
Raumgruppe	Fd-3m	R3m	Fd-3m	R3m	Fd-3m	R3m
Profilform	7	7	7	7	7	7
Winkelbereich	10 - 90	10 - 90	10 - 90	10 - 90	10 - 90	10 - 90
a (Å)	10.3161(1)	3.626(6)	10.3159(1)	3.6736(3)	10.3161(1)	3.6736(1)
c (Å)		20.02(5)		21.196(2)		21.217(1)
V (Å ³)	1097.85(1)	227.9(8)	1097.78(1)	247.73(4)	1097.85(2)	247.98(1)
GOF / χ^2	1.6		1.7		2.5	
R_{Bragg} /%	6.56	53.5	8.86	66.9	6.22	27.3
R_{wp} /%	6.36	18.6	7.28	23.9	6.25	21.3
Phasen- verhältnis (%)	98.5	1.5	95	5	90	10

Tabelle 7: Ergebnisse der 2-Phasen Rietveld-Verfeinerung (Standardabweichungen in Klammern)

Das Verhältnis von CuCr_2Se_4 zu AgCrSe_2 wurde über das Verhältnis der Peakflächen des intensivsten Reflexes der jeweiligen Verbindung bestimmt. Mit dieser Methode kann jedoch nur eine Abschätzung des Zusammensetzungsverhältnisses erhalten werden. Mit zunehmender Ag-Menge nimmt der Anteil an AgCrSe_2 kontinuierlich zu.

5.2.1.2 Magnetmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) im Temperaturbereich von 300 K – 615 K ist in Abb. 95 dargestellt.

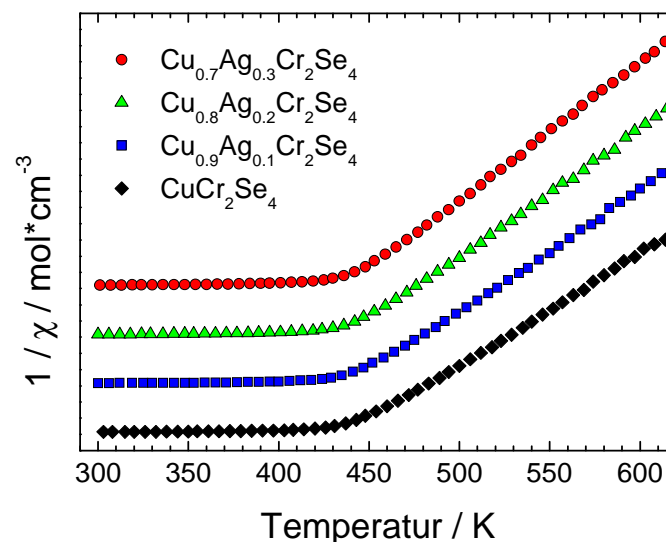


Abb. 95 Reziproke molare Suszeptibilität der vier Pulverproben (Die Kurven sind zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben)

Alle Proben zeigen einen Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten und die Curie-Temperatur liegt bei allen Proben bei $T_C = 435$ K und entspricht der Curie-Temperatur von CuCr_2Se_4 . Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, dass Cu nicht durch Ag ausgetauscht wurde. Das Vorliegen von AgCrSe_2 ($T_C=475$ K; [153]) hat keinen Einfluss auf die ermittelten Curie-Temperaturen.

5.2.2 Synthese und Analyse der Dünnschichtproben

Die Dünnschichtproben wurden durch Co-Verdampfung der Elemente hergestellt. Die Zielzusammensetzung sollte 11.4 At.-% Cu, 2.9 At.-% Ag, 28.6 At.-% Cr und 57.1 At.-% Se betragen ($\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Cr}_2\text{Se}_4$). Die folgenden Analysen wurden am Film ACCS11 durchgeführt, da dieser mit 14.5 At.-% Cu, 2.7 At.-% Ag, 23.4 At.-% Cr und

59.4 At.-% Se am ehesten der Zielzusammensetzung entsprach. Die Schichtdicke wurde auf ca. 100 nm abgeschätzt. Eine Bestimmung der Schichtdicke mittels Röntgenreflektometrie war aufgrund der zu großen Oberflächenrauigkeit nicht möglich.

5.2.2.1 Röntgenbeugung (XRD)

Der Film ACCS11 wurde ex-situ in einer Ar-Schutzgasatmosphäre für jeweils drei Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. In Abb. 96 sind die Diffraktogramme im ungetemperten Zustand und nach jedem Tempervorgang dargestellt.

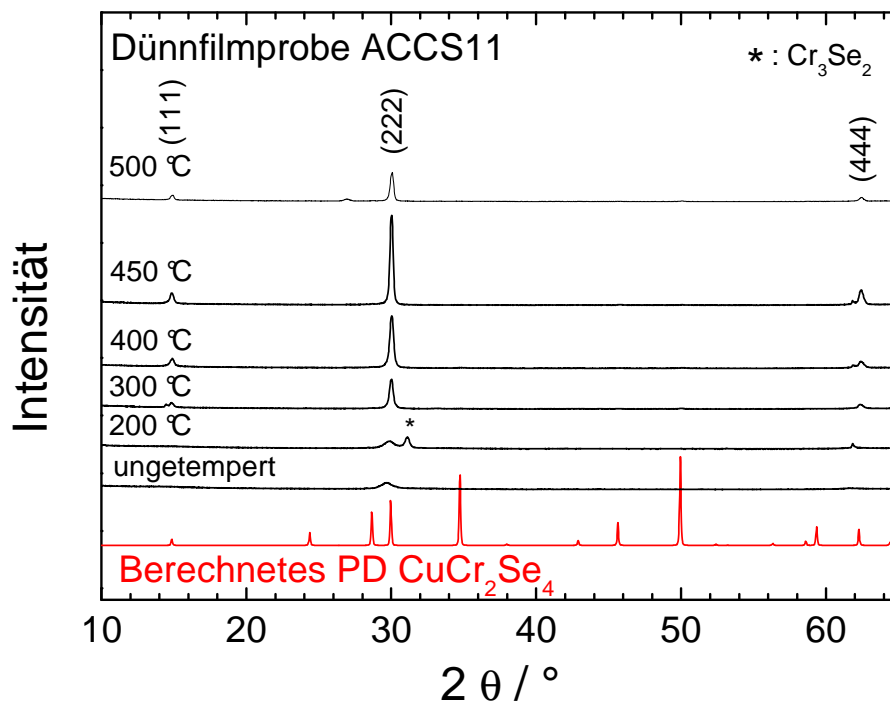


Abb. 96: Röntgendiffraktogramme der Probe ACCS11 als Funktion der Temperatur, (* = Cr_3Se_2)

Im ungetemperten Zustand sind wenig intensive und breite Reflexe an den Positionen der kubischen CuCr_2Se_4 -Struktur zu beobachten. Nach dem Tempern bei 200 °C wird ein Reflex bei $31.1^\circ 2\theta$ beobachtet, der Cu_3Se_2 zugeordnet werden kann. Das Tempern bei 300 °C führt zum Abbau von Cu_3Se_2 und die Intensität des (222)-Reflexes von CuCr_2Se_4 nimmt zu und der (111)-Reflex taucht auf. Bei 400 und 450 °C wird eine weitere Zunahme der Reflexe von (*hkl*)-texturisiertem $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ als einziger Phase beobachtet. Bei 500 °C tritt eine Abnahme der Reflexintensitäten ein, was auf den Abbau durch Verdampfen zurückzuführen ist.

5.2.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Veränderungen der Oberfläche der Dünnschichtprobe ACCS11 beginnen bei 400 und 450 °C. In Abb. 97 sind die dazugehörigen AFM-Aufnahmen im Vergleich zum ungetemperten Zustand dargestellt.

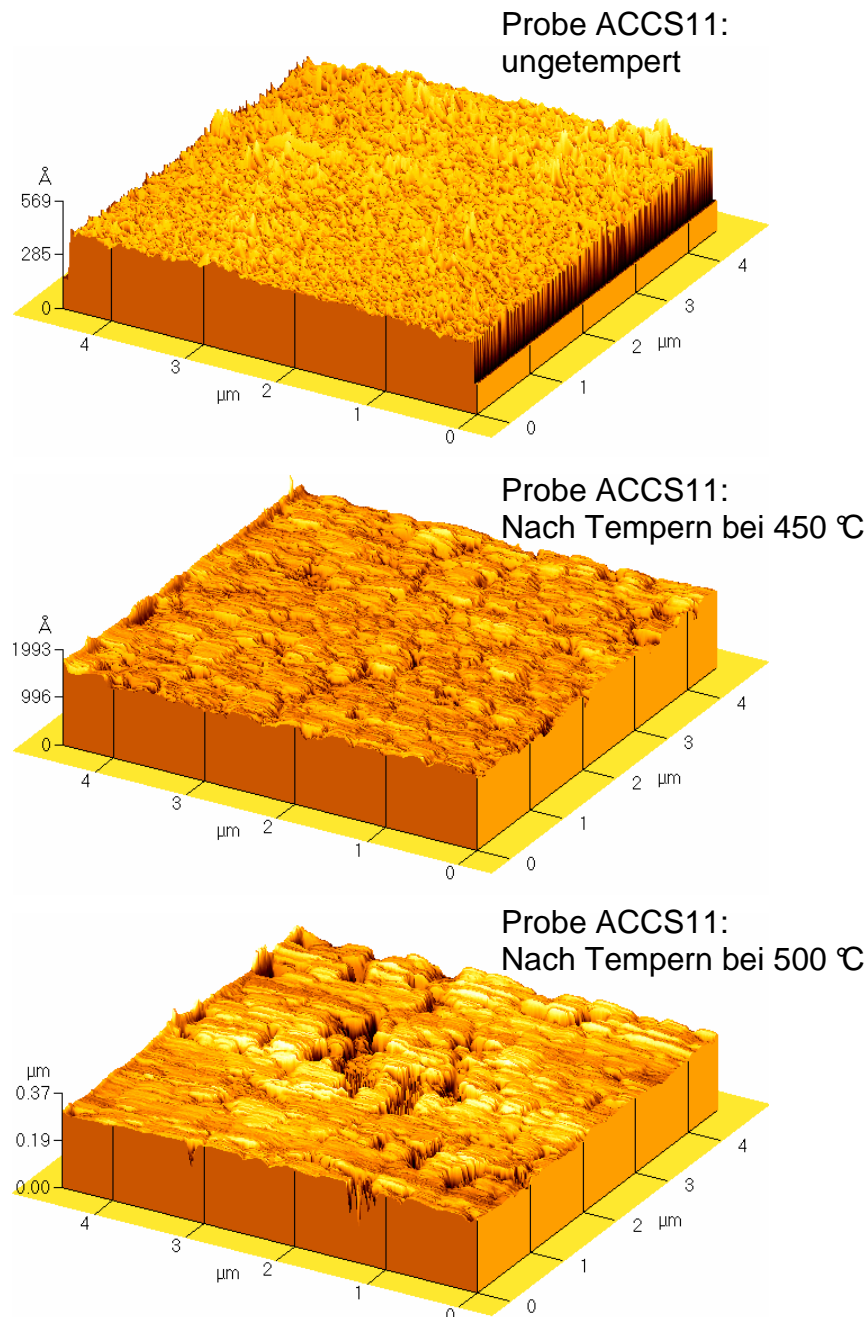


Abb. 97: AFM-Aufnahmen der Probe ACCS11 ungetempert und nach Tempern bei 450 und 500 °C

Die Bildung der kristallinen Phase führt bis 400 °C zu keiner signifikanten Veränderung der Oberfläche. Erst bei 450 °C verändert sich die Oberfläche und es wird eine „körnige“ Struktur ausgebildet. Ab $T = 500$ °C verdampft der Film und die

Filmoberfläche wird löchrig. Dies spiegelt sich auch in der Entwicklung der Oberflächenrauigkeit wieder (Abb. 98).

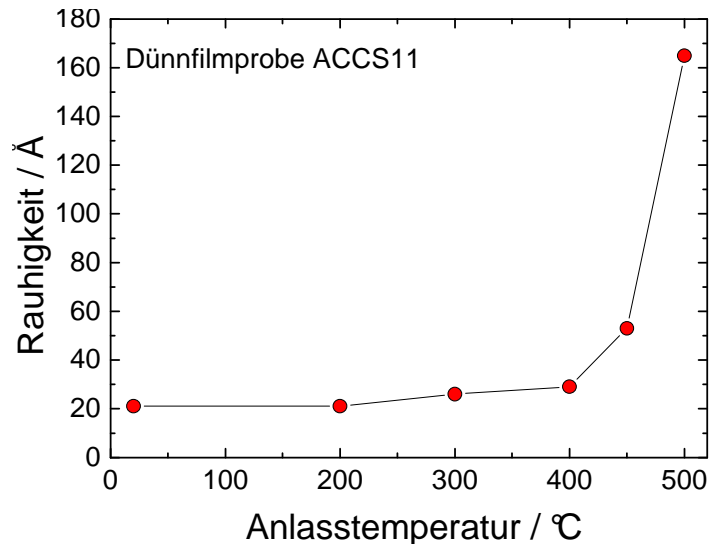


Abb. 98: Veränderung der durchschnittlichen Oberflächenrauigkeit der Dünnschichtprobe ACCS11 durch den Tempervorgang

Durch die Temperaturbehandlung nimmt die durchschnittliche Rauigkeit von 21 Å im ungetemperten Zustand auf 165 Å nach Tempern bei 500 °C zu.

5.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In Abb. 99 sind REM-Aufnahmen der Dünnschichtprobe ACCS11 im ungetemperten Zustand und nach dem Tempern bei 450 und 500 °C gezeigt.

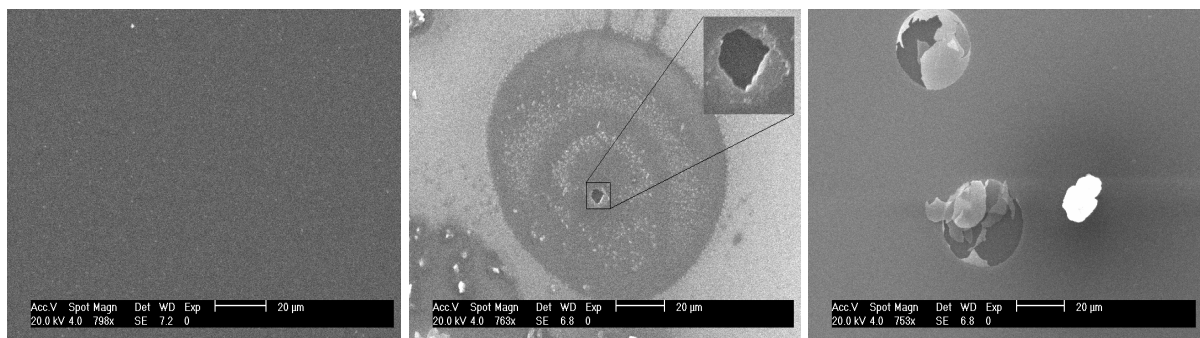


Abb. 99: REM-Aufnahmen der Dünnschichtprobe ACCS11 ungetempert und nach Tempern bei 450 und 500 °C (Bildgröße ca. 150 x 130 µm)

In den Bildern ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Filmqualität abnimmt. Bei $T = 450$ °C sind bereits Löcher zu erkennen und Teile des Films sind vom Substrat abgelöst.

5.3 $CuCr_2Se_4$ dotiert mit Fe – Pulver- und Dünnschichtproben

Die Substitution von Cu durch Fe hat sowohl bei $Cu_{1-x}Fe_xCr_2Te_4$ als auch bei $Cu_{1-x}Fe_xCr_2Se_4$ nicht zu phasenreinen Produkten geführt. Bei dem Selenid wurde Cr_3Se_4 als Nebenphase gebildet. Bei dem Tellurid konnten $FeTe_2$ und Cr_2Te_3 als zusätzliche Verbindungen identifiziert werden. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften setzt jedoch die Phasenreinheit voraus und daher wurden die Eigenschaften dieser Proben nicht weiter analysiert.

Allerdings gelingt die Substitution von Cr durch Fe in $CuFe_xCr_{2-x}Se_4$ und es werden phasenreine Produkte erhalten. Im folgenden Kapitel wird über die Synthese und Charakterisierung von $CuFe_xCr_{2-x}Se_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) als Pulver- und Dünnschichtproben berichtet.

5.3.1 Synthese und Analyse der Pulverproben

Die Volumenproben wurden aus den Elementen (Cu: 99.99 %, Fe: 99.99 %+, Cr: 99.99 %; Se: 99.99%) in evakuierten Quarzampullen synthetisiert. Zuerst wird in 24 Stunden auf 600 °C aufgeheizt gefolgt von einer Temperung für acht Tage mit anschließendem dreitägigem Abkühlprozess.

5.3.1.1 Röntgenbeugung (XRD) und Rietveld-Verfeinerung

Die Homogenität wurde mit Pulverdiffraktometrie und anschließender Rietveld-Verfeinerung überprüft. Das für den reinen Selenospinell berechnete und die experimentellen Röntgendiffraktogramme von $CuFe_xCr_{2-x}Se_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) sind in Abb. 100 dargestellt.

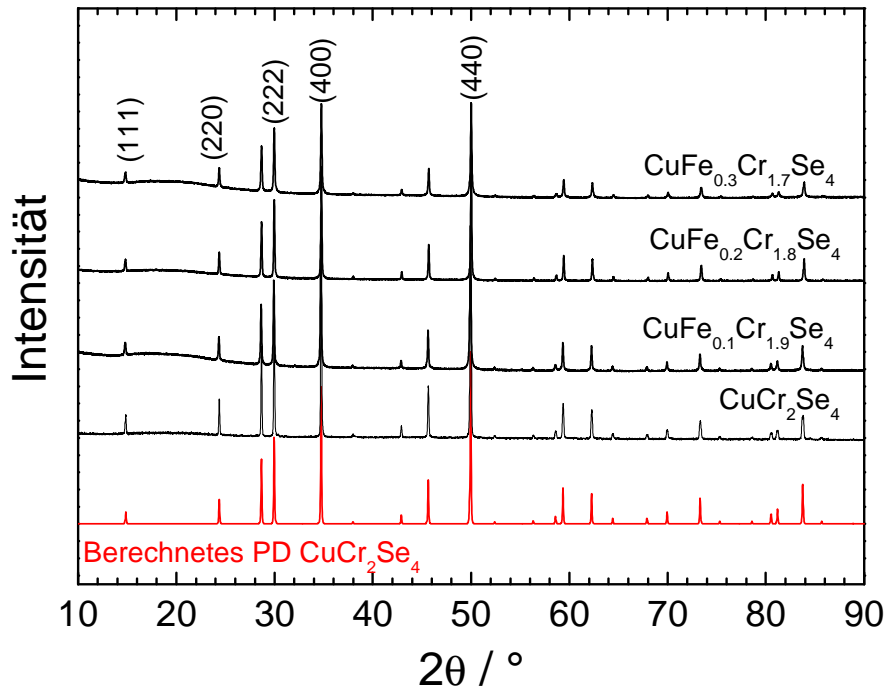


Abb. 100: Röntgendiffraktogramme der Pulverproben $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) zusammen mit dem für CrCr_2Se_4 berechneten Diagramm

Bis zu einem Fe-Anteil von $x = 0.3$ werden keine Nebenphasen gebildet und für $x = 0.4$ kann als Verunreinigung $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ identifiziert werden. Abb. 101 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Probe $\text{CuFe}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{Se}_4$.

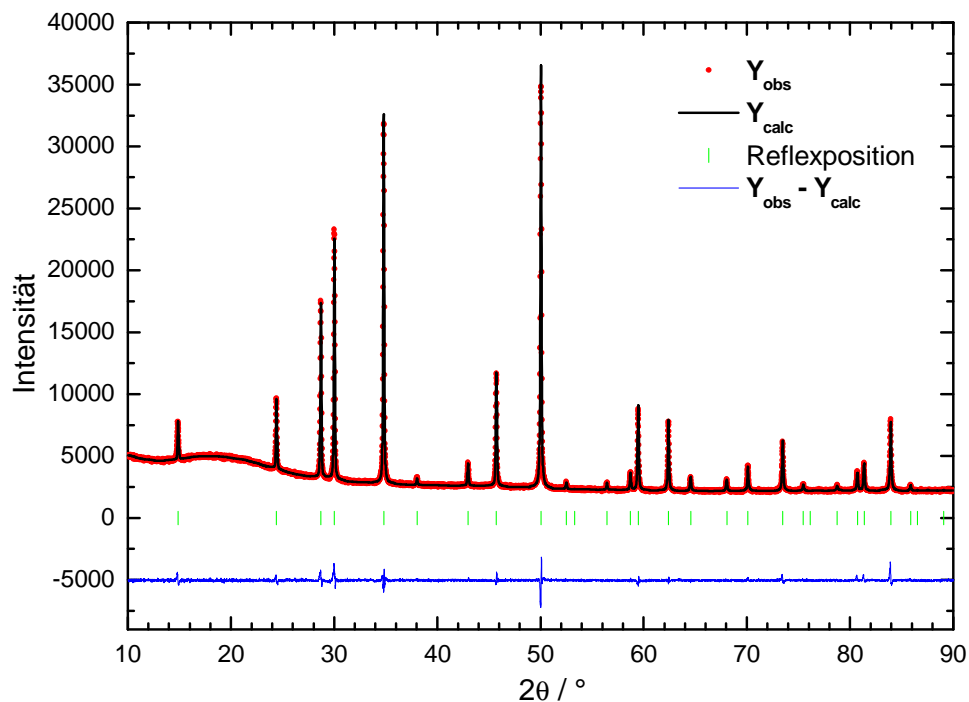


Abb. 101: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{CuFe}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{Se}_4$

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind von guter Qualität, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der gemessenen und des berechneten Diffraktogramms belegt. Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von $CuFe_xCr_{2-x}Se_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) sind in Tabelle 8 aufgelistet.

	$CuCr_2Se_4$	$Cu_1Fe_{0.1}Cr_{1.9}Se_4$	$Cu_1Fe_{0.2}Cr_{1.8}Se_4$	$Cu_1Fe_{0.3}Cr_{1.7}Se_4$
Raumgruppe	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m
Profilform	7	7	7	7
Winkelbereich	10 - 90	10 - 90	10 - 90	10 - 90
a (Å)	10.3234(1)	10.3163(1)	10.3017(1)	10.3013(1)
V (Å ³)	1100.20(1)	1097.92(1)	1093.26(1)	1093.14(1)
GOF / χ^2	2.8	1.3	1.5	1.6
R _{Bragg} / %	8.45	3.41	2.99	4.17
R _{wp} / %	7.86	2.16	2.60	2.49
Atomabstände / Å				
Cu-Se	2.3601(9)	2.3636(4)	2.3630(4)	2.3636(5)
Cr-Se	2.5108(9)	2.5062(4)	2.5012(4)	2.5007(5)

Tabelle 8: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern)

Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird die a-Achse etwas kürzer und damit einhergehend das Elementarzellvolumen sowie der (Cr/Fe)-Se-Abstand (Abb. 102, Abb. 103).

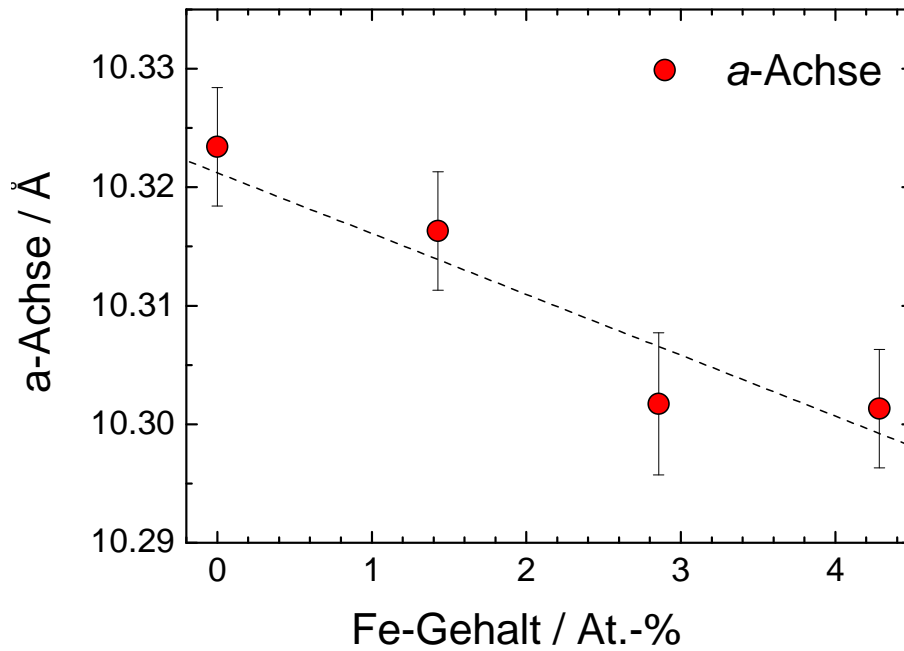


Abb. 102: Entwicklung der a -Achse mit zunehmendem Fe-Gehalt (gestrichelte Linie zur besseren Visualisierung des Verlaufs eingezeichnet)

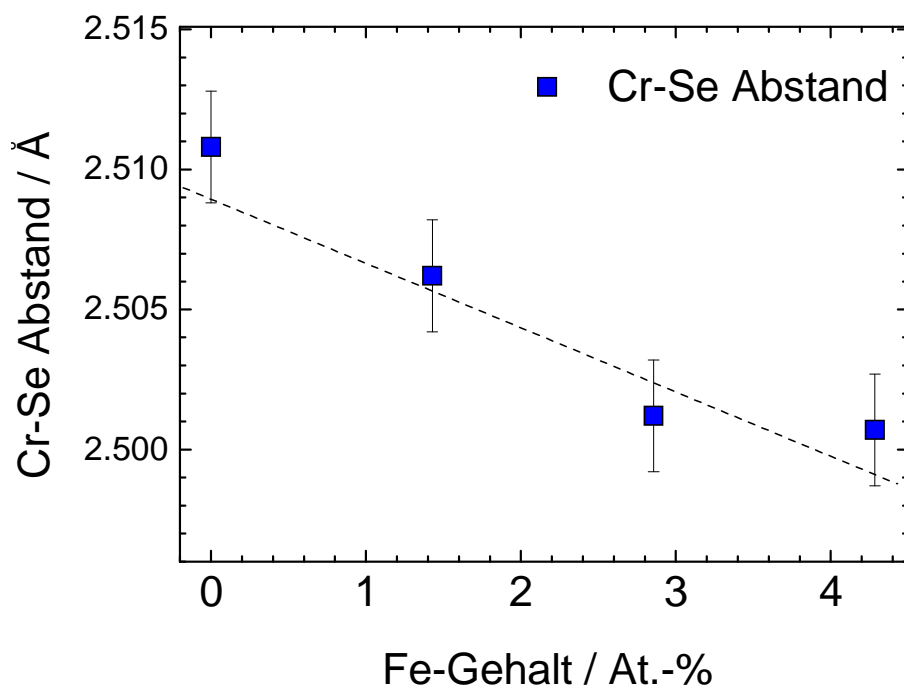


Abb. 103: Entwicklung der (Cr/Fe)-Se Abstände mit zunehmendem Fe-Gehalt (gestrichelte Linie zur besseren Visualisierung des Verlaufs eingezeichnet)

Die geringfügige Verkürzung der a -Achse geht mit der Verkürzung der M-Se-Abstände einher, was auf die partielle Substitution von Cr(III) durch Fe(III) zurückgeführt werden kann, obwohl der Ionenradius von Cr(III) kleiner als der von

Fe(III) ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass Fe(III)-Se-Bindungen eine größere Kovalenz aufweisen als Cr(III)-Bindungen und daher die Argumentation mit Ionenradien nur eingeschränkt gültig ist.

5.3.1.2 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

Mit den EXAFS-Experimenten soll zusätzlich nachgewiesen werden, dass Fe auf den Oktaederplätzen eingebaut wurde und nicht auf Tetraederplätzen. Das Nahkantenfeinstrukturspektrum (XANES) (Abb. 104), die EXAFS-Oszillationen (Abb. 105) und die Fouriertransformierten EXAFS-Daten (FT-EXAFS) (Abb. 106) der Cr- und Fe-Kanten von $CuFe_{0.3}Cr_{1.7}Se_4$ belegen die Ähnlichkeit der Umgebungen um Fe und Cr.

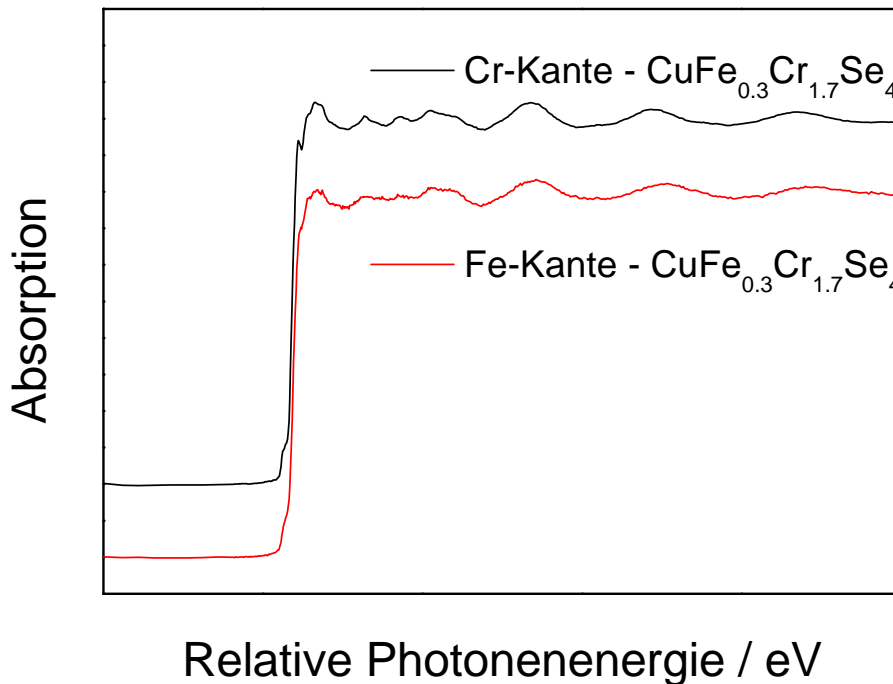


Abb. 104: Nahkantenfeinstruktur von $CuFe_{0.3}Cr_{1.7}Se_4$ aufgenommen an den Cr- und Fe-K-Kanten

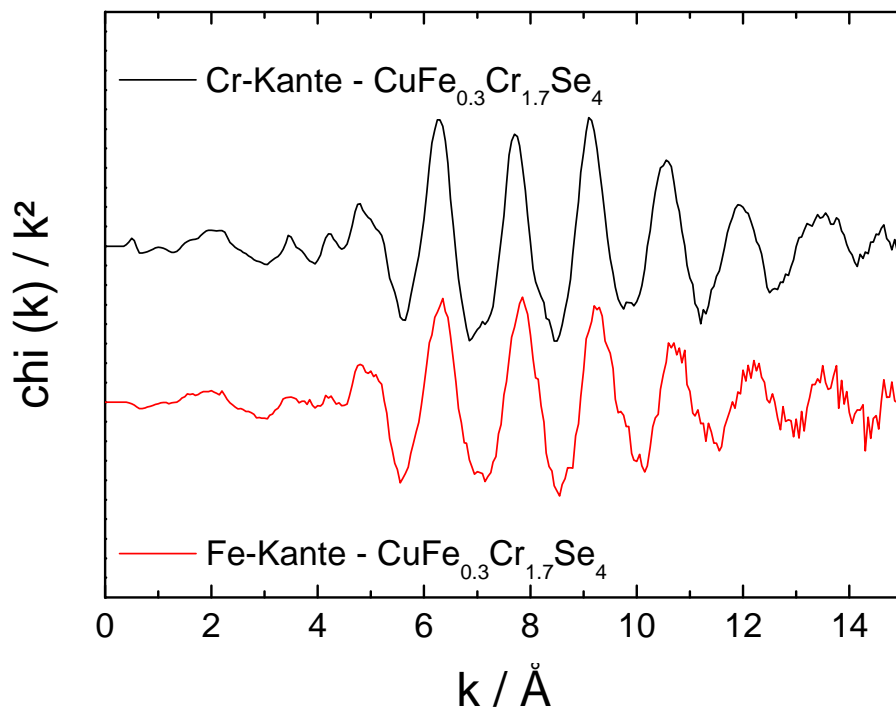


Abb. 105: EXAFS-Oszillationen (k^2 -gewichtet) der Probe $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$ aufgenommen an der Cr- und Fe-Kante

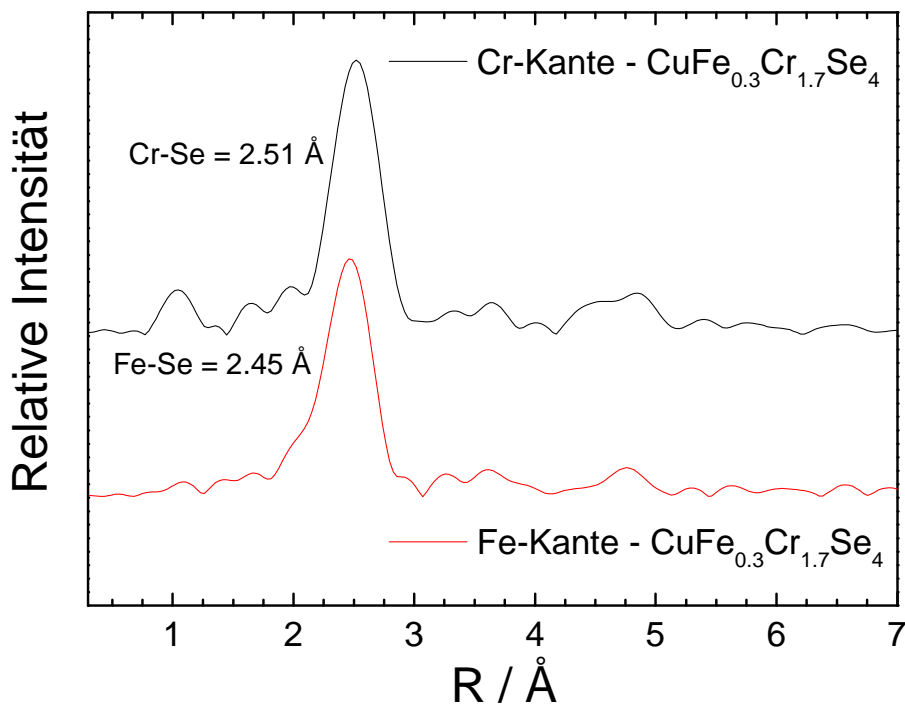


Abb. 106: FT-EXAFS von $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$, Cr- und Fe-Kante, phasenkorrigiert

Dies ist ein sehr guter Hinweis für die Substitution von Cr durch Fe. Das FT-EXAFS-Spektrum (Abb. 106) wird von einer Koordinationsschale dominiert, welche der M-Se-Bindung zuzuschreiben ist. Der Fe-Se-Abstand ist um ca. 0.06 Å kleiner als die

Cr-Se-Bindung, was die Entwicklung der Zellparameter mit zunehmendem Fe-Gehalt erklärt (Tabelle 8).

5.3.1.3 Mößbauerspektroskopie

Das ^{57}Fe -Spektrum der Probe $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$ wurde bei $T = 310\text{ K}$ gemessen (Abb. 107) und gegen $\alpha\text{-Fe}$ referenziert.

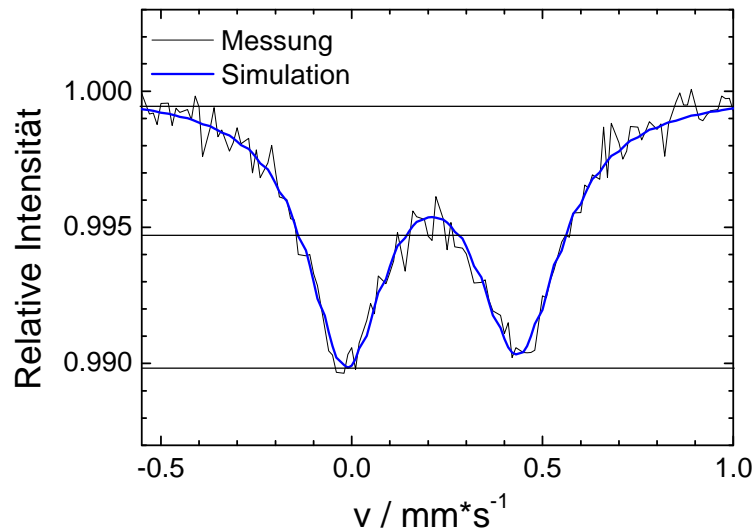


Abb. 107: Mößbauerspektrum der Probe $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$ mit angepasster Simulation

In dem Spektrum wird nur ein Dublett beobachtet, welches mit den Kenngrößen $\delta_{\text{IS}} = 0.32\text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{Q}} = 0.45\text{ mm/s}$ ($\Gamma = 0.28\text{ mm/s}$) gut angepasst werden kann. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit Fe(III) in der high-spin Konfiguration [154]. Vergleichbare Werte wurden auch für Fe(III) high spin in Te-Umgebung ermittelt (vgl. Kap. 4.4.3.2).

5.3.1.4 Magnetmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten der vier Proben $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) im Temperaturbereich von 100 K bis 600 K ist in Abb. 108 gezeigt.

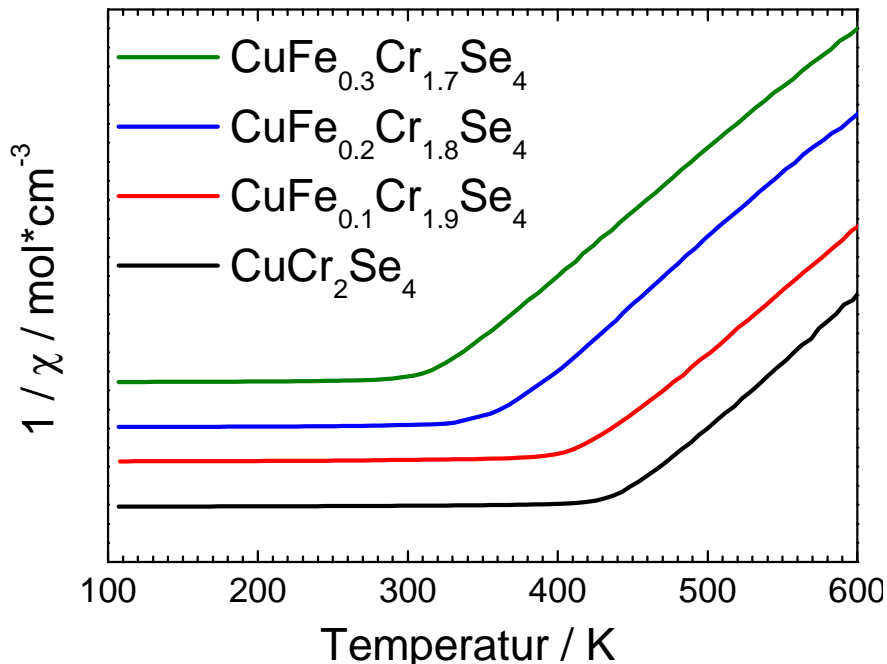


Abb. 108: Reziproke molare Suszeptibilitäten von $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) (Kurven sind zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben)

Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird der Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die magnetischen Kenngrößen der Anpassung der paramagnetischen Region der magnetischen Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

	CuCr_2Se_4	$\text{CuFe}_{0.1}\text{Cr}_{1.9}\text{Se}_4$	$\text{CuFe}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{Se}_4$	$\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$
Curie-Temperatur (K)	429	397	330	290
θ (K)	439.8	412.2	344.5	304.6
C ($\text{cm}^3 \text{K/mol}$)	2.91	3.08	3.14	3.15
μ_{eff} (μ_{B}) / pro Formeleinheit	4.82(5)	4.96(2)	5.02(10)	5.03(4)
$\mu_{\text{eff}}/\text{M-Atom}$ (μ_{B})	3.41	3.51	3.54	3.55
$\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$ (μ_{B})	3.41	3.59	3.73	3.85
μ_{erw} für Cr (III)/Fe(III) (μ_{B})	3.87	4.00	4.12	4.24

Tabelle 9: Magnetische Kenngrößen für $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$)

Die für CuCr_2Se_4 erhaltene Curie-Temperatur von 429 K stimmt mit Literaturwerten gut überein [124, 127, 129, 137, 139, 141, 142, 143, 146, 150], wobei die angegebenen Werte zwischen 415 und 460 K liegen. Das effektive magnetische Moment beträgt für alle Proben ca. $5 \mu_{\text{B}}$ pro Formeleinheit mit der Tendenz zu

größeren Werten mit steigendem Fe-Gehalt. Das effektive Moment pro Metallatom nimmt von $3.41 \mu_B$ auf $3.55 \mu_B$ zu. Unter der Annahme dass nur Cr(III) zum lokalen magnetischen Moment beiträgt ergeben sich Werte zwischen 3.41 und $3.85 \mu_B/Cr$. Diese Werte sind deutlich kleiner als der spin-only-Wert von Cr(III) d^3 von $3.873 \mu_B$ und den für Cr(III)/Fe(III) berechneten spin-only-Werten (Tab. 9). Die formale Ladungsbilanz in $CuCr_2Se_4$ wird in der Literatur kontrovers diskutiert und verschiedene Modelle wurden vorgeschlagen [140, 155, 156, 157]. Folgt man dem Modell, dass Cr(III) und Cr(IV) nebeneinander vorliegen, dann ergibt sich ein theoretischer Wert von $3.39 \mu_B/Cr$, welcher dem experimentell ermittelten Wert sehr nahe kommt. Allerdings ist die Anwesenheit von Cr(IV) in einer Se-Matrix und in Gegenwart von Cu(I) höchst unwahrscheinlich. Erstaunlich ist, dass in einer anderen Studie [140] ein Wert von $4.4 \mu_B/Cr$ erhalten wurde. Dieses hohe magnetische Moment wurde mit dem Vorhandensein von Cr(II) und Cr(III) in der paramagnetischen Phase erklärt. Aber auch bei diesem Modell ergeben sich Probleme: Cr(II) ist ein Jahn-Teller-Ion und sollte eine deutliche Verzerrung der oktaedrischen Umgebung verursachen. Bemerkenswert ist, dass in einer kürzlich erschienenen Arbeit [155] die magnetischen Eigenschaften mit lokalisierten Cr(III) d^3 Spins und leitenden Cr(IV) d^2 Spinpolaronen, welche mit spinlosen Ladungsträgern (Löchern) hybridisiert sind, erklärt werden. Mit XPS-Untersuchungen sowie Neutronenbeugungsexperimenten [156] konnten Hinweise erhalten werden, dass die elektronische Struktur am besten mit der Formel $Cu^+(Cr^{3+})_2(Se^{2-})_3(Se^\cdot)$ beschrieben werden kann. Der Befund, dass das Sättigungsmoment pro Formeleinheit kleiner als $6 \mu_B$ ist wird damit erklärt, dass das Moment der delokalisierten Elektronen dem lokalen Moment von Cr(III) entgegengesetzt ist. Ein weiterer Hinweis darauf, dass dieses Modell korrekt ist, stellt die Verbindung $CuCr_2Se_3Br$ dar [157], für die als Sättigungsmoment $3 \mu_B/Cr$ erhalten wird.

Die Curie-Temperatur nimmt mit zunehmendem Fe-Gehalt linear von 429 K für die reine Cr-Verbindung auf 290 K für ab (Abb. 109).

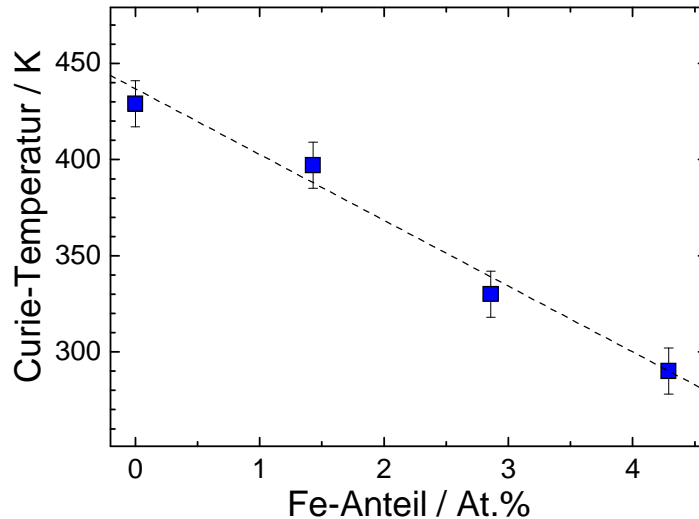


Abb. 109: Abnahme der Curie-Temperatur mit steigendem Fe-Anteil (gestrichelte Linie zur besseren Visualisierung des Verlaufs eingezeichnet)

Eine Abnahme der Curie-Temperatur mit steigendem Fe-Gehalt konnte auch für $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [150] und $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ [131, 133] beobachtet werden, wobei in diesen Substitutionsreihen die Fe-Atome auf den Tetraederplätzen sitzen.

5.3.1.5 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde an Presslingen mit der Van-der-Pauw-Messmethode an den Proben $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ mit $x = 0.1, 0.3$ durchgeführt (Abb. 110).

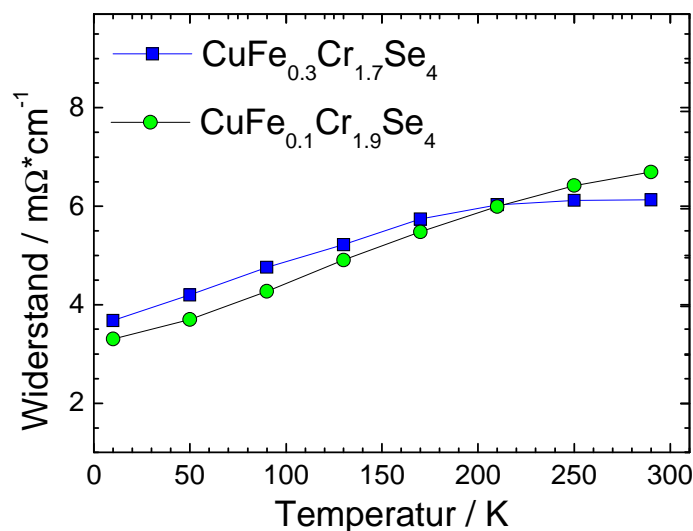


Abb. 110: Änderung des spezifischen Widerstands mit der Temperatur für $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ mit $x = 0.1, 0.3$

Der positive Temperaturkoeffizient des Widerstandes, der absolute Betrag von etwa $6 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ und die relativ geringe Änderung mit der Temperatur sind typisch für ein

„schlechtes“ Metall. Über dieses Widerstandsverhalten von CuCr_2Se_4 wurde auch in der Literatur berichtet, der Wert des spezifischen Widerstands wurde mit $0.28 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ angegeben [130]. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann kein Einfluss des Fe-Gehalts auf die elektrische Leitfähigkeit beobachtet werden.

5.3.2 Synthese und Analyse der Dünnschichtproben mit Substitution von Cu durch Fe

Die Dünnschichtproben wurden durch Co-Verdampfung der Elemente hergestellt. Die Zielzusammensetzung sollte 10.0 At.-% Cu, 4.3 At.-% Fe, 28.6 At.-% Cr und 57.1 At.-% Se betragen ($\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$). Die Analysen wurden am Film FCCS13 durchgeführt, da dieser mit 11.5 At.-% Cu, 5.1 At.-% Fe, 18.5 At.-% Cr und 64.9 At.-% Se der Zusammensetzung am ehesten entsprach. Auf der Basis der Abscheideparameter kann die Schichtdicke zu ca. 100 nm angenommen werden. Da der Film sehr rau war, konnte keine Dickenbestimmung mit Röntgenreflektometrie durchgeführt werden.

5.3.2.1 Röntgenbeugung

Der Film wurde ex-situ in einer Ar-Atmosphäre für jeweils zwei Stunden bei 300, 400 und 500 °C getempert. Die dazugehörigen Diffraktogramme nach jedem Temperschnitt sind in Abb. 111 dargestellt.

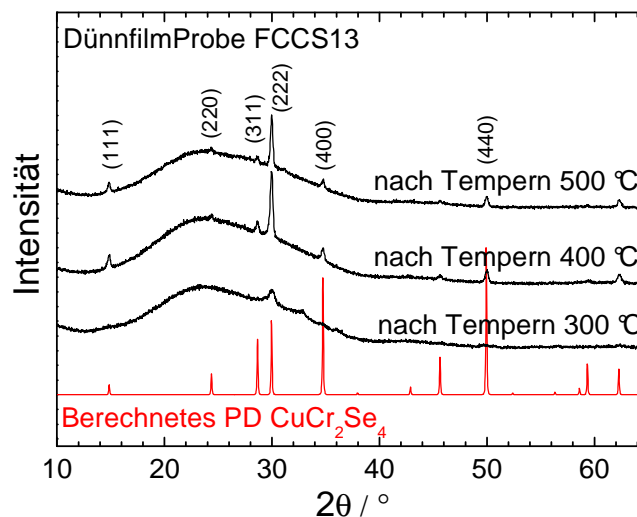


Abb. 111: Röntgendiffraktogramme der Probe FCCS13 als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich ist das für CuCr_2Se_4 berechnete Diagramm abgebildet.

Bei 300 °C sind intensitätsschwache und breite Reflexe an den Positionen der kubischen CuCr_2Se_4 -Struktur zu beobachten. Bei 400 °C ist der intensivste Reflex

(222) und das Auftreten weiterer Reflexe der kubischen CuCr_2Se_4 -Struktur ist zu beobachten. Bei $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Intensität der Reflexe leicht ab, was auf das Verdampfen des Materials zurückzuführen ist. Der breite „Buckel“ bei $24^\circ 2\theta$ wird durch das Glassubstrat verursacht.

5.3.2.2 Magnetowiderstandsmessungen

Für die Magnetowiderstandsmessung wurde eine bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltene Filmprobe mit Leitsilber kontaktiert und mit der Van-der-Pauw-Methode charakterisiert ($T = 10 - 300 \text{ K}$, externes Feld: -20000 bis 20000 Oe). In Abb. 112 ist beispielhaft die Magnetowiderstandsmessung der Probe FCCS13 bei $T = 90 \text{ K}$ dargestellt.

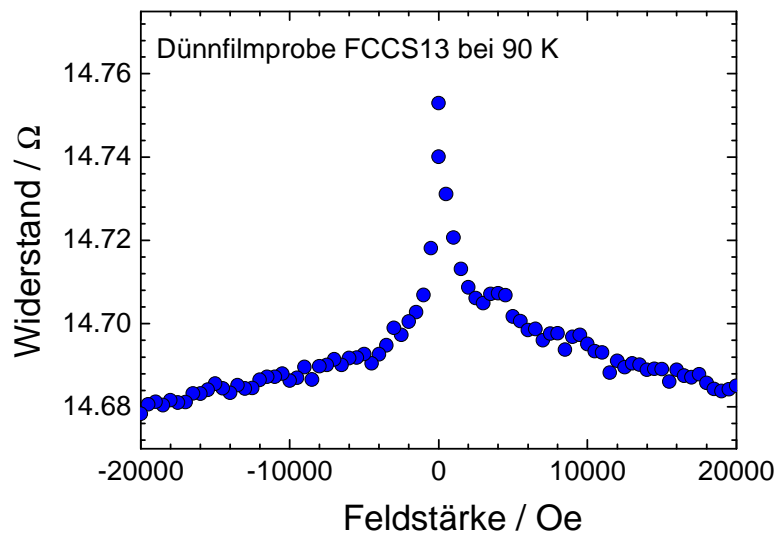


Abb. 112: Magnetowiderstandsmessung der Dünnsfilmprobe FCCS13 bei 90 K

Durch Anlegen eines externen Magnetfelds verringert sich der Widerstand nur geringfügig von $14.76 \text{ } \Omega$ auf $14.68 \text{ } \Omega$, d.h. der MR-Effekt ist mit 0.54% sehr klein. Vermutlich ist die geringe Qualität des Films verantwortlich für diesen kleinen Effekt.

5.3.2.3 Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit wurde in einem Temperaturbereich von 10 bis 300 K durchgeführt (Abb. 113).

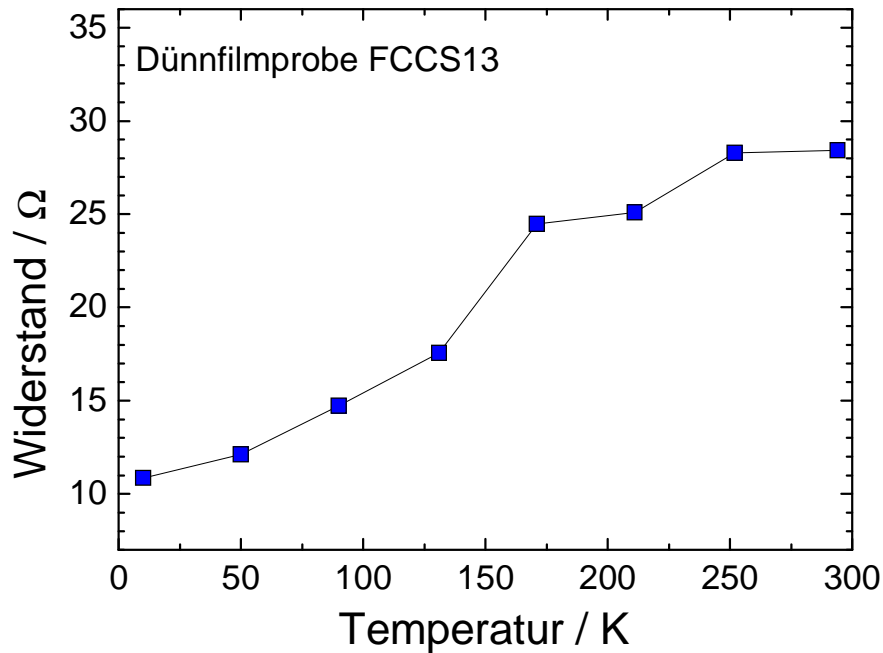


Abb. 113: Leitfähigkeitsmessung der Dünnschichtprobe FCCS13

Wie für CuCr_2Se_4 -Filme beobachtet werden konnte zeigt auch der Fe-haltige Film metallische Leitfähigkeit [147]. Der höhere Widerstand im Vergleich zu den Pulverproben kann auf Löcher im Film zurückgeführt werden, die während des Tempervorgangs entstanden sind.

5.3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Nach jedem Tempervorgang wurde ein Bild der Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Die Oberfläche des Films FCCS13 nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C ist in Abb. 114 zu sehen.

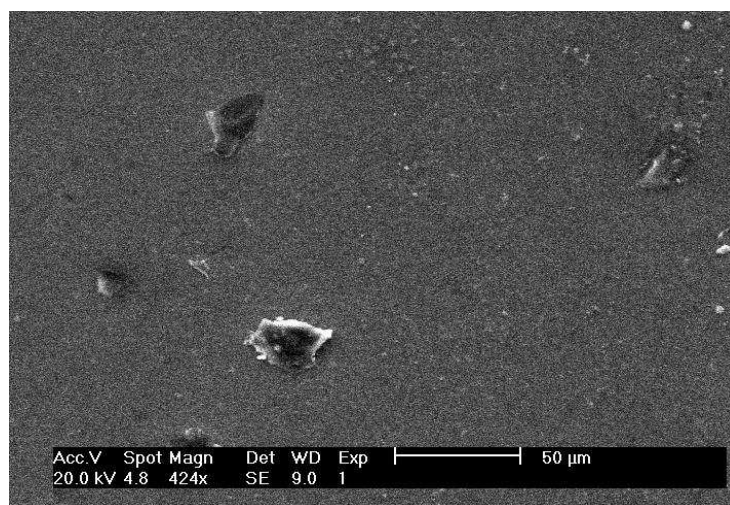


Abb. 114: REM-Bild des Films FCCS13 nach Tempern bei 500 °C (Bildgröße: ca. 300 x 200 µm)

Deutlich sind Veränderungen wie Vertiefungen, Löcher oder sogar Abplatzungen des Films zu erkennen.

5.3.2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Oberfläche des Films FCCS13 wurde vor dem Tempern und nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht (Abb. 115).

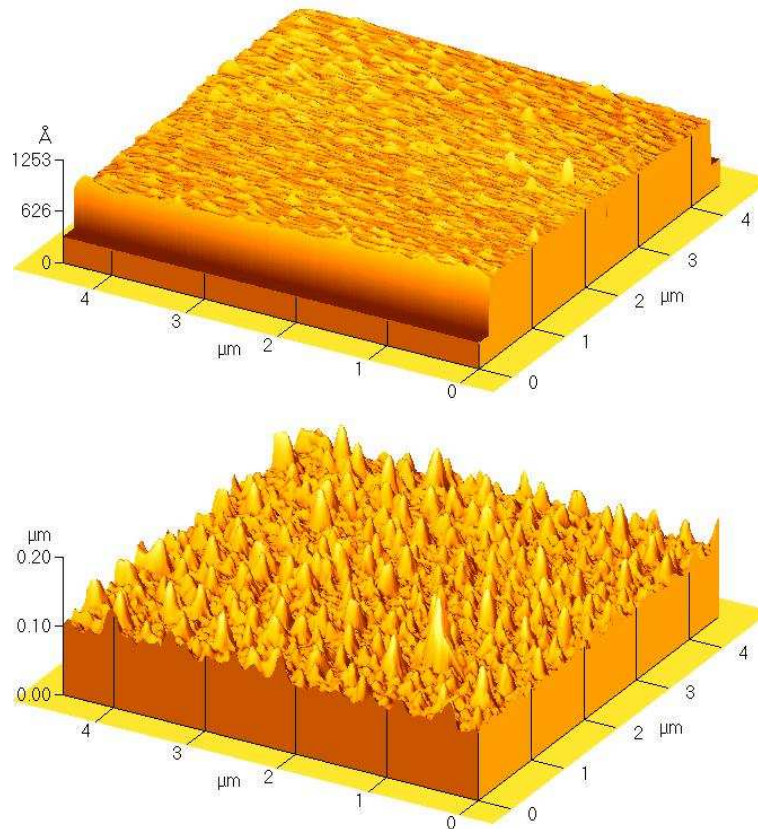


Abb. 115: Contact-AFM Bild der Probe FCCS13 as deposited und nach Tempern bei 500 °C

Die Oberfläche ist deutlich rauer als im as-deposited Zustand was sich auch in der mittleren Oberflächenrauigkeit bemerkbar macht (Abb. 116).

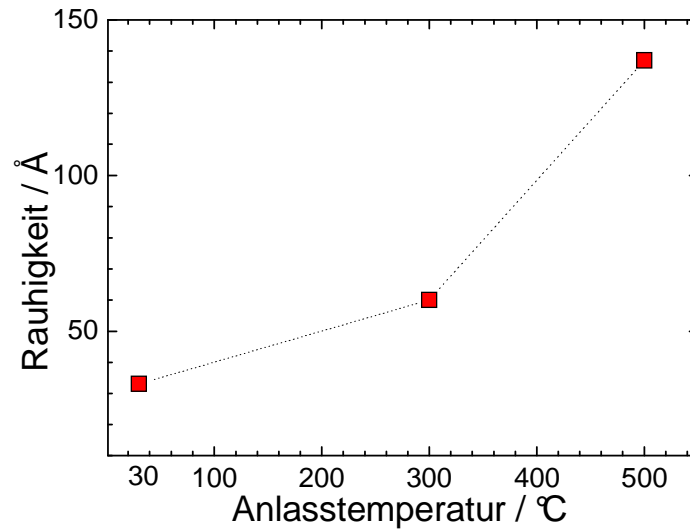


Abb. 116: Veränderung der durchschnittlichen Oberflächenrauigkeit der Dünnschichtprobe FCSS13 durch den Tempervorgang

Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Substitution von Cr durch Fe in $CuFe_xCr_{2-x}Se_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) erfolgreich an Dünnschicht- und Volumenproben durchgeführt werden konnte.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Magnetowiderstandsmaterialien werden seit Jahren in verschiedensten technischen Bereichen wie Festplattenleseköpfe, Speichertechnik und Sensoren genutzt und daher intensiv erforscht. Im Rahmen dieser Doktorarbeit sind Magnetowiderstandsmaterialien auf der Basis von Chromchalkogeniden auf ihre strukturellen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften analysiert worden. Die potenziellen Magnetowiderstandsmaterialien Cr_3Te_4 , Cr_2Te_3 und CuCr_2Se_4 sind als Volumenmaterial und Dünnschichtprobe synthetisiert und charakterisiert worden. Um die magnetischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften zu optimieren, ist die Auswirkung der Substitution von Übergangsmetallen an den Verbindungen $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ untersucht worden.

Phasenreine Cr_3Te_4 -Dünnschichtproben konnten mit der PVD-Methode nicht dargestellt werden. Unabhängig von der Cr/Te-Zusammensetzung der amorphen Filme konnte durch Behandlung der Filme bei verschiedenen Temperaturen kein kristallines Cr_3Te_4 erhalten werden. Wahrscheinlich verhindert die hohe Nukleationsbarriere von Cr_3Te_4 die Kristallisation und favorisiert die Bildung der CrTe_x -Phasen, die eine kleinere Nukleationsbarriere aufweisen. Im Gegensatz dazu können die Verbindungen CrTe_3 und Cr_2Te_3 durch Co-Verdampfung oder aus Mehrschichtsystemen erhalten werden (**Kapitel 4.3.1**). Allerdings gelingt die Darstellung kristalliner Cr_3Te_4 -Filme mit der PLD (Pulsed Laser Deposition)-Methode wenn Cr_3Te_4 -Presslinge als Targetmaterial verwendet werden (**Kapitel 4.3.2**). Bei der ex-situ Temperung der Dünnschichtproben kristallisiert Cr_3Te_4 bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C. In den Pulverdiffraktogrammen sind die Reflexe stark verbreitert, was durch Kristallite im Nanometerbereich verursacht wird. Die Abschätzung der mittleren Kristallitgröße D mit der Scherrer-Gleichung ergibt ca. 18 nm für die kohärent streuenden Bereiche. Im Gegensatz zu Cr_2Te_3 oder CrTe_3 kristallisiert Cr_3Te_4 ohne signifikante Vorzugsorientierung. Die Oberfläche der Cr_3Te_4 -Filme ist nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C stark gestört und von Löchern übersät. Wahrscheinlich werden diese Löcher durch Verdampfen von Cr_3Te_4 gebildet. Für Magnetowiderstandsmessungen muss der Film jedoch glatt und homogen sein, da der MR-Effekt sehr empfindlich von Verunreinigungen und der Probenmorphologie (Korngrößen und -grenzen, Grenzflächenrauigkeit) beeinflusst wird. Die

Beschaffenheit der Target-Presslinge (Festigkeit, Dichte) ist für die Qualität der deponierten Filme von großer Bedeutung. Durch Verwendung eines Targetmaterials, welches als Stab in einer zu 80 % gefüllten Quarzampulle dargestellt wurde, konnte die Oberflächenbeschaffenheit der Filme verbessert werden, aber für die Messung des MR-Effekts ist die Qualität der Oberflächen noch nicht ausreichend. Bei allen mit diesem Target abgeschiedenen Filmen befinden sich auf der Oberfläche Materialabscheidungen, die bei dem PLD-Prozess gebildet wurden. Um die Filmqualität weiter zu optimieren, müssen die besten Einstellungen für die Energie des Laserpulses, für die Wiederholungsrate des Lasers, für den Druck des Hintergrundgases und den Abstand des Targets vom Substrat ermittelt werden. Da die PLD-Abscheidungen in Kooperation mit der AG Janek (Universität Gießen) durchgeführt wurden und solche Parameteroptimierungen zeitaufwändig sind, konnten diese Optimierungen im Rahmen der Doktorarbeit nicht durchgeführt werden.

Die Substitution von Cr durch Fe in $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0 - 0.2$) war sowohl bei Dünnschicht- als auch Volumenproben erfolgreich (**Kapitel 4.4**). Im Röntgendiffraktogramm der ungetemperten ternären Dünnschichtprobe $\text{Cr}_{1.82}\text{Fe}_{0.18}\text{Te}_3$ (3.5 At.-% Fe) sind nur wenig intensive und breite Reflexe an den Positionen von trigonalem Cr_2Te_3 in zufälliger Orientierung zu beobachten. Nach dem Tempern bei 200 °C (1 Stunde in Ar) ist eine deutliche Zunahme der Intensität der (00l)-Reflexe zu beobachten, während die Intensität der anderen Reflexe nicht signifikant zunimmt. Dieses Ergebnis ist ein Beleg, dass das Material in einer Vorzugsorientierung kristallisiert und das Kristallwachstum entlang der c-Achse senkrecht zum Substrat bevorzugt ist. Bei Temperaturerhöhung auf 300 °C setzt sich dieser Prozess fort. Zusätzlich werden neue Reflexe beobachtet, die auf die Bildung einer neuen Phase deuten, welche als hoch texturiertes CrTe_3 identifiziert werden konnte. Die Kristallisation von CrTe_3 aus amorphen Cr/Te-Filmen wurde schon in früheren Arbeiten beobachtet. Trotz der Abweichung in der Stöchiometrie ist die Kristallisation von Schichtverbindungen in Dünnschichtproben bevorzugt. Dieses Verhalten liegt höchstwahrscheinlich an Oberflächeneffekten, da texturierte Schichtverbindungen keine ungesättigten Bindungen an der Oberfläche aufweisen und daher energetisch bevorzugt gebildet werden. Zusätzlich könnte die Höhe der Nukleationsbarrieren konkurrierender Verbindungen eine wichtige Rolle spielen. D.h., das System weicht

dem Gleichgewichtsphasendiagramm aus und bei Cr_2Te_3 scheint intermediär die Bildung von CrTe_3 und amorphem Cr bevorzugt zu sein. Überraschend ist, dass bei der Erhöhung der Temperatur auf 400 °C CrTe_3 abgebaut wird und (00 l)-texturiertes $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ als einzige Phase kristallisiert. Eine umfassende Untersuchung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Fe-substituiertem Cr_2Te_3 wurde mit Volumenproben durchgeführt (**Kapitel 4.4.2**). Die Substitution von Cr durch Fe führt zu einer systematischen Änderung der Gitterparameter, was ein Hinweis auf den isomorphen Ersatz von Cr durch Fe ist. Interessanterweise wird die a -Achse mit zunehmendem Fe-Anteil länger, während die c -Achse kürzer wird. Dabei ist die Expansion der a -Achse (6.8011 Å für $x = 0.0$ und 6.8044 Å für $x = 0.2$, $\Delta = 0.05\%$) weniger stark ausgeprägt als die Kontraktion der c -Achse (12.0524 Å für $x = 0.0$ und 12.0130 Å für $x = 0.2$, $\Delta = 0.33\%$). Daher nimmt das Elementarzellvolumen mit zunehmendem Fe-Gehalt von 482.80 Å^3 ($x = 0.0$) auf 481.69 Å^3 ($x = 0.2$) ab. Die Expansion der a -Achse könnte durch den größeren Ionenradius von Fe(III) in der high-spin Konfiguration (0.645 Å) verglichen mit dem Ionenradius von Cr(III) (0.615 Å) hervorgerufen werden. Die Kontraktion der c -Achse mit steigendem Substitutionsgrad lässt sich damit erklären, dass die Metall-Metall-Abstände der benachbarten flächenverknüpften MTe_6 -Oktaeder kürzer werden. Dies deutet auf stärkere Cr(III)-Fe(III)-Bindungen verglichen mit den Cr(III)-Cr(III)-Bindungen hin. Im Rahmen der Genauigkeit der Rietveld-Methode werden für die M-Te-Bindungslängen keine wesentlichen Änderungen in Abhängigkeit vom Fe-Anteil beobachtet. Die Ergebnisse der Mössbaueruntersuchung ergeben Hinweise darauf, dass die Fe-Atome nicht statistisch über die drei möglichen Metallplätze verteilt sind. Die Werte für die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung lassen jedoch eindeutig den Schluss zu, dass Fe als Fe(III) im high-spin-Zustand vorliegt. Die EXAFS-Spektren der Fe- und Cr-Kante sind sehr ähnlich, was darauf hinweist, dass eine identische Koordinationsumgebung um die Absorberatome vorliegt. Dies ist ein weiterer Beweis, dass Cr durch Fe isomorph ersetzt wird. Die FT-EXAFS-Spektren werden von einer Koordinationsschale dominiert, welche der M-Te-Bindung zugeordnet werden kann. Der durchschnittliche Fe-Te-Abstand ist um ca. 0.02 Å länger als der durchschnittliche Cr-Te-Abstand, was mit dem Unterschied der Ionenradien begründet werden kann. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungs- und -absorptionsuntersuchungen belegen, dass Cr durch Fe unter Erhalt der Cr_2Te_3 -Struktur substituiert wird.

Die Curie-Temperatur nimmt mit steigendem Fe-Gehalt von 173 K für Cr_2Te_3 auf 145 K für $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Te}_3$ linear ab. Diese Beobachtung ist etwas überraschend und eine einfache Erklärung kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden. Eine Möglichkeit ist, dass die durch Fe(III) d^5 zusätzlich eingebrachten Elektronen partiell delokalisiert werden. Durch die Substitution von Cr(III) durch Fe(III) stehen dann weniger lokalisierte Elektronen für die magnetischen Austauschwechselwirkungen zur Verfügung, was die Reduktion von T_c mit zunehmendem Fe-Gehalt erklären könnte. Die Verkürzung der M-M-Abstände mit zunehmendem Fe-Gehalt zwischen flächenverknüpften MTe_6 -Oktaedern deutet auf eine Stärkung der M-M-Bindungen hin. D.h., die Elektronen werden teilweise für diese Bindungen benutzt und stehen damit nicht mehr für die magnetischen Austauschwechselwirkungen zur Verfügung. Das effektive magnetische Moment beträgt für alle Proben ca. $4.2 \mu_B$ pro M-Atom. Dieser Wert ist typisch für Cr(III) in Chromchalkogeniden, aber größer als der spin-only-Wert von $3.87 \mu_B$ für Cr^{3+} .

Bei der Messung des elektrischen Widerstands der Pulverproben wird der Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten für Cr_2Te_3 zwischen 170 und 190 K beobachtet. Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur von 0.08Ω bei 20 K auf 0.14Ω bei Raumtemperatur zu. Dieses metallische Verhalten ist charakteristisch für Cr_2Te_3 und die meisten Chromtelluride. Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird die Übergangstemperatur zu kleineren Werten verschoben, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Magnetmessungen ist. Die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Fe-Gehalt zu. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die durch Fe(III) d^5 zusätzlich eingebrachten Elektronen zumindest teilweise in Bändern delokalisiert werden. Diese Beobachtung erklärt auch, dass das magnetische Moment pro M-Atom für alle Zusammensetzungen nahezu identisch ist.

Die Substitution von Cu durch Ag in $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) scheint bei Dünnschichtproben erfolgreich zu sein. Allerdings gelingt die Substitution nicht bei Volumenproben und AgCrSe_2 wird als Nebenphase neben nicht substituiertem CuCr_2Se_4 gebildet (**Kapitel 5.2**). Im Pulverdiffraktogramm der Dünnschichtprobe $\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ werden im ungetemperten Zustand wenig intensive und breite Reflexe an den Positionen der kubischen CuCr_2Se_4 -Struktur beobachtet. Nach der Temperaturbehandlung bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt Cu_3Se_2 als Verunreinigung auf. Das Tempern

bei 300 °C führt zum Abbau von Cu_3Se_2 und die Intensität des (222)-Reflexes des Selenospinells nimmt zu und der (111)-Reflex taucht auf. Bei 400 und 450 °C wird eine weitere Zunahme der Intensität der Reflexe von (*hkl*)-texturiertem $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ als einziger Phase beobachtet. Bei 500 °C nehmen die Reflexintensitäten ab, was auf den Abbau durch Verdampfen zurückzuführen ist. Bis 400 °C kann keine signifikante Veränderung der Oberfläche beobachtet werden. Allerdings treten signifikante Veränderungen bei 450 °C auf und an der Oberfläche wird eine „körnige“ Struktur ausgebildet. Dies spiegelt sich auch in der Entwicklung der Oberflächenrauigkeit wieder. Eine umfassende Untersuchung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) wurde mit den Pulverproben durchgeführt (**Kapitel 5.2.1**). Alle Untersuchungen belegen, dass Cu in nicht durch Ag substituiert werden konnte. Die Pulverdiffraktogramme der substituierten Verbindungen zeigen keine Verschiebung der Reflexlagen, was bei einem erfolgreichen Einbau von Ag (Ionenradien: $\text{Ag}^+ = 1.00 \text{ \AA}$; $\text{Cu}^+ = 0.60 \text{ \AA}$) erwartet werden kann. Alle Proben zeigen einen Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten und die Curie-Temperatur beträgt immer $T_C = 435 \text{ K}$ und entspricht der Curie-Temperatur von CuCr_2Se_4 . Das Vorliegen von AgCrSe_2 ($T_C = 475 \text{ K}$) hat scheinbar keinen Einfluss auf die ermittelten Curie-Temperaturen.

Die Substitution von Cr durch Fe in $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) war sowohl bei Dünnschicht- als auch bei Volumenproben erfolgreich (**Kapitel 5.3**). Bei der Dünnschichtprobe $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$ wurden nach der Temperaturbehandlung bei 300 °C intensitätsschwache und breite Reflexe an den Positionen der kubischen CuCr_2Se_4 -Struktur beobachtet. Bei 400 °C ist der (222)-Reflex am intensivsten und weitere Reflexe der kubischen CuCr_2Se_4 -Struktur treten auf. Bei $T = 500 \text{ °C}$ nimmt die Intensität der Reflexe durch Verdampfen des Materials geringfügig ab. Für Magnetwiderstandsmessung wurde die bei 400 °C erhaltene Schichtprobe verwendet. In einem externen Magnetfeld wird jedoch der Widerstand bei 90 K nur geringfügig von $14.76 \text{ } \Omega$ auf $14.68 \text{ } \Omega$ verringert, d.h. der MR-Effekt ist mit 0.54 % sehr klein. Vermutlich ist die ungenügende Qualität des Films für diesen außerordentlich kleinen Effekt verantwortlich. Das Material zeigt metallisches Verhalten, wie es bereits für CuCr_2Se_4 -Filme gefunden werden konnte. Der höhere Widerstand im Vergleich zu den Pulverproben könnte auf Löcher in der Oberfläche des Films zurückzuführen sein, die während des Tempervorgangs gebildet wurden. Der Einfluss der

Fe-Substitution auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ ($x = 0.0 - 0.3$) wurde an Volumenproben untersucht (**Kapitel 5.3.1**). Bis zu einem Fe-Anteil von $x = 0.3$ werden keine Nebenphasen gebildet und für $x = 0.4$ kann als Verunreinigung $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ identifiziert werden. Mit zunehmendem Fe-Gehalt kontrahiert die a -Achse (10.3234 \AA für $x = 0.0$ und 10.3013 \AA für $x = 0.3$) und damit einhergehend das Elementarzellvolumen (1100.02 \AA^3 für $x = 0.0$; 1093.14 \AA^3 für $x = 0.3$) sowie der (Cr/Fe)-Se-Abstand. Diese Kontraktion kann auf die partielle Substitution von Cr(III) durch Fe(III) zurückgeführt werden, obwohl der Ionenradius von Cr(III) kleiner als der von Fe(III) ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass Fe(III)-Se-Bindungen eine größere Kovalenz aufweisen als Cr(III)-Se-Bindungen und daher die Argumentation mit Ionenradien nur eingeschränkt gültig ist. Mit EXAFS-Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass Fe auf den Oktaederplätzen eingebaut wird und nicht auf Tetraederplätzen. Das Nahkantenfeinstrukturspektrum (XANES), die EXAFS-Oszillationen und die fouriertransformierten EXAFS-Daten (FT-EXAFS) der Cr- und Fe-Kanten von $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$ belegen die Ähnlichkeit der Umgebungen um Fe und Cr. Das FT-EXAFS-Spektrum wird von einer Koordinationsschale dominiert, welche der M-Se-Bindung zuzuschreiben ist. Der Fe-Se-Abstand ist um ca. 0.06 \AA kleiner als die Cr-Se-Bindung, was die Entwicklung der Zellparameter mit zunehmendem Fe-Gehalt erklärt. Das ^{57}Fe -Mößbauerspektrum von $\text{CuFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{Se}_4$ kann mit einem Dublett mit den Kenngrößen $\delta_{\text{IS}} = 0.32 \text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{Q}} = 0.45 \text{ mm/s}$ ($\Gamma = 0.28 \text{ mm/s}$) gut angepasst werden kann. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit Fe(III) in der high-spin Konfiguration. Vergleichbare Werte wurden für Fe(III) in der high-spin Konfiguration in Te-Umgebung berichtet. Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird der Übergang von para- zu ferromagnetischem Verhalten zu niedrigeren Temperaturen verschoben ($T_{\text{C}} = 429 \text{ K}$ für $x = 0.0$, $T_{\text{C}} = 290 \text{ K}$ für $x = 0.3$). Eine Abnahme der Curie-Temperatur mit steigendem Fe-Gehalt konnte auch für die Spinelle $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ und $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ beobachtet werden, in denen Cu auf den Tetraederplätzen durch Fe ersetzt wurde. Das magnetische Verhalten der Substitutionsverbindungen wurde ausführlich diskutiert. Mit zunehmendem Fe-Gehalt nimmt das magnetische Moment pro Metallatom zu. Allerdings stehen die experimentellen Daten z.T. im Widerspruch zu Literaturangaben. Das magnetische Moment ist deutlich kleiner als der erwartete spin-only-Wert. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass das Valenzbandloch (oder einsame Elektron) dem lokalen magnetischen Moment der Cr(III)/Fe(III) entgegengesetzt ausgerichtet ist. Die

elektrische Leitfähigkeit zeigt einen positiven Temperaturkoeffizienten. Der Betrag des Widerstandes von etwa 6 m Ω /cm bei 300 K und die relativ geringe Änderung mit der Temperatur sind typisch für ein „schlechtes“ Metall. In der Literatur wird der spezifische Widerstand mit 0.28 m Ω /cm angegeben. Der Unterschied zu dem an Presslingen erhaltenen Werten kann auf Korngrenzeneffekte zurückgeführt werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann kein Einfluss des Fe-Gehalts auf das elektrische Verhalten festgestellt werden.

Im Rahmen der Doktorarbeit konnte nachgewiesen werden, dass die partielle Substitution einzelner Elemente in Cr-Telluriden und Spinellen sowohl in dünnen Filmen als auch Volumenproben zu erheblichen Änderungen der magnetischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften führt. Das langfristige Ziel, neue Magnetwiderstandsmaterialien darzustellen, konnte nicht erreicht werden. Die Qualität der Filme war nicht gut genug, so dass keine endgültige Entscheidung getroffen werden kann, ob die untersuchten Materialien für Magnetwiderstandsanwendungen geeignet sind.

Eine Herausforderung für zukünftige Arbeiten ist die Herstellung von qualitativ hochwertigen Dünnschichtproben. Erst mit solchen Proben kann der Nachweis erbracht werden, ob es sich um geeignete MR-Materialien handelt oder nicht. Die Fe-Substitutionen haben zu einer Erniedrigung der Curie-Temperatur der Materialien geführt, was nicht gut verstanden ist. Hier könnten Rechnungen der elektronischen Bandstrukturen zu einem Verständnis des Einflusses von Fe auf die magnetischen Eigenschaften führen. Der chemischen Variation von Chalkogenospinellen sind nahezu keine Grenzen gesetzt. Viele Übergangsmetallkationen sind flexibel in Bezug auf die Oxidationsstufe als auch in Bezug auf die Koordinationsumgebung.

7 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit hilfreich beigetragen haben:

Zunächst gebührt ein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für zahlreiche motivierende wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Gespräche.

Der gesamten Arbeitsgruppe und insbesondere meinen „Düfi“-Kollegen Dr. Malte Behrens, Carolin Braun, Bastian Dietl, Kathrin Gerwien, Jannes Opey und Dr. Jan Tomforde danke ich für die gute Zusammenarbeit, die nette Arbeitsatmosphäre und die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, auch über den dienstlichen Rahmen hinaus.

Außerhalb unseres Instituts wurde meine Arbeit durch Kooperationspartner unterstützt:

Dafür gilt mein Dank Herrn PD Dr. Daniel Bürgler (Forschungszentrum Jülich) und seiner Arbeitsgruppe für die kooperative Zusammenarbeit. Dabei gilt mein besonderer Dank Dr. Heiko Braak, für seine Leitfähigkeitsmessungen.

Bei Prof. Dr. Jürgen Janek und Dipl. Chem. Boris Mogowitz (Justus-Liebig-Universität Giessen) bedanke ich mich für die Synthese zahlreicher dünner Cr_3Te_4 -Filme im PLD-Verfahren.

Ein Dank gebührt ebenfalls dem Sekretariat, den Mitarbeitern der Werkstatt und allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir während der Promotionszeit größtmögliche Unterstützung zukommen ließen und somit diese Arbeit erst möglich machten und meiner Freundin Christina, die mich in allen Lebenslagen unterstützt hat und mir stets zur Seite stand. Ein weiterer Dank gilt Oliver Hensel und Dr. Holger Eckmann für viele aufbauende Gespräche.

8 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Auf der Suche nach neuen Magnetowiderstandsmaterialien auf der Basis von Chromchalkogeniden“ selbständig – abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, Mai 2008

9 Lebenslauf

LEBENS LAUF

Enno May

PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 16. Juli 1975
Geburtsort: Bremervörde
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig, keine Kinder

AUSBILDUNG

05/2004 – 07/2008 **Christian-Albrechts Universität zu Kiel**
Promotion in Anorganischer Chemie (Prof. Dr. W. Bensch)

10/2003 – 03/2004 **TFH „Georg Agricola“ zu Bochum**
Diplomarbeit: Fachbereich Maschinen- und Verfahrenstechnik
(Prof. Dr. R. Lotzien)
Thema: Untersuchung des Verteilungsverhaltens von
Flockungshilfsmitteln in einer Papiersuspension unter Berücksichtigung
der Streuungsparameter

10/1999 – 04/2004 **TFH „Georg Agricola“ zu Bochum**
Studium der Allgemeinen Verfahrenstechnik,
Abschluss Diplom

08/1997 – 06/1999 **DOW Deutschland Inc.**
Ausbildung zum Chemielaboranten

08/1988 – 05/1995 **Gymnasium Bremervörde**
Abitur

WEHRDIENST

07/1995 – 06/1996 Zivildienst im Kreiskrankenhaus Bremervörde

10 Anhang

Probenliste- Pulverproben

Nr.	Name	Summenformel	Herstellung
1	241	Cr ₂ Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
2	242	Cr ₂ Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
3	243	Cr _{1,95} Fe _{0,05} Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
4	244	Cr _{1,95} Fe _{0,05} Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
5	245	Cr _{1,9} Fe _{0,1} Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
6	246	Cr _{1,9} Fe _{0,1} Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
7	247	Cr _{1,85} Fe _{0,15} Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
8	251	Cr _{1,8} Fe _{0,2} Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
9	252	Cr _{1,8} Fe _{0,2} Te ₃	2d RT-950°C; 14d; 3d 950°C-RT
10	Fe1B	CrTe ₃	6h RT-300°C; 24h; 30h -450°C; 96h; 84h - RT
11	Fe2A	Cr _{0,9} Fe _{0,1} Te ₃	6h RT-300°C; 24h; 30h -450°C; 96 h; 84h -RT
12	Fe2B	Cr _{0,9} Fe _{0,1} Te ₃	6h RT-300°C; 24h; 30h -450°C; 96 h; 84h -RT
13	Fe3A	Cr _{0,8} Fe _{0,2} Te ₃	6h RT-300°C; 24h; 30h -450°C; 96 h; 84h -RT
14	Fe3B	Cr _{0,8} Fe _{0,2} Te ₃	6h RT-300°C; 24h; 30h -450°C; 96 h; 84h -RT
15	Fe4A	FeCr ₂ Te ₄	2d RT-700°C; 8d; 3d -RT
16	Fe4B	FeCr ₂ Te ₄	2d RT-700°C; 8d; 3d -RT
17	Fe5A	FeTe ₂	2d RT-700°C; 8d; 3d -RT
18	Fe5B	FeTe ₂	2d RT-700°C; 8d; 3d -RT
19	V1A	Cr _{1,9} V _{0,1} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
20	V1B	Cr _{1,9} V _{0,1} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
21	V2A	Cr _{1,8} V _{0,2} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
22	V2B	Cr _{1,8} V _{0,2} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
23	V3A	Cr _{1,6} V _{0,4} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
24	V3B	Cr _{1,6} V _{0,4} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
25	Cu1A	Cr _{1,9} Cu _{0,1} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
26	Cu1B	Cr _{1,9} Cu _{0,1} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
27	Cu2A	Cr _{1,8} Cu _{0,2} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
28	Cu2B	Cr _{1,8} Cu _{0,2} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
29	Cu3A	Cr _{1,6} Cu _{0,4} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
30	Cu3B	Cr _{1,6} Cu _{0,4} Te ₃	24h Rt-950°C; 10d; 2d -RT
31	CuCr2X1A	CuCr ₂ Te ₃ Se ₁	1d RT-600°C; 17d; 3d -RT
32	CuCr2X2A	CuCr ₂ Te ₂ Se ₂	1d RT-600°C; 17d; 3d -RT
33	CuCr2X3A	CuCr ₂ Te ₁ Se ₃	1d RT-600°C; 17d; 3d -RT
34	CuCr2X1B	CuCr ₂ Te ₃ Se ₁	1d RT-650°C; 17d; 3d -RT
35	CuCr2X2B	CuCr ₂ Te ₂ Se ₂	1d RT-650°C; 17d; 3d -RT
36	CuCr2X3B	CuCr ₂ Te ₁ Se ₃	1d RT-650°C; 17d; 3d -RT
37	AgTe1	AgCr ₂ Te ₄	1d RT-600°C; 17d; 3d -RT
38	AgTe2	AgCr ₂ Te ₄	1d RT-650°C; 17d; 3d -RT
39	AgTe3	AgCr ₂ Te ₄	1d RT-500°C; 8d; 3d -RT
40	AgSe1	AgCr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 17d; 3d -RT
41	AgSe2	AgCr ₂ Se ₄	1d RT-650°C; 17d; 3d -RT
42	AgSe3	AgCr ₂ Se ₄	1d RT-500°C; 8d; 3d -RT
43	Ag01A	CuCr ₂ Se ₄	1d RT-500°C; 8d; 3d -RT
44	Ag02A	Cu _{0,9} Ag _{0,1} Cr ₂ Se ₄	1d RT-500°C; 8d; 3d -RT
45	Ag03A	Cu _{0,8} Ag _{0,2} Cr ₂ Se ₄	1d RT-500°C; 8d; 3d -RT
46	Ag04A	Cu _{0,7} Ag _{0,3} Cr ₂ Se ₄	1d RT-500°C; 8d; 3d -RT
47	Ag01B	CuCr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
48	Ag02B	Cu _{0,9} Ag _{0,1} Cr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
49	Ag03B	Cu _{0,8} Ag _{0,2} Cr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT

50	Ag04B	Cu _{0,7} Ag _{0,3} Cr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
51	EM51	CuCr ₂ Se ₄	2d-700°C;3d;1d-1050°C;3d;13h1090°C;4,5 d-RT
52	EM52	Cu _{0,9} Fe _{0,1} Cr ₂ Se ₄	2d-700°C;3d;1d-1050°C;3d;13h10 90°C;4,5d-RT
53	EM53	Cu _{0,7} Fe _{0,3} Cr ₂ Se ₄	2d-700°C;3d;1d-1050°C;3d;13h10 90°C;4,5d-RT
54	EM54	Cu _{0,5} Fe _{0,5} Cr ₂ Se ₄	2d-700°C;3d;1d-1050°C;3d;13h10 90°C;4,5d-RT
55	EM55	Cu _{0,9} Fe _{0,1} Cr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
56	EM56	Cu _{0,7} Fe _{0,3} Cr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
57	EM57	Cu _{0,5} Fe _{0,5} Cr ₂ Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
58	EM58	CuCr ₂ Se ₄	2d-700°C;3d;1d-1050°C;3d;13h1090°C;4,5 d-RT
59	EM59	Cu _{0,9} Fe _{0,1} Cr ₂ Se ₄	2d-700°C;3d;1d-1050°C;3d;13h10 90°C;4,5d-RT
60	EM60	Cu _{0,7} Fe _{0,3} Cr ₂ Se ₄	2d-700°C;3d;1d-1050°C;3d;13h10 90°C;4,5d-RT
61	EM61	Cu _{0,9} Fe _{0,1} Cr _{1,9} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
62	EM62	Cu _{0,7} Fe _{0,3} Cr _{1,7} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
63	EM63	Cu _{0,5} Fe _{0,5} Cr _{1,5} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
64	EM64	Cu ₁ Fe _{0,1} Cr _{1,9} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
65	EM65	Cu ₁ Fe _{0,3} Cr _{1,7} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
66	EM66	Cu ₁ Fe _{0,5} Cr _{1,5} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
67	EM67	Cu ₁ Fe _{0,2} Cr _{1,8} Se ₄	2d RT-600°C; 7,5d; 3d -RT
68	EM68	Cu ₁ Fe _{0,4} Cr _{1,6} Se ₄	2d RT-600°C; 7,5d; 3d -RT
69	EM69	Cu _{0,9} Fe _{0,2} Cr _{1,9} Se ₄	2d RT-600°C; 7,5d; 3d -RT
70	EM70	Cu ₁ Cr _{1,9} Se ₄	2d RT-600°C; 7,5d; 3d -RT
71	EM71	Cu _{1,1} Cr ₂ Se ₄	2d RT-600°C; 7,5d; 3d -RT
72	EM72	Cu _{1,1} Cr _{1,9} Se ₄	2d RT-600°C; 7,5d; 3d -RT
73	EM73	Cr ₃ Te ₄	2d-450°C;2d;2d-800°C;5d;3d-RT
74	EM74	Cr ₃ Te ₄	2d-450°C;2d;2d-800°C;5d;3d-RT
75	EM75	Cr ₃ Te ₄	7d-100°C;2d;2d-800°C;5d-RT
76	EM76	Cr ₃ Te ₄	7d-100°C;2d;2d-800°C;5d-RT
77	EM77	Cu ₁ Fe _{0,1} Cr _{1,9} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
78	EM78	Cu ₁ Fe _{0,2} Cr _{1,8} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
79	EM79	Cu ₁ Fe _{0,3} Cr _{1,7} Se ₄	1d RT-600°C; 8d; 3d -RT
80	EM80	Cr ₃ Te ₄	3d-1100°C;7d;1d-RT
81	EM81	Cr ₃ Te ₄	3d-1100°C;7d;1d-RT
82	EM82	Cr ₃ Te ₄	1d-500°C;5d;1d-RT
83	EM83	Cr ₃ Te ₄	1d-900°C;6d;1d-RT
84	EM84	Cr ₂ Te ₃	2d-950°C;14d, 3d-RT
85	EM85	Cr _{1,95} Fe _{0,05} Te ₃	2d-950°C;14d, 3d-RT
86	EM86	Cr _{1,9} Fe _{0,1} Te ₃	2d-950°C;14d, 3d-RT
87	EM87	Cr _{1,85} Fe _{0,15} Te ₃	2d-950°C;14d, 3d-RT
88	EM88	Cr _{1,8} Fe _{0,2} Te ₃	2d-950°C;14d, 3d-RT
89	EM89	Cr ₃ Te ₄ (10g für Pille)	1d-900°C;5d, 1d-RT
90	EM90	Cr ₃ Te ₄ (10g für Pille)	1d-900°C;5d, 1d-RT
91	EM91	Cr ₃ Te ₄ (10g für Pille)	1d-900°C;5d, 1d-RT
92	EM92	Cr _{1,9} Fe _{0,1} Te ₃	1d-950°C;5d, 1d-RT
93	EM93	Cu ₁ Cr ₂ Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
94	EM94	Cu ₁ Fe _{0,1} Cr _{1,9} Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
95	EM95	Cu ₁ Fe _{0,2} Cr _{1,8} Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
96	EM96	Cu ₁ Fe _{0,3} Cr _{1,7} Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
97	EM97	Cu ₁ Fe _{0,4} Cr _{1,6} Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
98	EM98	Cu ₁ Fe _{0,5} Cr _{1,5} Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
99	EM99	Cu _{0,9} Fe _{0,1} Cr ₂ Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
100	EM100	Cu _{0,8} Fe _{0,2} Cr ₂ Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
101	EM101	Cu _{0,7} Fe _{0,3} Cr ₂ Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
102	EM102	Cu _{0,6} Fe _{0,4} Cr ₂ Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
103	EM103	Cu _{0,5} Fe _{0,5} Cr ₂ Te ₄	1d-650°C;8d;3d-RT
104	EM104	Cu ₁ Cr ₂ Te ₄	1d-600°C;8d;3d-RT
105	EM105	Cu ₁ Fe _{0,1} Cr _{1,9} Te ₄	1d-600°C;8d;3d-RT

106	EM106	Cu1Fe0,2Cr1,8Te4	1d-600°C;8d;3d-RT
107	EM107	Cu1Fe0,3Cr1,7Te4	1d-600°C;8d;3d-RT
108	EM108	Cu1Cr2Te4	1d-700°C;8d;3d-RT
109	EM109	Cu1Fe0,1Cr1,9Te4	1d-700°C;8d;3d-RT
110	EM110	Cu1Fe0,2Cr1,8Te4	1d-700°C;8d;3d-RT
111	EM111	Cu1Fe0,3Cr1,7Te4	1d-700°C;8d;3d-RT

Probenliste – Dünnfilmproben

Nr.	Name	Substrat		EDX				Dicke	Bemerkungen
		Si	Glas	Cr %	Te %				
1	TMR 1			22,5	77,5				E-Beam Cr3Te4
2	TMR 2			25,9	74,1				E-Beam Cr3Te4
3	TMR 3			14,0	86,0				E-Beam Cr3Te4
4	TMR 4			10,8	89,2				E-Beam Cr3Te4
5	TMR 5			82,3	17,7				E-Beam Cr3Te4
6	TMR 6			86,5	13,5				E-Beam Cr3Te4
7	TMR 7			88,0	12,0				E-Beam Cr3Te4
8	TMR 8			46,5	53,5				
9	TMR 9			91,8	8,2				
10	TMR 10			90,4	9,6				
11	TMR 11			75,0	25,0				
12	TMR 12			25,0	75,0				
13	TMR 13			25,0	75,0				
14	TMR 14			46,0	54,0				
15	TMR 15			75,0	25,0				Cr: 20s offen;10s zu
16	TMR 16								Cr: 10s offen; 5s zu
17	TMR 17			72,0	28,0				Cr: 5s offen; 15s zu
18	TMR 18			62,0	38,0				Cr: 5s offen; 15s zu
19	TMR 19			12,0	88,0				Cr: 10s offen; 30s zu
20	TMR 20			50,5	49,5				ca.4h Cr als 1.Lage
21	TMR 21			50,4	49,6				ca.60s Cr als 1.Lage
22	TMR 22			55,3	44,7				ca.60s Cr als 1.Lage
23	TMR 23			36,9	63,1				ca.60s Cr als 1.Lage
24	TMR 24			55,9	44,1				ca.60s Cr als 1.Lage
25	TMR 25			47,7	52,3				ca.60s Cr als 1.Lage
26	TMR 26			36,1	63,9			25	
27	TMR 27			36,5	63,5			41	
28	TMR 28								
29	TMR 29							28	
30	TMR 30							28	
31	TMR 31							27	
32	TMR 32							57	
33	TMR 33							87	
34	TMR 34			33,1	66,9			79	
35	TMR 35			49,6	50,4			87	
36	TMR 36			32,2	67,8			88	
37	TMR 37			35,0	65,0			170	
38	TMR 38			30,5	69,5			175	
39	TMR 39			36,3	63,7			123	
40	TMR 40			30,8	69,2			186	

41	TMR 41			29,0	71,0			290	
42	TMR 42			20,3	79,7			45	
43	TMR 43			38,0	62,0			132	
44	TMR 44			38,0	62,0			124	
45	TMR 45			24,0	76,0			93	
46	TMR 46			19,5	80,5			228	
47	TMR 47			17,7	82,3			230	
48	TMR 48			20,7	79,3			217	
49	TMR 49			28,3	71,7			160	
				Cr %					
50	Cr_01			100					Cr-Film
51	Cr_02			100					Cr-Film
52	Cr_03			100					Cr-Film
53	Cr_04			100					Cr-Film
54	Cr_05			100					Cr-Film
55	Cr_06			100					Cr-Film
56	Cr_07			100					Cr-Film
57	Cr_08			100					Cr-Film
58	Cr_09			100					Cr-Film
59	Cr_10			100					Cr-Film
60	Cr_11			100					Cr-Film
61	Cr_12			100					Cr-Film
				Cr %	Te %				
62	CT_P1			38,3	61,7			50	Cr/Te/Cr Filme
63	CT_P2			29,9	70,1			52	Cr/Te/Cr Filme
64	CT_P3			41,9	58,1			31	Cr/Te/Cr Filme
65	CT_P4			39,7	60,3			31	Cr/Te/Cr Filme
				Cr %	Te %	Fe %			
66	CFT 1		x	58	37	5		143	
67	CFT 2		x	37	60	3			
68	CFT 3		x	36	58	6			
69	CFT 4		x	34	61	5			
				Ag %	Cr %	Se %			
70	ACS 1		x	20,0	20,0	60,0		150	PD Mischphasen
71	ACS 2		x	21,0	23,0	56,0		200	PD Mischphasen
72	ACS 3		x	14,0	22,0	64,0		200	PD Mischphasen
73	ACS 4	x						200	PD Mischphasen
				Ag %	Cr %	Te %			
74	ACT 1	x							PD Mischphasen
75	ACT 2	x							PD Mischphasen
76	ACT 3		x						PD Mischphasen
77	ACT 4	x							PD Mischphasen
				Ag %	Cu %	Cr %	Se %		
78	ACCS 1	x						100	
79	ACCS 2	x		10	2	26	62	100	
80	ACCS 3	x		10	22	3	66	150	
81	ACCS 4	x		10	17	3	70	100	
82	ACCS 5	x		8	22	4	66	160	
83	ACCS 6	x						140	
84	ACCS 7	x		1,2	19	9	71	150	
85	ACCS 8	x		2,8	13	13	71	150	
86	ACCS 9	x		1,5	11	12	76	130	

87	ACCS 10	x		2,4	17	26	55	150	Inselbildung
88	ACCS 11	x		2,7	15	23	59	140	
89	ACCS 12	x							
				Cu %	Cr %	Se %			
90	CCS 1	x							
91	CCS 2	x							

11 Literaturverzeichnis

- [1] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **1988**, 39 (7), 4828.
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61 (21), 2472.
- [3] C.H. Tsang, R.E. Fontana, T. Lin, D.E. Heim, B.A. Gurney, M.A. Williams, *IBM J. Res. Develop.* **1998**, 42, 103.
- [4] W. Thomson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1857**, 8, 546.
- [5] M. Jullière, *Phys. Lett. A* **1975**, 54, 225.
- [6] P.Grünberg, *Phys. J.* **2007**, 6 (8/9)
- [7] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 2442.
- [8] Pressemitteilung: Der Nobelpreis für Physik **2007**,
http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/press-ty.html
- [9] A. Moser, K. Takano, D.T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun and E.E. Fullerton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35, 157.
- [10] D. Weller, A. Moser, *IEEE Trans. Magn.* **1999**, 35, 4423.
- [11] J.-Y. Kim, B.-K. Lee, S. Watanabe, T. Kurosawa, J. Ariake, N. Honda, K. Ouchi, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 226, 2051.
- [12] S. Iwasaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 287, 9.
- [13] Y. Tanaka, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 287, 468.

-
-
- [14] K. Machida, N. Hayashi, Y. Miyamoto, T. Tamaki, H. Okuda, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 235, 201.
- [15] C.M. Schneider, D. Elefant, D. Tietjen, H. Vinzelberg, R. Kaltofen, S. Zotova, J. Thomas, M. Hecker, I. Mönch, *Vak. Forsch. Prax.* **2002**, 14, 3.
- [16] K. Kobayashi, H. Akimoto, *FUJITSU Sci. Tech. J.* **2006**, 42-1, 139
- [17] G. A. Prinz, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 200, 57.
- [18] R. Gross, A. Marx, *Spinelektronik*, Vorlesungsskript TU München 2004, 319.
- [19] J. Henkel, *Magnetoelektronik aus Sicht der Innovationsforschung*, Verein Deutscher Ingenieure **2000**, 175.
- [20] R. E. Fontana, S. R. Hetzler, *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 08N902.
- [21] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 2024.
- [22] C. N. R. Rao, A. Cheetham, R. Mahesh, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2421.
- [23] H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2000**, 22, 451.
- [24] A. P. Ramirez, R. J. Cava, J. Krajewski, *Nature* **1997**, 386, 156.
- [25] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 680.
- [26] W.-H. Xie, Y.-Q. Xu, B.-G. Liu, D.G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (3), 37204.

-
- [27] J.I. Hikawa, T. Hamajima, F. Ogata, T. Kambara, K. I. Gondaira, *J. Phys. C* **1982**, 15, 2613.
- [28] Z.M. Ziman, *Electrons and Photons*, Clarendon Press **1963**, 491.
- [29] J.C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 6995.
- [30] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 411.
- [31] A. Barthelemy, A. Fert, F. Petroff, *Handbook of Magnetic Materials* **1999**, Vol. 12.
- [32] U. Hartmann, *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance*, Springer-Verlag, **1999**.
- [33] J. Dressen, *Technologieführer*, Springer-Verlag, **2007**.
- [34] H. van Santen, G. H. Jonker, *Physika* **1950**, XVI, 599.
- [35] R.M. Kusters J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica B* **1989**, 155, 362.
- [36] R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L.Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2331.
- [37] X. J. Chen, H.-U. Habermeier, C. C. Almasan, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 132407.
- [38] C. Zehner, *Phys. Rev.* **1951**, 82, 403.
- [39] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29, 381.
- [40] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74 (16), 3272.

-
- [41] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 233.
- [42] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S.-H. Yang, *Nature Mater.* **2004**, 3, 862.
- [43] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando, *Nature Mater.* **2004**, 3, 868.
- [44] IBM Research News,
http://www.research.ibm.com/resources/news/20001207_mramimages.shtml
- [45] S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 665.
- [46] R. Winkler, M. Oestreich, *Phys. J.* **2004**, 3 (11), 39.
- [47] D. J. Monsma, J. C. Lodder, T. J. A. Popma, B. Dieny, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 5260.
- [48] I. Žutić, J. Fabian, *Nature* **2007**, 447, 269.
- [49] I. Appelbaum, B. Huang, D. J. Monsma, *Nature* **2007**, 447, 295.
- [50] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg-Verlag, **1994**.
- [51] W. Borchert-Ott, *Kristallographie*, Springer-Verlag **1990**.
- [52] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner-Verlag, **2005**.
- [53] H. M. Rietveld, *Acta. Crystallogr.* **1967**, 22, 151.
- [54] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.

-
-
- [55] R. A. Young: *Introduction to the Rietveld Method* in *The Rietveld Method* (Herausg.: R. A. Young), IUCr, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [56] A. Klapproth, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, **2002**.
- [57] P. Thompson, D. E. Cox, J. M. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [58] G. Cagliotti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instr.* **1958**, 3, 223.
- [59] W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 267.
- [60] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 36.
- [61] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55.
- [62] E. Spiller, *Soft X-Ray Optics*, Spie Optical Engineering Press, Bellingham, **1994**.
- [63] http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/index_eng.html (03/2008).
- [64] D. Norman: *Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure and Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure* in *Encyclopedia of Materials Characterisation*, (Herausg.: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson), Butterworth-Heinemann, Boston, 227 ff, **1992**.
- [65] D. C. Koningsberger, R. Prins (Herausg.): *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [66] M. R. Antonio: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* in *Encyclopedia of*

-
- Materials Characterisation* (Herausg.: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson), Butterworth-Heinemann, Boston, 227 ff, **1992**.
- [67] E. A. Stern: *Theory of EXAFS* in Referenz 64, S. 3 ff.
- [68] Detaillierte Informationen über die Messplätze am HASYLAB können im Internet unter www.hasylab.de abgerufen werden (03/2008).
- [69] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, 12, 537.
- [70] J. J. Rehr, R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 621.
- [71] H. Lueken: *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [72] A. F. Orchard: *Magnetochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [73] W. E. Hatfield: *Magnetic Measurements in Solid State Chemistry: Techniques*, Oxford University Press, Oxford, **1988**.
- [74] H. Braak, Dissertation, Universität zu Köln / Forschungszentrum Jülich, **2006**.
- [75] L. J. van der Pauw, *Philips Techn. Rev* **1959**, 20, 220.
- [76] R. L. Mößbauer, *Z. Physik* **1958**, 151, 124.
- [77] P. Gütlich, *Chem. unserer Zeit* **1970**, 4 (5), 133.
- [78] P. Gütlich, *Chem. unserer Zeit* **1971**, 5 (5), 131.
- [79] H. Haraldsen, A. Neuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 234, 353.
- [80] H. Ipser, K. I. Komarek, K. O. Klepp, *J. Less-common Met.* **1983**, 92, 265.

-
- [81] M. Chevreton, E. F. Bertaut, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 431.
- [82] A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 1335.
- [83] F. Gronvold, E. F. Westrum jr., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 272.
- [84] T. Hashimoto, M. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Japn.* **1969**, 27, 1121.
- [85] W. Bensch, O. Helmer, C. Näther, *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 305.
- [86] H. Ipser, K. O. Klepp, K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 761.
- [87] J. H. Zhang, T. L. T. Birdswhistell, C. J. O'Connor, *Solid State Commun.* **1990**, 74, 443.
- [88] K. O. Klepp, H. Ipser, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 931.
- [89] J. Dijkstra, H. H. Weitering, C. F. van Bruggen, C. Haas, R. A. deGroot, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, 1, 9141.
- [90] S. Ohta, Y. Adachi, T. Kaneko, M. Yuzuri, H. Yoshida, *J. Phys. Soc. Japn.* **1994**, 63, 2225.
- [91] Y. Adachi, M. Yuzuri, T. Kaneko, S. Abe, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 104, 887.
- [92] M. Yuzuri, T. Kanomata, T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 70, 223.
- [93] K. Sato, Y. Aman, M. Hirai, M. Fujisawa, *J. Phys. Soc. Japn.* **1990**, 59, 435.
- [94] D. Babot, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 166.
- [95] M. Yuzuri, M. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 70, 221.

-
-
- [96] S. Ohta, *J. Phys. Soc. Japn.* **1985**, 54, 1076.
- [97] M. Chevreton, M. Murat, E. F. Bertaut, *Centre Nat. Rech. Scient. Paris* **1967**, 49.
- [98] K. Ozawa, T. Yoshimi, M. Irie, S. Yanagisawa, *Phys. Stat. Sol.* **1972**, a11, 581.
- [99] K. Sato, Y. Aman, H. Hongu, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 104, 1947.
- [100] H. Saito, S. Yuasa, K. Ando, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 10D305.
- [101] K. Lukoschus, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2000**.
- [102] S. Kraschinski, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2001**.
- [103] E. May, M. Behrens, W. Bensch, Posterbeitrag zum 8. Norddeutschen Doktorandenkolloquium **2005**, Warnemünde.
- [104] B. Mogwitz, C. Korte, M. v. Kreuzbruck, L. Kienle, J. Janek, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 043510.
- [105] M. Behrens, J. Tomforde, E. May, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* 2006, 179, 3330.
- [106] S. Herzog, S. Kraschinski, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1825.
- [107] S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1237.
- [108] Bruker Analytical X-Ray Systems Inc., *Diffraction^{plus} REFSIM Version 1.2 user's manual*, Karlsruhe, **1998**.

-
- [109] J. Rodriguez-Carvajal, *An Introduction to the Programm Fullprof*, **2001**,
entnommen aus: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>.
- [110] A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 3495.
- [111] Y. Hinatsu, T. Tsuji, K. Ishida, *J. Solid State Chem.* **1995**, 120, 49.
- [112] M. Yamaguchi, T. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Japn.* **1972**, 32, 635.
- [113] T. I. Koneshova, A. V. Filatov, V. M. Novotortsev, *Inorg. Mater.* **1995**, 31, 118.
- [114] P. Terzieff, *Physica B* **1983**, 122, 43.
- [115] J. B. Ward, V. H. McCann, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, 31, 873.
- [116] E. Hermon, W. B. Muir, J. Quaroni, R. C. Sweet, *Can. J. Phys.* **1974**, 52, 1800.
- [117] W. Bensch, R. Schlögel, E. Amberger, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 35.
- [118] W. Bensch, O. Helmer, *J. Solid State Chem.* **1995**, 119, 147.
- [119] T. Hashimoto, K. Hoya, M. Yamaguchi, J. Ichitsubo, *J. Phys. Soc. Japn.* **1971**,
31, 679.
- [120] H. Hahn, C. de Lorent, B. Harder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 283, 138.
- [121] F. K. Lotgering, *Solid State Commun.* **1964**, 2, 55.
- [122] C. Colominas, *Phys. Rev.* **1967**, 153, 558.
- [123] J. B. Goodenough, *Solid State Commun.* **1967**, 5, 577.
- [124] M. Robbins, H. W. Lehmann, J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, 28, 897.

-
-
- [125] J. F. Ulrich, D. H. Vincent, *Phys. Lett.* **1967**, 25A, 731.
- [126] P. F. Bongers, C. Haas, A. M. J. Vanrun, G. Zanmarch, *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 958.
- [127] L. M. Valiev, I. G. Kerimov, S. K. Babaev, Z. M. Namazov, *Phys. Stat. Sol.* **1972**, a13, 231.
- [128] I. Okońska-Kozłowska, J. Kopyczok, *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 1448.
- [129] A. Payer, R. Schöllhorn, C. Ritter, W. Paulus, *J. Alloys Comp.* **1994**, 191, 37.
- [130] G. J. Snyder, T. Caillat, J.-P. Fleurial, *Mat. Res. Innovat.* **2001**, 5, 67.
- [131] G. Haake, L. C. Beegle, *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, 28, 1699.
- [132] G. Haake, L. C. Beegle, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 656.
- [133] F. K. Lotgering, R. P. Van Staple, G. H. A. M. Van Der Steen, J. S. Van Wieringen, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, 30, 799.
- [134] K. Ando, Y. Nishihara, T. Okuda, T. Tsushima, *J. Appl. Phys.* **1979**, 50, 1917.
- [135] A. Deb, N. Hiraoka, M. Itou, Y. Sakurai, *Phys. Rev.* **2002**, B66, 100407.
- [136] A. Deb, M. Mizumaki, T. Muro, Y. Sakurai, *Phys. Rev.* **2003**, B68, 014427.
- [137] J. I. Horikawa, T. Hamajima, F. Ogata, T. Kambara, K. I. Gondaira, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, 15, 2613.
- [138] F. Ogata, T. Hamajima, T. Kambara, K. I. Gondaira, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, 15, 3483.

-
-
- [139] R. Szymczak, A. Szewczyk, M. Baran, V. V. Tsurkan, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, 83, 481.
- [140] D. Rodic, B. Antic, R. Tellgren, H. Rundlof, J. Blanusa, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 187, 88.
- [141] V. N. Antonov, V. P. Antropov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko, A. Y. Perlov, *Phys. Rev.* **1999**, B59, 14552.
- [142] A. Kimura, J. Matsunu, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov, T. Kanomata, *Phys. Rev.* **2001**, B63, 224420.
- [143] N. Tokiwa, M. Hidaka, *Phys. Stat. Sol.* **2006**, B243, 738.
- [144] T. Suzuyama, J. Awaka, H. Yamamoto, S. Ebisu, M. Ito, T. Suzuki, T. Nakama, K. Yagasaki, S. Nagata, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 140.
- [145] M. S. Park, S. K. Kwon, S. J. Youn, B. I. Min, *Phys. Rev.* **1999**, B59, 10018.
- [146] V. N. Berzhansky, N. A. Drokin, V. I. Ivanov, V. P. Kononov, I. S. Edelman, S. A. Havrichkov, V. K. Chernov, A. G. Shishkov, A. M. Pirogova, *Thin Solid Films* **1990**, 190, 199.
- [147] J. S. Bettinger, R. V. Chopdekar, M. Liberati, J. R. Neulinger, M. Chshiev, Y. Takamura, L. M. B. Alldredge, E. Arenholz, Y. U. Idzerda, A. M. Stacy, W. H. Butler, Y. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 318, 65.
- [148] Landolt-Börnstein, “*Magnetic and other properties of oxides and related compounds*”, New Series, ed. K.-H. Hellwege, Vol. III/4b, Springer, **1970**.
- [149] T. Hahn, “*International Tables for Crystallography*”, Volume A: Space-group symmetry, 4th ed., Kluwer Acad. Publ., **1996**.

-
-
- [150] H. N. Ok, Y. Chung, J. G. Kim, *Phys. Rev.* **1979**, B20, 4550.
- [151] P. Süptitz, *Phys. Stat. Sol.* **1964**, 7, 653.
- [152] L. W. Finger, D. E. Coc, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 892.
- [153] A. Van Der Lee, G. A. Wiegers, *J. Solid State Chem.* **1989**, 82, 216.
- [154] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Moessbauer spectroscopy and transition metal chemistry*, Springer, Berlin, S. 19, **1978**.
- [155] M. Hidaka, N. Tokiwa, H. Fujii, Jay Min Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 272-276, 394.
- [156] A. Payer, M. Schmalz, R. Schöllhorn, R. Schlögl, C. Ritter, *Mater. Res. Bull.* **1990**, 25, 515.
- [157] W.-L. Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, N. P. Ong, *Science* **2004**, 303, 1647.