



Multiferroische Tunnelkontakte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(Naturwissenschaftliche Fakultät II)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl.-Phys. Daniel Pantel

geboren am 16.03.1983 in Unna

Gutachter/in:

1. Prof. Dr. Dietrich Hesse
2. Prof. Dr. Georg Schmidt
3. Prof. Dr. Hermann Kohlstedt

Halle (Saale), 30. September 2011

verteidigt am 11. April 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Multiferroische Materialien und magnetoelektrische Effekte	3
2.2	Struktur und physikalische Eigenschaften der eingesetzten Materialien	5
2.2.1	Elektrodenmaterialien	5
2.2.2	Ferroelektrische Materialien	7
2.3	Transport durch sehr dünne Barrieren	9
2.3.1	Schottky-Emission	10
2.3.2	Direktes Tunneln	11
2.3.3	Fowler-Nordheim-Tunneln	13
2.4	Tunnelektrowiderstand	13
2.5	Tunnelmagnetwiderstand	15
2.6	Zusammenfassung	18
3	Simulation des Elektrowiderstandes in ferroelektrischen Barrieren	19
3.1	Elektrostatisches Modell einer ferroelektrischen Barriere	19
3.2	Simulation für eine SRO/BTO/Cu-Heterostruktur	22
3.2.1	Spannungsabhängigkeit der Stromdichte und des Elektrowiderstandes	22
3.2.2	Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von der Barrierendicke	25
3.3	Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von Materialeigenschaften	26
3.3.1	Materialeigenschaften mit Einfluss auf bestimmte Transportprozesse	27
3.3.2	Materialeigenschaften mit Einfluss auf die Barriere	29
3.4	Zusammenfassung	33
4	Experimenteller Aufbau und Untersuchungsmethoden	35
4.1	Probenherstellung	35
4.1.1	Gepulste Laserdeposition	35
4.1.2	Elektroden-Herstellung	37
4.2	Strukturelle Charakterisierung	40
4.2.1	Rasterkraftmikroskopie	40
4.2.2	Röntgendiffraktometrie	41
4.2.3	Elektronenmikroskopie	43
4.3	Elektrische und magnetische Charakterisierung	44
4.3.1	Elektrische Charakterisierung	44
4.3.2	Rasterkraftmikroskopische Methoden	45
4.3.3	Magnetfeldabhängige Messungen	48
4.4	Zusammenfassung	50

5	Eigenschaften der hergestellten Materialien nach Wachstumsoptimierung	51
5.1	Elektrodenmaterial – Lanthan-Strontium-Manganat	51
5.2	Ferroelektrisches Barrierenmaterial – Blei-Zirkonat-Titanat	55
5.3	Zusammenfassung	60
6	Ferroelektrischer Elektrowiderstand	61
6.1	AFM-Messspitze <i>versus</i> Kondensatorstrukturen	61
6.2	Elektrowiderstand eines 9 nm dicken PZT-Films	64
6.2.1	Elektrowiderstand	64
6.2.2	Nachweis des ferroelektrischen Ursprungs des Elektrowiderstandes	68
6.2.3	Transportmechanismus und Barriereneigenschaften	70
6.3	Tunnelelektrowiderstand einer ferroelektrischen Tunnelbarriere	72
6.4	Zusammenfassung	75
7	Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf den Tunnelmagnetwiderstand	77
7.1	Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte	77
7.1.1	Tunnelkontakte mit 3,2 nm dicker PZT-Barriere	78
7.1.2	Tunnelkontakte mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere	83
7.1.3	Andere PZT-Barrierendicken	86
7.1.4	Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf den TMR	87
7.2	LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakte	90
7.3	Zusammenfassung	94
8	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Serienwiderstände	I
B	Details zum Tunneln in Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten	III
C	Weitere im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Materialien	V
C.1	Strontium-Ruthenat	V
C.2	Bariumtitanat	VI
	Literaturverzeichnis	IX

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ferroische Hysterese und magnetoelektrische Kopplung	3
2.2	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von PTO	4
2.3	Transport durch dünne Barrieren	11
2.4	Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf die Barriere	14
2.5	Tunnelmagnetwiderstand	16
3.1	Schematische Darstellung der simulierten Heterostruktur	20
3.2	Spannungsabhängigkeit der Strombeiträge zum Transport	23
3.3	Spannungsabhängigkeit der Gesamtstromdichte und des Elektrowiderstandes	24
3.4	Dickenabhängigkeit des Elektrowiderstandes	26
3.5	Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von transportspezifischen Materialeigenschaften	27
3.6	Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von der Polarisation	29
3.7	Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von den effektiven Abschirmlängen	31
3.8	Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von den Potentialbarrieren	32
4.1	Gepulste Laserabscheidung	36
4.2	STO-Substrate	37
4.3	Nanokugel-Lithographie – Schema	39
4.4	Nanokugel-Lithographie – Bilder	39
4.5	Schematische Darstellung des Röntgenmessaufbaus	42
4.6	Zeitliche Änderung der angelegten Spannung für die verschiedenen elektrischen Messmethoden	45
4.7	Aufbau eines AFMs zur elektrischen Charakterisierung	47
4.8	PFM-Grundlagen	48
4.9	Schematischer Versuchsaufbau für magnetfeldabhängige Messungen	50
5.1	Topographie von LSMO-Schichten	52
5.2	Temperaturabhängigkeit des (Magnet-) Widerstandes von LSMO	52
5.3	Hall-Messungen an LSMO	53
5.4	MOKE-Messungen an LSMO	54
5.5	Topographie und Querschnitt von PZT-Schichten	56
5.6	Röntgendiffraktometrie an PZT	57
5.7	Elektrische Messungen an PZT	58
5.8	PFM an PZT	59
5.9	PFM an sehr dünnen PZT-Schichten	59
6.1	CAFM an einer 5 nm dicken PZT-Schicht	62

6.2	Simulierte elektrische Feldverteilung in einer ferroelektrischen Schicht	63
6.3	Elektrowiderstand eines Cu/PZT/LSMO-Kondensators mit einer 9 nm dicken PZT-Schicht	65
6.4	<i>I-V</i> -Kurven auf Cu/LSMO-Heterostrukturen	66
6.5	Flächenabhängigkeit der Stromdichte von Cu/PZT/LSMO-Kondensatoren	67
6.6	PFM und CAFM auf einem Cu/PZT/LSMO-Kondensator	68
6.7	Zeitabhängigkeit des Stroms durch Cu/PZT/LSMO-Kondensatoren	69
6.8	Schottky-Emission über eine PZT-Barriere	71
6.9	Tunnelektrowiderstand an einer 1,6 nm dicken PZT-Barriere	73
6.10	Ferroelektrische Domänenstruktur eines Tunnelkontakts mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere	74
7.1	Dickenabhängigkeit des Widerstandes von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten	78
7.2	Kombinierter TMR und TER an Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit 3,2 nm dicker Barriere	79
7.3	Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Eigenschaften von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit 3,2 nm dicker Barriere	82
7.4	Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit 1,6 nm dicker Barriere	84
7.5	Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit 1,0 nm dicker Barriere	86
7.6	Schematische Darstellung des Einflusses der Polarisation auf den TMR	89
7.7	Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes von LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakten	91
7.8	Temperaturabhängige Eigenschaften von LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakten	92
7.9	Spannungsabhängigkeit des TMR und der Leitfähigkeit eines LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakts	93
A.1	Schematische Darstellung der Serienwiderstände in einem Tunnelkontakt	I
B.1	Strom und Leitfähigkeit als Funktion der Spannung von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten	IV
C.1	Topographie von SRO-Schichten	V
C.2	Elektrische Eigenschaften von BTO-Schichten	VI

Tabellenverzeichnis

2.1	Gitterparameter und Gitterfehlpassung der verwendeten Materialien zu STO . . .	6
2.2	Kritische ferroelektrische Schichtdicke von BTO	8
2.3	Kritische ferroelektrische Schichtdicke von PZT	9
4.1	Wachstumsbedingungen in der PLD	36
4.2	Spezifikationen der verwendeten AFM-Spitzen	46
6.1	Werte des Elektrowiderstands in der Literatur	66
7.1	Widerstandszustände eines Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakts	81
B.1	Fitparameter des Brinkman-Modells	IV

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop
BFO	Bismutferrit (BiFeO_3)
BTO	Bariumtitanat (BaTiO_3)
CAFM	Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie
DOS	Zustandsdichte
DRAM	dynamischer Direktzugriffsspeicher
DT	direktes Tunneln
FE	Ferroelektrikum
FeRAM	ferroelektrischer Direktzugriffsspeicher
FNT	Fowler-Nordheim-Tunneln
hcp	hexagonal dichtgepackt
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
I	Isolator
LSMO	Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$)
M	Metall bzw. Elektrode
MOKE	magnetooptischer Kerr-Effekt
MR	Magnetwiderstand
MRAM	magneto-resistiver Direktzugriffsspeicher
NSL	Nanokugellithographie
OFF	resistiver Zustand mit hohem Widerstand
ON	resistiver Zustand mit geringem Widerstand
P(VDF-TrFE)		Poly(vinylidenfluorid-Trifluoroethylen)
PFM	Piezoresponse-Rasterkraftmikroskopie
PLD	gepulste Laserabscheidung
PTO	Bleititanat (PbTiO_3)
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion
RMS	Mittlere Oberflächenrauigkeit
RRAM	resistiver Direktzugriffsspeicher
RSM	reziproke Gitterkarte
SE	Schottky-Emission
SRO	Strontium-Ruthenat (SrRuO_3)
STO	Strontiumtitanat (SrTiO_3)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TER	Tunnelelektrowiderstand
TMR	Tunnelmagnetwiderstand

Symbole

α_{ME}	magnetoelektrische Kopplungskonstante
β	rhomboedrischer Winkel
\varnothing	Durchmesser
ϵ	Verspannung
ϵ_0	elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$)
ϵ_a	relative statische Permittivität entlang der a -Achse
ϵ_{Bild}	relative Permittivität für die Bildkraft
ϵ_c	relative statische Permittivität entlang der c -Achse
ϵ_{M}	relative statische Permittivität der Elektrode
ϵ_{opt}	relative optische Permittivität
ϵ_r	relative statische Permittivität
ϵ_{S}	spontane Verspannung
\hbar	reduziertes plancksche Wirkungsquantum ($\hbar = 1,054 \times 10^{-34} \text{ Js}$)
κ	Abklingrate der Wellenfunktion in der Barriere
λ	Wellenlänge
μ	Ladungsträgermobilität
μ_0	magnetische Feldkonstante ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$)
μ_{Hall}	Hall-Mobilität
μ_r	relative Permeabilität
Φ	Potential
Φ_{Ab}	Abschirmpotential
$\Phi_{\text{B},i}$	Höhe der Barriere der potentiellen Energie an der Barriere/Metall-Grenzfläche bei M_i
Φ_{Band}	Potential durch die Bandanpassung
Φ_{elstat}	elektrostatiches Potential
Φ_i	Höhe der Barriere der potentiellen Energie an der Barriere/Metall-Grenzfläche bei M_i (ohne ferroelektrische Polarisierung)
Ψ, Φ, ω	Winkel im Röntgendiffraktometer
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_0	spezifischer Widerstand bei 10 K
ρ_i	Zustandsdichte im Metall M_i
σ	mechanische Spannung
σ_c	mechanische Koerzitivspannung
Θ_{M_1, M_2}	Winkel zwischen den Magnetisierungsrichtungen in den Elektroden
Θ_n	Bragg-Winkel
$\tilde{\Phi}$	mittlere Barrierenhöhe der potentiellen Energie
A	Fläche
a	Gitterkonstante
A^*	Richardsons-Konstante
A^{**}	effektive Richardsons-Konstante
C	Kapazität
c	Gitterkonstante entlang der vierzähligen Achse in einem tetragonalen System
D	dielektrischer Verlust

d	Dicke der Barriere/dünnen Schicht
d_c	kritische ferroelektrische Schichtdicke
d_{El}	Elektrodendurchmesser
d_{ip}	Abstand zweier Elektroden
d_{PE}	piezoelektrischer Koeffizient
d_{33}	piezoelektrischer Koeffizient in polarer Richtung des Ferroelektrikums
d_{hkl}	Netzebenenabstand der Ebenen (hkl)
E	Energie
E	elektrisches Feld
e	Elementarladung ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C)
E_{App}	angelegtes elektrisches Feld
E_{Aus}	Austauschenergie
E_{Band}	elektrisches Feld durch die Bandanpassung
E_c	elektrisches Koerzitivfeld
E_{depol}	Depolarisationsfeld
E_{F}	Fermi-Energie
E_{gap}	Bandlücke
E_{max}	maximales elektrisches Feld an der Elektrode/Barriere-Grenzfläche
E_x	kinetische Energie senkrecht zur Barriere
F	Gitterfehlpassung
f	Frequenz
$f(E)$	Fermi-Verteilung
f_{ac}	Frequenz des Wechselnungssignals
f_{NRF}	Nelson-Riley-Funktion
G	Leitfähigkeit
H	magnetische Feldstärke
h	plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js)
H_c	magnetisches Koerzitivfeld
I	Strom
j	Stromdichte
$j_{>}$	Stromdichte im ferroelektrischen ON-Zustand
j_{DT}	Stromdichte durch direktes Tunneln
j_{FNT}	Stromdichte durch Fowler-Nordheim-Tunneln
j_{SE}	Stromdichte durch Schottky-Emission
j_{tot}	Gesamtstromdichte
k_{aus}	Wellenvektor der ausfallenden Welle
k_{B}	Boltzmann-Konstante ($k_{\text{B}} = 1,381 \times 10^{-23}$ J/K)
k_{ein}	Wellenvektor der einfallenden Welle
l_i	Abschirmlänge in Metall M_i
M	Magnetisierung
$m_{\text{e,ox}}$	effektive Elektronenmasse
m_e	freie Elektronenmasse
M_{S}	spontane Magnetisierung
n	Ladungsträgerdichte

P	ferroelektrische Polarisaton
p	Druck
P_{DOS}	Spinpolarisation eines ferromagnetischen Metalls
p_{O_2}	Hintergrund-O ₂ -Partialdruck
p_{PM}	piezomagnetischer Koeffizient
P_{r}	remanente ferroelektrische Polarisaton
P_{Spin}	Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen
P_{S}	spontane ferroelektrische Polarisaton
P_{TF}	im Thomas-Fermi-Modell abgeschirmte ferroelektrische Polarisaton
Q	Ladung
q	Ladung eines Ladungsträgers
Q_{res}	Qualitätsfaktor
Q_{s}	Abschirmladungsdichte
R	Widerstand
R_{ap}	Widerstand für antiparallele Magnetisierungen
R_{A}	anomaler Hall-Koeffizient
R_{Hall}	Hall-Widerstand
R_{H}	normaler Hall-Koeffizient
R_{Kontakt}	Widerstand eines Tunnelkontakts
R_{OFF}	Widerstand im ferroelektrischen OFF-Zustand
R_{ON}	Widerstand im ferroelektrischen ON-Zustand
R_{p}	Widerstand für parallele Magnetisierungen
R_{quer}	Querwiderstand
RA	Widerstands-Flächenprodukt
T	Temperatur
t	Zeit
T_{C}	Curie-Temperatur
t_{ij}	Elektrontransferrate
t_{puls}	Dauer eines Spannungspulses
t_{ret}	Retentionszeit
t_{warte}	Wartezeit
T_{W}	Transmissionswahrscheinlichkeit
V	elektrische Spannung
V_{ac}	Wechselspannungsamplitude
V_{c}	elektrische Koerzitivspannung
V_{dc}	Gleichspannung
v_{d}	Diffusionsgeschwindigkeit
V_{mess}	Messspannung
V_{puls}	Höhe eines Spannungspulses
v_{r}	Rekombinationsgeschwindigkeit
V_{st}	Höhe einer Spannungsstufe
x	Länge
z	Höhe

Kapitel 1

Einleitung

Die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauelemente („More Moore“) führt zu einer stetig steigenden Rechenleistung und Speicherdichte in der heutigen Mikroelektronik [1]. Ein weiterer Ansatz ist, Bauelemente von bestehender Größe leistungsfähiger zu machen, d. h. sie mit mehr Funktionalitäten auszustatten. Für diesen Ansatz, auch „More than Moore“ genannt, sind oxidische Materialien aufgrund ihrer verschiedenen Eigenschaften, z. B. metallisches, halbleitendes und isolierendes Verhalten, Hochtemperatur-Supraleitung, Ferroelektrizität oder Ferromagnetismus, von besonderem Interesse.

Vor allem ferroelektrische und ferromagnetische Oxide sind aufgrund ihrer spontanen elektrischen bzw. magnetischen Ordnung und der daraus resultierenden verschiedenen remanenten Zustände für die nicht-flüchtige Speicherung von Informationen hervorragend geeignet. Ferroelektrische und ferromagnetische Eigenschaften werden heutzutage bereits in ferroelektrischen und magnetoresistiven Direktzugriffsspeichern (FeRAM bzw. MRAM¹) verwendet. In MRAMs wird der magnetische Zustand eines magnetischen Tunnelkontakts, d. h. die gespeicherte Information, durch den Tunnelmagnetwiderstand (TMR²) ausgelesen. Um die Skalierbarkeit der FeRAMs im Zuge von „More Moore“ zu gewährleisten, ist es notwendig, ein ähnliches Ausleseschema auch für FeRAMs zu etablieren.

Dies kann durch den ferroelektrischen Tunnelelektrowiderstand (TER³) eines ferroelektrischen Tunnelkontakts realisiert werden. Dieser besagt, dass der Widerstand eines solchen Tunnelkontakts von der ferroelektrischen Polarisationsrichtung abhängt [2]. Wie auch für den TMR wurde das grundlegende Konzept des TER in den frühen 70er-Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt [3,4]. Ferromagnetische Tunnelkontakte bestehen aus einer isolierenden Barriere zwischen zwei ferromagnetischen Elektroden, während sich ein ferroelektrischer Tunnelkontakt aus einer ferroelektrischen Barriere und zwei metallischen Elektroden zusammensetzt. Im ersten Fall ist die Information also in den Elektroden und im zweiten Fall in der Barriere gespeichert.

Da direktes quantenmechanisches Tunneln nur bei einer sehr dünnen Barriere im Nanometerbereich möglich ist, stellt die Herstellung und Charakterisierung solcher sehr dünner ferroelektrischer Barrieren hohe Ansprüche an die experimentellen Abscheidetechniken [5] und die analytischen Charakterisierungsmethoden [6]. Heute können ferroelektrische Schichten mit einer Dicke von nur einigen Atomlagen hergestellt und charakterisiert werden. Mittels dieser konnte im Jahr 2009 erstmals experimentell ein TER gefunden werden [7,8]. Dort wurde eine leitfähige Rasterkraftmikroskopspitze als obere Elektrode verwendet. Der Beweis, dass ein TER auch in Tunnelkontakten mit kondensatorähnlicher Geometrie, wie sie für Speicherzellen benötigt

¹engl.: ferroelectric random access memory bzw. magnetoresistive random access memory

²engl.: tunnel magnetoresistance

³engl.: tunnel electro resistance

würde, beobachtet werden kann, ist noch nicht erbracht. Dies ist aber für eine technologische Anwendung notwendig.

Ein ferroelektrischer Tunnelkontakt in obiger Geometrie kann des Weiteren mit ferromagnetischen Elektroden ausgestattet werden. Aufgrund der Kombination von magnetischen und elektrischen Freiheitsgraden auch multiferroischer Tunnelkontakt genannt, kann dieser als Speicherzelle mit vier nicht-flüchtigen Zuständen genutzt werden [9]. Dies wurde experimentell erstmals im Jahr 2010 gezeigt [10, 11].

Darüber hinaus können in solchen multiferroischen Tunnelkontakten magnetoelektrische Effekte auftreten, d. h. die magnetischen und elektrischen Freiheitsgrade wechselwirken miteinander. Dieser physikalisch interessante Effekt, der durch die Grenzflächen zwischen magnetischer und ferroelektrischer Phase vermittelt wird, steht heutzutage verstärkt im Fokus theoretischer sowie experimenteller Studien und kann im Sinne von „More than Moore“ z. B. in neuartigen Magnetfeldsensoren angewendet werden. Der TMR hängt stark von den magnetischen Eigenschaften an genau diesen Grenzflächen ab und bietet daher die Möglichkeit, diese Wechselwirkung näher zu untersuchen. Bisher waren die hierbei gemessenen Effekte allerdings recht klein [10–12].

In dieser Arbeit wird als ferroelektrisches Material $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ und als ferromagnetisches Material $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ verwendet. An ferroelektrischen Tunnelkontakten aus diesen Materialien und einer oberen nanoskaligen Kobalt- (Co) oder Kupfer-Elektrode wird zum ersten Mal eindeutig nachgewiesen, dass die Widerstandsänderung der Tunnelkontakte ursächlich durch das Schalten der ferroelektrischen Polarisation bedingt ist. Des Weiteren wird gezeigt, dass in multiferroischen $\text{Co}/\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Tunnelkontakten die ferroelektrische Polarisation den TMR sogar invertieren kann. Dies kann durch einen großen magnetoelektrischen Effekt an der Grenzfläche zwischen Co und $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ erklärt werden. Die Arbeit ist hierzu wie folgt gegliedert.

In Kap. 2 werden die theoretischen Konzepte näher erläutert, die den multiferroischen Tunnelkontakten zugrundeliegen, einschließlich der Funktionsweise des TER und des TMR. Im folgenden Kap. 3 werden anhand von Simulationen der Einfluss der Barrierendicke und der Materialeigenschaften des Tunnelkontakts auf den TER untersucht, um ideale Barrierendicken und Materialien für die späteren Experimente zu finden. Die experimentellen Methoden zur Herstellung und Untersuchung solcher Tunnelkontakte, wie z. B. gepulste Laserdeposition und verschiedene Rasterkraftmikroskopiemethoden, werden in Kap. 4 vorgestellt. Die strukturelle Qualität und die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Materialien, $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, nach der Optimierung der Wachstumsbedingungen werden nachfolgend (Kap. 5) beurteilt.

Kapitel 6 ist dem TER an nanoskaligen kondensatorähnlichen Tunnelkontakten auf Basis von $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ mit verschiedenen ferroelektrischen Barrierendicken gewidmet. Auf diesen werden kombinierte piezoelektrische und elektrische Messungen durchgeführt, um die Widerstandsänderung eines solchen Tunnelkontakts mit dem ferroelektrischen Schalten der ferroelektrischen Barriere zu korrelieren. Diese Vorarbeiten werden anschließend in Kap. 7 genutzt, um zu untersuchen, wie die ferroelektrische Polarisation den TMR in $\text{Co}/\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Tunnelkontakten beeinflusst.

Zum Schluss werden die diskutierten Ergebnisse in Kap. 8 zusammengefasst und ein kurzer Ausblick auf zukünftige Entwicklungen gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen

Dieses Kapitel erläutert die Grundlagen von ferroelektrischen bzw. multiferroischen Heterostrukturen und Tunnelkontakten. Multiferroische Materialien und der magnetoelektrische Effekt werden zuerst definiert und die verwendeten ferroischen Materialien der später untersuchten Tunnelkontakte vorgestellt. Des Weiteren wird auf verschiedene Transportmechanismen und den Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf den Transport durch solche Tunnelkontakte eingegangen. Zum Schluss wird der Tunnelmagnetwiderstand, insbesondere im Hinblick auf ferroelektrische Barrieren, erklärt.

2.1 Multiferroische Materialien und magnetoelektrische Effekte

Ferroische Materialien sind Materialien, die eine spontane, langreichweitige Ordnung besitzen, die durch ein zugehöriges Feld hysteretisch verändert werden kann [13]. In einem Ferroelektrikum kann beispielsweise ein elektrisches Feld E die Richtung der spontanen elektrischen Polarisation P_S remanent schalten, während bei einem Ferromagneten ein magnetisches Feld H die spontane Magnetisierung M_S und in einem ferroelastischen Material eine mechanische Spannung σ die spontane Verspannung ϵ_S des Materials remanent schaltet (Abb. 2.1a). Hierzu ist jeweils ein zugehöriges Feld nötig, das größer als das jeweilige Koerzitivfeld (E_c , H_c bzw. σ_c) ist. Aufgrund der schaltbaren, nicht-flüchtigen Ordnung und ihrer meist hohen Suszeptibilität besitzen ferroische Materialien ein breites Anwendungsgebiet, wie z. B. in nicht-flüchtigen Speichern, piezoelektrischen Aktuatoren oder verschiedenen Sensoren [14].

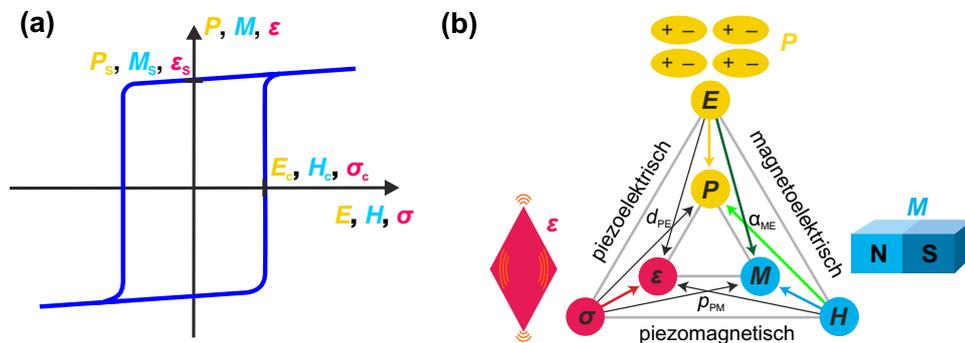


Abb. 2.1: (a) Abhängigkeit der Polarisation P , Magnetisierung M und Verspannung ϵ von den zugehörigen äußeren Feldern (elektrisches Feld E , magnetisches Feld H bzw. mechanische Spannung σ) für ferroische Systeme. (b) Mögliche Wechselwirkungen in einem beliebigen Material [15]. Der magnetoelektrische Effekt ist durch grüne Pfeile hervorgehoben.

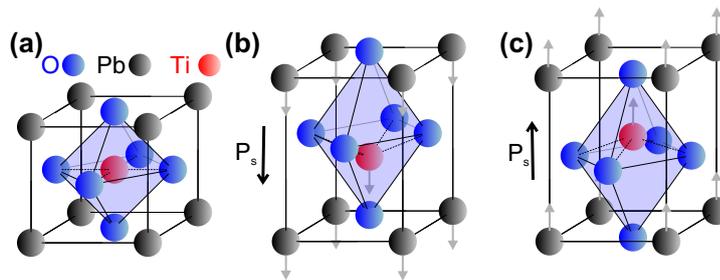


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Einheitszelle eines oxidischen Ferroelektrikums in Perowskitstruktur am Beispiel von PbTiO_3 : (a) Kubische Symmetrie oberhalb der Curie-Temperatur. Tetragonale Symmetrie unterhalb der Curie-Temperatur mit spontaner Polarisation P_s (b) nach unten bzw. (c) nach oben. Die spontane Polarisation wie auch die Brechung der räumlichen Inversionssymmetrie beruht auf der Verschiebung (graue Pfeile) der Bleiionen (Pb) um $0,47 \text{ \AA}$ und der Titanionen (Ti) um $0,30 \text{ \AA}$ gegen die Sauerstoffionen (O) [18].

Ferroische Eigenschaften in einem Material gehen mit einer Symmetriebrechung bzw. Symmetrierniedrigung unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur, einher [13]. In ferroelastischen Materialien wird an der Curie-Temperatur die kristalline Symmetrie erniedrigt, z. B. von kubisch nach tetragonal. In einem solchen tetragonalen System gibt es dann drei verschiedene ferroelastische Zustände, die durch mechanische Spannung ineinander übergeführt werden können [13]. Bei ferroelektrischen Materialien ist die entsprechende Symmetriebrechung die Brechung der räumlichen Inversionssymmetrie. Abbildung 2.2 zeigt dies am Beispiel von Bleititanat, PbTiO_3 (PTO). Oberhalb der Curie-Temperatur kristallisiert PTO in zentrosymmetrischer kubischer Perowskitstruktur (s. Abb. 2.2a) und ist paraelektrisch. Unterhalb der Curie-Temperatur liegt PTO in tetragonaler Phase vor (Abb. 2.2b–c). Von den sechs möglichen Polarisationsrichtungen in der tetragonalen Phase¹ sind in Abb. 2.2b–c beispielhaft zwei dargestellt. Analog zum Ferroelektrikum wird im Ferromagneten unterhalb der Curie-Temperatur die Zeitumkehrinvarianz verletzt. Auf eine weiterführende Erklärung der Eigenschaften der ferroischen Materialien wird im Folgenden verzichtet, sondern es sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [16, 17].

Multiferroische Materialien besitzen mehr als eine ferroische Ordnung. Oft, wie auch in dieser Arbeit, wird multiferroisch gleichbedeutend mit ferroelektrisch *und* ferromagnetisch verwendet.

Die magnetoelektrische Wechselwirkung hingegen bezeichnet den Einfluss eines elektrischen Feldes E auf die Magnetisierung M bzw. eines magnetischen Feldes H auf die elektrische Polarisation P (dunkelgrüner bzw. hellgrüner Pfeil in Abb. 2.1b). Sie wird durch die magnetoelektrische Kopplungskonstante α_{ME} beschrieben und ergibt sich in einsteinscher Summenkonvention zu [19]:

$$P_i(E, H) = P_{S,i} + \epsilon_0 \epsilon_{r,ji} E_j + \alpha_{ME,ij} H_j + \dots, \quad (2.1)$$

$$M_i(E, H) = M_{S,i} + \mu_0 \mu_{r,ji} H_j + \alpha_{ME,ji} E_j + \dots. \quad (2.2)$$

Die magnetoelektrische Kopplungskonstante α_{ME} ist für die direkte Kopplung zwischen elek-

¹Da PTO auch ferroelastisch ist, gibt es drei verschiedene ferroelastische Zustände mit jeweils zwei ferroelektrischen Polarisationsrichtungen.

trischen und magnetischen Momenten in einem intrinsisch multiferroischen Material durch $\alpha_{ME,ij}^2 \leq \epsilon_0 \epsilon_{r,ii} \mu_0 \mu_{r,jj}$ nach oben begrenzt [20].

Da ferroelektrische Materialien oft eine hohe relative Permittivität ϵ_r und Ferromagneten oft eine hohe relative Permeabilität μ_r besitzen, eignen sich demnach vor allem multiferroische Materialien mit sowohl hoher Permittivität als auch hoher Permeabilität für magnetoelektrische Effekte. Allerdings gibt es insbesondere bei Raumtemperatur wegen konkurrierender Anforderungen an die elektronische Struktur nur wenige intrinsisch multiferroische Materialien mit Perowskitstruktur [21]. Eine Ausnahme ist das antiferromagnetische² Ferroelektrikum BiFeO₃ (BFO) [22].

Eine Möglichkeit diese Limitierungen zu umgehen sind multiferroische Heterostrukturen, in denen die ferroelektrische Phase und die ferromagnetische Phase benachbart sind. Die magnetoelektrische Kopplung findet hier an der Grenzfläche statt. Dies kann entweder indirekt durch Verspannung [23] oder direkt durch elektronische Effekte an der Grenzfläche geschehen [24]. Im indirekten Fall ist die magnetoelektrische Kopplungskonstante durch den piezoelektrischen Koeffizienten d_{PE} des Ferroelektrikums und den piezomagnetischen Koeffizienten p_{PM} des Ferromagneten sowie die Kopplung der Verspannungen k ($0 \leq k \leq 1$) zwischen beiden Materialien gegeben ($\alpha_{ME} = kd_{PE}p_{PM}$) [14]. Die elektronische Kopplung an der Grenzfläche kann auf der Dotierung eines magnetischen Metalls mit Ladungsträgern durch die Abschirmung der Polarisationsladungen an der Grenzfläche beruhen [25]. Eine andere Möglichkeit ist die Änderung der Längen der chemischen Bindungen und die damit einhergehende Änderung der Hybridisierung an der Grenzfläche [26]. Die elektronischen Wechselwirkungen beschränken sich allerdings auf nur wenige Monolagen an der Grenzfläche [24].

2.2 Struktur und physikalische Eigenschaften der eingesetzten Materialien

Die hier untersuchten multiferroischen Heterostrukturen setzen sich aus verschiedenen ferroischen Materialien zusammen. So wurden die ferromagnetischen Metalle Strontium-Ruthenat, SrRuO₃ (SRO), und Lanthan-Strontium-Manganat, La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (LSMO), als (untere) Elektroden und Bariumtitanat, BaTiO₃ (BTO), und Blei-Zirkonat-Titanat, PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ (PZT), als Ferroelektrika verwendet. Diese oxidischen Materialien kristallisieren alle in der Perowskitstruktur und sind, obwohl sie verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen, chemisch und strukturell gut kompatibel, so dass sie miteinander kombiniert werden können.

Der paraelektrische Isolator Strontiumtitanat, SrTiO₃ (STO), ist ein optimales Substratmaterial für die gewünschten Schichtmaterialien. STO liegt bei Raumtemperatur in kubischer Perowskitstruktur³ mit einer Gitterkonstante $a = 3,905 \text{ \AA}$ [27] vor und besitzt nur eine geringe Gitterfehlpassung $F = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Film}}}{a_{\text{Substrat}}}$ zu den Schichtmaterialien (s. Tab. 2.1).

2.2.1 Elektrodenmaterialien

Als oxidische, epitaktische untere Elektroden wurden in dieser Arbeit SRO und LSMO verwendet. Beide Perowskite sind bei hinreichend tiefen Temperaturen sowohl metallisch als auch ferromagnetisch. Des Weiteren wurden zur Kontaktierung der ferroelektrischen Schichten als

²Meist wird auch die antiferroische Ordnung bei der Definition von multiferroischen Materialien eingeschlossen.

³STO besitzt einen ferroelastischen Phasenübergang in eine tetragonale Phase bei 106 K.

Tabelle 2.1: (Pseudokubische) Gitterparameter a bzw. c und Gitterfehlpassung F zu STO der verwendeten Materialien bei Raumtemperatur.

Material	a [Å]	c [Å]	F [%]	Ref.
STO	3,905	3,905	/	[27]
SRO	3,93	3,93	-0,6	[28, 29]
LSMO	3,876	3,876	+0,7	[30]
BTO	3,993	4,034	-2,3	[31]
PZT	3,935	4,135	-0,8	[32]

obere Elektroden die Übergangsmetalle Kobalt (Co), Kupfer (Cu) und Platin (Pt) eingesetzt, auf die im Folgenden aber nicht näher eingegangen wird.

Strontium-Ruthenat

Strontium-Ruthenat (SRO) besitzt bei Raumtemperatur eine orthorhombische Symmetrie [28], kann aber als pseudokubisch mit einer Gitterkonstante von 3,93 Å aufgefasst werden [29]. Das metallische Leitungsverhalten, d. h. die Abnahme des spezifischen Widerstandes mit abnehmender Temperatur, ist bei SRO auf die unvollständig gefüllten 4d-Orbitale der Ru-Atome zurückzuführen. Der spezifische Widerstand von SRO-Einkristallen beträgt 280 $\mu\Omega\text{cm}$ und 25 $\mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur bzw. bei 5 K [28]. Eine typische Ladungsträgerdichte in Volumeneinkristallen ist $1,2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [33]. Die relative Permittivität, die die dielektrische Antwort der gebundenen Ladungen im SRO repräsentiert, beträgt etwa 8 [34].

Aufgrund der guten metallischen Eigenschaften und der geringen Gitterfehlpassung zu STO (Tab. 2.1) bzw. des daraus resultierenden guten Wachstums von dünnen Filmen wird SRO häufig als untere Elektrode für hochqualitative ferroelektrische Filme verwendet [8, 34–40]. Der Wachstumsmodus von SRO auf gestuften STO-Substraten hängt von der Wachstumstemperatur, dem Materialfluss und den Stufenbreiten ab. Bei konstanter Temperatur und Stufenbreite ändert sich der Wachstumsmodus von Stepbunching⁴ bei geringem Materialfluss über Stufenwachstum nach Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum) [36].

Bei Raumtemperatur ist SRO paramagnetisch; ein ferromagnetischer Phasenübergang liegt bei der Curie-Temperatur $T_C \approx 160 \text{ K}$ vor [28]. SRO ist ein itineranter Ferromagnet mit einer hohen magnetokristallinen Anisotropie. So liegt die leichte Achse eines dünnen SRO-Films auf STO-Substrat nicht in der Filmebene [41], wie es der Fall wäre, wenn die Formanisotropie die gesamte magnetische Anisotropie dominieren würde.

Lanthan-Strontium-Manganat

Ein magnetisch weiches, oxidisches Material ist Lanthan-Strontium-Manganat (LSMO). In der Ausgangsverbindung, dem antiferromagnetischen Isolator LaMnO_3 , sind alle Mn-Ionen dreifach geladen ($\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$). Werden nun La^{3+} -Ionen teilweise durch Sr^{2+} -Ionen ersetzt (dotiert), wandelt sich für jedes Sr^{2+} -Ion ein Mn^{3+} -Ion in ein Mn^{4+} -Ion um [42]. Die ferro-

⁴Stepbunching heißt, dass der gewachsene Film weniger Stufen als das Substrat zeigt, die aber höher als die ursprünglichen Substratstufen sind und entsprechend zu breiteren Terrassen führen.

magnetischen Eigenschaften wie auch das metallische Leitungsverhalten in LSMO sind durch den sogenannten Doppelaustausch zwischen diesen Mn^{4+} - und Mn^{3+} -Ionen bedingt [43]. LSMO-Volumeneinkristalle haben eine Curie-Temperatur $T_C = 369 \text{ K}$ [44, 45], und bei 10 K beträgt der spezifische Widerstand $\rho_0 = 35 \mu\Omega\text{cm}$ [46]. Die relative Permittivität bei Raumtemperatur ist $\epsilon_M = 2$ [47, 48]. Weitere interessante Eigenschaften von LSMO sind der sogenannte kolossale Magnetwiderstand [49] und das halbmetallische Verhalten⁵, d. h. die 100%ige Spinpolarisation der Leitungselektronen [50–52].

LSMO wächst auf STO-Substraten im Frank-van-der-Merwe Wachstumsmodus (Lagenwachstum) [53]. Da STO eine kubische Symmetrie hat, ändert sich hierbei die Kristallstruktur von LSMO von rhomboedrisch im Volumeneinkristall ($a = 3,87 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 13'$ [30]) zu orthorhombisch, welche als pseudokubisch aufgefasst werden kann [53]. Bei dem Wachstum muss darauf geachtet werden, dass keine Ausfällungen auftreten. Diese bestehen hauptsächlich aus Mn_3O_4 und würden die Verwendbarkeit in Tunnelkontakten verhindern [54].

Auf gestuften STO-Substraten gewachsen, besitzt LSMO eine uniaxiale magnetische Anisotropie bei Raumtemperatur mit einem Übergang zu biaxialer Anisotropie bei tieferen Temperaturen. Die leichten Achsen liegen in der Filmebene [55]. Bei dünnen Filmen variiert T_C von ca. 300 K bis 360 K [53].

Auch der spezifische Widerstand dünner Filme bei 10 K schwankt in der Literatur zwischen $60 \mu\Omega\text{cm}$ und $200 \mu\Omega\text{cm}$ [53]. Diese Bandbreite kann an einer geringfügig anderen Sr-Dotierung in den Filmen verschiedener Forschergruppen oder am Grad der Oxidation der Filme liegen [53].

Sowohl die Curie-Temperatur als auch der spezifische Widerstand sind für Volumeneinkristall und dünnen Film verschieden. Der Unterschied kann aus dem unterschiedlichen Verspannungszustand des Films im Vergleich zum relaxierten Volumeneinkristall oder aber aus einer größeren Sauerstoffleerstellenkonzentration resultieren. Sauerstoffleerstellen ändern die Valenz der Mn^{4+} -Ionen von 4+ nach 3+. Da in LSMO Löcher den Transport dominieren [49], deren Konzentration proportional zu der Anzahl an Mn^{4+} -Ionen ist, sinkt somit mit zunehmender Sauerstoffleerstellenkonzentration die Ladungsträgerkonzentration und die Leitfähigkeit [56]. Des Weiteren wurde theoretisch vorhergesagt, dass die 100%ige Spinpolarisation bei zu vielen Sauerstoffleerstellen aufgrund von Defektbändern an der Fermi-Energie verschwinden kann [57].

2.2.2 Ferroelektrische Materialien

Die untersuchten ferroelektrischen Materialien BTO und PZT sind bei Raumtemperatur tetragonal [31, 32], mit der ferroelektrischen Polarisation parallel zur vierzähligen Achse [18]. Aufgrund der tetragonalen Symmetrie können ferroelektrische 180° - und 90° -Domänen⁶ auftreten. Durch kompressive Verspannung beim Wachstum auf einem Substrat wie STO (s. Tab. 2.1) werden allerdings unterhalb einer bestimmten Schichtdicke nur 180° -Domänen mit polarer Achse senkrecht zur Probenoberfläche beobachtet [39, 58–60]. Trotz ähnlicher Struktur verhalten sich beide ferroelektrische Materialien verschieden [61].

⁵Halbmetallisches Verhalten meint, dass LSMO für eine Elektronenspinrichtung metallisch und für die andere isolierend ist.

⁶Ferroelektrische Domänen sind Gebiete, in denen die Polarisation in dieselbe Richtung zeigt.

Bariumtitanat

Bariumtitanat (BTO) ist das wohl am besten untersuchte ferroelektrische Material, sowohl als Volumeneinkristall als auch als dünner Film. Die Eigenschaften von BTO-Volumeneinkristallen, wie die spontane Polarisierung $P_S = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [62] und die statische Permittivität parallel und senkrecht zur polaren Achse ϵ_c bzw. ϵ_a ($\epsilon_c = 160$, $\epsilon_a = 4100$) bei Raumtemperatur, sind in [18] zusammengefasst. BTO besitzt eine Curie-Temperatur von $T_C = 120^\circ\text{C}$ mit entsprechendem strukturellen Phasenübergang von kubisch nach tetragonal. Weitere strukturelle Phasenübergänge erster Ordnung sind bei 5°C (von der tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase) bzw. bei -90°C (von der orthorhombischen in die rhomboedrische Phase) zu finden [18]. BTO ist ein Kristall mit größtenteils ionischen Bindungen [61] und hat eine Bandlücke bei Raumtemperatur von ca. $3,3\text{eV}$ [63]. Die optische relative Permittivität ist theoretisch zu $\epsilon_{\text{opt}} = 6,75$ [64] und experimentell zu $\epsilon_{\text{opt}} = 5,24$ [65] bestimmt worden.

Tabelle 2.2: Kritische ferroelektrische Schichtdicken d_c von BTO in der Literatur (für experimentelle Methoden s. Kap. 4.3).

d_c [Å]	Methode	Struktur	Ref.	Jahr
24	<i>ab initio</i> Rechnungen	SRO/BTO/SRO/STO	[66]	2003
12	<i>ab initio</i> Rechnungen	SRO/BTO/SRO/STO	[67]	2006
18	<i>ab initio</i> Rechnungen	Fe/BTO/Fe	[68]	2008
50	<i>P-E</i> Hysterese bei 300 K	SRO/BTO/SRO/STO	[69]	2005
35	<i>P-E</i> Hysterese bei 77 K	SRO/BTO/SRO/STO	[70]	2008
10	PFM bei 300 K	Luft/BTO/LSMO/NdGaO ₃	[7]	2009
24	PFM bei 300 K	Luft/BTO/SRO/STO	[8]	2009

Durch kompressive Verspannung in BTO-Filmen können die ferroelektrischen Eigenschaften, wie die spontane Polarisierung und die Curie-Temperatur, signifikant erhöht werden [35]. Verspannung kann auch die ferroelektrischen Eigenschaften bei sehr dünnen BTO-Filmen verbessern [7]. So wurde bereits theoretisch und experimentell gezeigt, dass BTO-Filme bis zu einer Dicke von $\sim 1\text{ nm}$ ferroelektrisch sind (s. Tab. 2.2). Diese Dicke wird „kritische ferroelektrische Schichtdicke“ genannt. Die statische Permittivität von BTO-Dünnschichten entlang der polaren Achse ist etwa 60 [37], kleiner als im Volumeneinkristall mit 160 [18].

Blei-Zirkonat-Titanat

Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) ist ein Mischkristall bestehend aus Bleizirkonat, PbZrO_3 (PZO), und Bleititanat, PbTiO_3 (PTO) [16]⁷. Da der PZO-Anteil mit 20 % relativ klein ist, ähneln die Eigenschaften von PZT denen von PTO. Aufgrund des inkongruenten Schmelzens seiner Bestandteile [71] und der leichten Flüchtigkeit von PbO bei hohen Temperaturen [72] können keine PZT-Volumeneinkristalle hergestellt werden, sondern nur Keramiken mit vielen Korngrenzen und Defekten oder dünne Filme. Deshalb ist es schwer, manche physikalische Eigenschaften an Volumenmaterial zuverlässig zu bestimmen, wie beispielsweise die anisotrope relative Permittivität.

⁷Die allgemeine Zusammensetzung eines Mischkristalls aus PTO und PZO ist $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Da das Phasendiagramm von $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ sehr komplex ist, beschränkt sich diese Arbeit auf eine bleireiche Mischung, $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ (PZT).

Oberhalb der Curie-Temperatur von etwa 480°C liegt PZT in kubischer Kristallstruktur vor (vgl. Abb. 2.2a), unterhalb ist PZT tetragonal (vgl. Abb. 2.2b–c). Bei Raumtemperatur besitzt eine PZT-Keramik eine Gitterkonstante $a = 3,935 \text{ \AA}$ bzw. $c = 4,135 \text{ \AA}$ senkrecht bzw. parallel zur polaren Achse [32, 73].

Durch Wachstum von PZT als dünner Film kann das Problem des inkongruenten Schmelzens umgangen werden und es können hochqualitative PZT-Filme auf STO im Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodus hergestellt werden [39]. Durch eine erhöhte Tetragonalität im Vergleich zu relaxiertem PZT kann die ferroelektrische Polarisation von verspannt gewachsenen PZT-Filmen vergrößert sein [74]. So wurden Werte bis zu $P_S = 105 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [39] erreicht, obwohl theoretisch für relaxiertes PZT eine spontane Polarisation von $P_S = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erwartet wird [75]. Ab einer PZT-Schichtdicke von ca. 50 nm auf STO-Substrat relaxieren die Gitterkonstanten von PZT-Filmen [76]. Trotzdem können auch 90 nm dicke Filme noch vollkommen c -Achsen-orientiert auf STO wachsen [39], d. h. die polare Achse liegt senkrecht zur Probenoberfläche. Die statische relative Permittivität ϵ_r und der piezoelektrische Koeffizient d_{33} von hochqualitativen PZT-Schichten entlang der polaren Achse ist etwa 90 bzw. 45 pm/V [39]. Die optische relative Permittivität beträgt experimentell etwa 6,4–8,64 (Werte für PTO) [65, 77] bzw. theoretisch 8,24 [64].

PZT verhält sich aufgrund der eher kovalenten Bindungen [61] wie ein Halbleiter mit großer Bandlücke ($E_{\text{gap}} \approx 3,2\text{--}3,9 \text{ eV}$) [78]. So wird im Fall von PZT-Filmen der Leckstrom durch die Schottkybarriere an der Grenzfläche zwischen ferroelektrischem Film und Metall bestimmt [39].

Tabelle 2.3: Kritische ferroelektrische Schichtdicken d_c von PZT oder PTO in der Literatur (für experimentelle Methoden s. Kap. 4.3).

d_c [Å]	Methode	Struktur	Ref.	Jahr
12	<i>ab initio</i> Rechnungen	PTO, elektrisch kurzgeschlossen	[79]	2000
40	PFM	Luft/PZT/Nb-STO	[80]	1999
12	Röntgenbeugung	Vakuum/PTO/STO	[81]	2004
40	P - E Hysterese	SRO/PZT/SRO/STO	[82]	2004
16	PFM	Luft/PTO/SRO/STO	[60]	2010

PZT ist ein beliebtes Material für Piezoaktuatoren oder für FeRAMs, da es sich durch einen hohen piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} und eine hohe spontane Polarisation P_S auszeichnet. Für diese Arbeit ist außerdem von Bedeutung, dass die Ferroelektrizität auch in nur wenige Monolagen dünnen PZT-Filmen erhalten bleibt. Literaturwerte für PZT und PTO lassen eine kritische ferroelektrische Schichtdicke von etwa 3 Einheitszellen PZT erwarten (s. Tab. 2.3). Dies ist dünn genug, um z. B. Tunneln durch die ferroelektrische Schicht zu erlauben, wie im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.3 Transport durch sehr dünne Barrieren

Sind zwei Metalle M_1 und M_2 , die Elektroden, durch eine sehr dünne isolierende oder halbleitende Zwischenschicht, die Barriere, getrennt, wird der Strom durch diese Heterostruktur senkrecht zur Barriere durch die Eigenschaften der Barriere und der angelegten Spannung V bestimmt. Das entsprechende Profil der potentiellen Energie für ein Elektron mit Ladung $-e$ unter der

Annahme, dass keine freien Ladungsträger in der Barriere vorhanden sind und daraus keine Bandverbiegung resultiert, ist in Abb. 2.3a schematisch skizziert. Die Metalle werden durch ein Elektronengas mit der Fermi-Energie E_F beschrieben.

Je nach Eigenschaften der Barriere, wie Dicke d oder mittlerer Barrierenhöhe $\tilde{\Phi}$, und Spannung V , aber auch abhängig von der Temperatur T , wird der resultierende Strom durch verschiedene Transportmechanismen dominiert, z. B. durch Schottky-Emission, direktes Tunneln oder Fowler-Nordheim-Tunneln. Auf diese Mechanismen wird im Folgenden näher eingegangen. Ein besonderes Augenmerk liegt auf sehr dünnen Barrieren ($d \lesssim 10$ nm), wie sie in dieser Arbeit benutzt werden. Andere Transportmechanismen, die den Strom durch die Volumeneigenschaften der Barriere begrenzen, wie beispielsweise Poole-Frenkel-Emission oder raumladungsbegrenzte Ströme (SCLC⁸), spielen aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten sehr dünnen Barrieren keine Rolle.

Im Allgemeinen ist es für eine genaue Analyse des Transports durch sehr dünne Barrieren bzw. der experimentell gewonnenen Strom-Spannungskurven unabhängig vom Transportmechanismus von Bedeutung, dass die Grenzflächen zwischen Elektrode und Barriere eine geringe Rauigkeit aufweisen. Für raue Grenzflächen ist die elektrische Feldstärke in der Barriere inhomogen [83]. Zusätzlich führt eine raue Grenzfläche zu einer Mittelung über verschiedene Barriere-dicken, die das Ergebnis verfälschen kann [84]. Des Weiteren muss der Serienwiderstand der Elektroden deutlich kleiner als der Widerstand der Barriere sein [85], damit sichergestellt ist, dass die Barriere und nicht die Elektroden den Transport dominieren.

In den nächsten Unterkapiteln werden obige Transportmechanismen näher vorgestellt.

2.3.1 Schottky-Emission

Bei der Schottky-Emission überwinden die Elektronen die Potentialbarriere an der Grenzfläche zwischen der die Elektronen injizierenden Elektrode und der Barriere durch thermische Energie (Abb. 2.3b). Zusätzlich wird die Höhe der Potentialbarriere mit zunehmender Spannung an der Barriere durch den sogenannten Schottky-Effekt verringert [86]. Der Schottky-Effekt beruht darauf, dass ein Elektron in der Nähe einer dielektrischen Barriere eine positive Ladung an der Grenzfläche zwischen Barriere und Elektrode induziert. Diese induzierte Ladung kann durch eine Bildladung in der Barriere beschrieben werden. Die resultierende Kraft auf die Elektronen wird Bildkraft genannt. Die Bildkraft führt zu einer Abrundung der Ecken der Potentialbarriere. Wird demnach die Barriere durch ein elektrisches Feld verkippt, verringert sich die Barrierenhöhe [86]. Für sehr dünne Barrieren kann diese Bildkraft auch ohne ein angelegtes elektrisches Feld zu einer Verringerung der Barrierenhöhe und -dicke führen [87].

Je nach Dicke d der Barriere, der Stärke des maximalen elektrischen Feldes E_{\max} an der Grenzfläche, der Ladungsträgermobilität μ in der Barriere und der Temperatur T limitiert entweder die oben beschriebene Schottky-Emission oder die Diffusion der Ladungsträger zur anderen Elektrode den Strom [86, 88]. Ist die effektive Diffusionsgeschwindigkeit $v_d = \mu E_{\max}$ größer als die effektive Rekombinationsgeschwindigkeit $v_r = \frac{A^* T^2}{en}$, wird der Transport durch die Schottky-Emission bestimmt (A^* ist die Richardson-Konstante und n die Ladungsträgerdichte in der Barriere.) [86]. Bei sehr dünnen Barrieren und hohen elektrischen Feldern ist ein diffusionslimitierter Strom unwahrscheinlich [88].

Im Falle ausschließlicher Schottky-Emission über die Barriere $\Phi_{B,i}$ an der injizierenden

⁸eng.: space charge limited current

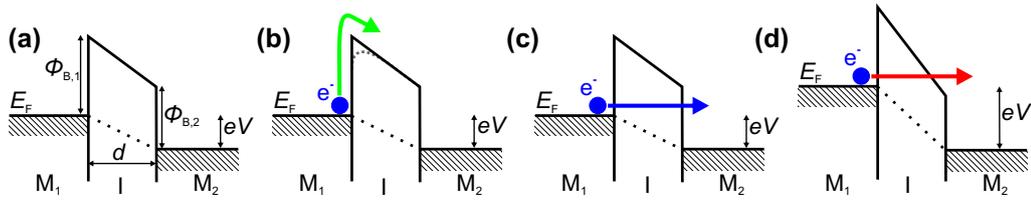


Abb. 2.3: Schematische Skizzen des Profils der potentiellen Energie einer isolierenden Barriere I zwischen zwei metallischen Elektroden M_1 und M_2 mit Fermi-Energie E_F (a) und der verschiedenen Transportmechanismen bei einer angelegten Spannung V : (b) Schottky-Emission, (c) direktes Tunneln und (d) Fowler-Nordheim-Tunneln.

Elektrode M_1 gilt folgende Abhängigkeit der Stromdichte j_{SE} von dem maximalen elektrischen Feld E_{\max} an der Grenzfläche [86]:

$$j_{SE} = A^{**} T^2 \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\Phi_{B,i} - \sqrt{\frac{e^3 E_{\max}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Bild}}}} \right) \right], \quad (2.3)$$

mit der effektiven Richardson-Konstante A^{**} und der relativen Permittivität ϵ_{Bild} , die hier aufgrund der Barrierenerniedrigung durch die Bildkraft eingeht. Je nach Polarität der Spannung werden die Elektronen entweder von M_1 oder M_2 injiziert, d. h. entweder gilt $i = 1$ ($V > 0$ an M_2) oder $i = 2$ ($V < 0$ an M_2). Aus der effektiven Richardson-Konstante $A^{**} \approx A^* = 4\pi e m_{e,ox} k_B^2 / h^3$ kann die effektive Masse $m_{e,ox}$ der Ladungsträger bestimmt werden, wobei allerdings ein Fehler von bis zu 50% auftritt [86]. Für vollständig verarmte Barrieren ist E_{\max} eine Superposition aus dem angelegten elektrischen Feld $E_{\text{App}} = V/d$, dem Feld aufgrund der Angleichung der Fermi-niveaus in beiden Metallen $E_{\text{Band}} = \frac{\Phi_{B,1} - \Phi_{B,2}}{ed}$ und im Falle einer ferroelektrischen Barriere dem sogenannten Depolarisationsfeld E_{depol} (s. Kap. 3.1).

Die relative Permittivität ϵ_{Bild} ist diejenige relative Permittivität, deren Frequenzbereich durch die Wechselwirkungszeit zwischen Elektron und Barriere, d. h. die Durchgangszeit des Elektrons durch die Barriere im Fall sehr dünner Barrieren, gegeben ist [86, 89]. Für typische Ladungsträgermobilitäten eines Halbleiters und elektrische Felder in solchen Barrieren ist nicht die statische relative Permittivität, sondern etwa die relative Permittivität im Infraroten entscheidend [86]. Für Ferroelektrika kann wegen der geringeren Ladungsträgermobilität z. B. auch der THz-Bereich in Frage kommen.

In Bereichen, in denen Gl. 2.3 nicht gültig ist, beispielsweise bei einem sehr kleinen angelegten elektrischen Feld, wird der Transport im Folgenden durch ohmschen Transport angenähert.

2.3.2 Direktes Tunneln

Im Gegensatz zur Schottky-Emission ist das Tunneln von Ladungsträgern zwischen zwei Metallen M_1 und M_2 durch eine sehr dünne Potentialbarriere (Abb. 2.3c), die auf klassische Weise von ihnen aufgrund unzureichender kinetischer oder thermischer Energie nicht überwunden werden kann, ein rein quantenmechanisches Phänomen [90, 91]. Eine ausführliche Beschreibung eines solchen Tunnelprozesses ist in [91] und [92] gegeben.

Die Tunnelstromdichte j_{DT} in Abhängigkeit von der Spannung V am Metall M_2 hängt von der Transmissionswahrscheinlichkeit T_W für ein Elektron mit kinetischer Energie E_x senk-

recht zur Barriere und den besetzten Ausgangszuständen bzw. freien Endzuständen an den Metall/Barriere-Grenzflächen ab. Diese wiederum ergeben sich aus der Zustandsdichte ρ_1 bzw. ρ_2 bei der Energie E des Metalls M_1 bzw. M_2 für einen Impuls k_t des Elektrons parallel zur Barriere und der Fermi-Verteilung $f(E)$. Es folgt [93]:

$$j_{\text{DT}} = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{k_t} \int_{-\infty}^{\infty} dE_x \rho_1(E) \rho_2(E + eV) T_W(E_x) [f(E) - f(E + eV)]. \quad (2.4)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit T_W kann mittels der WKB-Näherung⁹ bestimmt werden und hängt von der Form der Potentialbarriere ab [94]. Auch die elektronische Bandstruktur der Barriere muss hierbei berücksichtigt werden [95, 96]. Diese wird meist als Parabel genähert und durch die effektive Masse $m_{e,\text{ox}}$ beschrieben.

Eine Lösung von Gl. 2.4 für spannungsabhängige trapezförmige Barrieren der Form

$$\Phi(x, V) = \Phi_{B,1} + \frac{eV}{2} + (\Phi_{B,2} - eV - \Phi_{B,1}) \frac{x}{d} \quad (2.5)$$

wurde analytisch von Gruverman *et al.* für $eV/2 < \Phi_{B,i}$ und $d\sqrt{2m_{e,\text{ox}}\Phi_{B,i}/\hbar^2} \gg 1$ entwickelt [8]:

$$j_{\text{DT}} = C \frac{\exp\left[\alpha \left\{ \left(\Phi_{B,2} - \frac{eV}{2}\right)^{3/2} - \left(\Phi_{B,1} + \frac{eV}{2}\right)^{3/2} \right\}\right]}{\alpha^2 \left[\sqrt{\Phi_{B,2} - \frac{eV}{2}} - \sqrt{\Phi_{B,1} + \frac{eV}{2}} \right]^2} \sinh \left[\frac{3eV}{4} \alpha \left\{ \sqrt{\Phi_{B,2} - \frac{eV}{2}} - \sqrt{\Phi_{B,1} + \frac{eV}{2}} \right\} \right] \quad (2.6)$$

mit $C = -\frac{4em_{e,\text{ox}}}{9\pi^2\hbar^3}$ und $\alpha = \frac{4d\sqrt{2m_{e,\text{ox}}}}{3\hbar(\Phi_{B,1} + eV - \Phi_{B,2})}$.

Eine äquivalente Beschreibung liefert das Brinkman-Modell [93]. Mit der mittleren Barrierenhöhe $\tilde{\Phi} = (\Phi_{B,1} + \Phi_{B,2})/2$ und der Barrierenasymmetrie $\Delta\Phi = \Phi_{B,1} - \Phi_{B,2}$ führt es für $d \gtrsim 1 \text{ nm}$ und $\Delta\Phi/\tilde{\Phi} < 1$ zu einer parabelförmigen Spannungsabhängigkeit des Leitwertes $G = dj/dV$ [91, 93]:

$$G(V)/G(0) = 1 - \frac{\sqrt{2m_{e,\text{ox}}d\Delta\Phi}}{12\hbar\tilde{\Phi}^{3/2}} eV + \frac{m_{e,\text{ox}}d^2}{4\hbar^2\tilde{\Phi}} (eV)^2, \quad (2.7)$$

mit

$$G(0) = \frac{\sqrt{2m_{e,\text{ox}}\tilde{\Phi}}}{4\pi^2d} \frac{e^2}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m_{e,\text{ox}}}}{\hbar} d\sqrt{\tilde{\Phi}}\right). \quad (2.8)$$

Wie in Kap. 2.3.1 erläutert, führt die Wechselwirkung der tunnelnden Elektronen mit der Barriere durch Abrundung der Ecken der Potentialbarriere zu einer Verringerung der Höhe und Dicke derselben. Gleichungen 2.6 und 2.7 beinhalten diesen Bildkrafteffekt nicht. Somit ist der reale Tunnelstrom größer. Für Barrieren mit einer hohen relativen Permittivität ϵ_{Bild} wird das Bildkraftpotential klein und der Einfluss auf den Transport ist weniger stark ausgeprägt [87, 93].

Neben der parabelförmigen $G(V)$ -Kurve gibt es weitere charakteristische Merkmale von direktem Tunneln, die experimentell geprüft werden können [97]. So hängt der Strom exponentiell von der Barrierendicke ab ($T_W \propto \exp(-2\kappa d)$ mit der Abklingrate κ). Des Weiteren ist für $eV \gg k_B T$ nur eine indirekte Abhängigkeit von der Temperatur nachweisbar, d. h. nur über die Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften [97] und über die thermische Verschmierung

⁹Die WKB-Näherung ist eine semiklassische Näherung zur Lösung der eindimensionalen, stationären Schrödingergleichung, benannt nach G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin [94].

der Fermi-Verteilung [98].

Bis hierher wurde eine perfekte defektfreie Barriere angenommen, wohingegen reale Barrieren nicht defektfrei sind¹⁰. Liegen die Defekte in der Nähe der Fermi-Energie, kann resonantes Tunneln über diese Defektzustände den Transport dominieren. Die Transmissionswahrscheinlichkeit für resonantes Tunneln über einen Defekt ist $T_W \propto \exp(-\kappa d)$ [99], d. h. die Abhängigkeit von der Dicke d ist geringer als beim direkten Tunneln. Demnach wird resonantes Tunneln über Defektzustände für dickere Barrieren immer über direktes Tunneln dominieren. Zusätzlich können inelastische Tunnelprozesse auftreten [100]. Bei einem inelastischen Tunnelprozess ändert sich die Energie des tunnelnden Elektrons z. B. durch Emission von Phononen oder Magnonen [92].

2.3.3 Fowler-Nordheim-Tunneln

Für hohe Spannungen ($eV \gtrsim \Phi_{B,1/2}$) geht sowohl das direkte Tunneln als auch die Schottky-Emission in Fowler-Nordheim-Tunneln über [101]. Fowler-Nordheim-Tunneln ist quantenmechanisches Tunneln durch eine dreiecksförmige Potentialbarriere, welche durch Anlegen einer Spannung an eine vorher rechteckige oder trapezförmige Barriere entsteht (Abb. 2.3d) [102]. Die Tunnelstromdichte j_{FNT} in Abhängigkeit vom elektrischen Feld E_{max} ist durch

$$j_{\text{FNT}} = \frac{e^3 m_e}{8\pi \hbar m_{e,\text{ox}} \Phi_{B,i}} E_{\text{max}}^2 \exp \left[-\frac{8\pi \sqrt{2m_{e,\text{ox}}} \Phi_{B,i}^{3/2}}{3\hbar e} \frac{1}{E_{\text{max}}} \right] \quad (2.9)$$

gegeben (m_e ist die freie Elektronenmasse) [101]. Wie auch im Fall von Schottky-Emission (Kap. 2.3.1), ist das elektrische Feld E_{max} und die Potentialbarriere $\Phi_{B,i}$ das maximale Feld bzw. die Potentialbarriere an der Grenzfläche zwischen Barriere und injizierender Elektrode M_i (entweder $i = 1$ oder $i = 2$, s. Kap. 2.3.1).

Im Gegensatz zur Schottky-Emission, bei der die Barriererniedrigung durch das Bildkraftpotential wesentlich ist, kann hier für normale Temperaturen T , d. h. $E_F \gg k_B T$, der Einfluss des Bildkraftpotentials vernachlässigt werden [102].

2.4 Tunnelektrowiderstand

Der Elektrowiderstand, auch resistives Schalten genannt, ist die remanente Änderung des Widerstands einer Metall/Isolator/Metall-Heterostruktur durch ein elektrisches Feld. Dies kann beispielsweise durch elektrochemische Redoxreaktionen, wie Bildung bzw. Zerstörung von Filamenten [103] oder Bewegung bzw. Akkumulation von Sauerstoffleerstellen [104] und damit einhergehender Änderung der Valenzzustände in einer oxidischen Schicht, geschehen [104, 105]. Der Elektrowiderstand kann auf verschiedene Weisen quantifiziert werden, z. B. durch das Verhältnis $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ der Widerstände in den beiden resistiven Zuständen ON bzw. OFF. Hierbei bezeichnet ON den Zustand mit geringem Widerstand und OFF den Zustand mit hohem Widerstand. Ist der Unterschied der remanenten Widerstandszustände groß genug ($R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} \gtrsim 10$) [104], können die beiden Zustände zur Speicherung von Information (‘0’ bzw. ‘1’) in einem resistiven Direktzugriffsspeicher (RRAM¹¹) verwendet werden.

¹⁰Jede Barriere besitzt bei Raumtemperatur wegen der ihnen zugeordneten Entropie zumindest Punktdefekte [72].

¹¹engl.: resistive random access memory

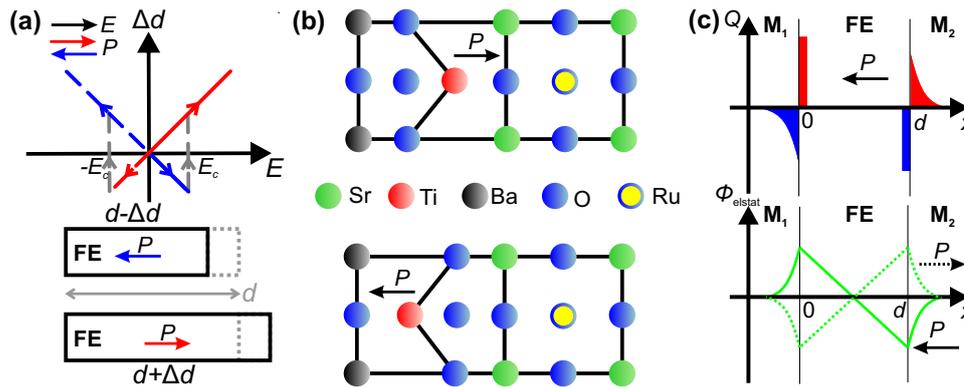


Abb. 2.4: Einfluss der ferroelektrischen Polarisationsrichtung auf die Barriere nach [2]: (a) Ausdehnung Δd eines Ferroelektrikums FE in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld E (oben) und Dicke der Barriere für ein positives (nach rechts zeigendes) elektrisches Feld (unten). (b) Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Elektrode am Beispiel einer BTO/SRO-Grenzfläche mit Polarisation P zur Grenzfläche (oben) bzw. von ihr weg (unten) orientiert. (c) Polarisationsladungen des Ferroelektrikums FE und Abschirm Ladungen im Metall M_1 bzw. M_2 (oben) bzw. resultierendes elektrostatisches Potential Φ_{elstat} (unten) für Polarisation in Richtung M_1 . Der Potentialverlauf für Polarisation in Richtung M_2 ist gestrichelt dargestellt.

Wird ein Ferroelektrikum als Barriere verwendet, kann der Elektrowiderstand auf dem Schalten der ferroelektrischen Polarisation durch ein elektrisches Feld beruhen [2, 4, 106]. Dies wurde schon 1971 von Esaki [4, 107] vorgeschlagen und wird im Folgenden als ferroelektrischer Elektrowiderstand bezeichnet. Es ist ein Effekt, der nicht auf Defekten und chemischen Prozessen sondern auf einer intrinsischen, physikalischen Eigenschaft des Ferroelektrikums beruht, der schaltbaren spontanen Polarisation. Somit sollte der ferroelektrische Elektrowiderstand verlässlich reproduzierbar und gut skalierbar sein [108]. Weil außerdem die ferroelektrische Polarisation im Prinzip innerhalb von 1–2 ps geschaltet werden kann [109], ist sie eine inhärent schnelle Möglichkeit, den Widerstand zu ändern und Information zu speichern.

Elektrowiderstandseffekte wurden schon oft in ferroelektrischen Materialien beobachtet [7, 8, 60, 106–108, 110–113]. Die dabei auftretenden Transportmechanismen schließen direktes Tunneln [7, 8, 60], Fowler-Nordheim-Tunneln [111] und Schottky-Emission [106–108, 112] ein. Ist der Transportmechanismus das direkte Tunneln, wird vom Tunnellektrowiderstand (TER) in einem ferroelektrischen Tunnelkontakt gesprochen.

Allerdings können auch in ferroelektrischen Schichten die oben erwähnten elektrochemischen Effekte auftreten [110]. Deshalb muss darauf geachtet werden, den ferroelektrischen von dem elektrochemischen Ursprung des resistiven Schaltens zu unterscheiden [114]. Dies ist bislang nur in wenigen Ausnahmefällen [106, 108, 111] geschehen. Wie diese Unterscheidung getroffen werden kann, wird in Kap. 6 genauer erläutert.

Im Folgenden wird der Einfluss der ferroelektrischen Polarisation parallel zur Transportrichtung auf den Transport durch ultra-dünne ferroelektrische Schichten beschrieben. Mögliche Wechselwirkungen der Polarisation mit dem Transport können insbesondere durch den piezoelektrischen Effekt, einen mikroskopischen Grenzflächeneffekt und einen elektrostatischen Effekt beschrieben werden (Abb. 2.4) [2].

Ein Ferroelektrikum ändert aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts seine Ausdeh-

nung, wenn ein elektrisches Feld an das Ferroelektrikum gelegt wird [16]. Wie in Abb. 2.4a dargestellt, hängt die Änderung von der relativen Orientierung der ferroelektrischen Polarisation und des angelegten elektrischen Feldes ab. Da zur Widerstandsbestimmung einer ferroelektrischen Barriere mit piezoelektrischem Koeffizienten d_{33} ein elektrisches Feld E an die Barriere gelegt wird, unterscheidet sich die Dicke der Barriere je nach Polarisationsrichtung um $2\Delta d = 2d_{33}dE$. Dieser Unterschied in der Barrierendicke kann sich im Widerstand bemerkbar machen [2], insbesondere bei quantenmechanischem Tunneln, da hier der Strom exponentiell von der Dicke abhängt [115]. Auch die effektive Elektronenmasse und die Bandstruktur in der Barriere werden durch die unterschiedlichen Verspannungszustände beeinflusst und können so zu einem Elektrowiderstand führen [115]. Ist der piezoelektrische Koeffizient sehr klein, wie es bei ultra-dünnen ferroelektrischen Filmen der Fall sein kann [116], kann dieser Effekt vernachlässigt werden [117].

Ein weiterer Effekt beruht auf einer Verschiebung von Ionen beim Schalten der Polarisation eines oxidischen Ferroelektrikums. Wie in Abb. 2.4b gezeigt, ändert sich dabei die Position der Ionen, insbesondere des Ti-Ions, an der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Elektrode. Dies beeinflusst die Hybridisierungen an der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Elektrodenmaterial und damit auch die Tunnelwahrscheinlichkeit [2, 118].

Der dritte Effekt basiert auf der Änderung des elektrostatischen Potentials in der Heterostruktur durch Schalten der Polarisation [119]. Die ferroelektrische Polarisation P verursacht eine Oberflächenladungsdichte $\pm P$ auf den Oberflächen des Ferroelektrikums. Diese wird in den Elektroden abgeschirmt (Abb. 2.4c). Die Schwerpunkte der Abschirmladungen und der Polarisationsladungen sind also räumlich mit einem Abstand in der Größenordnung der Abschirmlänge l_i der Elektrode M_i ($i = 1, 2$) getrennt. Sie können als Kondensator mit Kapazität $\propto \epsilon_{M,i}/l_i$ in Serie zu dem geometrischen Kondensator der Barriere mit Kapazität $\propto \epsilon_r/d$ gesehen werden¹² [120]. Aufgrund dieser endlichen Kapazität der Abschirmladungen [67, 120, 121], die auf der endlichen Abschirmlänge der Elektroden beruht, ist die Abschirmung nicht komplett. Dadurch entsteht ein Depolarisationsfeld, das der Polarisationsrichtung entgegengesetzt ist [122]. Das elektrostatische Potential Φ_{elstat} , das mit diesem Feld zusammenhängt, ist demnach von der Polarisationsrichtung abhängig (s. Abb. 2.4c). Das Potential Φ , das die Elektronen beim Transport durch die Barriere spüren, ist eine Überlagerung dieses Potentials Φ_{elstat} mit dem Potential Φ_{Band} , welches durch die Leitungsbandkanten bzw. die Fermi-Energie ohne ferroelektrische Polarisation definiert ist [119]. Somit gibt es zwei unterschiedliche Potentialbarrieren und damit zwei Widerstandszustände, die durch die Polarisationsrichtung geschaltet werden können. Auf das elektrostatische Modell wird in Kap. 3.1 genauer eingegangen.

2.5 Tunnelmagnetwiderstand

Magnetische Tunnelkontakte sind Heterostrukturen, in denen ein sehr dünner Isolator ($d \lesssim 5$ nm) zwei ferromagnetische Elektroden trennt [3, 17, 92, 123]. Sie besitzen einen hohen Magnetwiderstand (Abb. 2.5a), auch Tunnelmagnetwiderstand genannt, der auf der relativen Orientierung der Magnetisierungen in den beiden Elektroden beruht. Bei verschwindendem Magnetfeld folgen daraus zwei remanente resistive Zustände, einer für parallele und einer für antiparallele Magnetisierung der Elektroden. Der Tunnelmagnetwiderstand findet in MRAMs zur nicht-flüchtigen

¹² $\epsilon_{M,i}$ ist die relative Permittivität in der Elektrode M_i und ϵ_r die statische relative Permittivität der Barriere.

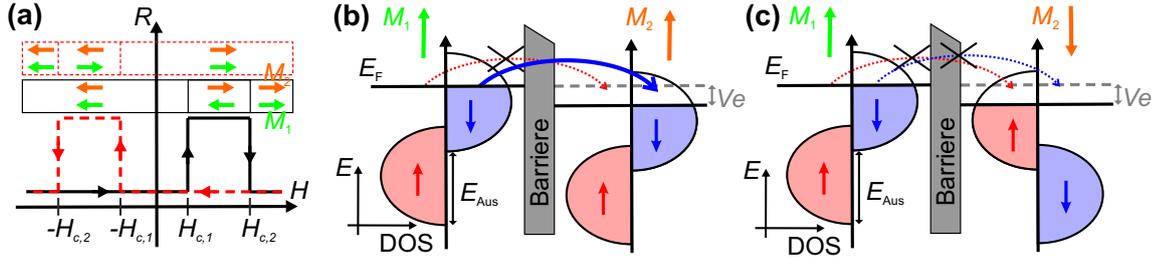


Abb. 2.5: (a) Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes R eines magnetischen Tunnelkontaktes. Die jeweilige Orientierung der Magnetisierungen M_1 und M_2 in den Elektroden ist durch Pfeile angegeben. Das Magnetfeld wird von negativ nach positiv (schwarz durchgezogen) bzw. von positiv nach negativ (rot gestrichelt) geändert. Schematische Darstellung der Zustandsdichte DOS als Funktion der Energie E eines magnetischen Tunnelkontaktes mit halbmetallischen, identischen Elektroden mit Austauschenergie E_{Aus} für (b) parallele bzw. (c) antiparallele Orientierung der Magnetisierungen in den Elektroden. Das Spin- \uparrow bzw. Spin- \downarrow Band ist rot bzw. blau eingezeichnet. Der (nicht) mögliche Strom bei Spannung V ist durch (gestrichelte und durchgekuzte) Pfeile angedeutet.

Speicherung von Daten oder in magnetischen Sensoren Anwendung [124].

In einem ferromagnetischen Metall haben die Elektronen entweder eine Spinorientierung in Richtung der Magnetisierung (Majoritätspins) oder entgegen der Magnetisierungsrichtung (Minoritätspins) [17]. Die ferromagnetische Austauschwechselwirkung führt zu einer Aufspaltung der energetischen Bänder für Majoritätspin- bzw. Minoritätspinelektronen (s. Abb. 2.5b). Die sogenannte Spinpolarisation P_{DOS} ist die normierte Differenz zwischen den Zustandsdichten für Majoritäts- und Minoritätspinelektronen an der Fermi-Energie (N_{\uparrow} bzw. N_{\downarrow}):

$$P_{\text{DOS}} = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}. \quad (2.10)$$

Im Fall des in Abb. 2.5b gezeigten ferromagnetischen Metalls ist das Majoritätsspinband komplett gefüllt. An der Fermi-Energie sind nur Minoritätspinelektronen vorhanden. Somit gilt $P_{\text{DOS}} = -1$ und die Spinpolarisation beträgt -100%.

Der Tunnelmagnetwiderstand TMR wird durch

$$\text{TMR} := \frac{R_{\text{ap}} - R_{\text{p}}}{R_{\text{ap}}} = \frac{2P_{\text{DOS},1}P_{\text{DOS},2}}{1 + P_{\text{DOS},1}P_{\text{DOS},2}} \quad (2.11)$$

beschrieben [3, 125], wobei R_{ap} bzw. R_{p} die Widerstände im antiparallelen bzw. parallelen Magnetisierungszustand bezeichnen. Im Jullière-Modell [3] kann der TMR unter Annahme von Spinerhaltung während des Tunnelprozesses durch die Spinpolarisationen $P_{\text{DOS},1}$ und $P_{\text{DOS},2}$ in den beiden Elektroden bzw. genauer durch die Spinpolarisationen der tunnelnden Elektronen ($P_{\text{Spin},1}$ bzw. $P_{\text{Spin},2}$) erklärt werden. Hat die Spinpolarisation in beiden Elektroden das gleiche Vorzeichen, ist der Tunnelmagnetwiderstand positiv; bei unterschiedlichen Vorzeichen ist er negativ. Gilt $\text{TMR} > 0$ wird von einem normalen Tunnelmagnetwiderstand gesprochen, bei $\text{TMR} < 0$ von einem inversen.

Abbildungen 2.5b–c zeigen die spinabhängigen Zustandsdichten für parallele und antiparallele Orientierung der Magnetisierung in den Elektroden. Der Tunnelstrom hängt von den besetzten Ausgangszuständen und freien Endzuständen mit derselben Spinrichtung ab (vgl. Gl. 2.4).

Für einen Tunnelkontakt wie in Abb. 2.5b–c fließt für parallele Magnetisierungen (Abb. 2.5b) ein Strom, da sowohl besetzte Ausgangszustände als auch freie Endzustände für Minoritätsladungsträger vorhanden sind. Für antiparallele Magnetisierungen (Abb. 2.5c) ist der Widerstand dagegen theoretisch unendlich. Ist die Spinpolarisation nicht 100 %, kann auch im antiparallelen Zustand ein Strom fließen. Es resultiert eine Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes wie in Abb. 2.5a für Elektroden mit magnetischen Koerzitivfeldern $H_{c,1}$ bzw. $H_{c,2}$ dargestellt.

Experimentell bleibt der TMR meist unter dem aus den Spinpolarisationen der Elektroden berechneten Wert. Dies kann durch fehlerhafte Tunnelbarrieren, durch unzureichende Grenzflächenqualität oder durch die Eigenschaften der ferromagnetischen Elektroden bedingt sein [92]. Deshalb wurden größere Effekte (TMR > 10 %), insbesondere bei Raumtemperatur, erst ab dem Jahre 1995 gemessen [126]. Werden heutzutage halbmetallische Elektroden, d. h. Elektroden mit 100 %iger Spinpolarisation (s. Abb. 2.5b–c), verwendet, ergeben sich teilweise bei tiefen Temperaturen sehr große TMR-Effekte von mehr als 1800 %, z. B. für einen LSMO/STO/LSMO-Tunnelkontakt [127].

Andere Gründe für die oft abweichenden TMR-Werte liegen auch in den vereinfachten Annahmen des Jullière-Modells. Erweiterungen dieses Modells beschreiben z. B. die Abhängigkeit des TMR von der Höhe der Barriere [128] und der effektiven Masse der Tunnelelektronen [129]. In kristallinen Barrieren kann außerdem die Abklingrate der evaneszenten Bloch-Elektronenwellen in der Barriere für Blochzustände mit verschiedenen Symmetrien unterschiedlich sein [95, 130]. Haben diese verschiedenen Zustände unterschiedliche Spinpolarisationen, dominieren die Zustände mit der geringsten Abklingrate den TMR. Dieses sogenannte Symmetriefiltern führt beispielsweise bei kristallinen MgO-Barrieren mit CoFe-Elektroden zu einem hohen TMR-Wert von 165 % bei Raumtemperatur [131], da der Tunnelprozess durch die nahezu 100 % spinpolarisierten Δ_1 -Zustände dominiert wird.

Sogar das Vorzeichen des TMR und damit der Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen hängt von der Barriere ab [125]. Ist eine Elektrode 100 %ig spinpolarisiert, definiert die Grenzfläche an der anderen Elektrode das Vorzeichen. Hier spielt das Barrierenmaterial [125, 132] und auch die Terminierung der Barriere an der Grenzfläche [133] eine entscheidende Rolle. So können beispielsweise *s*- oder *d*-Elektronen das Tunneln dominieren und damit die Spinpolarisation des Tunnelstroms bestimmen [134]. Ob *s*- oder *d*-Elektronen das Tunneln dominieren, wird wiederum von der Natur der chemischen Bindungen an der Grenzfläche bedingt [134].

Erhält die Barriere ferroelektrische Funktionalität, wird aus dem magnetischen Tunnelkontakt ein multiferroischer Tunnelkontakt¹³. Hierbei kann das Zusammenspiel der ferroelektrischen Polarisation der Barriere mit den ferromagnetischen Eigenschaften der Elektroden sowohl die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Grenzfläche als auch die Spinpolarisation des Tunnelstroms beeinflussen [2, 68]. Solch ein multiferroischer Tunnelkontakt besitzt durch Kombination von zwei ferroelektrischen Polarisationsrichtungen und zwei relativen Magnetisierungsorientierungen vier resistive Zustände. Theoretische Untersuchungen ergaben, dass der TER durch die relative Orientierung der Magnetisierung der Elektroden und der Tunnelmagnetwiderstand durch die Orientierung der Polarisation in der Barriere geändert werden [68, 135–138]. Diese Wechselwirkung resultiert aus magnetoelektrischen Effekten an der Grenzfläche, wie beispielsweise der spinabhängigen Abschirmung [137, 139] oder Hybridisierungs-

¹³Eine besondere Art von multiferroischen Tunnelkontakten sind solche, bei denen die Barriere selbst ein multiferroisches Material ist, z. B. $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{MnO}_3$, und der Magnetwiderstand durch Spinfiltern in der magnetischen Barriere entsteht [117]. Auf diese wird nicht weiter eingegangen.

effekte [26, 140].

Experimentell wurde die Koexistenz von ferroelektrischem Elektrowiderstand und Tunnelmagnetwiderstand in multiferroischen Tunnelkontakten erst im Jahr 2010 gezeigt [10–12, 141]. Die verwendeten Materialien schließen BTO [10, 12, 141] und BFO¹⁴ [11] als ferroelektrische Barriere und LSMO [10–12, 141], Eisen (Fe) [10, 141] und Co [141] als ferromagnetisches Elektrodenmaterial ein. Durch Schalten der ferroelektrischen Polarisation konnte der TMR z. B. für einen Fe/BTO/LSMO-Tunnelkontakt von -17 % zu -3 % geändert werden [10]. Somit beeinflusst die ferroelektrische Polarisation die Spinpolarisation des Tunnelstroms [10] und manifestiert dadurch einen magnetoelektrischen Grenzflächeneffekt [26, 137, 139, 140].

2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden solche Materialien als multiferroisch definiert, die sowohl eine ferromagnetische als auch eine ferroelektrische Ordnung besitzen. In diesen multiferroischen Materialien können große magnetoelektrische Wechselwirkungen erreicht werden. Da aber intrinsisch multiferroische Materialien insbesondere bei Raumtemperatur selten sind, stellen multiferroische Heterostrukturen eine Alternative dar, die beispielsweise aus SRO bzw. LSMO als ferromagnetische Phase und BTO bzw. PZT als ferroelektrische Phase bestehen. Die physikalischen Eigenschaften obiger ferroischer Materialien wurden deshalb vorgestellt.

In Metall/Isolator/Metall-Heterostrukturen mit sehr dünnen isolierenden Barrieren können verschiedene Transportmechanismen auftreten, z. B. Schottky-Emission, direktes Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln, auf die in diesem Kapitel näher eingegangen wurde. Eine besondere Art solcher Heterostrukturen sind multiferroische Tunnelkontakte mit ferromagnetischen Elektroden und einer ferroelektrischen Barriere. Aufgrund der ferromagnetischen Elektroden kann hier ein Tunnelmagnetwiderstand beobachtet werden. Dieser ist durch unterschiedliche Widerstandszustände für parallele bzw. antiparallele Magnetisierung der Elektroden charakterisiert. Die ferroelektrische Barriere hingegen führt zu einem ferroelektrischen Elektrowiderstand bzw. TER, d. h. der Widerstand des Tunnelkontakts hängt von der ferroelektrischen Polarisationsrichtung ab. Auch die Koexistenz beider Effekte in diesen multiferroischen Tunnelkontakten ist möglich. Auf den ferroelektrischen Elektrowiderstand soll nun zuerst näher eingegangen werden.

¹⁴Die multiferroischen Eigenschaften von BFO spielten hier keine signifikante Rolle [11].

Kapitel 3

Simulation des Elektrowiderstandes in ferroelektrischen Barrieren

In diesem Kapitel werden mittels Simulationen die elektrischen Eigenschaften, insbesondere der ferroelektrische Elektrowiderstand, einer ferroelektrischen Heterostruktur mit sehr dünner Barriere untersucht. Zuerst wird das den Simulationen zugrundeliegende elektrostatische Modell und die dafür nötigen Grundannahmen vorgestellt. Am Beispiel einer SRO/BTO/Cu-Heterostruktur wird das prinzipielle Verhalten des Elektrowiderstandes in Abhängigkeit von der Spannung und der Barrierendicke analysiert. Anschließend wird auf die materialspezifischen physikalischen Eigenschaften, die Parameter in der Simulation, eingegangen, die verwendeten Werte belegt und die idealen physikalischen Eigenschaften einer Heterostruktur mit großem Elektrowiderstand diskutiert. Ein Großteil der Ergebnisse ist in [142] veröffentlicht.

3.1 Elektrostatisches Modell einer ferroelektrischen Barriere

Eine Metall/Ferroelektrikum/Metall-Heterostruktur ($M_1/FE/M_2$) ist in Abb. 3.1a dargestellt. Zur Simulation der Stromdichte j durch diese Heterostruktur wird eine Spannung V an das Metall M_2 angelegt und M_1 geerdet (Abb. 3.1a), d. h. für positive Spannungen werden Elektronen aus Metall M_1 in die Heterostruktur injiziert. Da eine Messung des ferroelektrischen Elektrowiderstandes experimentell notwendigerweise unterhalb der Koerzitivspannung der ferroelektrischen Barriere durchgeführt werden muss, werden in der Simulation nur Spannungen kleiner als 1,5 V (vgl. z. B. Abb. 5.9 in Kap. 5.2) berücksichtigt.

Als Transportmechanismen, die zur Stromdichte j beitragen, werden Schottky-Emission, direktes Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln berücksichtigt (s. Kap. 2.3). Da im Folgenden eine perfekte Barriere vorausgesetzt wird, spielen Transportmechanismen, die auf Defekten beruhen, z. B. resonantes Tunneln über Defektzustände, keine Rolle. Des Weiteren wird angenommen, dass der Strom im Ferroelektrikum durch Elektronen getragen wird, da in den meisten oxidischen ferroelektrischen Materialien mit metallischen Elektroden die Barriere für Elektronen kleiner als für Löcher ist [143, 144]. Dies gilt sowohl für n -leitende als auch für p -leitende ferroelektrische Materialien [144]. Der Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf den Transport wird über ihren Einfluss auf die Potentialbarriere beschrieben.

Für dünne ferroelektrische Schichten treten meist nur zwei thermodynamisch stabile Polarisationsrichtungen auf (s. Kap. 2.2.2). Die ferroelektrische Polarisation der Barriere zeigt entweder in Richtung M_2 (P_{\rightarrow} , schwarze durchgezogene Linien) nach Schalten mit einer negativen Spannung oder in Richtung M_1 (P_{\leftarrow} , grüne gestrichelte Linien) nach Schalten mit einer positiven Spannung (Abb. 3.1a). Die ferroelektrische Polarisation liegt somit entweder parallel

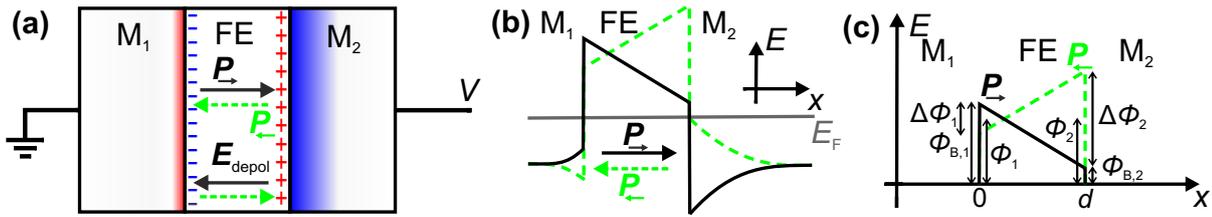


Abb. 3.1: (a) Schematische Darstellung der simulierten Metall/Ferroelektrikum/Metall-Heterostruktur ($M_1/FE/M_2$) mit Polarisationsladungen (+, -) und Abschirmladungen (schraffierte Gebiete) für Polarisation P_- in Richtung M_2 (M_2 ist in diesem Beispiel das Metall mit dem im Vergleich zu M_1 schlechteren Abschirmverhalten.). (b) Resultierendes Profil der potentiellen Energie für ein Elektron. (c) Trapezförmige Barriere der potentiellen Energie mit Dicke d , die die Elektronen an der Fermi-Energie E_F spüren, mit Definition der einzelnen Barrierenhöhen. Die Energieprofile für P_+ (P_+) sind durch schwarze durchgezogene (grüne gestrichelte) Linien dargestellt.

oder antiparallel zum Strompfad.

Für die Simulation des Elektrowiderstandes wird der Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf die Barriere durch die Änderung des elektrostatischen Potentials modelliert. Die genaue Änderung des Potentials durch Schalten der Polarisation von P_+ ($P > 0$) zu P_- ($P < 0$) und umgekehrt kann unter der Annahme einer perfekt isolierenden ferroelektrischen Barriere, einem Modell von Zhuravlev *et al.* [119] folgend, quantifiziert werden. Dieses beruht auf der unvollständigen Abschirmung der Polarisationsladungen des Ferroelektrikums in der Elektrode. Die unvollständige Abschirmung führt somit zu einem Depolarisationsfeld E_{depol} [122] und einer entsprechenden Bandverkipfung [119]. Die Abschirmung wird in diesem Modell durch das Thomas-Fermi-Modell (s. z. B. [145]) beschrieben.

Auch andere Abschirmmechanismen in der Elektrode, die sich vom Thomas-Fermi-Modell unterscheiden, oder eine dünne passive Grenzfläche zwischen idealer Elektrode und Ferroelektrikum führen qualitativ zu einem ähnlichen Depolarisationsfeld, da die Abschirmladungen und die Polarisationsladungen räumlich getrennt sind [67, 146]. Durch die räumliche Trennung der Ladungen geschieht die Abschirmung also *ex situ* [67]. Die Situation ändert sich, wenn sich Abschirmladungen und Polarisationsladungen an der gleichen Stelle befinden. Die Polarisationsladungen werden dann *in situ* vollständig abgeschirmt und es resultiert kein Depolarisationsfeld. Dies kann entweder durch Abschirmen der Polarisationsladungen im Ferroelektrikum durch freie Ladungsträger aus Defekten oder Dotieratomen oder durch sogenanntes ionisches Abschirmen geschehen [67]. Ionisches Abschirmen bezeichnet das Eindringen der Polarisationsladungen bzw. der Ionenverschiebung, die der ferroelektrischen Polarisation zugrundeliegt, in die Elektrode und dortiges Abschirmen durch freie Ladungen im Metall [67, 147, 148]. Dies ist durch die ionische Struktur von oxidischen Elektroden [67] wie SRO oder LSMO möglich. Experimentell wurde ionisches Abschirmen z. B. für eine PZT/SRO-Grenzfläche gezeigt [148].

Falls nun ein Teil der spontanen Polarisation *in situ* und ein Teil *ex situ* abgeschirmt wird, führt also nur letzterer Teil zu einem Depolarisationsfeld. Damit geht in die folgenden Formeln nicht die spontane Polarisation P_S eines Ferroelektrikums, sondern nur der Teil der Polarisationsladungen $\pm P_{\text{TF}}$ ein, der *ex situ* durch die Ladung¹ $\mp Q_S$ abgeschirmt wird ($|P_{\text{TF}}| > |Q_S|$). Es wird weiterhin angenommen, dass diese *ex situ*-Abschirmung im Thomas-Fermi-Modell

¹Das obere (untere) Vorzeichen gilt für die Grenzfläche zwischen Barriere und Metall M_2 (M_1).

erklärt werden kann.

In diesem Fall ist das Abschirmpotential Φ_{Ab} für kurzgeschlossene Elektroden in den Elektroden M_1 und M_2 mit den Abschirmlängen l_1 bzw. l_2 und den relativen Permittivitäten $\epsilon_{M,1}$ bzw. $\epsilon_{M,2}$ durch

$$\Phi_{\text{Ab}}(x) = \begin{cases} -Q_s l_1 e^{-|x|/l_1} / \epsilon_0 \epsilon_{M,1} & x \leq 0 \\ Q_s l_2 e^{-|x|/l_2} / \epsilon_0 \epsilon_{M,2} & x \geq d \end{cases} \quad (3.1)$$

gegeben [145]. Die Änderung der Höhe der potentiellen Energiebarriere $\Delta\Phi_i$ an der Grenzfläche zwischen Metall M_i ($i = 1,2$) und ferroelektrischer Barriere beim Schalten der Polarisationsrichtung ergibt sich demnach zu

$$\Delta\Phi_i = \frac{2l_i Q_s}{\epsilon_0 \epsilon_{M,i}} e \quad (i = 1,2) . \quad (3.2)$$

Das gesamte Potential ist die Überlagerung des elektrostatischen Potentials und des Potentials für verschwindende Polarisation [119]. Damit folgt die Höhe der Barriere der potentiellen Energie $\Phi_{B,i}$ an der Grenzfläche zum Metall M_i zu:

$$\Phi_{B,i} = \Phi_i \mp \Delta\Phi_i/2 \quad (i = 1,2) , \quad (3.3)$$

wobei Φ_i die Energiebarriere ohne ferroelektrische Polarisation ist. Das Pluszeichen gilt für $\Phi_{B,1}$ und das Minuszeichen für $\Phi_{B,2}$. Sind in der Barriere keine freie Ladungsträger vorhanden, ist das elektrische Feld in der Barriere konstant. Die nicht von Abschirmungsladungen Q_s kompensierten Ladungen an der Grenzfläche ($P_{\text{TF}} - Q_s$) führen zu einem Depolarisationsfeld E_{depol} im Ferroelektrikum mit relativer statischer Permittivität ϵ_r [122]:

$$E_{\text{depol}} = -\frac{P_{\text{TF}} - Q_s}{\epsilon_0 \epsilon_r} . \quad (3.4)$$

Aus Gl. 3.2 und Gl. 3.4 kann wegen $E_{\text{depol}}d = [\Phi(0) - \Phi(d)]/e$ die Abschirmladungsdichte Q_s berechnet werden [119]:

$$Q_s = \frac{P_{\text{TF}}d}{\epsilon_r (l_1/\epsilon_{M,1} + l_2/\epsilon_{M,2}) + d} . \quad (3.5)$$

Somit kann die Form der Potentialbarriere und ihre Änderung durch die Polarisation durch Gl. 3.3, Gl. 3.2 und Gl. 3.5 analytisch bestimmt werden.

Dieses elektrostatische Modell gilt nur für vollständig verarmte Barrieren ohne freie Ladungsträger [119]. Für eine sehr dünne ferroelektrische Barriere ist diese Annahme begründet, solange ihre Dicke etwa der zweifachen Breite der intrinsischen Verarmungszone an der Ferroelektrikum/Elektrode-Grenzfläche entspricht. Die Breite dieser Verarmungszone an einem typischen Ferroelektrikum/Metall-Kontakt beträgt etwa 6 nm [149]. Im Folgenden wird die Stromdichte durch bis zu 5 nm dicke Barrieren simuliert, da bei diesen Dicken sowohl die ferroelektrische Barriere vollständig verarmt als auch eine Koexistenz verschiedener Transportmechanismen zu erwarten ist.

Abbildungen 3.1b–c zeigen die resultierenden potentiellen Energieprofile für P_{\rightarrow} bzw. P_{\leftarrow} für eine ursprünglich, bei verschwindender Ferroelektrizität, rechteckige Barriere ($\Phi_1 = \Phi_2$) und schwächerer Abschirmung in Metall M_2 ($l_2/\epsilon_{M,2} > l_1/\epsilon_{M,1}$, $l_i/\epsilon_{M,i}$ ist die effektive Abschirmlänge). Wie in Abb. 3.1c erkennbar, ist die durchschnittliche Höhe der Barriere $\tilde{\Phi} = (\Phi_{B,1} + \Phi_{B,2})/2$ größer, wenn die Polarisation in Richtung der Elektrode mit der kleineren effektiven Abschirm-

länge zeigt (hier für P_{\leftarrow}). Die Höhe der Barriere der potentiellen Energie $\Phi_{B,i}$ an einer Elektrode M_i ist kleiner, wenn die Polarisierung zu der Elektrode M_i hin zeigt, als wenn sie von ihr weg orientiert ist. Diese Änderungen der Potentialbarriere durch Schalten der Polarisationsrichtung führen zu einem Elektrowiderstand.

Zur Quantifizierung des Elektrowiderstandes in diesem Kapitel wird neben $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ hauptsächlich ER verwendet. ER wird über

$$\text{ER} = \frac{j(P_{\rightarrow}) - j(P_{\leftarrow})}{j_{>}} \quad (3.6)$$

definiert, wobei $j_{>}$ die Stromdichte im Zustand mit dem niedrigeren Widerstand ist. Diese „pessimistische“ Definition des Elektrowiderstandes hat für die graphische Darstellung den Vorteil, dass ER immer zwischen -1 und 1 liegt. Außerdem gibt das Vorzeichen an, welche Polarisationsrichtung zu einem größeren Widerstand führt. Für $\text{ER} > 0$ ist der Widerstand für P_{\leftarrow} größer als für P_{\rightarrow} . Der umgekehrte Fall gilt für $\text{ER} < 0$. Eine Umrechnung von ER in $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ geschieht anhand folgender Formel:

$$R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = \frac{1}{1 - |\text{ER}|}. \quad (3.7)$$

Beispielsweise ergibt sich für $\text{ER} = 0,5$ bzw. $\text{ER} = 0,9$ ein $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = 2$ bzw. $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = 10$.

3.2 Simulation für eine SRO/BTO/Cu-Heterostruktur

Die Abhängigkeit des Elektrowiderstandes in einer SRO/BTO/Cu-Heterostruktur von der Spannung und Barrierendicke wird bei Raumtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) untersucht. Spannung und Barrierendicke sind neben der Temperatur die beiden Variablen, die typischerweise in einem Experiment nach Wahl der Materialien, aus denen sich die Heterostruktur zusammensetzt, variiert werden können. Das ferroelektrische BTO wird hier durch die *ex situ* abgeschirmte Polarisierung $P_{\text{TF}} = 3 \mu\text{Ccm}^{-2}$, die effektive Elektronenmasse $m_{e,\text{ox}} = m_e$, die statische relative Permittivität $\epsilon_r = 60$, die Permittivität im THz-Regime $\epsilon_{\text{Bild}} = 10$ und die effektive Richardson-Konstante $A^{**} = 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ beschrieben. Die untere SRO-Elektrode (Metall M_1) bzw. ihre Grenzfläche zum BTO wird durch die Abschirmlänge $l_1 = 0,8 \text{ \AA}$, die relative Permittivität $\epsilon_{M,1} = 8$ und die Barrierenhöhe $\Phi_1 = 1 \text{ eV}$ charakterisiert; analog dazu gilt für die Cu/BTO-Grenzfläche ($M_2 = \text{Cu}$) $l_2 = 0,55 \text{ \AA}$, $\epsilon_{M,2} = 2$ und $\Phi_2 = 1 \text{ eV}$. Die angenommenen Werte werden im Verlauf dieses Kapitels belegt.

3.2.1 Spannungsabhängigkeit der Stromdichte und des Elektrowiderstandes

Abbildungen 3.2a–c zeigen die Spannungsabhängigkeit der aus direktem Tunneln, Fowler-Nordheim-Tunneln bzw. Schottky-Emission resultierenden Stromdichten für $1,2 \text{ nm}$, $3,2 \text{ nm}$ bzw. $4,8 \text{ nm}$ dicke ferroelektrische Barrieren für die beiden Polarisationsrichtungen P_{\rightarrow} und P_{\leftarrow} . Die hier gewählten Dicken entsprechen etwa 3, 8 und 12 Monolagen BTO. Die Stromdichten für P_{\rightarrow} und P_{\leftarrow} sind unterschiedlich, da die Form der Potentialbarriere von der ferroelektrischen Polarisationsrichtung in der Barriere abhängt (s. Abb. 3.1c).

Im Fall von direktem Tunneln (Abb. 3.2, blau) ist die Abhängigkeit der Stromdichte j_{DT} von der Spannung V für die zwei Polarisationsrichtungen fast gleich. Die j - V -Kurven für P_{\rightarrow} und P_{\leftarrow} sind etwa parallel. Ist die Polarisierung zur Cu-Elektrode hin orientiert, also für P_{\rightarrow} , ist die

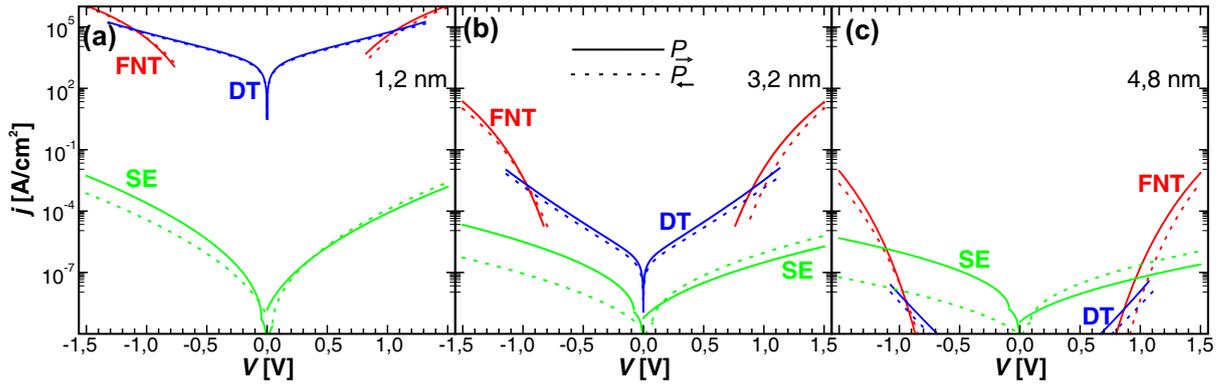


Abb. 3.2: Stromdichte j der einzelnen Beiträge von direktem Tunneln (DT, blau), Fowler-Nordheim-Tunneln (FNT, rot) und Schottky-Emission (SE, grün) als Funktion der Spannung V für eine (a) 1,2 nm, (b) 3,2 nm und (c) 4,8 nm dicke ferroelektrische BTO-Barriere zwischen SRO- und Cu-Elektroden für Polarisation P_{\rightarrow} (durchgezogene Linien) bzw. P_{\leftarrow} (gestrichelte Linien). Folgende materialspezifischen Parameter sind in die Simulation ($T = 300$ K) eingegangen: $P_{\text{TF}} = 3 \mu\text{Ccm}^{-2}$, $\epsilon_r = 60$, $\epsilon_{\text{Bild}} = 10$, $m_{e,\text{ox}} = m_e$, $A^{**} = 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$, $l_1 = 0,8 \text{ \AA}$, $l_2 = 0,55 \text{ \AA}$, $\epsilon_{\text{M},1} = 8$, $\epsilon_{\text{M},2} = 2$ und $\Phi_1 = \Phi_2 = 1 \text{ eV}$.

resultierende Stromdichte für alle Spannungen und Dicken größer als für Polarisation in Richtung SRO (P_{\leftarrow}). Allgemein gilt für direktes Tunneln, dass die Stromdichte größer ist, wenn die Polarisation zu der Elektrode mit der größeren effektiven Abschirmlänge $l_i/\epsilon_{\text{M},i}$ hin orientiert ist, als für Polarisation in Richtung der Elektrode mit der kleineren effektiven Abschirmlänge. Dies beruht auf der im Durchschnitt höheren Potentialbarriere im letzteren Fall. Bei der SRO/BTO/Cu-Heterostruktur ist Cu die Elektrode mit der größeren effektiven Abschirmlänge ($l_{\text{SRO}}/\epsilon_{\text{M},\text{SRO}} = 0,1 \text{ \AA}$ bzw. $l_{\text{Cu}}/\epsilon_{\text{M},\text{Cu}} = 0,28 \text{ \AA}$).

Beim Fowler-Nordheim-Tunneln (Abb. 3.2, rot) ist die Spannungsabhängigkeit der Stromdichte j_{FNT} stärker als bei direktem Tunneln, die j - V -Kurve ist steiler. Die j - V -Kurven für die beiden entgegengesetzten Polarisationsrichtungen nähern sich für steigende Spannung an und kreuzen sich bei einer bestimmten Spannung V (in Abb. 3.2 bei $V \approx -1 \text{ V}$ bzw. bei $V > 1,5 \text{ V}$). Der Elektrowiderstand verschwindet hier. Für Spannungen größer als diese Kreuzungsspannung entfernen sich die j - V -Kurven wieder voneinander. Für positive Spannungen liegt diese Kreuzungsspannung oberhalb des hier untersuchten Spannungsbereichs.

Um dieses Verhalten zu verstehen, muss die Form der Potentialbarrieren für die beiden entgegengesetzten Polarisationsrichtungen betrachtet werden. Die Leitungsbandkanten der Barrieren für P_{\rightarrow} und P_{\leftarrow} kreuzen sich an einer Stelle, die durch das Verhältnis der effektiven Abschirmlängen in den Elektroden gegeben ist (s. Abb. 3.1b). Der Kreuzungspunkt liegt näher an der Elektrode mit der kleineren effektiven Abschirmlänge (in Abb. 3.1b und den Simulationen: M_1). Eine angelegte Spannung verkippt nun die Barrieren zu einer Dreiecksbarriere. Aufgrund der exponentiellen Dickenabhängigkeit des quantenmechanischen Tunnelns ist der Strom durch die dünnere² von beiden Dreiecksbarrieren größer. Bei der Spannung, an der der Kreuzungspunkt der Leitungsbandkanten an der Fermi-Energie der injizierenden Elektrode liegt, ist die Barriendicke für P_{\rightarrow} und P_{\leftarrow} dieselbe, und die j - V -Kurven kreuzen sich. Da der Kreuzungspunkt der Leitungsbandkanten näher an der besser abschirmenden Elektrode liegt, kreuzen sich die j - V -Kurven bei Elektroneninjektion aus der Elektrode mit der größeren effektiven Abschirmlänge

²Dünn bezieht sich hier auf die Barrierenbreite an der Fermi-Energie der injizierenden Elektrode.

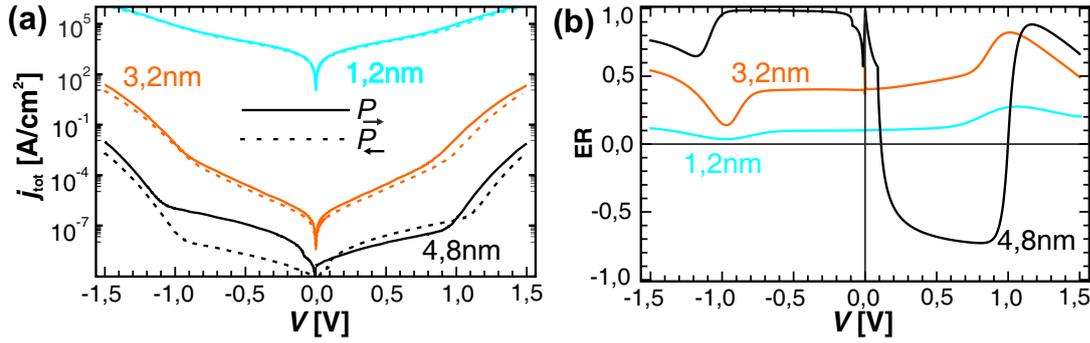


Abb. 3.3: Simulierte Spannungsabhängigkeit (a) der Gesamtstromdichte j_{tot} für Polarisation P_{\rightarrow} (durchgezogene Linie) bzw. P_{\leftarrow} (gestrichelte Linie) und (b) der zugehörige ER für eine 1,2 nm (hellblau), 3,2 nm (orange) bzw. 4,8 nm (schwarz) dicke ferroelektrische Barriere. Gleiche Parameter wie in Abb. 3.2.

(hier: bei $V < 0$, Injektion aus Cu) bei kleineren Spannungen (hier bei $V \approx -1$ V), im Vergleich zur Injektion von der besser abschirmenden Elektrode. Für Polarisation zur injizierenden Elektrode hin ist der Strom für kleine (große) Spannungen kleiner (größer) als wenn die Polarisation von ihr weg orientiert ist.

Für Schottky-Emission (Abb. 3.2, grün) ist die Stromdichte j_{SE} höher, wenn die Polarisation zu der Elektrode zeigt, an der die Elektronen injiziert werden, da dann die Barrierenhöhe an dieser Elektrode kleiner ist (s. Abb. 3.1c). Der Unterschied in der Stromdichte zwischen P_{\rightarrow} und P_{\leftarrow} ist recht groß. Dies hängt mit dem exponentiellen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Barrierenhöhe an der injizierenden Elektrode zusammen (s. Gl. 2.3).

In realen Heterostrukturen treten alle drei Transportmechanismen parallel auf, und die Gesamtstromdichte j_{tot} ergibt sich zu:

$$j_{\text{tot}} = j_{\text{DT}} + j_{\text{FNT}} + j_{\text{SE}}. \quad (3.8)$$

Sie ist in Abb. 3.3a in Abhängigkeit von der Spannung für 1,2 nm, 3,2 nm bzw. 4,8 nm dicke ferroelektrische Barrieren und P_{\rightarrow} bzw. P_{\leftarrow} dargestellt. Je nach Spannung und Dicke wird der Transport von einem der drei Transportmechanismen beherrscht. Der jeweils dominierende Transportprozess kann durch Vergleich mit Abb. 3.2 bestimmt werden.

Für kleine Spannungen ($V \lesssim \Phi_{\text{B},i}/e$, $i = 1,2$, hier $V \lesssim 1$ V) und 1,2 nm und 3,2 nm Dicke herrscht direktes Tunneln vor. Der ER in diesem Bereich ist fast spannungsunabhängig (Abb. 3.3b), da für direktes Tunneln die j - V -Kurven für entgegengesetzte Polarisationsrichtungen als fast parallel anzusehen sind (s. Abb. 3.2). In der SRO/BTO/Cu-Heterostruktur ist der ER positiv und beträgt beispielsweise für eine 3,2 nm dicke Barriere $\sim 0,4$.

Ab einer Spannung, die etwa der Barrierenhöhe an der der injizierenden Elektrode gegenüberliegenden Elektrode M_i entspricht ($V \approx \Phi_{\text{B},i}/e$), geht das direkte Tunneln wie erwartet [101] in Fowler-Nordheim-Tunneln über. Bei Spannungen nahe des Übergangs kann prinzipiell der dominierende Transportmechanismus durch Schalten der Polarisationsrichtung verändert werden. So kann in der SRO/BTO/Cu-Heterostruktur für positive Spannungen und Barrierendicken von $d = 1,2$ nm und $d = 3,2$ nm der dominierende Transportmechanismus von Fowler-Nordheim-Tunneln für P_{\rightarrow} zu direktem Tunnel für P_{\leftarrow} geschaltet werden. Dies gibt für diese Barrierendicken den höchsten ER, z. B. 0,8 für eine 3,2 nm dicke Barriere bei ca. 1 V. Bei negativen Spannungen

geht direktes Tunneln bei etwa der Spannung in Fowler-Nordheim-Tunneln über, bei der der ER für Fowler-Nordheim-Tunneln verschwindet³ ($V \approx -1$ V). Dementsprechend tritt in Abb. 3.3b ein Minimum im ER bei dieser Spannung auf. Oberhalb der Übergangsregion, wo der Transport durch Fowler-Nordheim-Tunneln dominiert wird, steigt der ER mit steigender negativer Spannung.

Dickere Barrieren ($d = 4,8$ nm) führen zu einem durch Schottky-Emission dominierten Transport mit hohem ER, positiv bei negativer Spannung, negativ bei positiver Spannung (Abb. 3.3b). Die Änderung des Vorzeichens des ER mit Änderung der Spannungspolarität beruht darauf, dass für Schottky-Emission im Gegensatz zu direktem Tunneln nicht die durchschnittliche Barrierenhöhe, sondern hauptsächlich die Barrierenhöhe an der injizierenden Elektrode entscheidend ist. Durch Ändern der Spannungspolarität wird die injizierende Elektrode gewechselt und somit bei fester Polarisationsrichtung auch das Vorzeichen des ER⁴.

Wie bei den dünneren Barrieren dominiert auch für die 4,8 nm dicke Barriere für hohe Spannungen ($V \gtrsim \Phi_{B,i}/e$) Fowler-Nordheim-Tunneln. Der Übergang von Schottky-Emission zu Fowler-Nordheim-Tunneln findet bei etwas höheren Spannungen statt als der Übergang zwischen direktem Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln. In der Übergangsregion kann wiederum mittels der Polarisationsrichtung der Transportmechanismus ausgewählt werden.

3.2.2 Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von der Barrierendicke

Bisher wurde die Abhängigkeit des ER von der Spannung bei konstanter Barrierendicke d untersucht. Im Konturdiagramm in Abb. 3.4a sind diese Abhängigkeiten für $d = 1,2-5$ nm zusammengefasst. Durch Vergleich mit Abb. 3.2 und ähnlichen Simulationen bei anderen Barrierendicken kann es in vier Bereiche unterteilt werden, die jeweils von einem Transportmechanismus dominiert werden. Für kleine Barrierendicken ($d \lesssim 3,5$ nm) und kleine Spannungen ($V \lesssim 1$ V) dominiert direktes Tunneln mit einem Übergang zu Schottky-Emission bei größeren Barrierendicken ($d \gtrsim 4$ nm). Bei hohen Spannungen ($V \gtrsim 1$ V) dominiert Fowler-Nordheim-Tunneln. Die Übergänge zwischen diesen Bereichen sind im Konturdiagramm durch rote gestrichelte Linien dargestellt.

Die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen weisen verschiedene Eigenheiten auf. Anhand der Eigenheiten werden im Weiteren ähnliche Gebiete in entsprechenden Konturdiagrammen identifiziert, die mit anderen Parametern simuliert worden sind. Der Übergang zwischen direktem Tunneln und Schottky-Emission ist durch einen steilen Anstieg des ER mit der Barrierendicke bei konstanter Spannung (s. auch Abb. 3.4b für $V = -0,2$ V zwischen $d = 3,5$ nm und $d = 4$ nm) gekennzeichnet. Maxima bzw. Minima im ER bei konstanter Barrierendicke charakterisieren den Übergang zu Fowler-Nordheim-Tunneln bei hohen positiven bzw. negativen Spannungen (s. auch Abb. 3.3b).

Ein Querschnitt (Abb. 3.4b) bei konstanter Spannung durch das Konturdiagramm verdeutlicht die Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von der Barrierendicke. Die Spannungen, $V = 1,5$ V bzw. $V = -0,2$ V in Abb. 3.4b–d, wurden so gewählt, dass alle drei Gebiete, die von den verschiedenen Transportmechanismen dominiert werden, berührt werden. Der ER nimmt in allen drei Gebieten und somit für alle drei Transportmechanismen mit steigender

³Der ER für Fowler-Nordheim-Tunneln hat einen Nulldurchgang und wechselt das Vorzeichen in Abhängigkeit von der Spannung (s. j - V -Kurven in Abb. 3.2).

⁴Die Barrierenhöhe an einer Elektrode ist kleiner, wenn die Polarisation zu der Elektrode hin zeigt, als wenn sie von ihr weg orientiert ist (s. Abb. 3.1b–c).

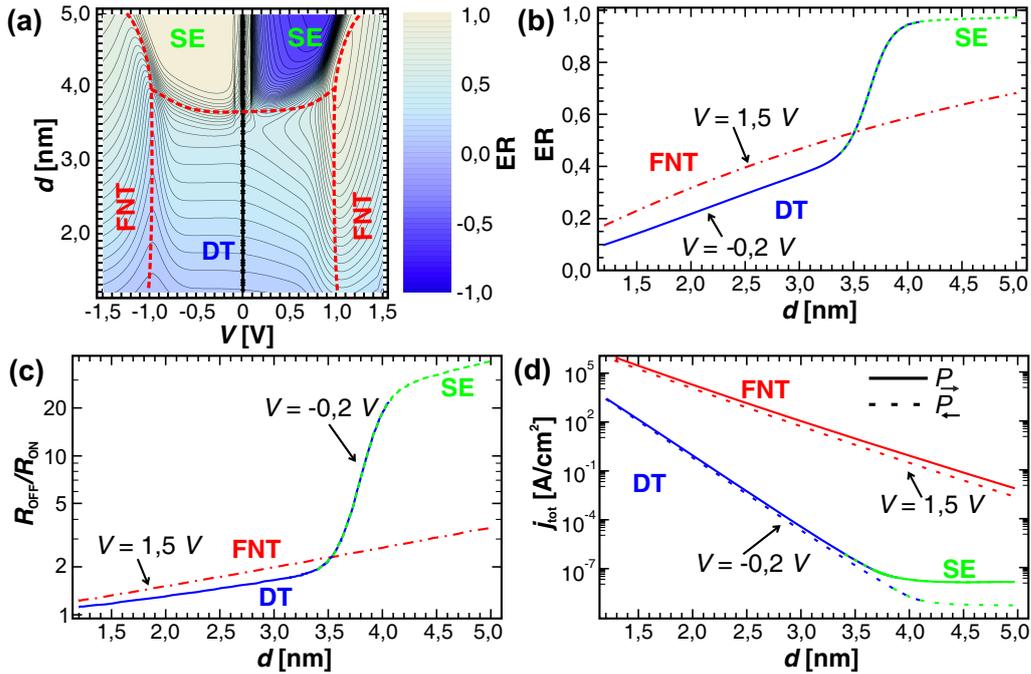


Abb. 3.4: (a) Konturdiagramm des ER (Linienabstand 0,04) als Funktion der Spannung V und der ferroelektrischen Barrierendicke d . Die roten gestrichelten Linien stellen schematisch die Übergänge zwischen den dominierenden Transportmechanismen (direktes Tunneln (DT, blau), Fowler-Nordheim-Tunneln (FNT, rot) und Schottky-Emission (SE, grün)) dar. Simulierte Barrierendickenabhängigkeit von (b) ER, (c) $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ und (d) der Gesamtstromdichte j_{tot} bei einer Spannung von $V = 1,5$ V bzw. $V = -0,2$ V. Die Stromdichte ist für $P > 0$ (durchgezogene Linie) und $P < 0$ (gestrichelte Linie) angegeben. Gleiche Parameter wie in Abb. 3.2.

Barrierendicke zu. Gleiches gilt für $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ (Abb. 3.4c). Die exponentielle Zunahme von $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ im Bereich, der vom direkten Tunneln dominiert wird (blaue durchgezogene Linie in Abb. 3.4c), stimmt sowohl mit theoretischen Vorhersagen [8,119] als auch mit experimentellen Ergebnissen [7,8] aus der Literatur überein. Eine exponentielle Zunahme von $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ wird in Abb. 3.4c auch für Fowler-Nordheim-Tunneln (rote strichpunktiierte Linie) und Schottky-Emission (grüne gestrichelte Linie) gefunden.

Allerdings nimmt mit steigender Barrierendicke bei gleicher Spannung unabhängig vom Transportmechanismus die Stromdichte stark ab (Abb. 3.4d); der Widerstand der Heterostruktur steigt demzufolge. Da für Anwendungen z. B. in einem ferroelektrischen Speicher sowohl ein hoher ER als auch eine hohe Stromdichte von Vorteil sind, muss ein Kompromiss gefunden werden.

3.3 Abhängigkeit des Elektrowiderstandes von Materialeigenschaften

Die Materialeigenschaften der Metall/Ferroelektrikum/Metall-Heterostruktur können zur Optimierung des Elektrowiderstandes durch Wahl der Materialien geändert werden. Die Materialeigenschaften sind die Parameter in der Simulation und können in zwei Klassen aufgeteilt werden. Einige wirken auf die Potentialbarriere (Φ_1 , Φ_2) bzw. die Änderung der Potentialbarriere durch das Polarisationschalten (P_{TF} , ϵ_{stat} , $l_1/\epsilon_{\text{M},1}$, $l_2/\epsilon_{\text{M},2}$). Andere beeinflussen nur spezifische Trans-

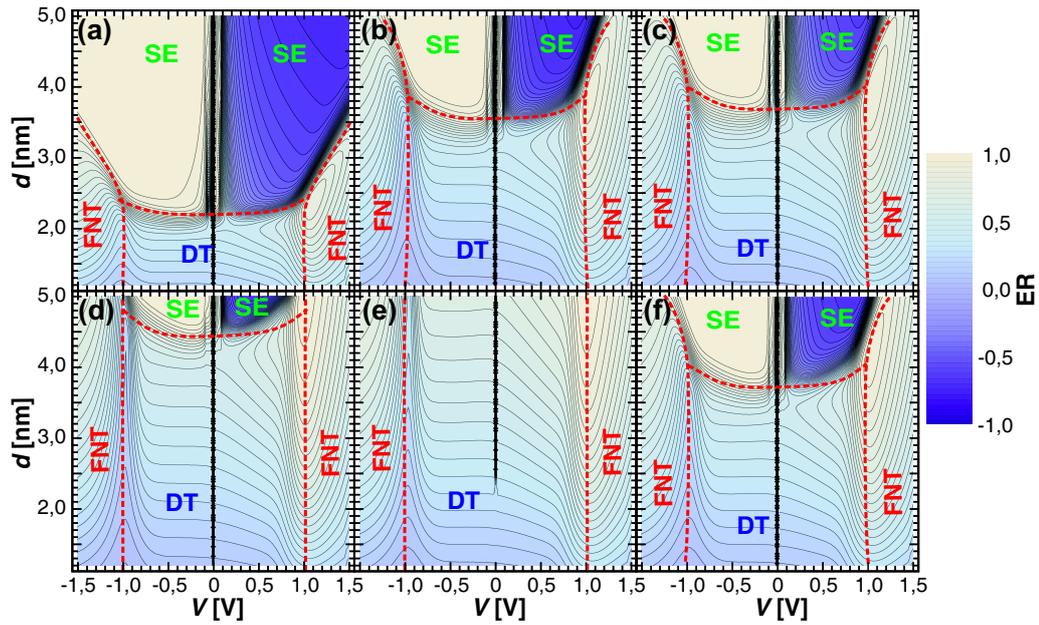


Abb. 3.5: Konturdiagramme des ER (Linienabstand 0,04) als Funktion der Spannung V und der ferroelektrischen Barrierendicke d für (a) $m_{e,ox} = 3m_e$, (b) $A^{**} = 10 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$, (c) $\epsilon_{\text{Bild}} = 6$, (d) $T = 250 \text{ K}$ und (e) $T = 200 \text{ K}$. (f) ist aus Abb. 3.4a zum Vergleich übernommen. Die roten gestrichelten Linien stellen schematisch die Übergänge zwischen den dominierenden Transportmechanismen (direktes Tunneln (DT), Fowler-Nordheim-Tunneln (FNT) und Schottky-Emission (SE)) dar. Ansonsten gleiche Parameter wie in Abb. 3.2.

portprozesse, wie die Schottky-Emission (A^{**} , T , ϵ_{Bild}) oder das quantenmechanische Tunneln ($m_{e,ox}$). Diese werden nun zuerst diskutiert.

3.3.1 Materialeigenschaften mit Einfluss auf bestimmte Transportprozesse

Die effektive Tunnelmasse der Barriere $m_{e,ox}$ geht nur in die beiden quantenmechanischen Tunnelprozesse, direktes Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln, ein. Sie beruht auf einer parabelförmigen Näherung der elektronischen Bandstruktur der Barriere. Wird anstelle der effektiven Masse die komplexe Bandstruktur aus *ab initio*-Rechnungen benutzt kann der Elektrowiderstand durch direktes Tunneln in BTO- und PTO-basierten Tunnelkontakten entweder komplett [96] oder auch nicht verschwinden [150].

In der Literatur sind für BTO effektive Tunnelmassen $m_{e,ox}$ zwischen $1m_e$ und $6m_e$ zu finden [8,10,149,151]. Beim Vergleich von Abb. 3.5a für $m_{e,ox} = 3m_e$ mit Abb. 3.4a (oder Abb. 3.5f) für $m_{e,ox} = 1m_e$ ist ersichtlich, dass eine andere effektive Masse die Barrierendicke ändert, bei der der dominierende Transportmechanismus von direktem Tunneln zu Schottky-Emission wechselt. Da eine große effektive Tunnelmasse direktes Tunneln unterdrückt (s. Gl. 2.6), führt sie zu einem Übergang zu Schottky-Emission bei kleineren Barrierendicken. Gleiches gilt für den Übergang von Schottky-Emission zu Fowler-Nordheim-Tunneln, der für größere Massen zu höheren Spannungen verschoben wird.

Vergleicht man beispielsweise den Elektrowiderstand bei einer Barrierendicke von etwa 3 nm und Spannungen unterhalb von 1 V in Abb. 3.5a und 3.5f, ist ersichtlich, dass eine höhere

effektive Tunnelmasse in diesem Bereich zu einem höheren ER führt. Gleichzeitig wechselt der Transportmechanismus in diesem Bereich von direktem Tunneln für $m_{e,ox} = 1 m_e$ zu Schottky-Emission für $m_{e,ox} = 3 m_e$. Allerdings hängt der Strom durch Schottky-Emission aufgrund der primären Abhängigkeit von der Grenzfläche weniger stark von der Dicke ab als der Strom durch direktes Tunneln (vgl. Abb. 3.2). Obwohl für den gleichen Elektrowiderstand eine geringere Barrierendicke ausreicht, ist der Strom durch die Heterostruktur nicht signifikant erhöht.

Für die effektive Richardson-Konstante A^{**} wurde in dieser Simulation ein Standardwert für Halbleiter ($A^{**} = 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$), der etwa dem für Silizium [86] entspricht, verwendet. Typische Werte von A^{**} für ferroelektrische Materialien, beispielsweise für PZT, liegen in derselben Größenordnung [152, 153], können aber aufgrund der höheren effektiven Elektronenmasse etwas größer sein. Wie Abb. 3.5b mit einem Konturdiagramm für $A^{**} = 10 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ zeigt, bevorzugt eine höhere effektive Richardson-Konstante die Schottky-Emission. Der Unterschied zu $A^{**} = 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ (Abb. 3.5f), einem 10-mal kleineren A^{**} , ist aber gering. Beides erklärt sich durch die nur lineare Abhängigkeit des Stroms durch Schottky-Emission von A^{**} (s. Gl. 2.3).

Auch der Einfluss der Permittivität ϵ_{Bild} , die aufgrund der Bildkraft in die Gl. 2.3 für die Schottky-Emission eingeht, ist eher gering (vgl. Abb. 3.5c mit Abb. 3.5f). Sie beeinflusst, wie stark die Potentialbarriere mit steigender Spannung erniedrigt wird und wirkt sich hauptsächlich auf die Schottky-Emission aus. Abhängig von der Wechselwirkungszeit mit der Barriere, d. h. der Durchgangszeit durch die Barriere⁵, ist der zugehörige Frequenzbereich für ϵ_{Bild} im Infraroten oder im THz-Bereich zu finden [86, 89]. Für BTO ist die relative Permittivität in diesem Frequenzbereich höher als die optische Permittivität [156] $\epsilon_{\text{opt,BTO}} = 6,75$ [64]. Ist die relative Permittivität ϵ_{Bild} deutlich kleiner als ~ 10 wird die Potentialbarriere auch ohne angelegte Spannung signifikant durch die Bildkraft reduziert. Die Potentialbarriere wird dünner und niedriger und führt damit auch für direktes Tunneln zu einem höheren Strom [87, 93]. Dieser Effekt ist aber in den Simulationen nicht berücksichtigt.

Im Gegensatz zu einer geringen Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von der effektiven Masse und ϵ_{Bild} ist die Schottky-Emission exponentiell von der Temperatur⁶ T ($j_{\text{SE}} \propto T^2 \exp[-1/(k_B T)]$) [86] abhängig. Dies führt zu einer großen Temperaturabhängigkeit. Wird die Heterostruktur von Raumtemperatur um 50 K nach 250 K gekühlt (Abb. 3.5c), ist die Schottky-Emission stark unterdrückt und direktes Tunneln kann bis zu größeren Dicken (hier, $d \approx 4,5 \text{ nm}$) beobachtet werden. Bei 200 K (Abb. 3.5e) ist bis zu einer Dicke von mindestens $d = 5 \text{ nm}$ der Strom durch direktes Tunneln größer als der durch Schottky-Emission⁷. Da eine technische Anwendung des Elektrowiderstandseffektes bei Raumtemperatur erfolgen würde und die Materialeigenschaften für Raumtemperatur am besten bekannt sind, wurde für alle anderen Simulationen die Raumtemperatur verwendet ($T = 300 \text{ K}$).

Zusammenfassend ändern die Parameter, die nur spezifische Transportmechanismen beeinflussen, hauptsächlich die Barrierendicke bzw. Spannung, bei der der dominierende Transportmechanismus von direktem Tunneln zu Schottky-Emission bzw. von Schottky-Emission zu Fowler-Nordheim-Tunneln wechselt.

⁵Bei einem Ferroelektrikum mit einer typischen Ladungsträgermobilität von $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [154, 155] und einem elektrischen Feld von 100 kV/mm ergibt sich eine Ladungsträgersgeschwindigkeit von 10^5 cm/s und damit für eine 1 nm dicke Barriere eine Durchgangszeit von etwa $1 \times 10^{-12} \text{ s}$.

⁶Auch wenn die Temperatur keine Materialeigenschaft im eigentlichen Sinn ist, geht sie direkt nur in die Schottky-Emission ein und wird deshalb in diesem Abschnitt diskutiert.

⁷In der Realität würde hier wahrscheinlich Tunneln über Defektzustände der Barriere einsetzen.

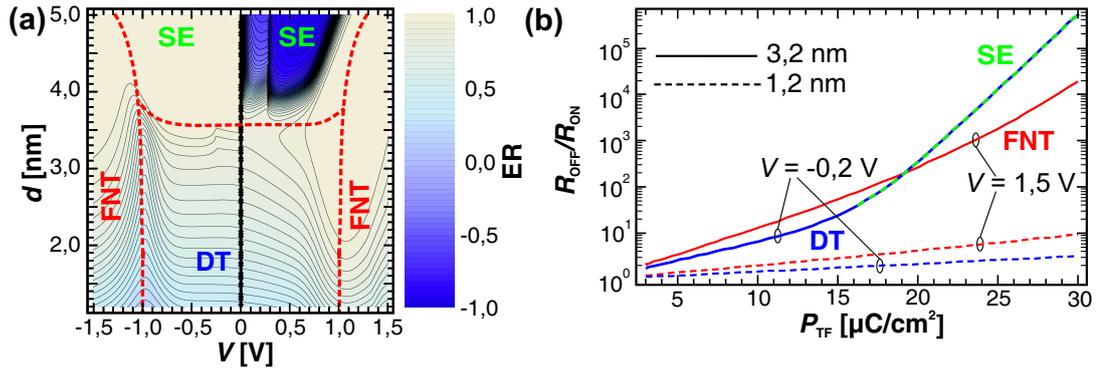


Abb. 3.6: (a) Konturdiagramm des ER (Linienabstand 0,04) als Funktion der Spannung V und der ferroelektrischen Barrierendicke d für $P_{TF} = 10 \mu\text{Ccm}^{-2}$; ansonsten gleiche Parameter wie in Abb. 3.2. Die roten gestrichelten Linien stellen schematisch die Übergänge zwischen den dominierenden Transportmechanismen (direktes Tunneln (DT), Fowler-Nordheim-Tunneln (FNT) und Schottky-Emission (SE)) dar. (b) R_{OFF}/R_{ON} gegen *ex situ* abgeschirmte Polarisation P_{TF} für ferroelektrische Barrierendicken $d = 1,2 \text{ nm}$ (gestrichelte Linien) und $d = 3,2 \text{ nm}$ (durchgezogene Linien) bei einer Spannung von $V = -0,2 \text{ V}$ (blau oder grün) bzw. $V = 1,5 \text{ V}$ (rot).

3.3.2 Materialeigenschaften mit Einfluss auf die Barriere

Die Form der Barriere bzw. ihre Änderung mit dem Polarisationswechsel hängt von der *ex situ* abgeschirmten Polarisation P_{TF} , der statischen Permittivität der Barriere ϵ_r , der Barrierenhöhe Φ_i und der effektiven Abschirmlänge der Elektroden $l_i/\epsilon_{M,i}$ ab.

In den Simulationen wurde eine *ex situ* abgeschirmte Polarisation $P_{TF} = 3 \mu\text{Ccm}^{-2}$ verwendet. Diese ist im Vergleich zur spontanen Polarisation P_S eines BTO-Volumeneinkristalls ($P_S = 26 \mu\text{Ccm}^{-2}$ [62]) niedrig. Allerdings nimmt die spontane Polarisation in ultra-dünnen ferroelektrischen Schichten mit abnehmender Schichtdicke ab [66,69,70,82,157]. Beispielsweise wurde für 4 nm dickes PZT $P_S = 6 \mu\text{Ccm}^{-2}$ [82] und für etwa 5 nm BTO $P_S = 10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ [69,157] gefunden. Andererseits wurde schon einmal $P_S = 27 \mu\text{Ccm}^{-2}$ für 3,5 nm dickes BTO gemessen [70]. Da die Polarisationsladungen teilweise auch *in situ* z. B. durch ionisches Abschirmen (s. Kap. 2.4) abgeschirmt werden [67] und daher nicht zu dem elektrostatischen Potential beitragen, kann die im Thomas-Fermi-Modell *ex situ* abzuschirmende Polarisation P_{TF} deutlich kleiner als die spontane Polarisation sein.

Abbildung 3.6a zeigt den Elektrowiderstand ER als Konturdiagramm in Abhängigkeit von der Spannung und Dicke der Barriere für $P_{TF} = 10 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Im Vergleich zu Abb. 3.4a für $P_{TF} = 3 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ist der Elektrowiderstand in allen Bereichen gestiegen. Die Übergänge zwischen den dominierenden Transportmechanismen sind breiter geworden. Insbesondere ist der Spannungs- bzw. der Dickenbereich größer geworden, in dem durch Schalten der Polarisation der dominierende Transportmechanismus geändert werden kann. Dies kann durch den erhöhten Elektrowiderstand der einzelnen Transportmechanismen erklärt werden. Eine höhere *ex situ* abgeschirmte Polarisation ist demnach vorteilhaft für große Elektrowiderstandseffekte. Eine höhere Polarisation P_{TF} kann entweder durch Verwendung eines anderen Ferroelektrikums wie PZT, durch kompressive Verspannung [35] oder durch einen geringeren Grad an ionischer Abschirmung in den Elektroden erreicht werden.

In Abb. 3.6b wird die Polarisationsabhängigkeit des Elektrowiderstandes genauer unter-

sucht. $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ steigt unabhängig vom zugrundeliegenden Transportmechanismus exponentiell mit zunehmender Polarisierung an. Dieser exponentielle Anstieg ist für direktes Tunneln bekannt [119]. Die Steigung im $\log(R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}})-P_{\text{TF}}$ -Graphen ist je nach dominierendem Transportmechanismus und Barrierendicke unterschiedlich. Für die 3,2 nm dicke Barriere (durchgezogene Linien) kann ab etwa $P_{\text{TF}} = 17 \mu\text{Ccm}^{-2}$ der dominierende Transportmechanismus von direktem Tunneln zu Schottky-Emission geschaltet werden. In diesem Bereich wird der Transport im ON-Zustand durch Schottky-Emission und im OFF-Zustand durch direktes Tunneln dominiert.

Da eine höhere Polarisierung das Verhältnis $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ exponentiell steigert, würde die oben erwähnte Dickenabhängigkeit der Polarisierung den Trend, dass der Elektrowiderstand mit zunehmender Barrierendicke zunimmt, verstärken. Die Dickenabhängigkeit der Polarisierung ist aber nicht in die Simulation eingegangen.

Wie aus Gl. 3.2 und 3.5 ersichtlich, führen auch größere effektive Abschirmlängen oder eine kleinere statische relative Permittivität der Barriere genauso wie eine größere Polarisierung zu einer größeren Änderung der Potentialbarriere. Da dies somit einen größeren Elektrowiderstand bedingt, ist es vorteilhaft, ferroelektrische Materialien bzw. Elektroden mit entsprechenden Eigenschaften in solche Heterostrukturen einzubauen. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens werden im Folgenden nur die in der Simulation verwendeten Werte diskutiert.

Die statische Permittivität eines Ferroelektrikums ist anisotrop. Da für den ferroelektrischen Elektrowiderstand ein Transport parallel zur polaren Achse der ferroelektrischen Barriere nötig ist, ist die hier interessante Komponente der statischen Permittivität die Komponente parallel zur polaren Achse, ϵ_r . Sie kann aus elektrischen Kapazitätsmessungen bestimmt werden (s. Kap. 4.3.1). Für 5 nm dickes BTO beträgt sie etwa 60 [37], in Übereinstimmung mit Messungen in dieser Arbeit (s. Anhang C.2). Somit wurde $\epsilon_r = 60$ in den Simulationen verwendet.

Da Permittivität wie auch Polarisierung Materialeigenschaften des Ferroelektrikums sind, können sie nicht einfach geändert werden. So haben viele oxidische ferroelektrische Materialien eine hohe statische Permittivität⁸ parallel zu polaren Achse von etwa 50–100. Beispielsweise hat PZT eine statische Permittivität parallel zu polaren Achse von etwa $\epsilon_r = 80$ (s. Kap. 5.2). Eine Ausnahme ist Kaliumnitrat (KNO_3) mit $\epsilon_r \approx 25$ [158], wobei aber die spontane Polarisierung recht gering ist ($P_S = 10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ [159]). Somit ist auch für KNO_3 als ferroelektrische Barriere kein erheblich größerer Elektrowiderstand zu erwarten.

Da die Auswahl und somit die Materialeigenschaften von Metallen sehr vielfältig sind, ist es vielversprechender und einfacher, von den Elektroden abhängige Eigenschaften durch Wahl der Elektrodenmaterialien zu verändern. Wie bereits erläutert, führt eine große effektive Abschirmlänge zu einem hohen Elektrowiderstand, d. h. Metalle mit geringen Ladungsträgerdichten und geringer Permittivität sind vorteilhaft. Für SRO und Cu ergeben sich beispielsweise aus dem Thomas-Fermi-Modell mit den entsprechenden Ladungsträgerdichten Abschirmlängen von $l_{\text{Cu}} = 0,55 \text{ \AA}$ [160] und $l_{\text{SRO}} = 0,8 \text{ \AA}$ [34]. Zusammen mit den zugehörigen Permittivitäten $\epsilon_{\text{M,SRO}} = 8$ [34] und $\epsilon_{\text{M,Cu}} = 2$ [34] folgen die Kapazität der Abschirmladungen bzw. die effektive Abschirmlänge $l_i/\epsilon_{\text{M},i}$, die zur unvollständigen Abschirmung und damit zum Elektrowiderstand im elektrostatischen Modell führen. Andere Metalle mit eventuell größeren effektiven Abschirmlängen, z. B. LSMO mit $l_{\text{LSMO}}/\epsilon_{\text{M,LSMO}} = 1 \text{ \AA}$ [47, 48, 161], ergeben demnach einen größeren Elektrowiderstand. Bei einem zu schlechten Abschirmverhalten kann ein zu hohes Depolari-

⁸Senkrecht zur polaren Achse ist die relative statische Permittivität meist noch viel höher (s. z. B. Anhang C.2).

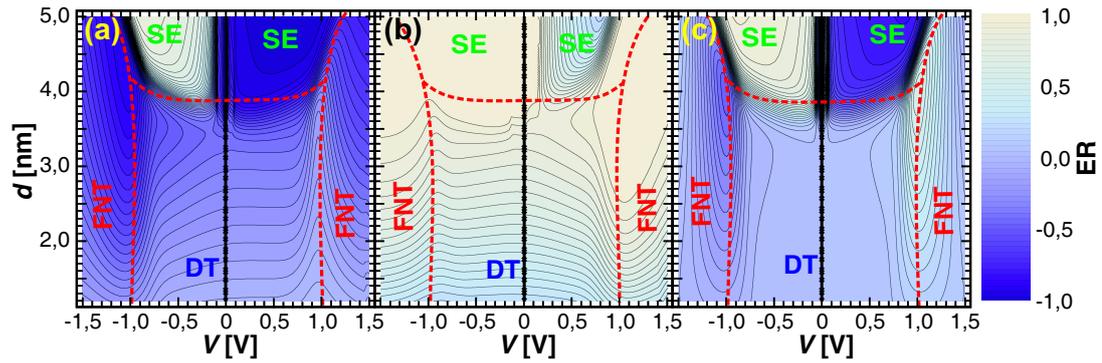


Abb. 3.7: Konturdiagramme des ER (Linienabstand 0,04) als Funktion der Spannung V und der ferroelektrischen Barrierendicke d für verschiedene Abschirmeigenschaften der Elektroden: (a) $l_1 = 0,55 \text{ \AA}$, $l_2 = 0,8 \text{ \AA}$, $\epsilon_{M,1} = 2$ bzw. $\epsilon_{M,2} = 8$, (b) $l_1 = 0,8 \text{ \AA}$, $l_2 = 2,2 \text{ \AA}$, $\epsilon_{M,1} = 8$ bzw. $\epsilon_{M,2} = 2$ und (c) $l_1 = l_2 = 0,8 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{M,1} = \epsilon_{M,2} = 8$. Die roten gestrichelten Linien stellen schematisch die Übergänge zwischen den dominierenden Transportmechanismen (direktes Tunneln (DT), Fowler-Nordheim-Tunneln (FNT) und Schottky-Emission (SE)) dar. Ansonsten gleiche Parameter wie in Abb. 3.2.

sationsfeld die spontane Polarisation komplett unterdrücken [146] oder zu nicht-schaltbaren 180° -Domänen führen [38].

Im Folgenden wird genauer untersucht, wie sich die effektive Abschirmlänge $l_i/\epsilon_{M,i}$ auf den Elektrowiderstand auswirkt. In Abb. 3.7a sind die Elektroden M_1 und M_2 bzw. deren effektive Abschirmlängen vertauscht. Der ER durch direktes Tunneln ist negativ und hat somit das Vorzeichen gewechselt. Im Gegensatz dazu behält der ER im durch Schottky-Emission dominierten Bereich sein Vorzeichen. Das spannungsabhängige Verhalten des ER bei konstanter Dicke durch Fowler-Nordheim-Tunneln, wie auch das durch die anderen Transportmechanismen, kann durch eine 180° -Drehung um den Ursprung eines ER- V -Graphen ($ER = 0$, $V = 0$) beschrieben werden. Die absoluten Werte ändern sich also nicht. Die Änderungen stimmen mit den Überlegungen zu den einzelnen Transportmechanismen aus Kap. 3.2 und der Definition des ER (Gl. 3.6) überein.

Sind die effektiven Abschirmlängen $l_i/\epsilon_{M,i}$ der beiden Elektroden sehr unterschiedlich, wie in Abb. 3.7b mit $l_1/\epsilon_{M,1} = 0,1 \text{ \AA}$ und $l_2/\epsilon_{M,2} = 1,1 \text{ \AA}$, ist der Elektrowiderstand vor allem in dem durch direktes Tunneln dominierten Bereich deutlich erhöht. Dies folgt aus der zu $l_1/\epsilon_{M,1} - l_2/\epsilon_{M,2}$ proportionalen Änderung der durchschnittlichen Barrierenhöhe (s. Gl. 3.2). Da der Elektrowiderstand durch Schottky-Emission durch die Änderung der Barriere an der injizierenden Elektrode bedingt ist, ist der ER für $V < 0$, also für Elektronen-Injektion aus der Elektrode mit der größeren effektiven Abschirmlänge (M_2), groß und für $V > 0$ (Elektronen-Injektion aus M_1) klein.

Auch für symmetrische Heterostrukturen ($M_1 = M_2$, Abb. 3.7c) wird ein Elektrowiderstand gefunden. Allerdings verschwindet der Elektrowiderstand für kleine Barrierendicken und Spannungen genau dort, wo direktes Tunneln den Transport beherrscht. Dies liegt daran, dass für diesen Fall die durchschnittliche Barrierenhöhe für beide Polarisationsrichtungen gleich ist [119], da sich die lokalen Grenzflächeneigenschaften, Barrierenhöhe und elektrisches Feld an der Grenzfläche, symmetrisch ändern. Da Schottky-Emission und Fowler-Nordheim-Tunneln aber in erster Näherung nur von diesen Grenzflächeneigenschaften an der injizierenden Elektrode abhängen, führen sie trotzdem zu einem Elektrowiderstand.

Die Wahl des Elektrodenmaterials beeinflusst nicht nur das Abschirmverhalten sondern auch

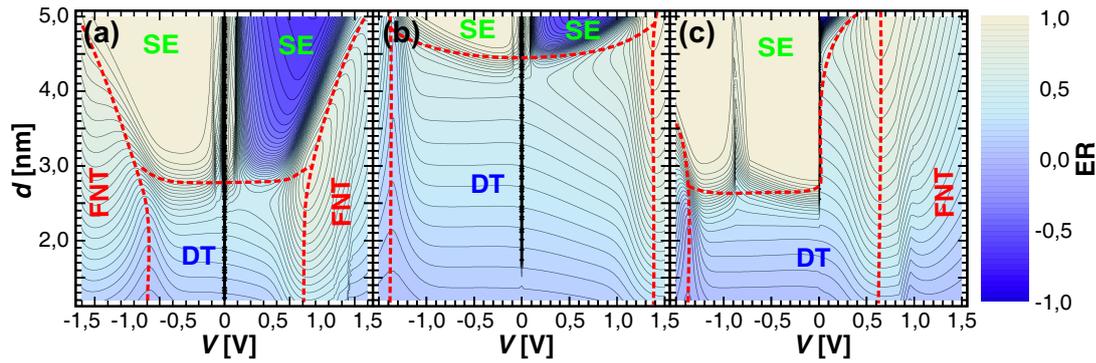


Abb. 3.8: Konturdiagramme des ER (Linienabstand 0,04) als Funktion der Spannung V und der ferroelektrischen Barrierendicke d für Barrieren mit verschiedenen Barrierenhöhen Φ_i : (a) $\Phi_1 = \Phi_2 = 0,6 \text{ eV}$, (b) $\Phi_1 = \Phi_2 = 1,4 \text{ eV}$ und (c) $\Phi_1 = 1,4 \text{ eV}$ bzw. $\Phi_2 = 0,6 \text{ eV}$. Die roten gestrichelten Linien stellen schematisch die Übergänge zwischen den dominierenden Transportmechanismen (direktes Tunneln (DT), Fowler-Nordheim-Tunneln (FNT) und Schottky-Emission (SE)) dar. Ansonsten gleiche Parameter wie in Abb. 3.2.

die Barriere Φ_i (bei verschwindenden Polarisationsladungen) an der Grenze zwischen Elektrode und Ferroelektrikum [40, 143]. Im Prinzip ist die Höhe dieser Barriere durch die Austrittsarbeit des Metalls und die Elektronenaffinität des Ferroelektrikums bestimmt [86]. In der Realität hängt sie auch von Oberflächenzuständen des Ferroelektrikums ab und ist deshalb fast unabhängig von der Wahl des Metalls [86, 144]. Experimentelle Werte für Barrierenhöhen von oxidischen ferroelektrischen Materialien in Kontakt mit verschiedenen Metallen sind z. B. $0,6 \text{ eV}$ für eine Pt/PZT- [162], $0,71\text{--}1,3 \text{ eV}$ für eine SRO/PZT- [152, 163, 164] oder $0,6 \text{ eV}$ für eine LSMO/PZT-Grenzfläche [165].

Die Konturendiagramme in Abb. 3.8a–b stellen die Barrierendicken- und Spannungsabhängigkeit des ER für niedrige bzw. hohe Barrierenhöhen dar. Für niedrige Barrieren beginnt der durch Schottky-Emission dominierte Bereich bei geringeren Dicken, während für höhere Barrieren die Schottky-Emission unterdrückt wird. Auch die Spannung, ab der Fowler-Nordheim-Tunneln einsetzt, ist kleiner (größer) bei kleinerer (größerer) Barrierenhöhe. Zusätzlich bedingt eine kleinere Barrierenhöhe eine größere Stromdichte und ist deshalb für Anwendungen, in denen der Widerstand einer ferroelektrischen Heterostruktur gemessen werden soll, vorteilhaft.

Die Änderung der Übergangsdicken bzw. -spannungen zwischen den dominierenden Transportmechanismen ist durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Stromdichten von der Barrierenhöhe zu erklären. Schottky-Emission ist exponentiell von der Barrierenhöhe Φ_B abhängig ($j_{SE} \propto \exp(-\Phi_B)$), wobei höhere Barrieren den Transport unterdrücken. Direktes Tunneln hängt zwar auch exponentiell von der Barrierenhöhe ab, aber nicht so stark wie Schottky-Emission ($j_{DT} \propto \exp(-\sqrt{\Phi_B})$). Für Fowler-Nordheim-Tunneln ist entscheidend, dass die Potentialbarriere zu einer Dreiecksbarriere geformt werden kann. Dies ist für geringere Barrierenhöhen bei entsprechend kleineren Spannungen möglich.

Für eine asymmetrische Barriere (Abb. 3.8c, $\Phi_1 = 1,4 \text{ eV}$ und $\Phi_2 = 0,6 \text{ eV}$) ist Schottky-Emission für $V > 0$ nicht vorhanden (vergleichbar mit $\Phi_1 = \Phi_2 = 1,4 \text{ eV}$), setzt aber für $V < 0$ schon bei kleiner Dicke ein, wie im Fall von $\Phi_1 = \Phi_2 = 0,6 \text{ eV}$. Für asymmetrische Potentialbarrieren ist das Verhalten der Schottky-Emission demnach wie erwartet von der Barrierenhöhe an der injizierenden Elektrode abhängig, da dies die Barriere ist, die thermisch von den Elektronen

überwunden werden muss.

Aufgrund der großen Bandverkipfung bei asymmetrischen Barrieren setzt Fowler-Nordheim-Tunneln bei verschiedenen absoluten Spannungen für $V > 0$ und $V < 0$ ein. Für $\Phi_1 > \Phi_2$ wird Fowler-Nordheim-Tunneln für positive Spannungen bevorzugt und setzt schon für $V \approx \Phi_2/e$ ein, für negative Spannungen dagegen erst bei $V \approx \Phi_1/e$. Der Bereich, in dem zwischen direktem Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln mit der Polarisationsrichtung geschaltet werden kann, ist für Anwendungen interessant, da hier temperaturunabhängig ein hoher Elektrowiderstand bei kleiner Barrierendicke erreicht wird (s. Kap. 3.2). Bei großen Barrierenhöhen liegt dieser Spannungsbereich unter Umständen nahe der Koerzitivspannung der ferroelektrischen Barriere. Somit könnte der Elektrowiderstand in diesem Bereich experimentell nicht erreicht werden.

Während die untere Elektrode experimentell meist als Template für epitaktisches Wachstum der ferroelektrischen Barriere benötigt wird, ist die Wahl der oberen Elektrode freier. Wird hier eine Elektrode mit geringer Barrierenhöhe gewählt, kann obige Situation erreicht werden. Eine asymmetrische Barrienform ist also vorteilhaft. Sind die Unterschiede in der Barrierenhöhe an beiden Grenzflächen aber zu groß, kann die eine Polarisationsrichtung bevorzugt sein und die andere zum Zurückschalten der Polarisationsrichtung neigen.

Die Parameter, die die Barriere beeinflussen, ändern also hauptsächlich die Höhe des Elektrowiderstandes und sind deshalb geeignet, den Elektrowiderstand zu optimieren. Aufgrund experimenteller Randbedingungen ist hier die Änderung des Elektrodenmaterials, insbesondere des oberen Elektrodenmaterials, am vielversprechendsten.

3.4 Zusammenfassung

Alle drei untersuchten Transportmechanismen führen im elektrostatischen Modell des Polarisationsinflusses auf den Transport zu einem Elektrowiderstand. Die Simulationen zeigen, dass der Elektrowiderstand unabhängig vom dominierenden Transportmechanismus mit zunehmender Barrierendicke steigt. Somit konnte das Ergebnis von Zhuravlev *et al.* [119] für direktes Tunneln reproduziert und für hohe Spannungen und große Barrierendicken um Fowler-Nordheim-Tunneln und Schottky-Emission erweitert werden. Allerdings nimmt gleichzeitig die Leitfähigkeit der Heterostruktur mit zunehmender Barrierendicke ab. Ein hoher Elektrowiderstand bei kleiner Barrierendicke kann erreicht werden, wenn durch das Schalten der Polarisationsrichtung der Transportmechanismus geändert wird, z. B. von direktem Tunneln im OFF-Zustand zu Fowler-Nordheim-Tunneln im ON-Zustand.

Eine ideale Heterostruktur, die zu einem hohen Elektrowiderstand führt, besteht aus einem Ferroelektrikum mit hoher Polarisierung und kleiner statischer Permittivität und Elektroden mit schlechten Abschirmeigenschaften und kleinen Potentialbarrieren an der Grenzfläche zum Ferroelektrikum. Das größte Potential zur Optimierung des Elektrowiderstandes ist in den Elektrodenmaterialien, experimentell insbesondere im Material der oberen Elektrode, zu finden. Unterscheiden sich die Eigenschaften der beiden Elektroden deutlich, so ist dies vorteilhaft für einen hohen Elektrowiderstand. Eine ideale Kombination der in in Kap. 2.2 vorgestellten Materialien ist demnach LSMO, das eine große effektive Abschirmlänge besitzt, als untere Elektrode, PZT als ferroelektrische Barriere mit großer spontaner Polarisierung und ein elementares Metall, wie Cu oder Co, als obere Elektrode mit besseren Abschirmeigenschaften.

Für die nachfolgenden Experimente ist weiterhin interessant, dass direktes Tunneln, welches

zur Kombination des TER mit dem TMR notwendig ist, nur bei sehr dünnen ferroelektrischen Barrieren erhalten wird. Die Charakterisierung sollte aber aufgrund des hohen Elektrowiderstandes durch Schottky-Emission für eine große Dicke der ferroelektrischen Barriere einfacher sein, solange die Stromdichte nicht zu klein ist.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau und Untersuchungsmethoden

Im folgendem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Insbesondere wird auf die Probenherstellung und die strukturelle sowie elektrische Charakterisierung eingegangen. Die Charakterisierungsmethoden umfassen u. a. Rasterkraftmikroskopiemethoden, Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie, Magnetotransport und ferroelektrische Messungen.

4.1 Probenherstellung

Die hier untersuchten oxidischen Schichten (SRO, LSMO, BTO und PZT) wurden durch gepulste Laserdeposition (PLD¹) hergestellt und anschließend mit metallischen Deckelektroden zur elektrischen Charakterisierung versehen.

4.1.1 Gepulste Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition (PLD) ist heutzutage in der Forschung eine Standardmethode zur Herstellung von dünnen oxidischen Filmen, die durch die Flexibilität in Bezug auf verschiedene Materialien und den stöchiometrischen Übertrag vom Target auf den Film überzeugt [5, 166, 167]. So ist es möglich, Multilagen oder sogar Übergitter *in situ* aus verschiedenen Materialien herzustellen [168].

Abbildung 4.1 zeigt den Aufbau der hier verwendeten PLD-Anlage. Der Laser (KrF Excimer Laser, Pulslänge 20 ns) mit einer Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$ ($E = 5 \text{ eV}$) wird fokussiert, tritt in die Vakuumkammer ein und trifft auf ein keramisches, stöchiometrisches Target. Das Target wird während der Abscheidung gedreht und bewegt, um ein gleichmäßiges Abtragen des Targetmaterials zu erzielen. Der Laser ablatiert das Material an der Oberfläche der Targets innerhalb des Laser-Brennflecks. Dieser besitzt eine Fläche von ca. 28 mm^2 . Die daraus resultierende Plasmawolke, bestehend aus Atomen, Elektronen, Ionen und Clustern [5], breitet sich in Richtung des Substrats aus und wird währenddessen durch das Hintergrundgas, Sauerstoff, teilweise thermalisiert [167]. Der Abstand Target–Substrat ist 5,5 cm. Durch einfaches Wechseln des Targets *in situ* mittels des Targetkarussells können verschiedene Materialien nacheinander abgeschieden werden. Das Wachstum der Schichten geschieht bei erhöhter Substrattemperatur, um epitaktisches Wachstum zu ermöglichen. Ein Temperschnitt in Sauerstoffatmosphäre kann folgen, um z. B. die Sauerstoffkonzentration im Film zu erhöhen. Abschließend wird die Probe

¹eng.: pulsed laser deposition

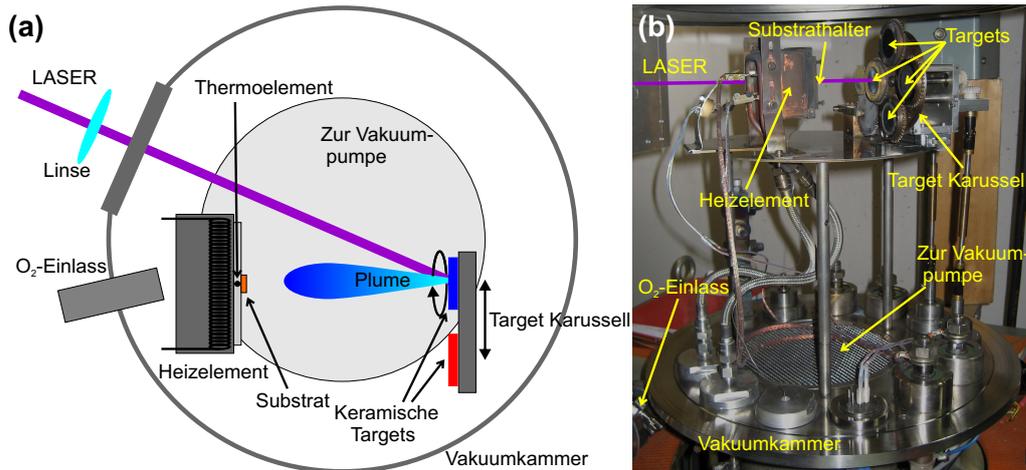


Abb. 4.1: (a) Schematische Darstellung (von oben gesehen) und (b) Foto der verwendeten PLD-Kammer (von der Seite gesehen).

mit ca. 20°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Während der Optimierung der Wachstumsparameter, um Lagen- bzw. Stufenwachstum zu erreichen, wurden folgende Parameter verändert: Energiedichte des Lasers, Wiederholfrequenz der Laserpulse, Substrattemperatur, Hintergrund-O₂-Partialdruck (p_{O_2}) und ein anschließender Temperschnitt. Die Parameter, die zu einem optimalen Filmwachstum für die verschiedenen verwendeten Materialien führten, sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Es wurden stöchiometrische, keramische Targets (Firma PRAXAIR, 99,9% Reinheit) verwendet; nur für PZT wurde ein Target mit 10 % Bleiüberschuß verwendet, um die Flüchtigkeit von Blei während des PLD-Prozesses auszugleichen [169].

Tabelle 4.1: Optimierte Abscheideparameter der in dieser Arbeit verwendeten Materialien.

Material	Energiedichte	O ₂ -Druck	Frequenz	Temperatur	Temperschnitt
SRO	1,0 J/cm ²	0,14 mbar	5 Hz	700 °C	nein
LSMO	0,3 J/cm ²	0,2 mbar	1 Hz	600 °C	30 min, $p_{O_2} = 0,8$ mbar
BTO	0,8 J/cm ²	0,02 mbar	5 Hz	650 °C	30 min, $p_{O_2} = 0,8$ mbar
PZT	0,3 J/cm ²	0,2 mbar	5 Hz	600 °C	nein

Als Substrate wurden um 0,1° fehlgeschnittene, regelmäßig gestufte, einkristalline STO (100)-Vizinalsubstrate der Firma CrysTec verwendet. Die STO-Substrate haben im Lieferzustand eine ungeordnete Oberflächenstruktur mit sowohl SrO- als auch TiO₂-terminierten Bereichen (Abb. 4.2a). Für ein reproduzierbares Wachstum ist allerdings eine wohldefinierte, atomar ebene Oberfläche notwendig. Eine gleichmäßige, TiO₂-terminierte Oberfläche mit parallelen atomar ebenen Stufen wird durch Ätzen in einer mit Ammoniumfluorid gepufferten Flusssäurelösung² und anschließendem Ausheilen für 2 h bei 950 °C erreicht [170]. Abbildungen 4.2b und d zeigen die Topographie des STO-Substrates nach dem Ausheilprozess (gemessen mittels

²Das Substrat wird erst 1 min in destilliertem H₂O getränkt. Hierbei wandelt sich das SrO an der Oberfläche in Strontiumhydroxid um. Dieses wird anschließend in einer H₂O:NH₄F(40%ig):HF(50%ig)-Lösung aufgelöst (Mischungsverhältnis: 100:3:1, Zeitdauer: 15 s).

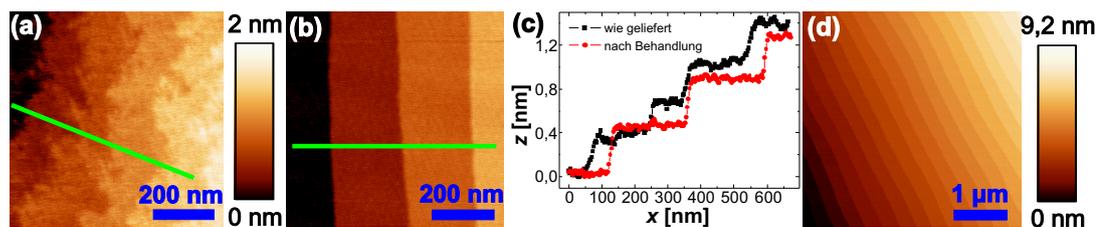


Abb. 4.2: Topographie von einkristallinen STO (100)-Vizinalsubstraten (a) im Lieferzustand und (b) nach Ätzen und Ausheilen (gleiche Skalierung wie in (a)). (c) zeigt Linienprofile entlang der grünen Linien aus (a) (—■—) und (b) (—●—). (d) Die terrassenförmige Topographie wird nach dem Ausheilen großflächig erreicht. Aufnahme der Bilder mit dem AFM im intermittierenden Modus.

Rasterkraftmikroskop (AFM³). Die Terrassenbreite beträgt typischerweise ~ 200 nm, wobei die Stufenhöhe genau der Höhe einer STO-Einheitszelle ($\sim 4 \text{ \AA}$) entspricht (Abb. 4.2c). Diese terrassenförmige Topographie erlaubt sowohl Lagen-Wachstum als auch Stufen-Wachstum.

4.1.2 Elektroden-Herstellung

Die Deckelektroden auf dem ferroelektrischen Material wurden je nach verwendetem Material entweder durch Sputterdeposition (Platin), thermisches Verdampfen (Gold, Kupfer, Kobalt) oder PLD (s. Kap. 4.1.1, LSMO) aufgebracht.

Im Falle des Hochfrequenzsputterns bei Raumtemperatur, das zur Platinabscheidung benutzt wurde, regt ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld (50 W Leistung) Argonionen an, die durch Stöße Material aus einem Platintarget lösen. Dieses scheidet sich dann auf der Probenoberfläche, hier im Abstand von 5,5 cm vom Target, ab. Der Argondruck betrug $2,5 \times 10^{-3}$ mbar, wobei die Kammer vor dem Prozess auf $< 1 \times 10^{-5}$ mbar evakuiert wurde. Die Schichtdicke wird über die vorher kalibrierte Wachstumsrate von ca. 30 nm/min bestimmt.

Beim thermischen Verdampfen wird das zu verdampfende Metall in einem Schiffchen oder Körbchen, typischerweise aus Wolfram⁴, durch Stromdurchfluss erhitzt. Aufgrund des geringeren Hintergrunddrucks von weniger als 5×10^{-6} mbar in der Verdampfungskammer ist der Siedepunkt der Metalle gegenüber Normaldruck herabgesetzt. Außerdem ist die freie Weglänge des verdampften Materials viel größer als der Abstand zwischen Quelle und Probe, hier typischerweise 10 bis 15 cm. Dies verhindert die Oxidation der abgeschiedenen Metalle während der Abscheidung und führt aufgrund der gradlinigen Ausbreitung des Materials zu einer guten Abbildung der Maske auf der Probenoberfläche. Die Dicke der Metallschichten auf der Probe wird durch einen Schwingquarz bestimmt. Um Heterostrukturen herzustellen, z. B. eine goldbedeckte Kobaltschicht, kann die Probe über den Quellen der verschiedenen Metalle bewegt werden.

Da Tunneleffekte und auch ferroelektrische Eigenschaften stark von der Grenzfläche zwischen Barriere bzw. ferroelektrischem Film und Elektrode abhängen, muss auf eine saubere Oberfläche während des Elektrodenabscheidens geachtet werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass dies am besten durch sofortiges Abscheiden der Elektroden nach dem PLD-Wachstum gegeben ist. Besonders vorteilhaft ist in diesem Sinne auch das *in situ*-Wachstum von LSMO-Elektroden in der PLD.

³engl.: atomic force microscope

⁴Für Gold wurde ein mit Aluminium beschichtetes Wolframschiffchen und für Kupfer und Kobalt wurden Wolframkörbchen verwendet.

Makroskopische Elektroden

Makroskopische Elektroden wurden durch ein Metallgitter als Schattenmaske definiert. Je nach verwendetem Gitter (sogenannte Elektronenmikroskopienetzchen aus Kupfer) sind die Maße der quadratischen Löcher im Gitter, d. h. der späteren Elektroden, entweder $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ oder $11\ \mu\text{m} \times 11\ \mu\text{m}$. Die jeweilige Fläche der Elektroden auf der Probe, die von den Maßen der Maske geringfügig abweichen kann, wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskops ausgemessen. Hierbei beträgt der Fehler etwa 5–10 %.

Im Falle von oberen LSMO-Elektroden wird *in situ* eine Schicht LSMO ohne Maske auf dem ferroelektrischen Film in der PLD abgeschieden. Diese muss nachträglich strukturiert werden. Hierzu dienen Platinelektroden, die auf die obere LSMO-Schicht als Maske aufgebracht werden (s. o.). Außerdem verringert das Platin den Kontaktwiderstand bei der Kontaktierung für elektrische Messungen. Danach wird das unbedeckte LSMO mittels einer Schwefelsäurelösung⁵ geätzt. Die Ätzrate beträgt ca. 0,5 nm/min.

Nanoskalige Elektroden

Es gibt viele verschiedene Methoden zur Herstellung von nanoskaligen Elektroden. Wie oben erwähnt, ist die Sauberkeit der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Elektrodenmaterial von großer Bedeutung. Insbesondere können aus der Lithographie resultierende Rückstände die Güte der Grenzfläche und mit ihr auch die elektrischen Eigenschaften der Heterostruktur beeinträchtigen. Lithographiemethoden, die solche Rückstände hinterlassen können, beispielsweise auf Photolacken basierende Verfahren (z. B. Elektronenstrahlolithographie oder AFM-basierte Lithographie [171]) oder anodisierte Aluminiumoxidmasken [172, 173], scheiden somit aus. In dieser Arbeit wurde das Verfahren der Nanokugellithographie (NSL⁶) [174–176] verwendet. Bei diesem Verfahren kommt die ferroelektrische Oberfläche nur mit Substanzen in Berührung, die sich rückstandslos verflüchtigen.

NSL ist eine vielseitige Lithographietechnik, um wohlgeordnete Masken mit einstellbarer Lochgröße und einstellbarem Abstand herzustellen. Sie basiert auf einem Selbstanordnungsprozess von Polystyrol-Latex-Kugeln zu hexagonal dichtgepackten (hcp⁷) Mono- oder Doppellagen. Unter Ausnutzung der NSL wurden schon geordnete metallische Nanostrukturen [174–176], geordnete Nanodrähte [177], ferroelektrische Nanoinseln [178], magnetische Nanoinseln [179] und organische Halbleiternanostrukturen [175] hergestellt. Die in dieser Arbeit verwendeten Latex-Kugeln haben einen Durchmesser \varnothing von 1000 nm, 500 nm bzw. 200 nm. Aus dem Durchmesser kann man den Abstand zweier Elektroden d_{ip} ($d_{\text{ip}} \approx 0,58 \cdot \varnothing$) und deren Durchmesser⁸ d_{El} ($d_{\text{El}} \approx 0,23 \cdot \varnothing$) [175], sowie die von einer Elektrode bedeckte Fläche A ($A \approx 0,04 \cdot \varnothing^2$) im Falle einer Monolage berechnen. Experimentell wurde bestätigt, dass Latex-Kugeln bis zu einem Durchmesser von $\varnothing = 42\ \text{nm}$ für die NSL verwendet werden können [180]. Dies entspricht einer theoretischen Datendichte von etwa 1 Tbit/inch².

Abbildung 4.3 zeigt schematisch den für die Herstellung von ferroelektrischen Kondensatoren adaptierten NSL-Prozess. Direkt nach der Abscheidung der oxidischen Schichten in der PLD

⁵Zusammensetzung: 3l destilliertes Wasser, 10 ml Wasserstoffperoxid (H₂O₂, 30 %ig) und 0,1 ml Schwefelsäure (H₂SO₄, 98 %ig)

⁶engl.: nanosphere lithography

⁷engl.: hexagonal close-packed

⁸Der Durchmesser ist definiert als die Länge der Mittelsenkrechten des größten gleichseitigen Dreiecks, das in die Elektrode passt.

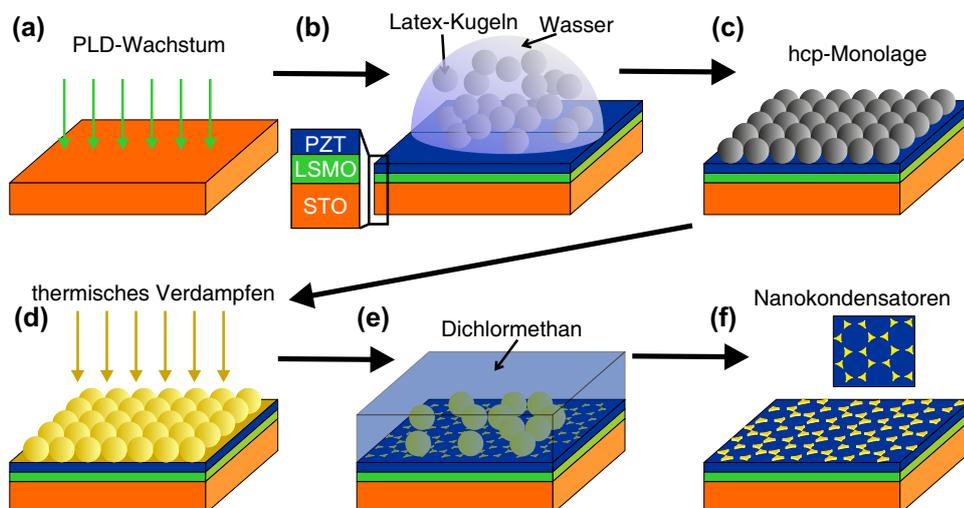


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des NSL-Prozesses von (a) PLD-Wachstum über (b) Aufbringen der Latex-Kugeln, die sich (c) in einer hcp-Monolage anordnen, (d) Beschichtung mit Metallen und (e) Lift-off-Prozess zu (f) fertigen Nanokondensatoren. Erklärung siehe Text.

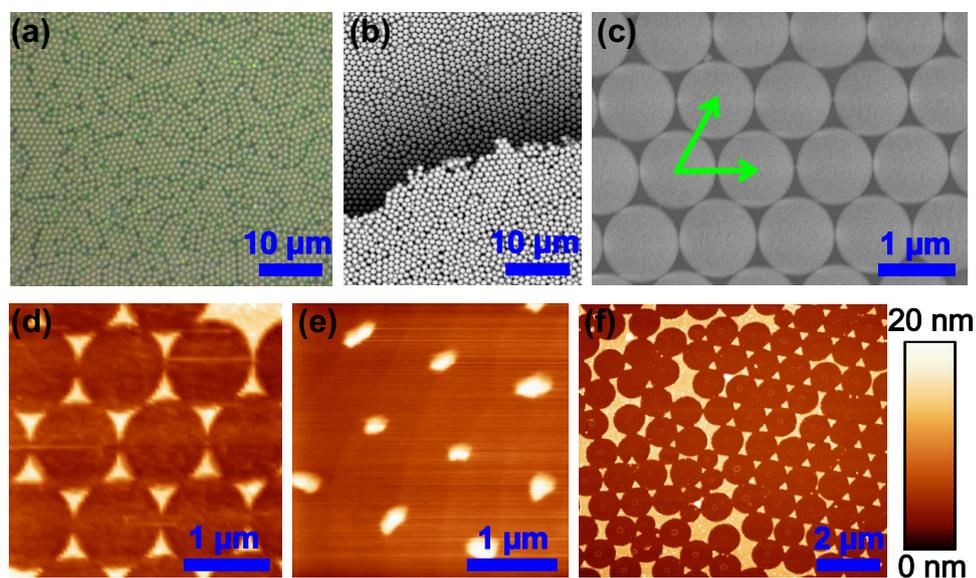


Abb. 4.4: NSL mit Latex-Kugeln von 1 μm Durchmesser und einer Au/Cu-Metallisierung: (a) optisches Mikroskopiebild einer Monolage nach der Selbstordnung. REM-Bilder nach dem Abscheiden der Metallschichten (b) mit Mono- und Doppellage und (c) Vergrößerung eines perfekt geordneten Bereichs der Monolage. Die grünen Pfeile geben die primitiven Gittervektoren der zweidimensionalen hcp-Kugelpackung an. AFM-Bilder nach dem Lift-off-Prozess für (d) eine Monolage, (e) eine Doppellage und (f) einen größeren Bereich mit Korngrenzen. Die Höhenskala ist für alle AFM-Bilder die gleiche.

(Abb. 4.3a), werden die Latex-Kugeln⁹ bei Raumtemperatur auf den ferroelektrischen Film aufgebracht (Abb. 4.3b). Dies geschieht entweder durch einen Spin-Coating-Prozess (1000 rpm für $\varnothing = 200$ nm bzw. $\varnothing = 500$ nm) oder es wird ein Tropfen ($0,3 \mu\text{l}$) Lösung auf ein etwa 5° gekipptes Substrat gegeben ($\varnothing = 1000$ nm). Nach dem Verdunsten des Wassers und des Isopropanols haben sich Bereiche mit Mono- (Abb. 4.3c bzw. Abb. 4.4a) oder auch Doppellagen gebildet (s. Abb. 4.4b). Diese werden als Maske für das anschließende thermische Verdampfen der Metallschichten verwendet (Abb. 4.3d). In Abb. 4.4b–c sind die entsprechenden Strukturen nach Aufbringen der Metallschichten gezeigt. Im abschließenden Lift-off-Prozess werden die Latex-Kugeln in Dichlormethan (CH_2Cl_2) aufgelöst (Abb. 4.3e). Als Ergebnis bleiben die geordneten Metallnanostrukturen als Elektroden auf dem ferroelektrischen Film zurück (s. Abb. 4.3f und Abb. 4.4d–f). Die Fläche der Elektroden wurde aus den zugehörigen AFM-Bildern mit Hilfe des WSxM 5.0 Programms [181] bestimmt. Da das erhaltene Bild eine Faltung der Elektrode mit der AFM-Spitze darstellt, muss die Fläche unter Berücksichtigung des Spitzenradius bestimmt werden. Durch nicht exakte Bestimmung des Spitzenradius resultiert ein Fehler in der Flächenmessung von bis zu 20 %. Wie in Abb. 4.4f gezeigt, entstehen durch Stapelfehler bzw. Korngrenzen in der Monolage Elektroden verschiedener Größe. Da diese im selben Schritt hergestellt worden sind, haben sie gleiche Grenzflächeneigenschaften und können somit zur Analyse der Flächenabhängigkeit der elektrischen Messergebnisse herangezogen werden.

4.2 Strukturelle Charakterisierung

Nach der Herstellung wurden die kristalline Struktur, die Morphologie und die Oberflächentopographie der gewachsenen Schichten untersucht, um ihre strukturelle Qualität zu beurteilen. Hierzu wurden Rasterkraftmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt.

4.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM), 1986 von Binning *et al.* entwickelt [182], wird die Oberflächentopographie einer Probe untersucht. Das AFM besteht aus einer Messspitze, die sich auf einer Blattfeder befindet, und einem piezoelektrischen Scanner, der die Messspitze zeilenweise über die Probe bewegt. Die vertikale Biegung der Blattfeder wird durch einen Laserstrahl, der von der Blattfeder reflektiert wird und anschließend auf einen Photodetektor fällt, bestimmt. Die vertikale Auflösung liegt im Subnanometerbereich, während die laterale Auflösung durch den Messspitzenradius begrenzt ist. Prinzipiell gibt es drei verschiedene Messmodi, den Kontakt-Modus, den Nicht-Kontakt-Modus und den intermittierende Modus. Der Nicht-Kontakt-Modus wurde in dieser Arbeit nicht verwendet und wird dementsprechend im Folgenden nicht erläutert.

Im Kontakt-Modus (Schematischer Aufbau s. Abb. 4.7a, S. 47) wird die Messspitze mit einer konstanten Kraft¹⁰, d. h. einer konstanten Biegung der Blattfeder, auf die Probenoberfläche gedrückt. Die vertikale Position der Blattfeder wird daher mittels einer Rückkopplungsschleife über ein Piezostellelement geregelt.

⁹Die Latex-Kugeln werden monodispers in einer Dispersion mit Wasser (2,5 Gew.-%, Alfa Aesar) geliefert. Um die Oberflächenspannung der Dispersion zu verringern, wird sie 1:1 mit Isopropanol p. a. verdünnt.

¹⁰Typischerweise wurden Kräfte zwischen 10 nN und 100 nN verwendet, dies entspricht bei einem Spitzenradius von 20 nm einem Anpressdruck von 8 – 80 MPa.

Im intermittierenden Modus oszilliert die Blattfeder, getrieben von einem Piezoaktuator, nahe ihrer Resonanzfrequenz mit konstanter Amplitude. Am unteren Umkehrpunkt jeder Schwingung berührt die Spitze die Probenoberfläche. Wenn der Abstand zwischen Probenoberfläche und durchschnittlicher Position der Messspitze variiert, ändert sich auch die Amplitude, und eine Rückkopplungsschleife korrigiert über ein Piezostellelement die vertikale Position der Blattfeder. Die Änderung der vertikalen Position der Blattfeder spiegelt bei beiden Methoden die Höhenänderung der Probenoberfläche wider und wird aufgezeichnet.

Für Untersuchungen der Probenoberfläche nach dem Wachstum wurde der intermittierende Modus an einem Digital Instruments 5000 AFM mit NSC15/AIBS-Spitzen (Silizium, 10 nm Radius) benutzt. Um die Rauigkeit einer Oberfläche zu charakterisieren wurde die mittlere quadratische Rauigkeit RMS¹¹ bestimmt:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \langle z \rangle)^2}, \quad (4.1)$$

wobei N die Anzahl der Pixel eines AFM-Bildes, z_i der Höhenwert des i -ten Pixels und $\langle z \rangle$ der mittlere Höhenwert über alle Pixel ist.

4.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie dient zur Untersuchung der kristallographischen Struktur einer Probe. Da Röntgenstrahlen eine Wellenlänge λ in der Größenordnung von Atomradien und Atomabständen besitzen, wirkt das atomare Gitter eines Kristalls mit den Gitterabständen d_{hkl} wie ein Beugungsgitter. Die Interferenz der gebeugten Strahlen führt zu einem für die Kristallstruktur charakteristischen Beugungsmuster mit Intensitätsmaxima bei Winkeln Θ_n . Mit Hilfe der Bragg-Gleichung,

$$2d_{hkl} \sin \Theta_n = \lambda, \quad (4.2)$$

können somit Informationen über die Kristallorientierung und die Gitterkonstanten gewonnen werden. Außerdem erlaubt die Röntgendiffraktometrie Aufschlüsse über die kristalline Qualität und Phasenreinheit der untersuchten Proben, da sich die kristalline Qualität in der Halbwertsbreite von Reflexen widerspiegelt und kristalline Fremdphasen zu zusätzlichen Reflexen im reziproken Raum führen.

In dem in dieser Arbeit benutzten vierachsigen Röntgendiffraktometer (Philipps X'Pert MRD, Typ 3050/65, Schema s. Abb. 4.5a) wird die Röntgenstrahlung durch Abbremsen von zuvor mit 50 kV (Kathodenstrom: 30 mA) beschleunigten Elektronen in einer Kupferanode erzeugt. Die resultierende Röntgenstrahlung setzt sich aus kontinuierlicher Bremsstrahlung und charakteristischer (Kupfer-) Röntgenstrahlung zusammen. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht durch diskrete Elektronenübergänge in der Elektronenhülle der Kupferatome und weist somit ein materialspezifisches Linienprofil auf. Da für die folgenden Untersuchungen monochromatische Röntgenstrahlung notwendig ist und die Cu_{K_α} -Linie ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$)¹² die höchste Intensität besitzt, wurde sie hier verwendet. Ein Ni-Filter (Absorptionskante bei $1,49 \text{ \AA}$) an der Röntgenquelle sowie ein Graphit-Monochromator am Detektor dienen zum Herausfil-

¹¹ engl.: root mean squared roughness

¹² Cu_{K_α} besteht eigentlich aus zwei Linien, $\text{Cu}_{K_{\alpha 1}}$ und $\text{Cu}_{K_{\alpha 2}}$, die aber nicht gut getrennt werden können.

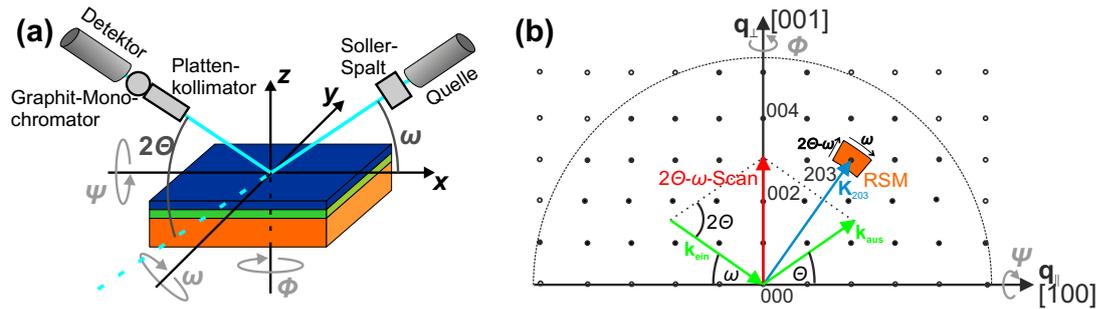


Abb. 4.5: (a) Schematische Darstellung des Röntgenmessaufbaus und Definition der verwendeten Winkel. Die Probe kann mittels einer Eulerwiege um alle drei Raumachsen x , y und z gedreht werden. (b) Prinzip einer reziproken Gitterkarte um den 203-Reflex und eines 2θ - ω -Scans für $\Theta = \omega$ entlang $[001]$ am Beispiel des reziproken Raums von STO.

tern der Bremsstrahlung, wie auch der $\text{Cu}_{K\beta}$ - und W_L -Röntgenstrahlung¹³. Ein Sollerspalt an der Röntgenquelle und ein Parallel-Plattenkollimator vor dem Detektor führen zu einer 2θ -Winkelauflösung von etwa $0,3^\circ$.

Vor jeder Messung wurde die Probe mittels der x -, y - und z -Koordinaten so justiert, dass der Röntgenstrahl genau im Mittelpunkt der Eulerwiege die Oberfläche der Probe trifft. Anschließend wurden die Winkel Φ und Ψ auf maximale Intensität eines Substratreflexes optimiert, so dass die Oberflächennormale der zu untersuchenden Netzebenen in der Streuebene liegt.

2θ - ω -Scan

Beim 2θ - ω -Scan wird die Probe schrittweise um $\Delta\omega$ gekippt und der Detektor gleichzeitig um $\Delta\Theta = 2\Delta\omega$ bewegt (Definition der Winkel, s. Abb. 4.5a). Dadurch wird nur der Betrag, nicht aber die Richtung des Streuvektors geändert. Bei den hier verwendeten 2θ - ω -Scans wurde, nach Optimierung der Winkel Φ und Ψ auf den 002-Reflex des STO-Substrates, $\omega = \Theta$ gesetzt und somit die $00l$ Reflexe durchfahren, wie in Abb. 4.5b dargestellt. Dadurch, dass die Röntgenstrahlen nur an Gitterebenen parallel zur Probenoberfläche gebeugt werden, kann aus den Winkeln Θ_l an denen sich Intensitätsmaxima, die Reflexe, ergeben mittels der Bragg-Gleichung (Gl. 4.2) die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt werden [183]. Diese wird im Folgenden out-of-plane-Gitterkonstante genannt, im Gegensatz zur Gitterkonstante parallel zur Probenoberfläche, die im Weiteren als in-plane-Gitterkonstante bezeichnet wird.

Wie an der Bragg-Gleichung zu erkennen, ist der Fehler in der Bestimmung der Gitterparameter bei $2\theta = 180^\circ$ am kleinsten. Da diese Messgeometrie aber der Rückstreuung entspricht und technisch nicht möglich ist, können die Messungen der erreichbaren Reflexe mittels der empirischen Nelson-Riley-Funktion f_{NRF} [184],

$$f_{\text{NRF}}(\Theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2(\Theta)}{\sin(\Theta)} + \frac{\cos^2(\Theta)}{\Theta} \right], \quad (4.3)$$

auf $2\theta = 180^\circ$ extrapoliert werden. Dies korrigiert systematische Fehler bei der Röntgenmessung, wie z. B. Fehler bei der Ausrichtung der Probe im Zentrum der Eulerwiege [184].

¹³Die Kupferanode ist durch von der Wolframkathode verdampftes Wolfram verunreinigt.

Reziproke Gitterkarten

Um zusätzlich Informationen über den Verspannungszustand der Schichten auf dem Substrat zu gewinnen, können reziproke Gitterkarten (RSM¹⁴) aufgenommen werden. Hierzu werden aufeinanderfolgende 2Θ - ω -Scans bei verschiedenen Startwerten für ω durchgeführt, wie in Abb. 4.5b schematisch aufgezeigt. Somit wird der reziproke Raum zweidimensional abgebildet. Um sowohl Informationen über die in-plane- als auch die out-of-plane-Gitterkonstanten der Schichten zu erhalten, wird der Scanbereich um einen asymmetrischen Substratreflex, hier 203 von STO, festgelegt und zwar groß genug, dass auch die entsprechenden Reflexe der Schichten abgebildet werden.

4.2.3 Elektronenmikroskopie

Da die Wellenlänge von beschleunigten Elektronen (einige pm für ~ 100 keV) kleiner als die von sichtbarem Licht (~ 400 nm) ist, wird bei Verwendung von beschleunigten Elektronen in einem Mikroskop anstelle von Licht eine höhere Auflösung erreicht. In einem Elektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl verwendet, der an einer Glühkathode oder über Feldemission erzeugt und zu einer Anode hin mit einer Spannung von einigen kV bis einigen 100 kV beschleunigt wird. Anschließend fokussieren magnetische Linsen den Strahl. Aufgrund der Linsenfehler ist die erreichbare Auflösung deutlich geringer als es die Elektronenwellenlänge erwarten ließe, allerdings immer noch deutlich größer als die eines Lichtmikroskops. Im Folgenden wird auf das Transmissionselektronenmikroskop und das Rasterelektronenmikroskop näher eingegangen.

Transmissionselektronenmikroskopie

Das Arbeitsprinzip eines Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ähnelt dem eines Durchlichtmikroskops, nur wird im TEM die zu untersuchende Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt [185]. Zur Erzeugung des Abbilds der Probe werden die durch die Probe transmittierten Primärelektronen, d. h. nicht oder kaum gestreute Elektronen, verwendet (Hellfeldmikroskopie), oder aber die gebeugten/gestreuten Elektronen (Dunkelfeldmikroskopie). Der Kontrast resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomkernen. Diese führt zu Beugungs-, Massendicken- und Phasenkontrasten [185]. TEM eignet sich an Querschnittsproben vor allem zum Nachweis von Epitaxie, zur Dickenbestimmung der gewachsenen Schichten und zur Untersuchung der Heterostrukturen auf ausgedehnte Defekte und der Rauigkeit der Grenzflächen.

Damit eine Probe durchstrahlt werden kann, muss sie auf einige 10 nm abgedünnt werden. Die Präparation geschah durch Standardmethoden und ist im Detail in der Diplomarbeit von S. Götze [186] beschrieben. Alle für diese Arbeit entstandenen TEM-Bilder wurden von S. Götze im Zuge ihrer Diplomarbeit [186] mit einem konventionellen TEM, CM20T (Philips, 200 kV), einem hochauflösenden TEM (HRTEM¹⁵), JEM-4010 (JEOL, 400 kV), oder einem Rastertransmissionselektronenmikroskop, Titan80-300 (FEI, 300 kV), aufgenommen. Diese Mikroskope erreichen eine Auflösung von einigen Å, die durch sphärische Linsenaberration begrenzt ist [185].

¹⁴engl.: reciprocal space map

¹⁵engl.: high resolution transmission electron microscope

Rasterelektronenmikroskopie

Im Rasterelektronenmikroskop (REM¹⁶) wird ein gebündelter Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe geführt. Die dabei entstehenden Sekundärelektronen bilden hier die Oberfläche ab, wobei die Auflösung durch das Anregungsvolumen im Material gegeben ist. Kontrastmechanismen schließen Flächenneigungskontrast, Abschattungskontrast, Kanteneffekte, Aufladungskontrast und im geringeren Maße auch Materialkontrast ein [187]. In dieser Arbeit wurde ein JSM 6701-F (JEOL) mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV benutzt.

4.3 Elektrische und magnetische Charakterisierung

Zur Bestimmung makroskopischer elektrischer Eigenschaften wurden Strom-Spannungs-Kennlinien, ferroelektrische Polarisationshysteresekurven und Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken an ferroelektrischen Schichten, sowie magnetfeld- und temperaturabhängige Transporteigenschaften an Tunnelkontakten und magnetischen Elektroden gemessen. Zum besseren Verständnis dieser magnetfeldabhängigen Messungen wurden außerdem die magnetischen Eigenschaften der individuellen magnetischen Schichten mit dem magnetooptischen Kerr-Effekt bestimmt. Auf der lateralen Nanometerskala wurden die elektrischen Eigenschaften mittels eines Rasterkraftmikroskopieaufbaus charakterisiert.

4.3.1 Elektrische Charakterisierung

Zur elektrischen Charakterisierung werden die makroskopischen oberen Elektroden mittels Messspitzen aus Berylliumkupfer oder Paliney 7¹⁷ kontaktiert. Die Temperatur kann in einer mit flüssigem Helium gekühlten Tieftemperatur-Meßfühlerstation (LakeShore TTP4) zwischen 4,2 K und 475 K variiert werden. Vor jeder Messung wird die Temperatur auf ungefähr $\pm 0,005$ K stabilisiert. Die elektrische Spannung wird bei allen Messungen an die Messspitze angelegt, während die Bodenelektrode durch Leitsilberpaste elektrisch mit Masse verbunden wird. Mit Hilfe einer Schaltbox kann zwischen den verschiedenen Messmethoden, z.B. Strom-Spannungs-Kennlinien, Kapazitäts-Messungen oder ferroelektrischen Hysteresekurven, umgeschaltet werden.

Ferroelektrische Hysteresekurven wurden mit dem TF Analyzer 2000 (aixACCT) aufgenommen. Hierbei wird ein Dreieckspannungspuls (s. Abb. 4.6a) mit einer Frequenz f und einer Amplitude V an den ferroelektrischen Kondensator mit der Fläche A angelegt und über einen Verstärker der Strom I gemessen. Da die elektrische Polarisation P durch die Oberflächenladung Q/A beschrieben ist, kann durch zeitliche Integration des Stroms die Änderung der Polarisation berechnet werden. Vor jeder Messung bringt ein erster Spannungspuls (blau) mit gleicher Frequenz den Kondensator in einen Zustand mit definierter Polarisation. Nach einer Relaxationszeit (grün) von 1 s wird eine Hysterese (rot) durchfahren. Eine komplette, unrelaxierte Hysterese wird aus zwei solchen Messungen mit unterschiedlicher Spannungspolarität zusammengesetzt.

Für quasi-statische Strom-Spannungs-Kennlinien wurde ein Keithley Sourcemeter 2635 verwendet. Hierbei wird ein Dreiecksspannungspuls stufenweise durchfahren (s. Abb. 4.6b). Die Spannung wird jeweils um V_{st} geändert und eine bestimmte Zeit t_{warte} , typischerweise 100 ms,

¹⁶engl.: scanning electron microscope

¹⁷Paliney 7 ist eine Legierung aus Silber, Palladium, Gold und Platin.

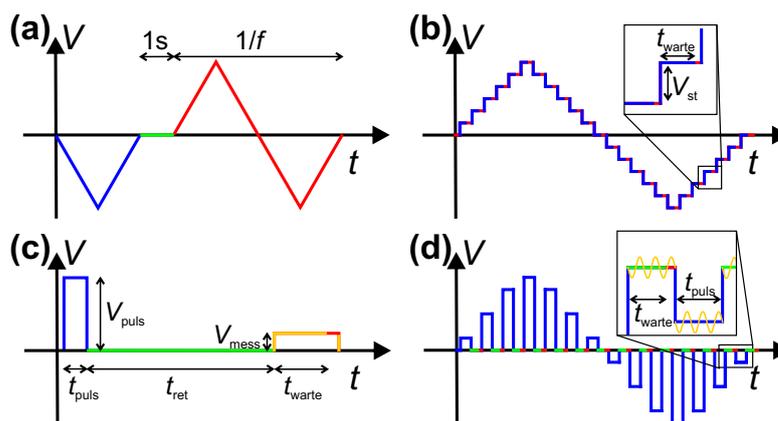


Abb. 4.6: Spannung V als Funktion der Zeit t für verschiedene elektrische Messmethoden: (a) Ferroelektrische Hysteresekurve, (b) quasi-statische Strom-Spannung-Kennlinie, (c) Retention-Messung und (d) piezoelektrische Hysterese. Die Messungen werden jeweils während der roten Bereiche durchgeführt. Die Zeitachse ist nicht maßstabsgetreu. Wegen (c) und (d), siehe S. 46.

gewartet, damit der Verschiebestrom und andere zeitabhängige Beiträge zum Strom abklingen. Anschließend wird der Strom abgelesen (roter Bereich).

Um die Kapazität C zu messen (HP4194A Impedance Analyzer), wird an die Probe ein AC-Spannungssignal mit Amplitude V_{ac} und Frequenz f_{ac} angelegt und der Strom gemessen. Aus der Höhe des Stroms und der Phasenlage im Bezug zum Spannungssignal kann unter Annahme eines Ersatzschaltbildes die Kapazität C und der dielektrische Verlustfaktor D bestimmt werden. Die Spannungsabhängigkeit von C kann durch Überlagern der AC-Spannung mit einem DC-Signal gemessen werden. Mittels der Gleichung für einen ausgedehnten Plattenkondensator mit Fläche A und Dicke d ,

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (4.4)$$

kann die relative Permittivität ϵ_r des Ferroelektrikums berechnet werden.

4.3.2 Rasterkraftmikroskopische Methoden

Elektrische Messungen können auch lokal oder auf nanoskopischen Elektroden durchgeführt werden, nämlich mit Hilfe einer leitfähigen AFM-Messspitze. Hierzu wird das AFM im Kontakt-Modus benutzt, um einen elektrischen Kontakt zur Probenoberfläche oder Elektrode zu gewährleisten. Da die untersuchten ferroelektrischen Schichten sehr dünn sind und somit unter Umständen ein hoher Strom durch die Messspitze fließen kann, wird bei den meisten Messungen ein $1\text{ M}\Omega$ -Widerstand in Reihe mit der Probe geschaltet (s. Abb. 4.7), um den Strom bei den verwendeten Spannungen auf wenige Mikroampere zu limitieren. Höhere Ströme würden zu einer zu starken Wärmeentwicklung an der Spitze führen, die u. a. die Metallbeschichtung der verwendeten Messspitzen ablösen könnte.

Die meisten Messungen in dieser Arbeit wurden an einem CP-Research Microscope (Thermomicroscope) durchgeführt. Außerdem wurde ein MFP-3DTM Stand Alone AFM (Asylum) und ein XE-100 (Park Systems) benutzt. Obwohl je nach verwendetem Aufbau die elektrische Spannung entweder auf die Messspitze oder die untere Elektrode gegeben worden ist, werden

Tabelle 4.2: Die in dieser Arbeit verwendeten AFM-Spitzen und ihre Eigenschaften.

Name	Beschichtung	Federkonstante	Resonanzfrequenz	Radius
DPER18	Pt	3,5 N/m	75 kHz	< 20 nm
NSC18	Ti/Pt	3,5 N/m	75 kHz	40 nm
NSC15	Ti/Pt	40 N/m	325 kHz	40 nm
CDT-FMR	dotierter Diamant	2,8 N/m	75 kHz	100 – 200 nm
Arrow-EFM	Cr/IrPt	2,8 N/m	75 kHz	33 ± 10 nm
DDESP-FM	dotierter Diamant	2,8 N/m	75 kHz	35 – 50 nm
CDT-NCHR	dotierter Diamant	42 N/m	330 kHz	< 200 nm

in dieser Arbeit alle Messungen so dargestellt, als ob die Spannung an die Messspitze, d. h. die obere Elektrode, angelegt worden wäre und die Bodenelektrode geerdet wäre. Die verwendeten Messspitzen mit ihren Eigenschaften (laut Herstellerangaben) sind in Tab. 4.2 aufgelistet. Bei elektrischen Messungen mit einer leitfähigen AFM-Messspitze muss erstens darauf geachtet werden, dass ein guter elektrischer Kontakt zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche hergestellt ist, z. B. durch leichtes Kratzen auf einer Elektrodenoberfläche mit der AFM-Spitze, und dass zweitens die AFM-Spitze in einem guten Zustand ist, d. h. die Metallisierung an der Spitze noch vorhanden ist.

Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie

Bei der Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (CAFM¹⁸) wird an die leitfähige Messspitze eine Spannung angelegt, wie in Abb. 4.7a skizziert. Der resultierende Strom wird nahe der Messspitze mit einem femtoampere-fähigen Stromverstärker mit variabler Verstärkung (Femto DDCPA-300) von typischerweise 10^8 V/A verstärkt und anschließend mit einem Vorverstärker (Low noise Preamplifier, SR 560) mit integriertem Tiefpassfilter (1 kHz) 10-fach verstärkt. Die resultierende Spannung wurde mit einem Keithley Multimeter 2000 gemessen. Dieser Messaufbau wurde vorher mit einem Keithley Electrometer 6517B kalibriert.

Abbildung 4.7b zeigt eine Strommessung bei konstanter Spannung ($V = 0$ V) über einen Zeitraum von einer Minute. Das Rauschen beträgt ca. 200 fA. Für Strom-Spannungs-Kennlinien wurde ein Spannungspuls, der dem für makroskopische I - V -Messungen gleicht (s. Abb. 4.6b), verwendet.

Eine weitere Charakterisierungsmethode ist die sogenannte Retention-Messung, die benutzt wird, um die zeitliche Stabilität eines vorher aufgeprägten Zustandes zu bestimmen. Die Pulsfolge für eine Retention-Messung ist in Abb. 4.6c gezeigt. Ein Spannungspuls (blau) mit Amplitude V_{puls} und Dauer t_{puls} ($t_{\text{puls}} = 1$ s) schaltet den Kondensator in einen definierten Zustand. Nachfolgend wird 0 V (grün) angelegt, währenddessen sich der Zustand des Kondensators ändern kann. Nach einer Zeit t_{ret} wird die Lesespannung V_{mess} angelegt (gelb). Nachdem der Strom auf einen gleichbleibenden Wert relaxiert ist ($t_{\text{warte}} = 1$ s), wird der Strom abgelesen (rot). Dieses wird mit verschiedenen Zeitintervallen t_{ret} wiederholt.

¹⁸engl.: conductive AFM

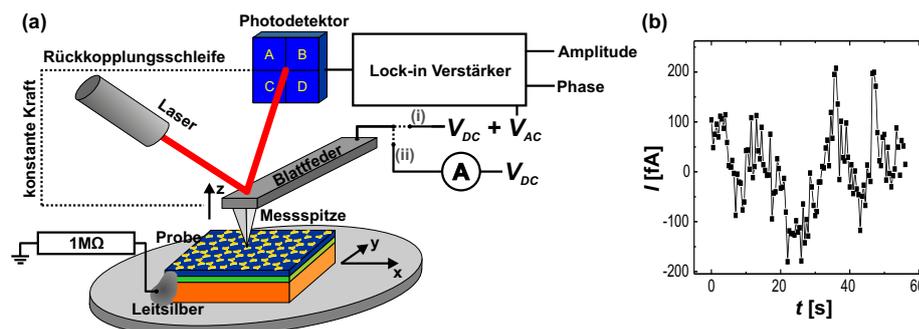


Abb. 4.7: (a) Schematischer Aufbau eines AFMs im Kontaktmodus mit elektrischer Verschaltung für (i) PFM-Messungen bzw. (ii) CAFM-Messungen. (b) Eine CAFM-Messung (Strom I gegen Zeit t) bei 0 V zeigt, dass das Rauschen bei einer Verstärkung von 10^9 V/A unter 200 fA liegt.

Piezoresponse-Rasterkraftmikroskopie

Mittels der Piezoresponse-Rasterkraftmikroskopie (PFM¹⁹) kann die ferroelektrische Domänenstruktur einer Probenoberfläche mit hoher lateraler Auflösung (~ 10 nm) [6] bestimmt und auch manipuliert werden. Die PFM basiert auf dem inversen piezoelektrischen Effekt, d. h. der Verformung eines Materials beim Anlegen einer elektrischen Spannung. Abbildung 4.8a zeigt den inversen piezoelektrischen Effekt eines Ferroelektrikums anhand der Dehnung Δd des Ferroelektrikums in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld E ($\Delta d = d_{33}dE$, mit dem piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} für ein elektrisches Feld parallel zur polaren Achse des Ferroelektrikums). Liegt das Feld parallel zur spontanen Polarisierung (z. B. rot für $E > 0$), führt dies zu einer Ausdehnung der Probe in Richtung des Feldes ($\Delta d > 0$), bei antiparallelem Feld zieht sie sich in Richtung des Feldes zusammen²⁰ ($\Delta d < 0$, s. Abb. 4.8b).

Die Änderung Δd ist für typische Werte des piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} und Spannungen V unterhalb des Koerzitivfeldes (z. B. $d_{33} = 50$ pm/V, $V = 1$ V) in der Größenordnung von $0,1$ Å und somit deutlich kleiner als die typische Oberflächenrauigkeit einer Probe (~ 2 Å). Wird eine AC-Spannung V_{ac} unterhalb der Koerzitivspannung des Ferroelektrikums mit der Frequenz f_{ac} angelegt, dehnt sich das Ferroelektrikum mit der Frequenz f_{ac} in Richtung des elektrischen Feldes bzw. zieht sich zusammen. Die Antwort zweier ferroelektrischer Domänen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung ist um 180° phasenverschoben. Da sich eine Bewegung der Messspitze als Spannungsdifferenz zwischen den Detektoren A+B und C+D (s. Abb. 4.7a) für die beiden Polarisationsrichtungen niederschlägt, ist auch die resultierende Detektorspannung um 180° phasenverschoben (Abb. 4.8c). Diese Vibration kann mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers detektiert werden. Auch wenn der Lock-in-Verstärker nicht die absolute Phase angibt, ist ein 180° -Phasenunterschied zwischen zwei Polarisationsrichtungen essentiell, um auf ferroelektrische Domänen bzw. Polarisationsrichtungen zu schließen [188]. Des Weiteren verschwindet an Domänengrenzen die Piezoantwort, d. h. die Amplitude des PFM-Signals ist idealerweise Null bei rauschender Phase. Zur Interpretation der PFM-Messungen werden deshalb hier immer Phase und Amplitude des PFM-Signals angegeben. Eine gute Zusammenfassung der PFM-Technik, über diese kurze Einführung hinausgehend, ist in [6] zu finden.

¹⁹engl.: piezoresponse force microscopy

²⁰Aufgrund des positiven Poisson-Verhältnisses zieht sich das Ferroelektrikum senkrecht zum Feld zusammen bzw. dehnt sich aus.

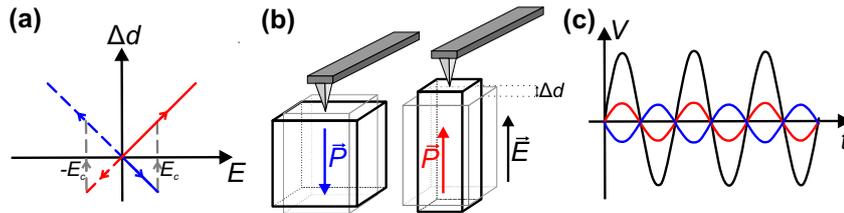


Abb. 4.8: (a) Dehnung Δd eines Ferroelektrikums gegen das angelegte elektrische Feld E für zwei Polarisationsrichtungen wie in (b) definiert, wobei die Polarisationsrichtung am Koerzitivfeld E_c schaltet. Wird mittels einer Messspitze ein positives elektrisches Feld angelegt, parallel zur Polarisation (rot), dehnt sich das Ferroelektrikum in Richtung der Polarisation aus, während es sich bei entgegengesetzter Polarisationsrichtung zusammenzieht (blau). (c) Wird ein alternierendes Spannungssignal ($V < V_c$) angelegt (schwarz), ist die Spannungsantwort des Photodetektors entweder in Phase ($P \uparrow E$, rot) oder um 180° phasenverschoben ($P \downarrow E$, blau).

Durch Anlegen einer Spannung V größer als die Koerzitivspannung V_c ($V > V_c$) kann nun in einem Bereich unter der AFM-Spitze die Polarisation geschaltet werden. Mit Hilfe einer lokalen piezoelektrischen Hysteresekurve kann das Schaltverhalten genauer untersucht werden. Hierzu wird mittels eines Lock-in-Verstärkers (SR 830 DSP) eine AC-Spannung (gelb in Abb. 4.6d) typischerweise mit einer Amplitude von $V_{ac} = 0,5 \text{ V}$, unterhalb der Koerzitivspannung des zu untersuchenden ferroelektrischen Films, und einer Frequenz von $f_{ac} = 24,5 \text{ kHz}$ angelegt. Um Hysteresekurven zu messen, wird dem AC-Signal eine DC-Spannung, wie in Abb. 4.6d dargestellt (blau bzw. rot), überlagert. Die Pulsdauer t_{puls} zum Polen der Polarisation betrug $0,2 \text{ s}$. Anschließend wird nach einer Wartezeit $t_{warte} = 0,2 \text{ s}$ das PFM-Signal bestimmt. Da immer bei $V_{dc} = 0 \text{ V}$ gemessen wird (Abb. 4.6d), wird diese Art von Hysteresekurve auch remanente Hysteresis genannt. Der Vorteil im Gegensatz zur Messung im elektrischen Feld ist, dass die Messung nicht durch elektrostatische Effekte zwischen Blattfeder und Elektrode oder durch Ströme und daraus resultierende joulesche Erwärmung gestört wird. Die Messung einer PFM-Hysteresis funktioniert sogar durch obere Elektroden hindurch, solange diese nicht zu dick sind ($\lesssim 20 \text{ nm}$).

Für Proben mit sehr kleiner piezoelektrischer Antwort kann die PFM an der Resonanzfrequenz der Blattfeder (s. Tab. 4.2) benutzt werden [189]. Dies erhöht die Schwingungsamplitude der Blattfeder um den Qualitätsfaktor Q_{res} der Resonanz, wobei Q_{res} typischerweise $10\text{--}100$ ist [190, 191]. Allerdings hängt die Resonanzfrequenz von den mechanischen Eigenschaften der Blattfeder und von dem Kontakt zur Probenoberfläche ab [192, 193]. Da sich die Kontakteigenschaften und damit auch die Resonanzfrequenz u. a. aufgrund Topographie, lokaler elastischer oder chemischer Oberflächeneigenschaften oder Adsorbaten während einer Messung ändern kann [192] und dies zu einem Übersprechen der Topographie in die piezoelektrischen Eigenschaften führt, muss die Anregungsfrequenz f_{ac} der Resonanzfrequenz nachgeführt werden. Dies geschieht durch Verwendung zweier Anregungsfrequenzen nahe der Resonanz, aus denen die Änderung der Resonanzfrequenz bestimmt werden kann (DART²¹) [191].

4.3.3 Magnetfeldabhängige Messungen

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurden magnetfeldabhängige Transportmessungen sowie der magnetooptische Kerr-Effekt verwendet.

²¹engl.: dual ac resonance tracking

Spezifischer Widerstand und Hall-Effekt

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes, des Magnetwiderstandes und des Hall-Effekts wurde in einem Helium-gekühlten Magnetkryostaten in einem Temperaturbereich von 1,9 K bis 400 K und bei einem Magnetfeld von bis zu 9 T (Physical Property Measurement System (PPMS), Firma Quantum Design) bestimmt. Das Magnetfeld war entweder senkrecht oder parallel zur Probenoberfläche und damit zum Strompfad orientiert.

Der spezifische Widerstand der Elektroden, wie auch der Hall-Widerstand in einem Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche, wurde mit Hilfe der van-der-Pauw-Methode bestimmt [194]. Hierzu wurden der zu untersuchende Film mit der Dicke d an den vier Ecken der Probe mit Leitsilber und Kupferdraht kontaktiert. Die Kontakte wurden reihum mit A, B, C bzw. D benannt (Abb. 4.9a). Der spezifische Widerstand ρ ergibt sich aus [194]:

$$\exp(-\pi R_{AB,CD}d/\rho) + \exp(-\pi R_{BC,DA}d/\rho) = 1, \quad (4.5)$$

wobei $R_{AB,CD} = V_{CD}/I_{AB}$ sich aus dem zwischen A und B angelegten Strom I_{AB} und der gemessenen Spannung V_{CD} zwischen C und D berechnet ($R_{BC,DA}$ analog, $I = 10 \mu\text{A}$).

Um den in Bezug auf das Magnetfeld antisymmetrischen Hall-Widerstand R_{Hall} zu bestimmen, wird der Querwiderstand $R_{\text{quer}} = R_{BD,AC}$ gemessen. Da in dem Querwiderstand allerdings auch der symmetrische Magnetwiderstand einen Beitrag liefert, kann der Hall-Widerstand durch Antisymmetrisieren von R_{quer} erhalten werden ($H \downarrow$ bzw. $H \uparrow$ zeigt abnehmendes bzw. zunehmendes Magnetfeld an):

$$R_{\text{Hall}} = \frac{1}{2} [R_{\text{quer}}(H \downarrow) - R_{\text{quer}}(-H \uparrow)]. \quad (4.6)$$

Der Hall-Widerstand R_{Hall} eines Films setzt sich aus dem normalen und anomalen Hall-Widerstand zusammen ($R_{\text{Hall}}d = R_{\text{H}}\mu_0 H + R_{\text{A}}\mu_0 M(H)$ mit dem normalen Hall-Koeffizienten R_{H} und dem anomalen Hall-Koeffizienten R_{A}). Somit kann R_{H} aus der Steigung des Hall-Widerstandes gegen das angelegte Magnetfeld bestimmt werden, wenn die Magnetisierung M gesättigt ist. Im Einbandmodell mit Ladungsträgern der Ladung q ergibt sich die Ladungsträgerdichte n aus dem normalen Hall-Koeffizienten R_{H} zu:

$$n = \frac{1}{R_{\text{H}}q}. \quad (4.7)$$

Da oftmals mehrere Sorten von Ladungsträgern am Transport beteiligt sind, die sich unter Umständen kompensieren können, müssen teilweise komplexere Modelle verwendet werden, um die Ladungsträgerdichte n zu bestimmen.

Tunnelmagnetwiderstandsmessungen

Magnetfeldabhängige Messungen des Widerstandes im Falle der TMR-Messungen wurden in einer Tieftemperatur-Meßfühlerstation (4,2 K bis 400 K) mit supraleitendem Magneten (LakeShore CPX-HF) durchgeführt. Das Magnetfeld ist parallel zur Probenoberfläche orientiert. Die maximale Magnetfeldstärke beträgt 10 kOe mit einer Auflösung von ca. 0,2 Oe. Mit einem Keithley Sourcemeter 2635 wurde eine konstante Spannung, typischerweise 10 mV, an einen Tunnelkontakt angelegt und nach schrittweiser Änderung der Magnetfeldstärke der resultie-

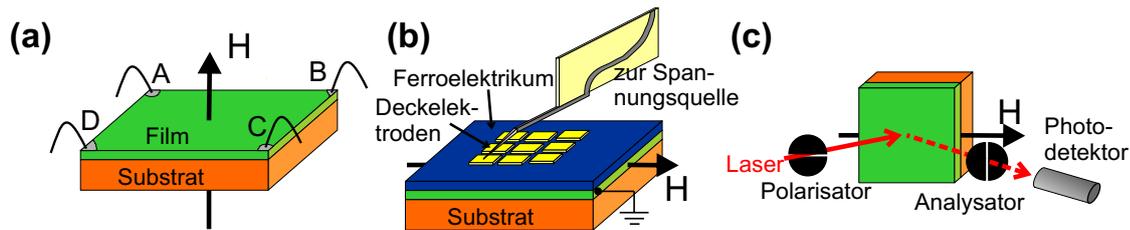


Abb. 4.9: (a) Probengeometrie für die Halleffekt-Messungen und (b) die TMR-Messungen. (c) MOKE-Versuchsaufbau.

rende Strom gemessen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Messgeometrie (Abb. 4.9b) eine Zweipunktmessung ist. Solange der Widerstand der Tunnelbarriere allerdings groß gegen den Widerstand der Elektroden und Kontaktierungen ist, ist dieser Messaufbau sinnvoll. Alle in dieser Arbeit untersuchten Tunnelkontakte haben eine Fläche von etwa $4000 \mu\text{m}^2$.

Magnetooptischer Kerr-Effekt

Der magnetooptische Kerr-Effekt (MOKE) bezeichnet die Drehung der Polarisations Ebene von linear polarisiertem Licht bei Reflexion an einem Material mit einer Magnetisierung M [195]. Da die Änderung der Polarisations Ebene proportional zur Magnetisierung ist, kann die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung mittels MOKE vermessen werden. Für Details der MOKE-Magnetometrie sei auf die Literatur verwiesen [196].

Im hier verwendeten MOKE-Aufbau (Abb. 4.9c) liegt das Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche, wie im Fall der Tunnelmagnetwiderstandsmessungen. Da sich auch die Magnetisierung in der Filmebene befindet, wurde der longitudinale Effekt benutzt [196]. Das Laserlicht wurde mittels eines Polarisators p-polarisiert²². Ein Analysator vor dem Photodetektor ist nahe der Auslöschung eingestellt, damit das Photosignal proportional zur Magnetisierung ist [195]. Messungen oberhalb von Raumtemperatur konnten auf einem Heizblock durchgeführt werden. So konnten sowohl das Koerzitivfeld aus magnetfeldabhängigen Messungen als auch die Curie-Temperatur aus temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Filme bestimmt werden. Die MOKE-Messungen dieser Arbeit wurden von B. Bergmann und D. Sander durchgeführt.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die verschiedenen experimentellen Methoden dieser Arbeit vorgestellt. Die oxidischen Heterostrukturen werden zuerst mit der PLD hergestellt und die Elektroden anschließend entweder durch Schattenmasken oder durch NSL strukturiert. Beugungsmethoden, wie Röntgendiffraktometrie und TEM, erlauben die strukturelle Charakterisierung der Heterostrukturen. Die elektrische und magnetische Charakterisierung erfolgt bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4,2 K und 475 K und schließt z. B. MOKE, Magnetotransport und ferroelektrische Charakterisierung mit ein. Insbesondere seien die kombinierten elektrischen und ferroelektrischen Messungen an nanoskaligen Strukturen bei Raumtemperatur durch einen PFM- und CAFM-Messaufbau erwähnt.

²²Die Schwingungsebene des elektrischen Feldes liegt bei p-polarisiertem Licht in der von Einfallsvektor und Ausfallsvektor aufgespannten Ebene.

Kapitel 5

Eigenschaften der hergestellten Materialien nach Wachstumsoptimierung

Vor der Durchführung von Untersuchungen an Tunnelkontakten wurden zuerst das Wachstum und die Eigenschaften der einzelnen Materialien, aus denen diese Tunnelkontakte zusammengesetzt sind, im Detail analysiert und optimiert. Für Tunnelkontakte sind ausgezeichnete strukturelle und elektrische Eigenschaften aller Komponenten unabdingbar. Daher werden in diesem Kapitel zuerst die verwendeten Elektroden (-materialen) beschrieben, gefolgt von den ferroelektrischen (Barriere-) Schichten. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden an Filmen nach Optimierung des Wachstums erhalten und belegen, dass qualitativ hochwertige Filme hergestellt wurden.

5.1 Elektrodenmaterial – Lanthan-Strontium-Manganat

SRO oder LSMO werden oft für oxidische ferroelektrische Filme als untere Elektrode verwendet, so auch in dieser Arbeit. Für Tunnelkontakte wird eine untere Elektrode mit einer geringen Oberflächenrauigkeit und einem kleinen Widerstand benötigt (s. Kap. 2.3). Um außerdem einen TMR zu messen, ist neben einem kleinen Koerzitivfeld auch eine magnetische Anisotropie vorteilhaft, die eine Magnetisierung in der Filmebene bevorzugt. Aufgrund der in Kap. 2.2.1 beschriebenen magnetischen Eigenschaften von SRO wird im Folgenden LSMO als untere Elektrode untersucht, da es für magnetische Tunnelkontakte die besseren magnetischen Eigenschaften besitzt. Die Wachstumsoptimierung von SRO wird im Anhang C.1 beschrieben. Die erzielten Eigenschaften der hergestellten LSMO-Schichten auf STO-Substrat nach Optimierung des Wachstums werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Bei der Optimierung der Wachstumsparameter (s. Diplomarbeit von S. Götze [186]), insbesondere des Sauerstoffdrucks, wurden alle wichtigen physikalischen Eigenschaften überwacht. Beispielsweise führte ein zu geringer Sauerstoffdruck ($p_{\text{O}_2} \leq 0,1 \text{ mbar}$) während des Wachstums zu sehr glatten Filmen. Deren elektrische und magnetische Eigenschaften sind aber aufgrund der daraus resultierenden Sauerstofflückenstellen nicht optimal, vgl. [197].

Struktur

Abbildung 5.1 zeigt anhand von AFM-Bildern die Oberfläche eines typischen, etwa 50 nm dicken, auf STO gewachsenen LSMO-Films. Die Oberflächenrauigkeit ($\text{RMS} = 1,6 \text{ \AA}$ über einen Bereich von $4 \times 4 \mu\text{m}^2$) ist in der Größenordnung einer halben Gitterkonstanten und vergleichbar mit qualitativ hochwertigen LSMO-Filmen in der Literatur [53]. Dies ist eine notwendige Voraussetzung für Tunnelkontakte (s. Kap. 2.3). Die terrassenförmige Topographie ähnelt der

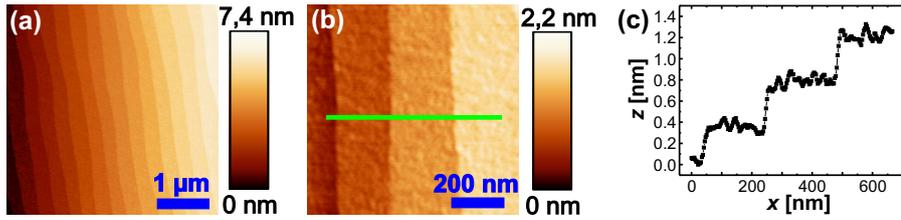


Abb. 5.1: Topographie (AFM-Bilder) eines repräsentativen LSMO-Films mit einer Dicke $d \approx 50$ nm. Die Oberfläche ist über große Bereiche homogen (a) und ähnelt der STO-Substratoberfläche mit Stufen der Höhe etwa einer Einheitszelle (b). (c) zeigt ein Linienprofil (grüne Linie) aus (b).

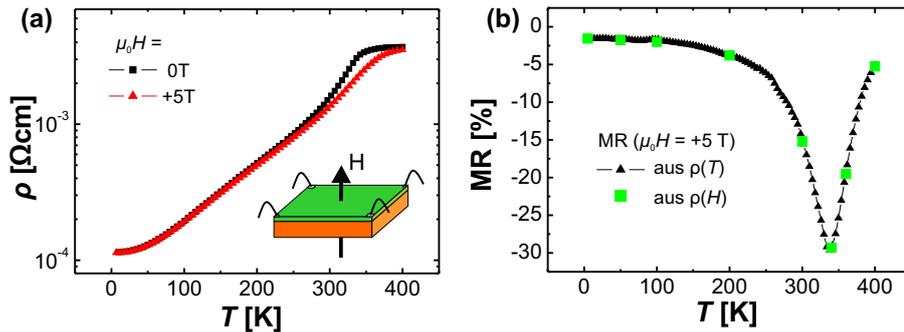


Abb. 5.2: Temperaturabhängigkeit (a) des spezifischen Widerstandes ρ bei 0 T (—■—) bzw. bei +5 T (—▲—) und (b) des Magnetwiderstandes MR bei +5 T eines ca. 20 nm dicken LSMO Films. Der Magnetwiderstand wurde sowohl aus (a) berechnet (—▲—) als auch in magnetfeldabhängigen Messungen bei konstanter Temperatur (■) bestimmt. Das Magnetfeld lag senkrecht zur Probenoberfläche, wie in (a) skizziert.

des STO-Substrates vor dem Wachstum (vgl. Abb. 4.2). Die Stufen haben eine Höhe von etwa einer Einheitszelle ($\sim 4 \text{ \AA}$, Abb. 5.1c). Es ist bekannt, dass LSMO auf STO-Substraten im Frank-Van-der-Merwe-Wachstumsmodus (s. Kap. 4.1) wächst [53]. Auch die hier beobachtete Topographie spricht dafür. Nach Optimierung der Wachstumsparameter sind keine Ausfällungen (einige 10 nm große Partikel) mehr auf der Oberfläche zu erkennen.

Das epitaktische Wachstum auf dem STO-Substrat wurde sowohl durch Röntgenbeugung als auch durch TEM-Untersuchungen nachgewiesen¹. Reziproke Gitterkarten zeigten, dass LSMO vollverspannt auf STO aufgewachsen ist und somit die in-plane-Gitterkonstante des STO-Substrates ($3,905 \text{ \AA}$) übernimmt. Die pseudokubische out-of-plane-Gitterkonstante konnte mittels eines 2θ - ω -Scans und der Nelson-Riley-Methode zu $3,84 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Diese Gitterkonstante ist wegen der Streckspannung durch das STO-Substrat kleiner als die eines Volumeneinkristalls (s. Tab 2.1). Trotzdem ist sie groß genug um halbmetallisches Verhalten zu erlauben [198].

Elektrische und magnetische Eigenschaften

Wie aus Abb. 5.2a ersichtlich, verhalten sich die LSMO-Filme metallisch. Für tiefe Temperaturen ($T \lesssim 20 \text{ K}$) erhält man im Beispiel des in Abb. 5.2a gezeigten 20 nm dicken Films einen

¹Die Untersuchungen wurden jeweils nur an Schichtsystemen mit aufgewachsenem PZT durchgeführt und werden deshalb in Kap. 5.2 gezeigt.

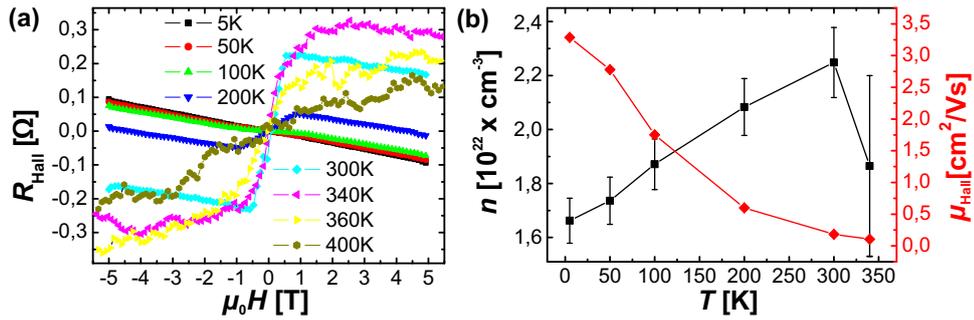


Abb. 5.3: (a) Magnetfeldabhängigkeit (Konfiguration wie in Abb. 5.2) des Hall-Widerstandes R_{Hall} eines 20 nm dicken LSMO-Films bei verschiedenen Temperaturen T . (b) die daraus erhaltene Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte n (—■—) bzw. der Mobilität μ_{Hall} (—♦—). Die Fehlerbalken setzen sich aus einem ca. 5%igen Fehler in der Dickenbestimmung des LSMO Films und der Ungenauigkeit des Ablesens der Steigung aus (b) zusammen. Der Fehler in der Mobilität ist etwa durch die Symbolgröße angegeben.

spezifischen Widerstand von $\rho_0 = 115 \mu\Omega\text{cm}$. Dieser ist in der gleichen Größenordnung wie von LSMO-Filmen in der Literatur, allerdings etwas größer als der von Volumeneinkristallen und den besten in LSMO-Filmen erreichten Werten [53].

Aus dem spezifischen Widerstand und der in den Tunnelexperimenten verwendeten Geometrie der Tunnelkontakte kann der Serienwiderstand der unteren LSMO-Elektrode zu etwa 28 Ω bei 10 K abgeschätzt werden (s. Anhang A). Dies ist klein genug, damit der Widerstand eines Tunnelkontakts durch die Tunnelbarriere (typischer Widerstand im $\sim \text{k}\Omega$ Bereich, s. Kap. 7) und nicht durch die Elektrode dominiert ist. Bei Raumtemperatur ist der Widerstand etwa 13 mal größer (s. Abb. 5.2a).

Der scharfe Knick in der Temperaturabhängigkeit bei ca. 330 K, der mit einem Magnetfeld unterdrückt werden kann (Abb. 5.2a), ist darauf zurückzuführen, dass durch Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung die Ladungsträgerstreuung an thermischen Spinfluktuationen verringert wird [43, 49]. Da die effektive Elektronentransferrate t_{ij} von einem Mn-Ion zum nächsten von dem relativen Winkel $\Delta\Theta_{ij}$ zwischen den lokalen Spins der benachbarten Ionen abhängt ($t_{ij} \propto \cos(\Delta\Theta_{ij}/2)$), führt eine größere ferromagnetische Ordnung der Spins zu einem kleineren Widerstand [43, 49]. Eine größere ferromagnetische Ordnung lässt sich zum einen durch tiefere Temperatur (s. o.) oder durch Ausrichtung der Spins in einem Magnetfeld erreichen. Dies führt zu einem negativen Magnetwiderstand MR ($\text{MR} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$) [49]. Der Magnetwiderstand bei senkrechter Orientierung des Magnetfeldes in Bezug zur Probenoberfläche erreicht mit -30% bei 337 K einen Maximalwert und beträgt bei $T \leq 100 \text{ K}$ nur etwa 1% (Abb. 5.2b). Da die Ausrichtung der Spins am einfachsten bzw. effektivsten in der Nähe der Curie-Temperatur ist, liegt somit die Curie-Temperatur der LSMO-Filme zwischen 330 K und 340 K, etwas unterhalb der Curie-Temperatur von Volumeneinkristallen [44, 45].

In Tunnelexperimenten zur Bestimmung des TMR wurde das Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche angelegt. Messungen des Magnetwiderstandes von LSMO in dieser Magnetfeldorientierung zeigten ein ähnliches Verhalten, da der Magnetwiderstand bei LSMO fast isotrop ist [49].

Abbildung 5.3a zeigt die Magnetfeldabhängigkeit des Hall-Widerstandes R_{Hall} bei verschiedenen Temperaturen T . Der anomale Hall-Koeffizient R_{A} nimmt, wie für Manganate be-

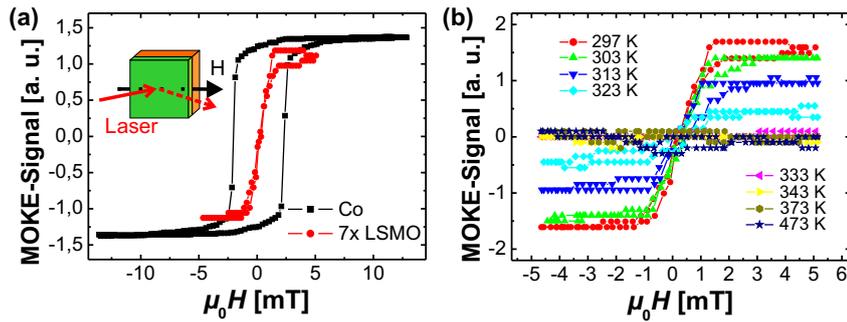


Abb. 5.4: (a) MOKE-Hysteresekurven (MOKE-Signal gegen Magnetfeld) von LSMO ($-\bullet-$) und mit Au bedecktem Co ($-\blacksquare-$) bei Raumtemperatur. Das MOKE-Signal von LSMO wurde mit 7 multipliziert. (b) MOKE-Messungen an LSMO bei verschiedenen Temperaturen T . Das Magnetfeld liegt in der Filmebene (Einsatz in (a)).

kannt [49,199], mit steigender Temperatur zu. Nach Sättigung der spontanen Magnetisierung in Richtung des angelegten Magnetfeldes kann der normale Hall-Koeffizient R_H aus der Steigung dR_{Hall}/dH bestimmt werden. Die Steigung ist negativ. Wie für LSMO zu erwarten, sind die Ladungsträger demnach lochartig.

Die effektive Ladungsträgerdichte bei 10 K im Einbandmodell unter Annahme eines freien Elektronengases entspricht mit $1,7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (Abb. 5.3b) etwa einem Loch pro LSMO-Einheitszelle in Übereinstimmung zu Volumeneinkristallen [200]. Da Sauerstoffleerstellen zu weniger Löchern führen (s. Kap. 2.2.1), ist demnach die Sauerstoffleerstellenkonzentration nicht sehr hoch. Die Abweichung von der eigentlich zu erwartenden Lochanzahl, 0,3 Löcher/Mn, kann im Zweibandmodell² durch die spezielle Form der Fermi-Oberfläche von LSMO³ [50] erklärt werden [199]. Die Hall-Mobilität μ_{Hall} ($\mu_{\text{Hall}} = \frac{1}{ne\rho}$) bei 10 K beträgt etwa $3,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, in angemessener Übereinstimmung mit Volumeneinkristallen ($\mu_{\text{Hall}} = 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [201]).

Die magnetischen Eigenschaften von LSMO wurden durch MOKE-Magnetometrie bestimmt. In Abb. 5.4a wird die MOKE-Hysteresekurve von LSMO (20 nm) mit der eines mit Gold bedeckten Co-Filmes (10 nm Co, 2 nm Au) bei Raumtemperatur verglichen. Das Koerzitivfeld H_C ist für den LSMO-Film deutlich kleiner als für den Co-Film ($\mu_0 H_{C,\text{Co}} \approx 2,5 \text{ mT}$). Die Sättigungsmagnetisierung nimmt mit abnehmender Temperatur ab (Abb. 5.4b). Ab ca. 330 K wird die Magnetisierung nicht mehr signifikant durch ein Magnetfeld geändert. Die Temperaturabhängigkeit der MOKE-Hysteresen zeigt somit, dass die LSMO-Schicht bei Raumtemperatur ferromagnetisch ist und eine Curie-Temperatur T_C von etwa 330 K besitzt. Diese Curie-Temperatur stimmt etwa mit der aus den Magnetotransportmessungen gewonnenen Curie-Temperatur überein.

Zusammenfassend haben die im Folgenden als Elektrode verwendeten LSMO-Schichten gute physikalische Eigenschaften, vergleichbar mit qualitativ hochwertigen Filmen aus der Literatur [53]. Allerdings könnten Sauerstoffleerstellen (auch wenn die Ladungsträgerkonzentration den Literaturwerten entspricht) für die etwas reduzierte Curie-Temperatur und den leicht erhöhten spezifischen Widerstand verantwortlich sein. Trotzdem ist der serielle Widerstand der unteren LSMO-Elektrode bei den für Tunnelkontakte verwendeten Schichtdicken der Elektrode

²Hierbei wird angenommen, dass zwei verschiedene Ladungsträgerarten, Löcher und Elektronen, zum Transport beitragen.

³Das Majoritätsladungsträgerband besteht aus einer kugelförmigen Fermi-Oberfläche mit 0,05 Elektronen/Mn und einer kubischen Fermi-Oberfläche mit 0,55 Löchern/Mn [50].

(30–50 nm) deutlich geringer als der Widerstand einer typischen Tunnelbarriere.

5.2 Ferroelektrisches Barrierenmaterial – Blei-Zirkonat-Titanat

Ferroelektrische Schichten werden hier als Tunnelbarriere verwendet. Daher sind die in den folgenden Kapiteln verwendeten ferroelektrischen Schichten etwa 1 nm bis maximal 10 nm dick. Da aber eine vollständige (ferro-) elektrische Charakterisierung dieser dünnen für Tunnelprozesse notwendigen Schichten schwierig ist, wird nun anhand von dickeren Schichten (ca. 20–35 nm) gezeigt, dass nahezu perfekte ferroelektrische und strukturelle Eigenschaften erreicht wurden. Da der Wachstumsprozeß für die Tunnelbarrieren und die hier gezeigten dickeren ferroelektrischen Filme der gleiche war, kann von ähnlichen physikalischen Eigenschaften ausgegangen werden. Dies gilt insbesondere für die strukturellen Eigenschaften. Die ferroelektrische Polarisierung kann allerdings mit abnehmender Schichtdicke abnehmen [38, 66, 82]. Die Ferroelektrizität bei solchen ultra-dünnen Schichten kann mithilfe der Piezoresponse-Rasterkraftmikroskopie (PFM) nachgewiesen werden.

Hauptaugenmerk während der Optimierung des Wachstums war sowohl die Oberflächenrauigkeit, um die Herstellung hochqualitativer Tunnelkontakte zu ermöglichen, als auch die ferroelektrische Polarisierung, da mögliche elektroresistive Effekte, aber auch magnetoelektrische Effekte an der Ferroelektrikum/Ferromagnet-Grenzfläche mit der Polarisierung skalieren [119, 142, 202].

Als ferroelektrische Materialien wurden in dieser Arbeit BTO und PZT untersucht. Aufgrund des Schaltverhaltens (geringes Koerzitivfeld und gekippte Form der Polarisierungshysteresis) der ferroelektrischen Polarisierung der gewachsenen BTO-Filme (s. Anhang C.2), das eine Messung des Elektrowiderstandes nicht möglich machte, werden in späteren Kapiteln in den Experimenten nur noch Tunnelkontakte auf PZT-Basis verwendet. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden nach Optimierung des Wachstums (im Zuge der Diplomarbeit von S. Götze [186]) von PZT auf LSMO/STO-Substrat erzielt.

Struktur

Die PZT-Filme besitzen glatte Oberflächen ($\text{RMS} = 2 \text{ \AA}$ über einen Bereich von $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ für eine 34 nm dicke PZT Schicht, s. Abb. 5.5a) mit Stufen von der Höhe einer Einheitszelle (Abb. 5.5c). Auch für sehr dünne Schichten ($d \lesssim 10 \text{ nm}$) ist die Oberfläche ähnlich (Abb. 5.5b). Die Stufenform deutet auf Lagenwachstum hin [39]. Die Inseln von der Höhe einer Einheitszelle, die in Abb. 5.5b auf einem $d = 5 \text{ nm}$ dicken PZT-Film zu erkennen sind, stammen aus einer unvollständig geschlossenen Lage während des Lagenwachstums.

Da die Oberfläche der unteren LSMO-Elektrode atomar glatt ist (s. Abb. 5.1), ist es begründet, dass auch im HRTEM (Abb. 5.5e) glatte, scharfe und gerade Grenzflächen vom PZT zum LSMO zu finden sind. Die geringen Helligkeitsunterschiede an der Grenzfläche basieren wahrscheinlich auf Dickenschwankungen⁴ aus der TEM-Probenpräparation [186]. Interdiffusion während des Wachstums bei 600°C oder des darauf folgenden Abkühlens kann aber nicht ausgeschlossen werden. Das Wachstum ist epitaktisch.

Auch in einem größeren Ausschnitt (Abb. 5.5f) sind glatte und gerade Grenzflächen zu sehen. Strukturelle Domänen, wie z. B. ferroelektrische 90°-Domänen, sind nicht zu erkennen.

⁴Hier sind Dickenschwankungen senkrecht zur Wachstumsrichtung, also parallel zur Blickrichtung, gemeint.

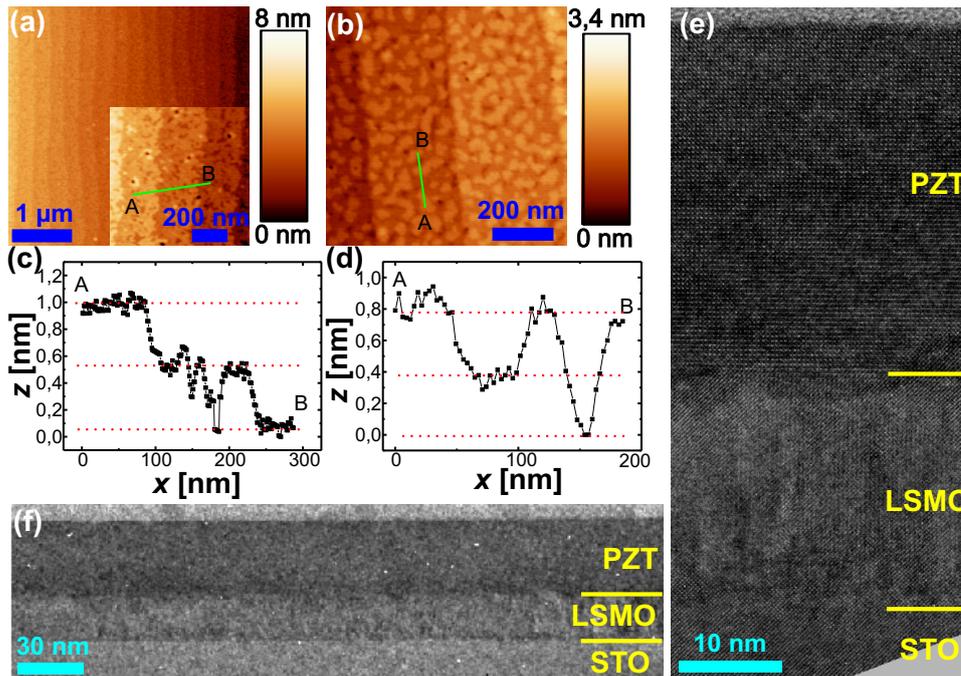


Abb. 5.5: PZT-Topographie anhand von AFM-Bildern von PZT-Filmen der Dicke (a) $d = 34$ nm (mit einer vergrößerten Ansicht im Einsatz) bzw. (b) $d = 5$ nm mit zugehörigen Linienprofilen (grüne Linien) in (c) bzw. (d). Die waagerechten roten gestrichelten Linien in (c) und (d) deuten eine Einheitszelle an. (e) zeigt ein HRTEM-Bild entlang $[001]$, das die scharfe Grenzfläche zwischen LSMO und PZT sichtbar macht. (f) Die Heterostruktur ist über größere Bereiche homogen, ohne strukturelle Domänen und ausgedehnte Defekte (TEM).

Aufgrund der geringen Schichtdicke treten außerdem keine Fehlpassungsversetzungen an der Film/Substrat-Grenzfläche auf. Insgesamt treten nur wenige ausgedehnte strukturelle Defekte auf.

Röntgenuntersuchungen zeigen anhand von reziproken Gitterkarten (Abb. 5.6a), dass sowohl LSMO als auch PZT die in-plane-Gitterkonstante a_{STO} von STO ($3,905 \text{ \AA}$) übernommen haben, d. h. sie sind epitaktisch und vollverspannt aufgewachsen. Das PZT ist also kompressiv verspannt. Dies führt wegen der positiven Poissonszahl von PZT zu einer größeren out-of-plane-Gitterkonstanten c_{PZT} im Vergleich zu relaxiertem PZT, die mit Hilfe der Nelson-Riley-Funktion [184] aus einem 2Θ - ω -Scan (Abb. 5.6b) zu $4,18 \text{ \AA}$ bestimmt werden kann. Die Tetragonalität erhöht sich somit von $c/a \approx 1,05$ auf $c/a \approx 1,07$. Dünnere PZT-Filme zeigen ein ähnliches Verhalten.

In dem 2Θ - ω -Scan sind keine Maxima zu erkennen, die nicht den $00l$ -Reflexen von STO, LSMO bzw. PZT zuzuordnen sind. Daraus kann geschlossen werden, dass keine $(00l)$ -orientierte Pyrochlorphase im PZT vorhanden ist.

Elektrische Eigenschaften

Die annähernd rechteckige Form der Polarisationshysterese in Abb. 5.7a am Beispiel eines 20 nm dicken PZT-Films ist eine Folge der guten strukturellen Eigenschaften und bestätigt somit die TEM-Untersuchungen, in denen keine 90° -Domänen und nur wenige ausgedehnte strukturelle

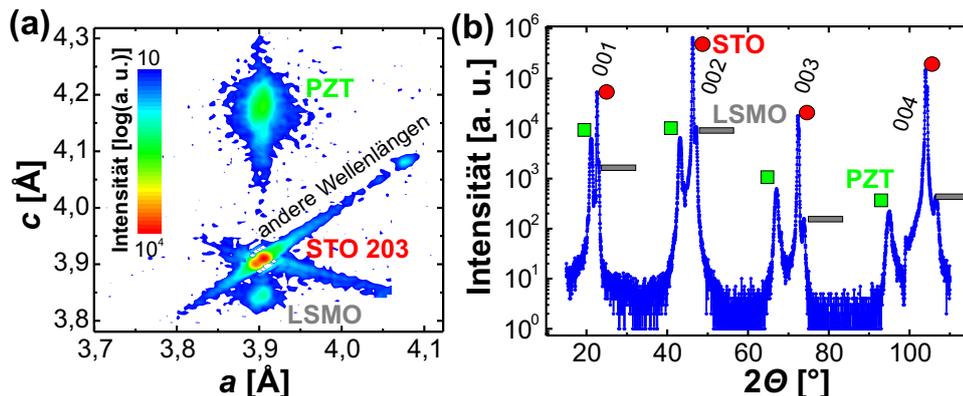


Abb. 5.6: Röntgenuntersuchungen an einer PZT (20 nm)/LSMO (38 nm)/STO-Heterostruktur: (a) Reziproke Gitterkarte um den Reflex 203 von STO (a und c sind die in-plane- bzw. out-of-plane-Gitterkonstanten) und (b) 2θ - ω -Scan entlang der $[00l]$ -Richtung von STO.

le Defekte in den PZT-Filmen gefunden wurden, vgl. [39]. Es tritt ein Imprint von $-0,2$ V auf, wahrscheinlich aufgrund der verschiedenen Elektrodenmaterialien für untere bzw. obere Elektrode (LSMO bzw. Pt), der diejenige Polarisationsrichtung bevorzugt, die zur LSMO-Elektrode hin orientiert ist. Die Koerzitivspannung ist $0,85$ V (entspricht einem Koerzitivfeld von $42,5$ kV/mm).

Die spontane Polarisierung, die bei diesen Filmen aufgrund der rechteckigen Form der Polarisationshysterese gleich der remanenten Polarisierung ist, beträgt $P_S = 110 \pm 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, wobei der Fehler aus der Flächenmessung der Elektrode resultiert. Diese Polarisierung gehört zu den höchsten überhaupt gemessenen spontanen Polarisierungen für PZT. Theoretisch wird für PZT eine spontane Polarisierung von $P_S = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erwartet [75]. Der hier erreichte Wert kann durch die vergrößerte Tetragonalität im Vergleich zu relaxiertem PZT erklärt werden [39, 74]. Diese bemerkenswerten ferroelektrischen Eigenschaften zeugen davon, dass die PZT-Schichten neben den wenigen ausgedehnten strukturellen Defekten wahrscheinlich auch keine signifikante Sauerstoffleerstellenkonzentration besitzen, vgl. [39].

Aus der Strom-Spannungskennlinie (Abb. 5.7b) ist erkennbar, dass der Leckstrom unterhalb der Koerzitivspannung sehr gering ist (9 nA, bzw. $2,2 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ bei $V = \pm 0,5$ V). Die Asymmetrie bei größeren Spannungen ($|V| > 1$ V) zeugt von einem grenzflächenbegrenzten Transportmechanismus durch den PZT-Film.

Die Spannungsabhängigkeit der Kapazität C bzw. des dielektrischen Verlustfaktors D , in Abb. 5.7c für eine Frequenz von $f_{ac} = 500$ Hz dargestellt, hat den für ein Ferroelektrikum typischen hysteretischen Verlauf mit zwei Maxima, der sogenannten Schmetterlingskurve. Die relative Permittivität ϵ_r von PZT kann unter Annahme eines Plattenkondensators ($d = 20$ nm, $A = 4000 \mu\text{m}^2$) zu $\epsilon_r \approx 80$ bestimmt werden. Hierzu wurde die Kapazität im eindomänen Zustand, d. h. bei einer Spannung oberhalb der Koerzitivspannung, abgelesen, da hier der extrinsische Domänenwandanteil an C nicht mehr vorhanden ist [203, 204]. Das so bestimmte ϵ_r ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie [75] und mit Messungen an defektfreien PZT-Filmen aus der Literatur [39].

Eine weitere charakteristische Eigenschaft eines Ferroelektrikums ist das piezoelektrische Verhalten. Wie in Kap. 4.3.2 erklärt, hängt die Phase des PFM-Signals von der Polarisati-

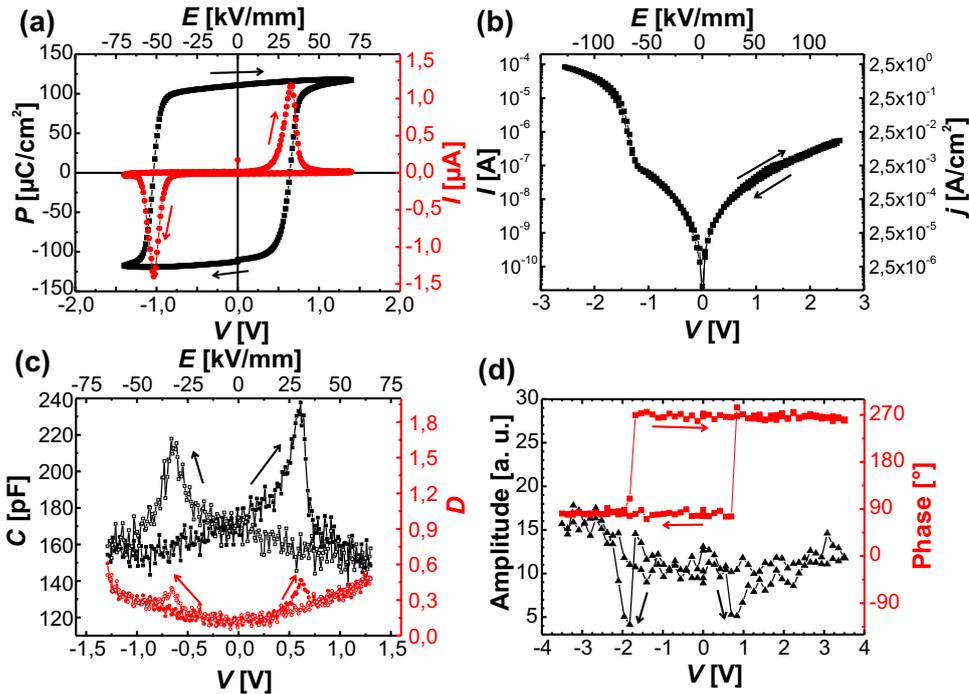


Abb. 5.7: Die (ferro-)elektrischen Eigenschaften einer 20 nm dicken PZT-Schicht bei Raumtemperatur: (a) Ferroelektrische Polarisationshysterese ($-\square-$) bei $f = 10$ Hz und die zugrundeliegende Strom-Spannungskurve ($-\bullet-$), (b) Strom-Spannungskurve mit $t_{\text{warte}} = 0,5$ s, (c) Kapazität C ($-\square-$) bzw. dielektrischer Verlustfaktor D ($-\bullet-$) gegen Spannung V mit $f_{\text{ac}} = 500$ Hz und $V_{\text{ac}} = 25$ mV sowie (d) PFM-Hysterese (Phase $-\square-$, Amplitude $-\blacktriangle-$) bei $f_{\text{ac}} = 24,5$ kHz und $V_{\text{ac}} = 0,5$ V. Die Kontaktierung des PZT erfolgte bei (a)–(c) über eine $4000 \mu\text{m}^2$ große Pt-Elektrode, bei (d) mit einer Pt-beschichteten AFM-Spitze. Die Richtung der Spannungsänderung ist durch die Pfeile angezeigt.

onsrichtung ab. So zeigt die in Abb. 5.7d abgebildete spannungsabhängige PFM-Messung eine Änderung der PFM-Phase um 180° , während die Amplitude bei der gleichen Spannung ein Minimum besitzt. Die Spannung, bei der dies passiert, ist die Koerzitivspannung, an der die Polarisationsrichtung schaltet. Die im Vergleich zur makroskopischen ferroelektrischen Polarisationshysterese höhere Koerzitivspannung ($V_c = 1,3$ V) ist durch den Spannungsabfall an dem schlechteren elektrischen Kontakt an der oberen Elektrode (hier die AFM-Spitze) zu erklären. Der Imprint ist wie bei der Polarisationshysterese negativ ($-0,5$ V).

Abbildung 5.8 zeigt ein Polungsexperiment an derselben PZT-Schicht. Hier wurde durch Anlegen einer Spannung an die leitfähige AFM-Spitze erst ein $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ großer Bereich mit $V_{\text{dc}} = -4$ V in die frisch hergestellte PZT-Schicht geschrieben. Nachfolgend wurde ein $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ großer Bereich in dem schon gepolten Bereich mit $V_{\text{dc}} = +4$ V zurückgeschaltet. Anschließend erkennt man im Amplitudenbild (Abb. 5.8a) deutlich, dass die Amplitude an den Domänenwänden klein ist (idealerweise 0), während sich im Phasenbild (Abb. 5.8b) beide Polarisationsrichtungen durch einen Phasenkontrast von 180° (Abb. 5.8c) unterscheiden. Deshalb und gerade weil die Oberfläche nicht modifiziert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das PFM-Signal auf der piezoelektrischen Antwort und nicht auf elektrochemischen Wechselwirkungen basiert [188].

Die geschriebenen Domänen sind wenigstens einige Stunden lang stabil. In dem äußeren ungepolten, d. h. „wie-gewachsenen“, Bereich ist die Polarisation zur LSMO-Elektrode hin ori-

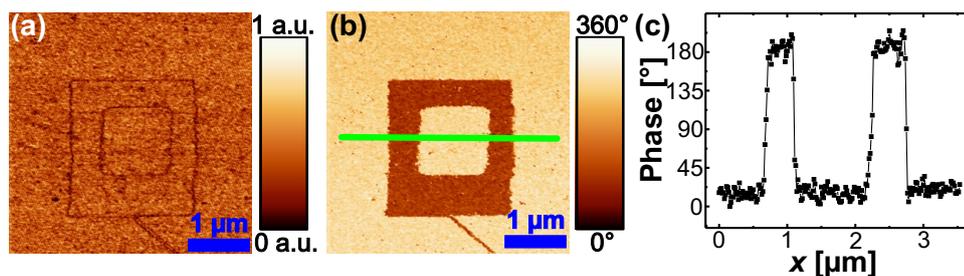


Abb. 5.8: PFM-Untersuchung ($f_{ac} = 24,5\text{ kHz}$ und $V_{ac} = 0,5\text{ V}$) an einem 20 nm dicken PZT-Film: (a) Amplitude und (b) Phase des PFM-Signals, nachdem ein $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ großer Bereich mit $V_{dc} = -4\text{ V}$ und anschließend ein $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ großer Bereich mit $V_{dc} = +4\text{ V}$ gepolt wurden. (c) zeigt ein Linienprofil entlang der grünen Linie in (b), um den Phasenunterschied von 180° zwischen den beiden Polarisationsrichtungen zu verdeutlichen.

entiert, welche mit der vom Imprint bevorzugten Polarisationsrichtung übereinstimmt. Hier wird außerdem deutlich, dass die Schicht keine ferroelektrischen 90° -Domänen aufweist, da diese einen Kontrastunterschied im Amplitudenbild (Abb. 5.8a) in den ungepoltten Bereichen erzeugen würden. Dies stimmt mit den TEM-Untersuchungen (Abb. 5.5f) überein.

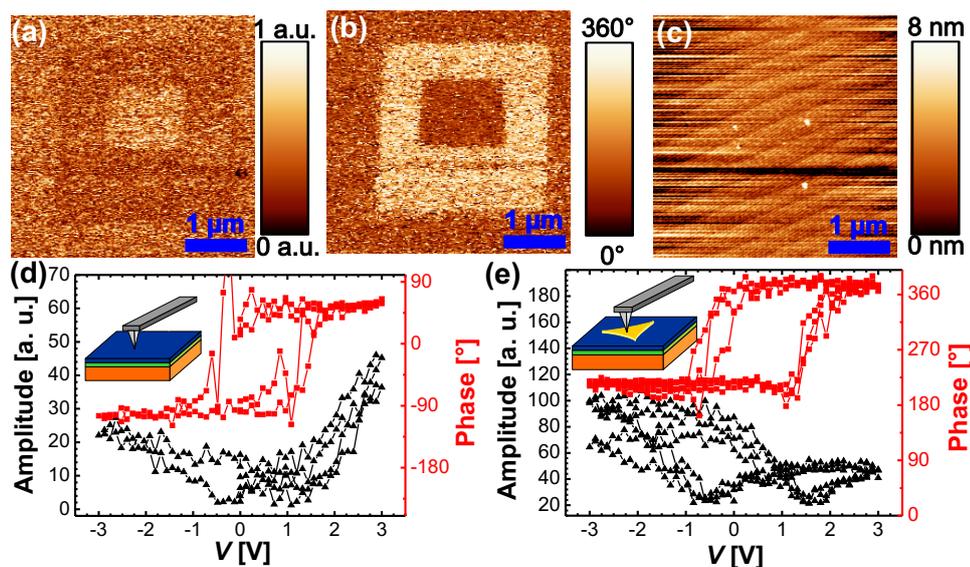


Abb. 5.9: PFM-Untersuchung ($f_{ac} = 24,5\text{ kHz}$ und $V_{ac} = 0,5\text{ V}$) an einem $\sim 3,2\text{ nm}$ dicken PZT-Film: (a) Amplitude (b) Phase des PFM-Signals sowie (c) Topographie, nachdem ein $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ großer Bereich mit $V_{dc} = +3\text{ V}$ und anschließend ein $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ großer Bereich mit $V_{dc} = -3\text{ V}$ gepolt wurden. (d) Eine PFM-Hysteresis auf demselben Film. (e) Drei PFM-Hysteresen in Resonanz ($V_{ac} = 0,3\text{ V}$) an einem $1,6\text{ nm}$ dicken PZT-Film unter einer nanoskaligen Co-Elektrode mit einer Phasendifferenz von 180° .

Diese PFM-Messungen konnten nun auf sehr dünne PZT-Schichten ($d \lesssim 10\text{ nm}$) übertragen werden, an denen elektrische Messungen der ferroelektrischen Hysteresis aufgrund des hohen Leckstroms, z. B. durch Tunneln, nicht möglich war. Mit Hilfe von PFM-Polungen (Abb. 5.9a–c) und Hysteresen (Abb. 5.9d) auf der PZT-Oberfläche konnte die Ferroelektrizität der PZT-Schichten bis zu einer Dicke von etwa $3,2\text{ nm}$ nachgewiesen werden. Die „wie-gewachsene“ Pola-

risation bei diesen sehr dünnen PZT Filmen ($d \lesssim 10$ nm) ist von der unteren LSMO-Elektrode weg orientiert, d. h. entgegengesetzt zum Fall von dickeren PZT-Filmen.

Der Kontrast, insbesondere im Amplitudenbild (Abb. 5.9a), ist im Vergleich zu dickeren PZT-Filmen schlechter, da das PFM-Signal mit abnehmender PZT-Dicke kleiner wird. Dies kann einerseits an einem kleineren piezoelektrischen Koeffizienten bei kleinerer Dicke liegen [38] oder wahrscheinlicher daran, dass die angelegte Wechselspannung V_{ac} nicht mehr komplett über dem PZT-Film, sondern verstärkt über dem Kontakt zwischen PZT und AFM-Spitze abfällt. Dies liegt daran, dass erstens der PZT-Film leitfähiger ist (z. B. durch Tunnelprozesse) und zweitens das Verhältnis zwischen der Dicke des PZT-Films und der Grenzschicht zwischen PZT und AFM-Spitze mit abnehmender PZT-Dicke kleiner wird.

Eine größere Amplitude kann durch Messen des PFM-Signals an der Resonanzfrequenz der AFM-Spitze erreicht werden. So konnte mittels PFM-Hysteresen auf nanoskaligen goldbedeckten Co-Elektroden sogar bei 1,6 nm PZT-Dicke die Ferroelektrizität zweifelsfrei festgestellt werden (Abb. 5.9e). Dies ist in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen für PTO [79] und entspricht der kleinsten bis jetzt gemessenen ferroelektrischen Schichtdicke für PZT (s. Tab. 2.3).

5.3 Zusammenfassung

Aus den zwei hier untersuchten Elektrodenmaterialien, SRO und LSMO, wurde LSMO als untere Elektrode ausgewählt, weil LSMO gegenüber SRO für magnetische Tunnelkontakte bessere magnetische Eigenschaften, wie eine Magnetisierung in der Filmebene, ein kleines Koerzitivfeld und eine Curie-Temperatur oberhalb von Raumtemperatur, besitzt. Nach Optimierung des Wachstums weist es gute strukturelle, metallische und magnetische Eigenschaften auf. Aus diesen seien das vollverspannte Wachstum, die geringe Oberflächenrauigkeit, ein spezifischer Widerstand bei 10 K von $\rho_0 = 115 \mu\Omega\text{cm}$ und eine Curie-Temperatur $T_C > 330$ K herausgehoben.

Aufgrund des Schaltverhaltens des hier gewachsenen BTO sind Elektrowiderstandsmessungen an diesen Filmen nicht möglich. Augezeichnete ferroelektrische Eigenschaften mit hoher spontaner Polarisierung ($P_S = 110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) in Kombination mit einer hohen Remanenz P_r ($P_r \approx P_S$) und guten strukturellen Eigenschaften, wie vollverspanntes epitaktisches Wachstum mit wenigen ausgedehnten Defekten, wurde in den PZT-Filmen gefunden. In diesen konnten durch PFM-Messungen die ferroelektrischen Eigenschaften bis zu einer Dicke von 1,6 nm gezeigt werden. Somit bieten sich PZT/LSMO-Heterostrukturen für Tunnelexperimente und Elektrowiderstandsmessungen an.

Kapitel 6

Ferroelektrischer Elektrowiderstand

Aufgrund der guten Eigenschaften der PZT/LSMO-Heterostrukturen können in diesem Kapitel einige Überlegungen aus Kap. 3 zum ferroelektrischen Elektrowiderstand experimentell überprüft werden. Der Elektrowiderstand und seine Korrelation mit der Polarisation in dünnen ferroelektrischen Schichten wurde bisher hauptsächlich durch CAFM- und PFM-Messungen auf der Oberfläche einer Ferroelektrikum/Elektrode-Heterostruktur untersucht [7, 8, 60, 111]. Dieses Vorgehen kann im Vergleich zu Kondensatorstrukturen oder Tunnelkontakten, also Elektrode/Ferroelektrikum/Elektrode-Heterostrukturen, zu einigen Problemen führen, wie z. B. elektrochemische Reaktionen an der Spitze/Ferroelektrikum-Grenzfläche, die in diesem Kapitel zu Beginn angesprochen werden. Deshalb wird nachfolgend der eindeutige experimentelle Nachweis geführt, dass die ferroelektrische Polarisation und nicht elektrochemische Reaktionen die Änderung des Widerstandes von sehr dünnen ferroelektrischen Barrieren bedingt. Dies geschieht durch kombinierte PFM- und CAFM-Messungen auf nanoskaligen ferroelektrischen Kondensatorstrukturen bzw. Tunnelkontakten. Wie im vorherigen Kapitel erörtert, hängt der genaue Mechanismus des Elektronentransports durch eine ferroelektrische Barriere von der Dicke d derselben ab. Deshalb werden die Ergebnisse an relativ dicken ($d \approx 9$ nm) und anschließend an sehr dünnen ($d \approx 1,6$ nm) ferroelektrischen PZT-Barrieren diskutiert.

6.1 AFM-Messspitze versus Kondensatorstrukturen

Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft eine Elektrowiderstandsmessung an einer ferroelektrischen 5 nm dicken PZT-Schicht mit einer leitfähigen AFM-Messspitze als obere Elektrode. Hierzu wurde die Polarisation eines $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großen Bereichs mit $V_{\text{dc}} = +3\ \text{V}$ umgeschaltet, so dass die Polarisation zur unteren Elektrode hin orientiert ist, im Gegensatz zu dem ungepolten äußeren Bereich mit Polarisation in Richtung der AFM-Spitze. Im Strombild, anschließend bei $V_{\text{dc}} = +0,5\ \text{V}$ aufgenommen (Abb. 6.1b), ist ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Bereichen zu erkennen. Während im ungepolten Bereich der Strom etwa 10 pA beträgt, ist im geschalteten Bereich der Strom ($\sim 1,5\ \text{pA}$) fast eine Größenordnung kleiner (Abb. 6.1c). Da sich der Widerstand der PZT-Barriere je nach Polarisationsrichtung unterscheidet, könnte von einem ferroelektrischen Elektrowiderstand ausgegangen werden. Allerdings hat das Anlegen einer Spannung nicht nur die Polarisationsrichtung geändert, sondern auch die Oberfläche in dem gepolten Bereich verändert, wie in Abb. 6.1a deutlich zu erkennen ist¹. Diese Änderung der Topographie kann durch elektrochemische Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Messspitze und ferroelektrischem Film entstanden sein [188, 205, 206]. Da sich somit die Dicke der Barriere und auch die Grenzflächeneigenschaften zwischen Barriere und Messspitze verändert haben,

¹Die horizontalen Linien sind ein typischer Artefakt von AFM-Topographiemessungen.

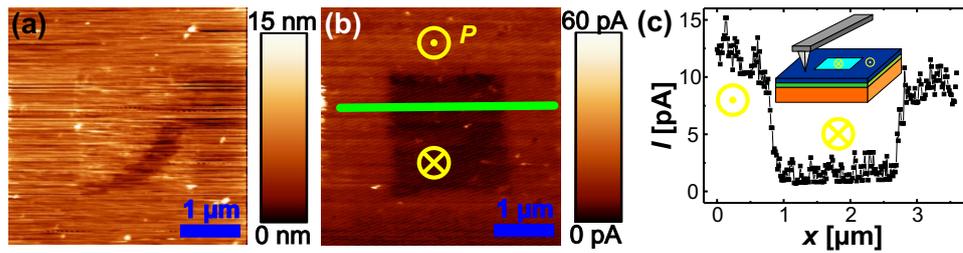


Abb. 6.1: (a) Topographie und (b) Strombild einer 5 nm dicken PZT-Schicht auf LSMO während einer CAFM-Messung mit $V_{dc} = +0,5\text{ V}$. Vor der Messung wurde ein $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ großer Bereich mit $V_{dc} = +3\text{ V}$ geschaltet, d. h. die Polarisation P des geschalteten Bereichs zeigt zur unteren Elektrode, während im ungepolteten Bereich die Polarisation zur AFM-Messspitze orientiert ist. (c) Stromprofil I entlang der grünen Linie in (b) und schematischer Messaufbau.

wird der Widerstand unabhängig von der Polarisationsrichtung beeinflusst. Damit ist es nicht möglich, den Einfluss der Polarisation einerseits und der elektrochemischen Reaktionen an der Oberfläche andererseits auf den Widerstand zu trennen.

Wie die obige Messung, werden die meisten AFM-basierten Messungen bei Raumbedingungen durchgeführt. Die Luftfeuchtigkeit führt hier zu einem Wassermeniskus an der AFM-Spitze [207]. Dadurch können sowohl elektrische wie auch piezoelektrische Messungen durch elektrochemische Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Messspitze und Filmoberfläche, z. B. Phasenumwandlungen und Injektion von Sauerstoffleerstellen oder ausgedehnten Defekten, beeinflusst werden [188, 208, 209]. Durch Verwendung von definierten oberen Elektroden in der Kondensatorgeometrie ist kein Wasser mehr an der Grenzfläche vorhanden, und die elektrische Feldstärke an der Grenzfläche zwischen Elektrode bzw. Messspitze und ferroelektrischem Film wird reduziert (s. Abb. 6.2). Da sowohl Wasser wie auch ein hohes elektrisches Feld an dieser Grenzfläche eine Voraussetzung für solche elektrochemischen Reaktionen sind [188], können demnach durch Verwendung der Kondensatorgeometrie diese Reaktionen verhindert werden.

Wie aber in dem Strombild der CAFM-Messung in Abb. 6.1b zu sehen, ist der Transport nicht homogen über große Bereiche der PZT-Oberfläche. Die hellen Stellen sind Bereiche mit im Vergleich zum durchschnittlichen Film ($I \approx 10\text{ pA}$) hohem Strom von etwa 60–250 pA und werden Filamente genannt. Dieser hohe Strom kann beispielsweise auf einer geringeren Barrierenhöhe, auf Defekttagglomeration, auf Dickenschwankungen der PZT-Schicht oder auf leitfähigen Partikeln, die aus dem PLD-Wachstum resultieren, an den jeweiligen Stellen basieren. Befinden sich solche Filamente unterhalb einer Elektrode, können sie den Transport durch den Kondensator dominieren. In der Heterostruktur aus Abb. 6.1 wäre dies bei etwa 50 nm Durchmesser der Filamente nicht der Fall. Da die CAFM-Messungen aber nur jeweils einen $16\text{ }\mu\text{m}^2$ großen Bereich abdecken, ist es trotzdem wichtig, möglichst kleine Elektroden zu verwenden, um die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen zwischen oberer und unterer Elektrode zu verringern.

Ein homogenes elektrisches Feld ist zur Vermeidung von elektrochemischen Reaktionen und zur einfacheren Interpretation der Messergebnisse von Bedeutung. Abbildung 6.2 zeigt anhand einer Simulation (Software COMSOL Multiphysics 3.4) die Verteilung des elektrischen Potentials, des Feldes und der Stromdichte in einer PZT/LSMO-Heterostruktur mit 10 nm dickem PZT, kontaktiert durch eine AFM-Messspitze (a–c) bzw. eine nanoskalige Elektrode (d–f). In die Simulation, die ein vereinfachtes Modell einer Metall/Ferroelektrikum/Metall-

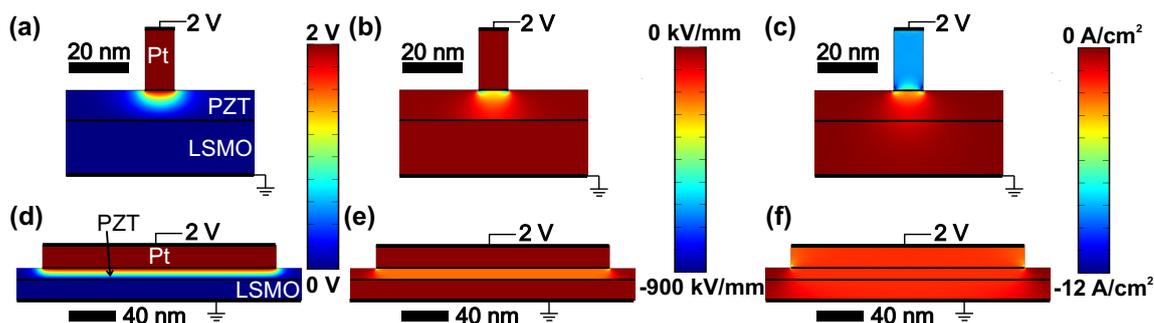


Abb. 6.2: Simulation (a,d) des Potentials, (b,e) des elektrischen Feldes senkrecht zur Probenoberfläche und (c,f) der Stromdichte senkrecht zur Probenoberfläche für einen 10 nm dicken PZT-Film auf LSMO mit oberer Pt-Elektrode. Der obere Rand der oberen Elektrode liegt auf 2 V und der untere Rand des LSMOs ist geerdet. (a-c) stellt eine AFM-Messspitze mit einer Kontaktfläche mit Durchmesser 10 nm und (d-f) eine Elektrode mit 200 nm Durchmesser dar.

Heterostruktur darstellt, gehen der Leitwert ($\sigma_{\text{LSMO}} = 5 \times 10^4 \text{ S/m}$ aus Kap. 5.1, $\sigma_{\text{PZT}} = 10^{-4} \text{ S/m}$ aus Kap 6.2 für einen 9 nm dicken Film und $\sigma_{\text{Pt}} = 1,0 \times 10^7 \text{ S/m}$ [210]) und die relative Permittivität ($\epsilon_{\text{r,LSMO}} = 2$ [47, 48], $\epsilon_{\text{c,PZT}} = 80$ aus Kap. 5.2, $\epsilon_{\text{a,PZT}} = 2000$, $\epsilon_{\text{r,Pt}} = 2$ [34])² der einzelnen Schichten ein. Des Weiteren liegt an der Messspitze bzw. oberen Elektrode ein Potential von 2 V an und die untere Seite der LSMO-Elektrode ist geerdet. Im Gegensatz zu Kap. 3 werden in der Simulation ferroelektrische Polarisationsladungen sowie Abschirmungseffekte derselben nicht berücksichtigt.

Im Fall der AFM-Spitze ist das elektrische Feld an der Grenzfläche zwischen Spitze und Film deutlich gegenüber dem erwarteten Feld von 200 kV/mm erhöht (Abb. 6.2b). Außerdem ist das elektrische Feld im PZT weder parallel zur Grenzfläche zwischen AFM-Spitze und PZT noch senkrecht dazu homogen. Im Gegensatz dazu ist das elektrische Feld im Kondensator (Abb. 6.2e) homogen und entspricht den erwarteten 200 kV/mm. Ausnahmen sind hier die Randbereiche des Kondensators, die allerdings nur für einen geringen Anteil des Gesamtstroms verantwortlich sind. Die Feldverteilung spiegelt sich auch in der Stromdichte wider. So ist die Stromdichte bei Verwendung der Kondensatorgeometrie unterhalb der oberen Elektrode mit Ausnahme der Ränder konstant (Abb. 6.2f), im Gegensatz zur AFM-Spitze mit einer inhomogenen Verteilung der Stromdichte (Abb. 6.2c).

Da der Einfluss der Ränder mit zunehmender Kondensatorfläche abnimmt, wäre es ideal, möglichst große, makroskopische Elektroden zu verwenden. Wie aber anhand von Abb. 6.1b diskutiert, ist dies nur bei sehr perfekten Barrierenschichten möglich. Daher muss ein Kompromis bezüglich der Größe gefunden werden. In diesem Kapitel werden deshalb obere Elektroden mit Flächen zwischen $0,04 \mu\text{m}^2$ und $1,5 \mu\text{m}^2$, durch NSL hergestellt, verwendet. Insbesondere die Kondensatoren mit $0,04 \mu\text{m}^2$ großen Elektroden entsprechen etwa der in Abb. 6.2d-f simulierten Heterostruktur.

Weitere Vorteile der nanoskaligen Elektroden gegenüber der Verwendung einer AFM-Spitze als obere Elektrode sind der bessere elektrische Kontakt zur PZT-Oberfläche und eine größere Kontaktfläche. Diese führt zu einem höheren Strom bei gleicher Stromdichte, der leichter gemes-

²Da PZT nicht als Volumeneinkristall hergestellt werden kann, gibt es keine belastbaren Werte für $\epsilon_{\text{a,PZT}}$. Hier wurde ein Wert für BTO angenommen [18]. Das Simulationsergebnis hängt nicht stark von $\epsilon_{\text{a,PZT}}$ ab.

sen werden kann. Außerdem ist in einem Speicherchip wie DRAM³, FeRAM oder RRAM meist ein sogenannter 1T-1C-Aufbau zu finden, d. h. ein Transistor (T) steuert den Zugriff auf einen Kondensator bzw. ein Speicherelement (C). Um den Elektrowiderstand eines Ferroelektrikums hier zu nutzen, würde der Widerstand eines ferroelektrischen Kondensators (C) ausgelesen. Deshalb ist es notwendig, den Elektrowiderstand in Kondensatorstrukturen bzw. Tunnelkontakten nachzuweisen, auch wenn AFM-basierte Konzepte wie Millipede [211] dieses in ferner Zukunft prinzipiell umgehen könnten.

6.2 Elektrowiderstand eines 9 nm dicken PZT-Films

Im Folgenden werden der Elektrowiderstandseffekt sowie der experimentelle Nachweis, dass er auf der Änderung der ferroelektrischen Polarisationsrichtung basiert, an einem Cu/PZT/LSMO-Kondensator mit ~ 9 nm dicker PZT-Barriere diskutiert. Die meisten Ergebnisse sind in [153] veröffentlicht. Die oberen Kupferelektroden sind durch NSL auf $0,04 \mu\text{m}^2$ – $1,5 \mu\text{m}^2$ strukturiert worden und werden durch eine Goldschicht geschützt. Die Kontaktierung der Cu-Elektrode geschah mittels einer leitfähigen AFM-Spitze.

Die Dicke der PZT-Barriere von 9 nm hat den Vorteil, dass ein sehr großer Elektrowiderstand mit einer vorherrschenden Schottky-Emission als Transportmechanismus zu erwarten ist (Kap. 3). Außerdem vereinfacht ein im Vergleich zu dünneren PZT-Schichten größeres piezoelektrisches Signal die Analyse der ferroelektrischen Eigenschaften.

6.2.1 Elektrowiderstand

Abbildung 6.3a zeigt repräsentativ die Abhängigkeit des Stromes durch eine Cu/PZT/LSMO-Heterostruktur von der Spannung. Hierzu wurde die Spannung V von 0 V über -3 V nach $+3$ V und wieder nach 0 V geändert (i–iv) und der resultierende Strom gemessen. Sowohl im Strom als auch im Widerstand (Abb. 6.3b) ist eine Hysterese erkennbar. Wird die Spannung von $+3$ V nach -3 V durchfahren, schaltet der resistive Zustand der Heterostruktur bei etwa $-0,8$ V von einem niedrigen Widerstand (ON) zu einem hohen Widerstand (OFF). In der Gegenrichtung ändert sich der Zustand bei einem Spannungsdurchlauf von -3 V nach $+3$ V von OFF nach ON bei etwa $+2,1$ V. Das Schaltverhalten auf einem einzelnen Kondensator ist reproduzierbar (Abb. 6.3d). Es gibt also zwischen den beiden Schaltspannungen $-0,8$ V und $+2,1$ V zwei resistive Zustände, ON und OFF. Da zwischen beiden Zuständen mit einer elektrischen Spannung geschaltet werden kann, wird dieser Effekt Elektrowiderstand genannt. Die genauen Schaltspannungen hängen geringfügig von dem untersuchten Kondensator ab.

Der Elektrowiderstand kann über den ER (Gl. 3.6) oder über das Verhältnis zwischen dem Widerstand im OFF- und ON-Zustand $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ quantifiziert werden. Unterhalb der Schaltspannung ist ER etwa 1 (Abb. 6.3c), d. h. $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ überschreitet etwa 100. Dies ist groß genug, um die beiden Zustände anhand einer Strommessung sicher zu unterscheiden. $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ ist bei $1,3$ V mit etwa 1500 maximal. Bei kleineren Spannungen ist der resultierende Strom im OFF-Zustand für den verwendeten Verstärkungsbereich des Stromverstärkers zu klein (s. gestrichelte grüne Linie in Abb. 6.3a). Der gemessene Strom ist demnach wahrscheinlich für diese Spannungen zu groß und führt damit zu einem zu kleinen $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ für kleine Spannungen.

³engl.: Dynamic Random Access Memory (dynamischer Direktzugriffsspeicher)

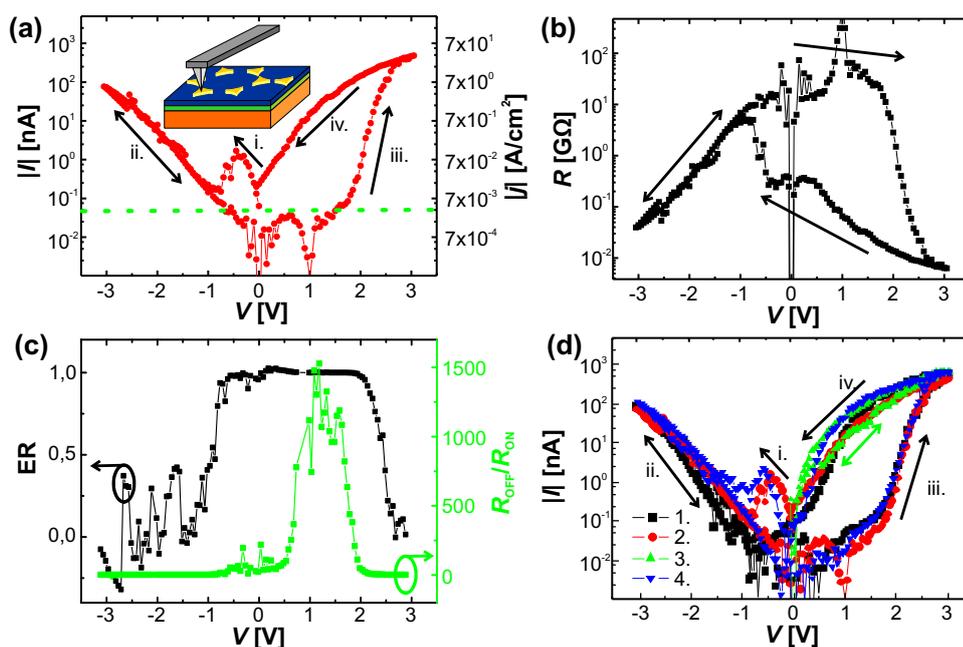


Abb. 6.3: (a) Strom(-dichte)-Spannungskurve ($|I|$ - V bzw. $|j|$ - V) bzw. (b) Widerstand-Spannungskurve (R - V) eines Cu/PZT/LSMO-Kondensators mit 9 nm dicker PZT-Barriere ($A = 1,5 \mu\text{m}^2$) und die daraus resultierende (c) Spannungsabhängigkeit des Elektrowiderstands ER ($-\blacksquare-$) bzw. des Verhältnisses $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ ($-\blacksquare-$). Die Spannung wurde von 0 V über -3 V nach $+3$ V und wieder nach 0 V geändert (i-iv). Die grüne gestrichelte Linie in (a) stellt das Auflösungslimit des Messaufbaus dar. (d) Vier aufeinander folgende $|I|$ - V -Charakteristiken: 1. Messung aus dem „wie-gewachsenen“ Zustand ($-\blacksquare-$); 2. Kurve aus (a) ($-\bullet-$); 3. Spannungsdurchlauf von 0 V nach $+3$ V nach 0 V zeigt die Remanenz des ON-Zustandes ($-\blacktriangle-$); 4. reproduziert Messung 2 ($-\blacktriangledown-$).

Der Elektrowiderstand ist größer als die in der Literatur angegebenen Werte (s. Tab. 6.1), da die ferroelektrische PZT-Barriere mit 9 nm dicker ist, als die in den meisten anderen Untersuchungen (s. Modell aus Kap. 3). In [111] wird an einer 30 nm dicken PZT-Schicht ein kleinerer Elektrowiderstand gefunden, obwohl die untersuchte Schicht dicker war. Dies kann damit zusammenhängen, dass für 30 nm Dicke nicht mehr von vollständig verarmten Filmen ausgegangen werden kann [149]. Somit ist das Modell aus Kap. 3 und auch die gefundene Dickenabhängigkeit nicht mehr gültig. Andere Erklärungsmöglichkeiten sind die andere Feldverteilung (s. Abb. 6.2) oder die anderen Grenzflächeneigenschaften unter der in [111] verwendeten AFM-Spitze im Vergleich zu den hier verwendeten nanoskaligen Elektroden.

Der Anfangszustand im „wie-gewachsenen“ Kondensator ist OFF ($-\blacksquare-$, i-ii, in Abb. 6.3d). Dieser Zustand kann durch Schalten mit einer negativen Spannung, größer als die Schaltspannung von $-0,8$ V, wiederhergestellt werden. Sowohl im „wie-gewachsenen“ Zustand als auch nach Schalten der Polarisation mit negativer Spannung ist die Polarisation zur Cu-Elektrode hin orientiert (Abb. 5.9). Bringt man daher die resistiven Zustände mit den Polarisationsrichtungen in Zusammenhang, erhält man den OFF-Zustand für eine Polarisation zur oberen Cu-Elektrode hin und den ON-Zustand für die Polarisation zur LSMO-Elektrode hin.

Die dritte Kurve in Abb. 6.3d ($-\blacktriangle-$), aufgenommen nachdem der resistive Zustand auf

Tabelle 6.1: Elektrowiderstand in der Literatur und in dieser Arbeit mit Angabe des Transportmechanismus (DT: Direktes Tunneln, FNT: Fowler-Nordheim-Tunneln).

Material	Dicke	Spannung	$R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$	Transp.-mech.	Ref.
P(VDF-TrFE)	7,4 nm	~ 0 V	1000	nicht angegeben	[212]
BTO	3 nm	2 V	750	DT	[7]
BTO	2 nm	2 V	100	DT	[7]
BTO	4,8 nm	0,3 V	80	DT	[8]
PTO	3,2 nm	2 V	500	DT	[60]
PTO	1,6 nm	2 V	40	DT	[60]
PZT	30 nm	4,5 V	500	FNT	[111]
PZT	9 nm	1,3 V	1500	Schottky	diese Arbeit
PZT	1,6 nm	0,4 V	300	DT	diese Arbeit

ON geschaltet war, zeigt bei einer Spannungsänderung von 0 V über +3 V zurück nach 0 V kein Schaltverhalten. Der ON-Zustand bleibt demnach erhalten, wenn die Spannung einige Zeit 0 V beträgt⁴ und kann nur durch Anlegen einer negativen Spannung, die größer als die Schaltspannung ist, nach OFF geändert werden. Dies wird Retention genannt und in Kap. 6.2.2 genauer untersucht.

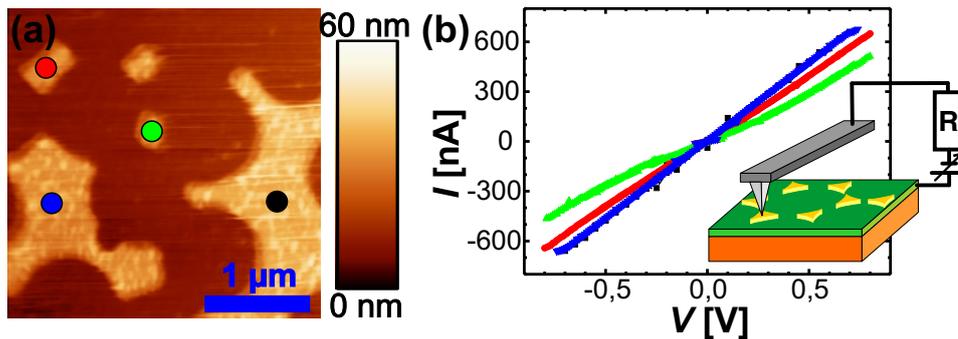


Abb. 6.4: (a) AFM-Aufnahme einiger durch NSL hergestellter goldbedeckter Cu-Inseln auf LSMO. (b) Strom-Spannungskurven (I - V) auf den in (a) farblich gekennzeichneten Cu-Inseln und schematischer Messaufbau mit $R = 1\text{M}\Omega$.

Da die I - V -Messungen Zweipunktmessungen sind, könnte der Elektrowiderstand möglicherweise nicht auf der PZT-Barriere beruhen, sondern ein Artefakt sein, der auf den Elektroden- oder Kontaktwiderständen basiert. So wurde gezeigt, dass LSMO, hier als untere Elektrode verwendet, aufgrund von spannungsinduzierten Änderungen in der atomaren Zusammensetzung oder im Oxidationszustand [213] einen Elektrowiderstand besitzt [214]. Eine Abschätzung des Serienwiderstandes (s. Anhang A) einer 30 nm dicken LSMO-Elektrode bei Raumtemperatur für einen Kondensator mit ca. 100 nm Durchmesser führt zu einem Serienwiderstand von 810Ω . Dies ist viel kleiner als typische Widerstände eines Cu/PZT/LSMO-Kondensators, z. B. $\gtrsim 10\text{M}\Omega$ für einen $1,5\mu\text{m}^2$ großen Kondensator im ON-Zustand (Abb. 6.3b), und kann daher den beobachteten Elektrowiderstand nicht erklären.

⁴Zwischen den einzelnen Messungen in Abb. 6.3d war die Spannung an der oberen Elektrode für ca. 30 s 0 V.

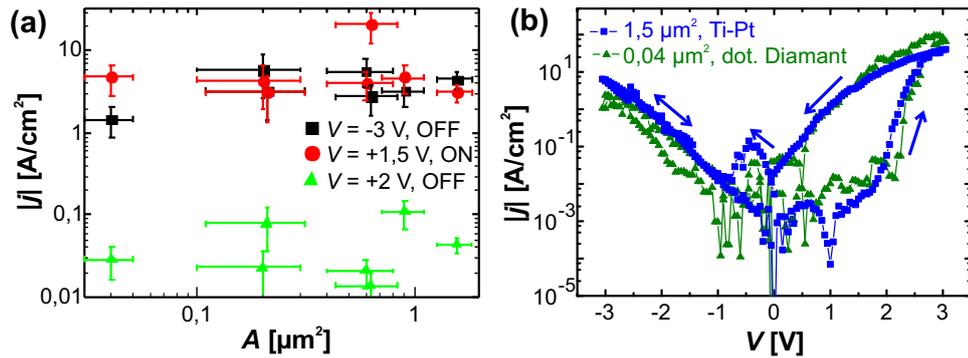


Abb. 6.5: (a) Stromdichte $|j|$ gegen Fläche A von verschiedenen Kondensatoren bei Spannungen $V = -3$ V im OFF-Zustand (\blacksquare), $V = +1,5$ V im ON-Zustand (\bullet) und $V = +2$ V im OFF-Zustand (\blacktriangle). (b) Absolute Stromdichte $|j|$ gegen Spannung V für zwei Kondensatoren mit einer Fläche von $A = 0,04 \mu\text{m}^2$ (\blacktriangle) bzw. $A = 1,5 \mu\text{m}^2$ (\blacksquare) mit einer mit dotiertem Diamant bzw. Ti-Pt beschichteten AFM-Spitze gemessen.

Des Weiteren wurden an nanoskaligen goldbedeckten Cu/LSMO-Heterostrukturen I - V -Messungen durchgeführt (Abb. 6.4a). Die I - V -Charakteristiken sind annähernd ohmsch und der gemessene Zweipunktwidestand wird durch den $1 \text{ M}\Omega$ -Serienwidestand (s. Kap. 4.3.2) dominiert (Abb. 6.4b). Folglich ist sowohl der Einfluss der LSMO-Elektrode, wie auch des Kontaktwidestandes zwischen Spitze und goldbedeckter Cu-Elektrode, vernachlässigbar.

Wie anhand von Abb. 6.1a diskutiert, könnte ein Filament unter der Cu-Elektrode und nicht die intrinsischen Eigenschaften der PZT-Barriere den Transport durch die PZT-Schicht dominieren. Wenn das der Fall ist, sollte die Stromdichte mit zunehmender Fläche der Cu-Elektroden kleiner werden. In Abb. 6.5a wird die Fläche A der oberen Cu-Elektrode um mehr als eine Größenordnung variiert, wobei die Stromdichte j innerhalb der Fehler⁵ keine Abhängigkeit von der Fläche erkennen lässt. Also kann angenommen werden, dass der Stromfluss homogen und nicht durch Filamente oder Defekte dominiert ist [114]. Auch das prinzipielle Schaltverhalten in den hier untersuchten Kondensatoren hängt nicht von der Fläche A eines Kondensators ab (Abb. 6.5b). Genau dies ist zu erwarten, wenn das Schalten auf dem ferroelektrischen Elektrowiderstand basiert. Im Gegensatz dazu ist für elektrochemisches Schalten der Widerstand oft flächenabhängig, weil der Transport insbesondere im ON-Zustand durch Filamente dominiert wird [104, 105]; im Falle von STO können dies etwa einzelne Versetzungen sein [103]. Es lässt sich allerdings nicht ausschließen, dass die Filamente so dicht liegen, dass immer mehrere dieser Filamente auch unter den kleinsten Strukturen vorhanden sind. Wie aber in Abb. 6.1b an einer ähnlichen Probe zu sehen, ist der mittlere Abstand der Filamente mit einigen 100 nm groß genug um dieses auszuschließen. Somit sind die Eigenschaften der PZT-Barriere für den gemessenen Widerstand der Cu/PZT/LSMO-Kondensatoren verantwortlich.

Dennoch zeigen einige Kondensatoren einen geringen, nicht schaltbaren Widerstand. Wahrscheinlich ist in diesen Kondensatoren der Widerstand durch Defekte oder Filamente unter der Elektrode bestimmt.

Aus Abb. 6.5b ist außerdem erkennbar, dass die I - V -Charakteristiken nicht von der verwendeten AFM-Spitze abhängig sind. Somit ist ein Einfluss der AFM-Messspitze nicht nachzu-

⁵Die Fehler in der Stromdichte $j = I/A$ basieren auf dem Fehler in der Flächenbestimmung von etwa 20%, s. Kap. 4.1.2.

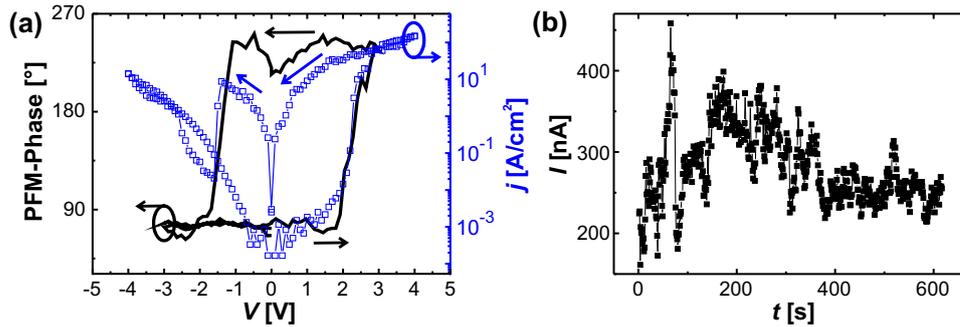


Abb. 6.6: (a) Absolute Stromdichte $|j|$ ($-\square-$) und Phase des piezoelektrischen Signals (schwarze Linie) gegen Spannung V für einen $0,6 \mu\text{m}^2$ großen Cu/PZT/LSMO-Kondensator mit 9 nm dicker PZT-Barriere. Die Richtung der Spannungsänderung ist durch Pfeile angegeben. (b) Zeitabhängigkeit t des Stroms I bei konstant aufgeprägten $+3 \text{ V}$ eines anderen Kondensators mit etwa gleicher Fläche.

weisen.

6.2.2 Nachweis des ferroelektrischen Ursprungs des Elektrowiderstandes

Im vorherigen Abschnitt wurde dargelegt, dass die gemessene Stromdichte nicht von der Fläche abhängt und aus den Eigenschaften der PZT-Barriere resultiert. Somit beruht auch der Elektrowiderstand auf den Eigenschaften des PZT. Des Weiteren konnte ein loser Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Widerstand gefunden werden, wobei der ON-Zustand der Polarisationsrichtung zum LSMO orientiert entspricht.

Für eine exakte Korrelation von Polarisationszustand und Widerstand muss eine Messung des Widerstandes und eines ferroelektrischen Parameters, z. B. der Polarisation oder der piezoelektrischen [114] bzw. pyroelektrischen [212] Eigenschaften, in Abhängigkeit von der Spannung auf demselben Kondensator gleichzeitig oder hintereinander durchgeführt werden. Fällt das Schalten der Polarisation und die Widerstandsänderung auf dieselbe Spannung, die Koerzitivspannung, kann davon ausgegangen werden, dass die Widerstandsänderung auf dem Polarisationsverhalten basiert [114, 212]. Hier werden, einem Vorschlag von Kohlstedt *et al.* [114] folgend, sowohl I - V -Charakteristiken als auch piezoelektrische Hysteresekurven auf denselben Kondensatoren hintereinander gemessen und die Schaltspannungen verglichen. Eine ähnliche Strategie wurde auch schon von Maksymovych *et al.* [111] erfolgreich verwendet, um die Polarisationsabhängigkeit des Fowler-Nordheim-Tunnelns durch dicke PZT-Schichten mittels einer leitfähigen AFM-Spitze zu demonstrieren.

Das Schalten der ferroelektrischen Polarisation lässt sich an einem 180° -Sprung der piezoelektrischen Phase erkennen [6]. In Abb.6.6a schaltet die Polarisation somit bei etwa $-1,4 \text{ V}$ bzw. $+2,2 \text{ V}$. Dies entspricht einem Koerzitivfeld E_c von 200 kV/mm . Verglichen mit dem Koerzitivfeld eines 20 nm dicken PZT-Films aus Kap. 5.2 ist es etwa viermal größer. Allerdings ist eine Zunahme des Koerzitivfeldes mit abnehmender Dicke zu erwarten [215, 216]. Das hier gefundene Koerzitivfeld ist in der gleichen Größenordnung wie das von typischen sehr dünnen ferroelektrischen Filmen [8, 60, 111]. Der Imprint verschiebt die Hysteresese zu positiven Spannungen, wie auch im Fall von PFM-Messungen ohne obere Elektrode (Kap. 5.2).

Die Schaltspannungen des Stroms sind mit etwa $-1,4 \text{ V}$ bzw. $+2,2 \text{ V}$ identisch zu den ferroelektrischen Koerzitivspannungen. Kleine Abweichungen im Schaltverhalten (z. B. fängt die

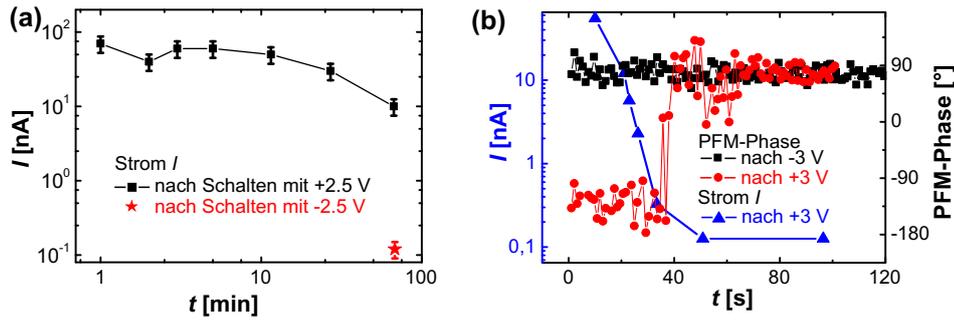


Abb. 6.7: (a) Retentionsmessung (Zeitabhängigkeit t) des Stroms I (—■—) mit einer Auslesespannung von $+1,7\text{ V}$, unterhalb der Koerzitivspannung, an einem Cu/PZT/LSMO-Kondensator mit Fläche $A = 0,6\ \mu\text{m}^2$. ★ zeigt den Strom im OFF-Zustand an. Die Fehlerbalken zeigen die Stromschwankungen während der Messung an. (b) Retentionsmessung der Phase des piezoelektrischen Signals nach Schalten mit -3 V (—■—) bzw. $+3\text{ V}$ (—●—) und des Stroms nach -3 V (—▲—) durch einen anderen Kondensator.

Änderung der piezoelektrische Phase bei etwas kleineren Spannungen an) können durch die AC-Spannung von $0,5\text{ V}$ erklärt werden, die dem DC-Spannungssignal bei der PFM-Messung überlagert war. Ein Einfluss von joulescher Erwärmung auf das PFM-Signal kann aufgrund der kleinen Größe der Elektroden und der daraus resultierenden kleinen Ströme ($\sim 100\text{ nA}$) ausgeschlossen werden [114, 188].

Wird an einen Kondensator eine konstante große Spannung, in Abb. 6.6b z. B. $+3\text{ V}$, angelegt, ist der resultierende Strom etwa zeitlich konstant. Die Schwankungen im Strom können dadurch erklärt werden, dass sich durch Drift der AFM-Spitze der Kontakt zwischen Elektrode und Spitze ändert. Bei der verwendeten Spannung ist die Polarisierung komplett geschaltet (s. PFM-Phase in Abb. 6.6a). Für einen ferroelektrischen Elektrowiderstand ist eine signifikante Änderung des Stroms nur bei Änderung des Polarisationszustandes zu erwarten. Im Gegensatz dazu könnte der Strom weiter stark ansteigen, wenn der Elektrowiderstand auf elektrochemischen Reaktionen beruht [104, 105]. Im Fall des RRAM, der auf diesen elektrochemischen Reaktionen basiert, wird das weitere Ansteigen des Stroms durch Begrenzen des Maximalstromes verhindert. Dies ist hier nicht notwendig. Somit ist dies ein weiteres Indiz für einen ferroelektrischen Elektrowiderstand.

Mittels Retentionsmessungen (s. Kap. 4.3.2) kann die zeitliche Stabilität, auch Retention genannt, eines vorher aufgeprägten Zustandes untersucht werden. Eine lange Retention ist für spätere Anwendungen als nichtflüchtiger Speicher wichtig. Der ON-Zustand der meisten Kondensatoren ist auch nach mehr als einer Stunde deutlich von dem OFF-Zustand unterscheidbar (Abb. 6.7a). Deutliche längere Messungen werden durch die Drift der AFM-Spitze verhindert. Die zeitliche Entwicklung des OFF-Zustands wurde nicht explizit untersucht. Da der OFF-Zustand der „wie-gewachsene“ Zustand ist und einige wenige Kondensatoren aus dem ON-Zustand in den OFF-Zustand relaxieren (Abb. 6.7b), kann davon ausgegangen werden, dass er zeitlich stabil ist.

In diesem Fall liefert das Retentionsverhalten, insbesondere die oben angesprochene Relaxation, ein weiteres Indiz für den ferroelektrischen Ursprung des Elektrowiderstandes. In einem ferroelektrischen Speicher, wie z. B. FeRAM, ist die Retention durch das Zurückschalten der Polarisierung durch Imprint bestimmt [149]. In dem in Abb. 6.7b untersuchten Kondensator

schaltet die Polarisation, nachdem sie mit +3 V in Richtung der LSMO-Elektrode geschaltet worden ist, wieder zurück in den Anfangszustand, wie in der zeitlichen Entwicklung der PFM-Phase zu erkennen. Dieses schnelle Zurückschalten (nach einigen 10 s) kann durch einen im Vergleich zu anderen Kondensatoren größeren Imprint verursacht sein. Dieser kann beispielsweise durch schlechtere Grenzflächeneigenschaften an der Cu/PZT-Grenzfläche hervorgerufen werden, da die Cu-Elektroden *ex situ* hergestellt wurden. Das Schalten des Stroms von ON nach OFF geschieht auf der gleichen Zeitskala. Da während des Zurückschaltens des Stroms keine elektrische Spannung ($V = 0$ V) an den Kondensator angelegt war, können spannungsinduzierte elektrochemische Reaktionen ausgeschlossen werden.

Strom und piezoelektrisches Signal schalten nicht zur exakt gleichen Zeit. Allerdings wurden die PFM- und Strommessung hintereinander und nicht gleichzeitig durchgeführt. Das Zurückschalten der Polarisation in einem Ferroelektrikum geschieht durch Nukleation von Keimen, deren Polarisationsrichtung der ursprünglichen Polarisation entgegengesetzt ist, und anschließendes Wachstum dieser Keime [217]. Dies wurde auch in nanoskaligen Kondensatoren beobachtet [218]. Die Nukleation ist ein statistischer Prozess, der bei geringfügig anderen Ausgangsbedingungen zu einer geringfügig anderen Schaltzeit führen kann. So muss zur PFM-Messung eine AC-Spannung an den Kondensator angelegt werden, die das Zurückschalten sicherlich beeinflusst. Auch ist der Einfluss der Polarisationsrichtung des Kondensators auf die PFM-Phase und den Strom unterschiedlich. Während sich die PFM-Phase um 180° ändert, wenn mehr als 50% der Fläche unter der AFM-Messspitze geschaltet ist, hängt der Strom über die polarisationsabhängige Potentialbarriere exponentiell von der geschalteten Fläche der Elektrode ab (s. Gl. 2.3). Somit kann sich der Strom bereits ändern, obwohl noch keine Änderung der PFM-Phase detektiert wurde.

6.2.3 Transportmechanismus und Barriereneigenschaften

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, basiert der Widerstand der Cu/PZT/LSMO-Kondensatoren und dessen Änderung auf den Eigenschaften der PZT-Barriere, die durch Schalten der ferroelektrischen Polarisation geändert werden. Mittels Analyse der I - V -Charakteristiken kann die Form der Potentialbarriere bestimmt werden, und damit auch der Einfluss der Polarisation auf die Potentialbarriere. Da die Dicke d der PZT-Barriere mit etwa 9 nm bei Raumtemperatur Schottky-Emission erwarten lässt, wird die I - V -Charakteristik im Folgenden durch Schottky-Emission (Gl. 2.3) gefittet.

Das elektrische Feld E_{\max} , das unter Annahme einer vollständig verarmten Barriere zum Transport beiträgt, setzt sich aus dem angelegten elektrischen Feld $E_{\text{App}} = V/d$, dem entstehenden elektrischen Feld aufgrund der Bandanpassung an der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Metall und dem Depolarisationsfeld der ferroelektrischen Polarisationsladungen zusammen. Der Strom im Fall von Schottky-Emission wird durch die die Ladungsträger injizierende Grenzfläche bestimmt. Details hierzu sind in Kap. 2.3.1 zu finden.

Aus dem Fit in Abb. 6.8a wird eine effektive Richardson-Konstante $A^{**} = 2,2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ und eine relative Permittivität $\epsilon_{\text{Bild}} \approx 6$ erhalten. A^{**} liegt in der selben Größenordnung wie bei 240 nm dicken PZT-Filmen ($A^{**} = 5,2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$). ϵ_r stimmt mit optischen Messungen an eben diesen Filmen [152] und auch mit Raman-Messungen an PTO-Volumenkristallen [77] überein. Aus der effektiven Richardson-Konstante ergibt sich eine effektive Elektronenmasse von etwa $2\text{--}3 m_e$. Die resultierenden Barrierenhöhen sind in Abb. 6.8b in Abhängigkeit von der

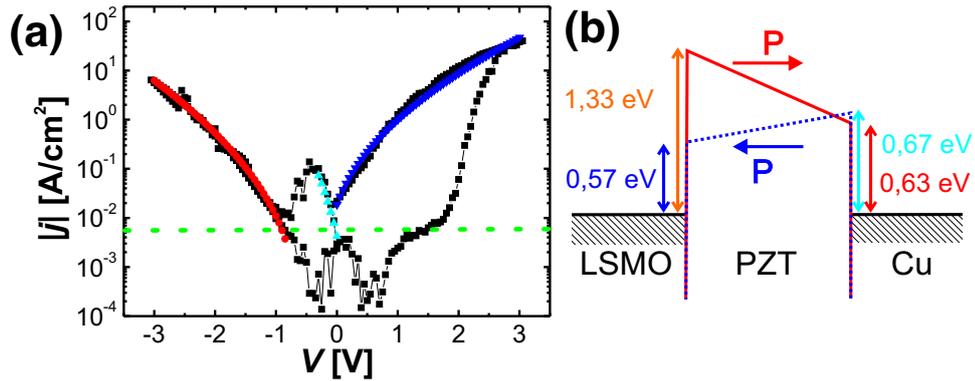


Abb. 6.8: (a) Absolute Stromdichte $|j|$ als Funktion der Spannung V zeigt die Übereinstimmung der Messwerte für einen $1,5\ \mu\text{m}^2$ großen Cu/PZT/LSMO-Kondensator ($-\blacksquare-$) mit Fits an das Schottky-Modell für $V > 0$ und Polarisation P in Richtung LSMO (\blacktriangledown), $V < 0$ und P in Richtung LSMO (\blacktriangle) und $V < 0$ und P in Richtung Cu (\bullet) unter Annahme der schematischen Bandstruktur aus (b) mit gleichem Farbcode. Die gestrichelte grüne Linie stellt das Auflösungslimit des Messaufbaus dar. Der zur orangefarbenen Potentialbarriere gehörende Strom ($V > 0$ und P in Richtung Cu) ist deutlich unterhalb des Auflösungslimits und wird deshalb nicht gezeigt.

Polarisationsrichtung angegeben. Für positive Spannungen und Polarisation in Richtung der Cu-Elektrode ist ein Strom berechnet, der selbst für einen großen Kondensator ($A = 1,5\ \mu\text{m}^2$) unterhalb des Auflösungslimits liegt. Entsprechend ist der gemessene Strom auch unterhalb des Auflösungslimits.

Die Potentialbarriere an der LSMO/PZT-Grenzfläche ändert sich um $0,76\ \text{eV}$, in Übereinstimmung mit einer Photoelektronenspektroskopiemessung [165], während sie an der Cu/PZT-Grenzfläche fast unverändert bleibt. Diese Änderung der Barrierenhöhe durch das Schalten der Polarisation kann prinzipiell mehrere Ursachen haben [2] (s. auch Kap. 2.4). Die Barrierenform und ihre Änderung mit dem Polarisationschalten kann hier aber im elektrostatischen Modell [119], wie in Kap. 3.1, mit folgenden Parametern simuliert werden: $\epsilon_r = 80$, $l_{\text{Cu}}/\epsilon_{\text{M,Cu}} = 0,2\ \text{\AA}$, $l_{\text{LSMO}}/\epsilon_{\text{M,LSMO}} = 2\ \text{\AA}$, $\Phi_{\text{Cu}} = 0,66\ \text{eV}$, $\Phi_{\text{LSMO}} = 0,95\ \text{eV}$ und $P_{\text{TF}} = 5\ \mu\text{Ccm}^{-2}$. In diesem Modell ist die Änderung der Potentialbarriere an der LSMO/PZT-Grenzfläche größer als an der Cu/PZT-Grenzfläche, da die effektive Abschirmlänge l/ϵ_{M} von LSMO ($l_{\text{LSMO}} = 2\ \text{\AA}$ [161], $\epsilon_{\text{M,LSMO}} = 2$ [47, 48]) größer als die von Cu ($l_{\text{Cu}} = 0,55\ \text{\AA}$ [160], $\epsilon_{\text{M,Cu}} = 2$ [34]) ist. Die gefundenen Potentialbarrieren sind in einem zu erwartenden Bereich⁶, wobei die exakten Barrierenhöhen auch von Defekt- und Grenzflächenzuständen an der Metall/Ferroelektrikum-Grenzfläche abhängen [86], die in dieser Arbeit nicht näher untersucht wurden. Die Polarisation P_{TF} von PZT, die im Rahmen des elektrostatischen Modells abgeschirmt werden muss, ist deutlich geringer als die spontane Polarisation ($P_{\text{S}} = 110\ \mu\text{Ccm}^{-2}$), wie schon in Kap. 3.1 erläutert.

Werden obige Parameter benutzt, um wie in Kap. 3 den ER in Abhängigkeit von Barrierendicke und Spannung zu simulieren, wird unabhängig von der Polarität der Spannung ein positiver ER erhalten. Dies spiegelt die experimentelle Situation wider (Abb. 6.3c). In Kap. 3 änderte der ER im durch Schottky-Emission dominierten Bereich das Vorzeichen, wenn die Spannung umgepolt wurde. Das hier gefundene Verhalten kann durch die asymmetrische Form

⁶Barrierenhöhen aus der Literatur: Pt/PZT-Grenzfläche: $0,6\ \text{eV}$ [162]; SRO/PZT-Grenzfläche: $0,71\text{--}1,3\ \text{eV}$ [152, 163, 164]; LSMO/PZT-Grenzfläche: $0,6\ \text{eV}$ [165]

der Barriere und der Elektrodeneigenschaften erklärt werden.

Die für Anwendungen in der Speichertechnologie nötigen höheren Ströme, auslesbar mit preiswerten Stromverstärkern, könnten durch Verringerung der Barrierendicke auf unter 4 nm erreicht werden. Damit einhergehend ist für genügend dünne Barrieredicken theoretisch eine Änderung des dominierenden Transportmechanismus von Schottky-Emission zu direktem Tunneln (s. Kap. 3).

6.3 Tunnелеlektrowiderstand einer ferroelektrischen Tunnelbarriere

Direktes Tunneln durch eine ferroelektrische Barriere führt zu einem im Vergleich zur Schottky-Emission geringeren Elektrowiderstand bei höherer Stromdichte (Kap. 3). Aufgrund der starken Grenzflächensensitivität [125] von direktem Tunneln, ist dieses ein interessantes quantenmechanisches Phänomen zur Erforschung von magnetoelektrischen Grenzflächen. Im Hinblick auf solche späteren Untersuchungen wurde anstelle von Cu das ferromagnetische Metall Co als obere Elektrode verwendet, so dass die komplette Heterostruktur bzw. ein Tunnelkontakt auf dieser sich aus Au/Co/PZT/LSMO zusammensetzte. Hier werden nun Ergebnisse zum TER an $\sim 1,6$ nm dicken PZT-Barrieren vorgestellt.

Abbildung 6.9a zeigt repräsentativ eine I - V -Kennlinie und eine PFM-Hysterese auf zwei verschiedenen Tunnelkontakten auf derselben Heterostruktur. Da in dem hier verwendeten Aufbau zur resonanten Messung der PFM-Hysterese für die PFM- und IV-Messungen unterschiedliche AFM-Spitzen benötigt wurden, konnte eine Messung auf denselben Tunnelkontakten nicht durchgeführt werden. Der maximale Strom des verwendeten Stromverstärkers war 20 nA.

Im Strom ist eine deutliche Hysterese erkennbar. Wird die Spannung von +3 V nach -3 V gefahren, schaltet der Strom bei $V = -0,74$ V von ON nach OFF, bzw. beim Spannungsdurchlauf von -3 V nach +3 V bei $V = 1,8$ V von OFF nach ON (Abb. 6.9a)⁷. Im Mittel betragen die Schaltspannungen des resistiven Zustandes $-0,78 \pm 0,19$ V bzw. $1,92 \pm 0,18$ V. Die gemittelten Koerzitivspannungen des ferroelektrischen Schaltens, $-0,77 \pm 0,46$ V bzw. $1,40 \pm 0,45$ V aus PFM-Messungen gewonnen, stimmen etwa mit diesen überein. Das Koerzitivfeld E_c ist mit $E_c \approx 690$ kV/mm ca. dreimal größer als das Koerzitivfeld des 9 nm dicken PZT-Films, in Übereinstimmung mit der semi-empirischen Dickenabhängigkeit des Koerzitivfeldes $E_c \propto d^{-2/3}$ [215].

In Analogie zu den dickeren PZT-Barrieren kann demnach in diesen Tunnelkontakten von einem ferroelektrischen Ursprung des resistiven Schaltens ausgegangen werden. Wie auch bei den 9 nm dicken PZT-Schichten entspricht der ON-Zustand der zum LSMO hin orientierten Polarisation und der OFF-Zustand der zum Co hin orientierten Polarisation. Im Modell aus Kap. 3.1 ist demnach die effektive Abschirmlänge von Co kleiner als die von LSMO⁸. Der „wie-gewachsene“ Zustand ist OFF. Ist der Zustand in den ON-Zustand geschaltet, schaltet er, wenn keine Spannung angelegt ist, innerhalb von einigen ~ 10 s wieder zurück in den OFF-Zustand, wahrscheinlich aufgrund des Zurückschaltens der Polarisation. So ist der Imprint mit ca. 250 kV/mm recht groß.

Der Elektrowiderstand ER ist ~ 1 unterhalb der Schaltspannungen mit einem R_{OFF}/R_{ON}

⁷Die Hysterese bei hohen negativen Spannungen beruht wahrscheinlich auf transienten Prozessen [144] wie Aufbau bzw. Entladung von Störstellen.

⁸Die Abschirmlänge von Co im Thomas-Fermi-Modell [160] kann aus der Ladungsträgerdichte von Co ($5,8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [219]) zu $l_{Co} = 0,56$ Å berechnet werden. Bei ähnlichen Permittivitäten $\epsilon_M = 2$ [34, 47, 48] ist l/ϵ_M für Co auch theoretisch kleiner als für LSMO ($l_{LSMO} = 2$ Å [161]).

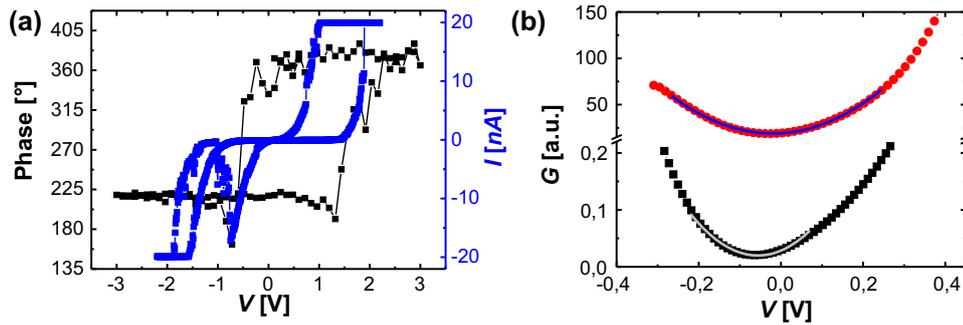


Abb. 6.9: (a) PFM-Phase (– ■ –) sowie Strom I (– ■ –) gegen Spannung V auf zwei verschiedenen Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere ($A = 0,04 \mu\text{m}^2$). Die PFM-Hysterese wurde in Resonanz mit $V_{AC} = 0,3 \text{ V}$ gemessen. (b) Leitfähigkeit $G = dj/dV$ gegen Spannung V im ON- (●) bzw. OFF-Zustand (■) mit Fit an das Brinkman-Modell (blaue bzw. graue Linie) für den Tunnelkontakt aus (a, – ■ –) bei Spannungen deutlich unterhalb der Koerzitivspannung.

von 300 bei $0,4 \text{ V}$ ⁹. Damit ist der ER kleiner als bei den im vorherigen Abschnitt untersuchten 9 nm dicken PZT-Schichten, aber größer als Literaturwerte an ähnlich dünnen ferroelektrischen Barrieren (s. Tab. 6.1).

Bei einer Barrierendicke von $\sim 1,6 \text{ nm}$ wird direktes Tunneln als Transportmechanismus erwartet. Das Widerstands-Flächenprodukt der Barriere, $\sim 6 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$ im ON-Zustand bei $V = 100 \text{ mV}$, ist in der Größenordnung von typischen Tunnelkontakten [11, 97, 126] und viel größer als bei defekthaltigen Tunnelbarrieren [97]. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Transport nicht durch Kurzschlüsse dominiert wird. Für direktes Tunneln ist die Abhängigkeit der Tunnelleitfähigkeit $G = dj/dV$ von der Spannung quadratisch [93]. Durch einen parabolischen Fit können mittels des Brinkman-Modells [93] die Eigenschaften der Tunnelbarriere aus der Abhängigkeit der Tunnelleitfähigkeit von der Spannung extrahiert werden. Für den vorliegenden Tunnelkontakt ist die Abhängigkeit für Spannungen $|V| \leq 0,2 \text{ V}$ in beiden Zuständen, ON und OFF, quadratisch (Abb. 6.9b). Die entsprechenden Fitparameter sind bei einer angenommenen Elektronenmasse von $m_{e,ox} = 3 m_e$ (s. Kap. 6.2.3) für den ON-Zustand $d = 1,6 \text{ nm}$, $\Phi_{B,1} = 0,65 \text{ eV}$ und $\Phi_{B,2} = 0,7 \text{ eV}$ bzw. für den OFF-Zustand $d = 2,2 \text{ nm}$, $\Phi_{B,1} = 0,44 \text{ eV}$ und $\Phi_{B,2} = 0,59 \text{ eV}$. Eine Beschreibung des OFF-Zustandes durch $m_{e,ox} = 6 m_e$ und $d = 1,6 \text{ nm}$ führt etwa zu gleichen Barrierenhöhen. Die Dicke entspricht etwa derjenigen aus HRTEM-Aufnahmen, und die Barrierenhöhen haben realistische Werte. Somit ist der Transportmechanismus direktes Tunneln und der Elektrowiderstand ein TER.

Aus den Fits ergibt sich hauptsächlich eine Änderung der Dicke der Barriere oder der effektiven Tunnelmasse der Elektronen und nicht der Barrierenhöhe mit der Polarisationsrichtung. Auch passt die Änderung der Barriere nicht mit den an dickeren Filmen beobachteten Änderungen überein. Allerdings ist insbesondere für den OFF-Zustand der Fit mit einem großen Fehler behaftet, da hier der Strom während der Messung nur wenig größer als das Auflösungslimit des Messaufbaus war. Außerdem kann das Brinkman-Modell im Fall von rauen Grenzflächen zu von den realen Barriereneigenschaften abweichenden Barriereneigenschaften führen [84]. In diesem Fall entspricht die Rauigkeit mit etwa 2 \AA (s. Kap. 5) 12 % der Schichtdicke und ist nicht mehr

⁹Der maximale Wert für R_{OFF}/R_{ON} kann wegen der Limitierung des Messbereichs des Stromverstärkers auf 20 nA größer sein.

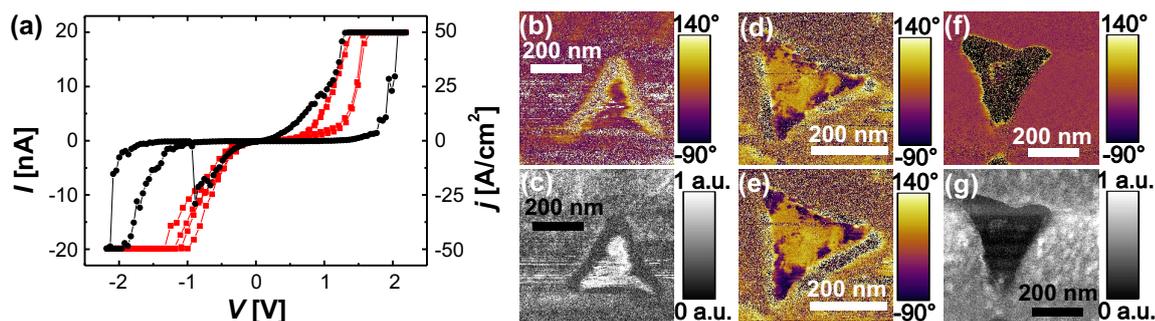


Abb. 6.10: (a) I - V -Kennlinie von Tunnelkontakten auf einer Co/PZT/LSMO-Heterostruktur mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere. $- \bullet -$ zeigt einen Tunnelkontakt mit resistivem Schalten, während dies in einem anderen Tunnelkontakt ($- \blacksquare -$) nicht möglich war ($A = 0,04 \mu\text{m}^2$). (b) Phasen- und (c) Amplitudenbild einer PFM-Messung in Resonanz auf einem Tunnelkontakt. (d) Phasenbild eines anderen Tunnelkontakts nach Anlegen von +3V. (e) Phasenbild des gleichen Tunnelkontakts nach -3V. (f) Phasen- und (g) Amplitudenbild eines weiteren Tunnelkontakts. In den Phasenbildern steht gelb (violett) für Polarisation zur LSMO-Elektrode (Co-Elektrode).

zu vernachlässigen. Somit lassen sich die Barrierenänderungen hier nicht hinreichend genau untersuchen.

Einige Tunnelkontakte zeigen ein gut leitfähiges Verhalten, dem ON-Zustand ähnlich, welches sich nicht in den OFF-Zustand umschalten lässt (Abb. 6.10a). Für dieses Verhalten gibt es verschiedene mögliche Erklärungen. So kann der Widerstand durch Defekte im PZT unter der oberen Elektrode gegeben sein, die zu einem polarisationsunabhängigen Transportkanal führen.

Eine andere Erklärung beruht auf dem Imprint dieser Tunnelkontakte, der aufgrund spezifischer Grenzflächeneigenschaften an der oberen, *ex situ* abgeschiedenen, Elektrode stärker als bei anderen Tunnelkontakten sein kann. Favorisiert dieser Imprint die Polarisation zur LSMO-Elektrode orientiert, also den ON-Zustand, und verhindert das Schalten der Polarisation, tritt kein resistives Schalten auf. Der resistive Zustand verbleibt im ON-Zustand. Auch wenn hier nur der Fall des nicht-schaltbaren ON-Zustandes (Abb. 6.10a) gezeigt ist, könnte auch der umgekehrte Fall des nicht-schaltbaren OFF-Zustandes aufgetreten sein. Dieser ist experimentell nur schwierig von einer sehr schlechten oder nicht vorhandenen elektrischen Kontaktierung des Tunnelkontakts mit der Messspitze zu unterscheiden.

Andererseits kann die ferroelektrische Polarisation in diesen Tunnelkontakten auch komplett durch das Depolarisationsfeld unterdrückt sein [66, 146]. Das PZT läge dann in der paraelektrischen Phase vor. Dementsprechend sind keine zwei ferroelektrischen Polarisationszustände vorhanden und es kann kein ferroelektrischer TER auftreten. Der Widerstand eines Tunnelkontakts mit paraelektrischer Barriere ist theoretisch kleiner als der Widerstand des gleichen Tunnelkontakts mit ferroelektrischer Barriere aus dem gleichen Barrierenmaterial¹⁰ [118]. Dies würde den nicht-schaltbaren ON-Zustand erklären.

Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus kann die ferroelektrische Domänenstruktur des PZT in einem Tunnelkontakt liefern. Die Domänenstruktur in einem Tunnelkontakt kann in diesem Fall mit PFM in Resonanz untersucht werden. Wie in Abb. 6.10c zu sehen, ist

¹⁰Der größere Tunnelwiderstand in der ferroelektrischen Phase eines Barrierenmaterials im Vergleich zur paraelektrischen Phase kann durch die geringere Kristallsymmetrie und eine veränderte elektronische Struktur des Barrierenmaterials in der ferroelektrischen Phase erklärt werden [118].

die Amplitude auf vielen Tunnelkontakten größer als auf der PZT-Oberfläche, wahrscheinlich aufgrund des besseren elektrischen Kontakts zwischen der oberen Elektrode und dem PZT. Die Amplitude am Rand der Nanostrukturen ist dagegen wegen des schlechteren elektrischen wie auch mechanischen Kontakts zwischen Messspitze und PZT fast Null. Die Polarisation in einigen dieser Tunnelkontakten ist größtenteils in Richtung der Co-Elektrode orientiert (Abb. 6.10b), während sie in anderen hauptsächlich zum LSMO zeigt (Abb. 6.10d–e). Auf wiederum anderen Tunnelkontakten ist die Amplitude verschwindend und die Phase rauscht (Abb. 6.10f–g). Die Ferroelektrizität des PZT unter der Co-Elektrode ist in diesen Tunnelkontakten demnach unterdrückt. Diese unterschiedlichen Eigenschaften können auf unterschiedlichen Grenzflächeneigenschaften zwischen Co und PZT in den verschiedenen Tunnelkontakten beruhen. Da die Herstellung der Co-Elektroden ein *ex situ*-Prozess ist, kann eine inhomogene Verunreinigung der PZT-Oberfläche vor der Co-Beschichtung dazu geführt haben.

Die Domänenstruktur kann auf den meisten Kondensatoren nicht dauerhaft signifikant durch Anlegen einer Spannung ($\pm 3\text{V}$) oberhalb der Koerzitivspannung beeinflusst werden (s. Abb. 6.10d–e). Dieser Effekt kann durch den Imprint erklärt werden. Da die komplette Aufnahme eines Bildes etwa 4 min dauert, kann durch Zurückschalten der Polarisation wieder der Ausgangszustand erhalten werden, bevor die Messung durchgeführt wurde. So wurde anhand des resistiven Schaltens gesehen, dass der ON-Zustand meist nur einige 10 s stabil ist, was mit diesen Untersuchungen konsistent ist. Ist der Imprint sehr groß, könnte er sogar der Grund dafür sein, warum manche Kondensatoren ihren resistiven Zustand nicht schalten (s. o.).

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zum ersten Mal in einer ferroelektrischen Kondensatorstruktur bzw. einem ferroelektrischen Tunnelkontakt, hier Cu/PZT/LSMO bzw. Co/PZT/LSMO, nachgewiesen, dass der Elektrowiderstand durch die Polarisation der dünnen ferroelektrischen Barrierschicht induziert wird und nicht auf elektrochemischen Reaktionen basiert. Hierzu wurden PFM- und CAFM-Messungen auf denselben Kondensatoren durchgeführt. Die ferroelektrische Koerzitivspannung stimmt mit der Schaltspannung des elektrischen Widerstandes überein. Der Widerstand für die zum LSMO orientierte Polarisation ist geringer als für die zur oberen Elektrode (Cu oder Co) hin orientierte Polarisation.

Bei Barrieren mit einer Dicke von 9 nm wird der Transport durch Schottky-Emission bestimmt, die zu einem hohen Elektrowiderstand mit $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} \approx 1500$ führt. Für sehr dünne Barrieren ($d \approx 1,6\text{ nm}$) ist direktes quantenmechanisches Tunneln der dominierende Transportmechanismus. Der TER erreicht ein $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ von etwa 300. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die ferroelektrische Polarisation die Potentialbarriere an der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Metall ändert. Im Fall von multiferroischen Grenzflächen, z. B. Co/PZT oder LSMO/PZT, kann der Einfluss der Polarisation über diese Änderung der Potentialbarriere hinaus gehen und auch die magnetischen Eigenschaften dieser Grenzfläche beeinflussen [68, 136].

Kapitel 7

Einfluss der ferroelektrischen Polarisierung auf den Tunnelmagnetwiderstand

In den vorherigen Kapiteln wurde experimentell gezeigt, dass sehr dünne PZT-Schichten bis zu einer Dicke von $\sim 1,6$ nm ferroelektrisch sind. Des Weiteren wurde ein ferroelektrischer TER in Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten nachgewiesen. In diesem Kapitel werden die ferromagnetischen Eigenschaften der Elektroden eines multiferroischen Tunnelkontakts genutzt. Am Beispiel von Co/PZT/LSMO- und LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakten wird die Kombination von TER und TMR untersucht. Es werden mögliche Erklärungen für die gefundene Wechselwirkung zwischen ferroelektrischer Polarisierung der Barriere und Spinpolarisation an den Grenzflächen zwischen den Elektroden und der Barriere diskutiert.

7.1 Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte

Im Folgenden werden zuerst Co/PZT/LSMO-Heterostrukturen untersucht, da in diesen das PZT bis zu einer Dicke von $\sim 1,6$ nm herab ferroelektrisch ist (s. Kap. 5.2) und Tunnelkontakte auf diesen daher einen ferroelektrischen TER aufweisen (s. Kap. 6.3). Eine HRTEM-Aufnahme einer solchen Heterostruktur mit 3,2 nm dicker PZT-Barriere ist beispielhaft in Abb. 7.1a gezeigt. Die PZT-Barriere, wie auch die untere LSMO-Elektrode, sind epitaktisch und einkristallin, während die obere Co-Elektrode polykristallin ist. Die Heterostruktur besitzt scharfe Grenzflächen zwischen der PZT-Barriere und den Elektroden und keine ausgedehnten Defekte (s. auch Kap. 5). Die Heterostrukturen wurden mit vier verschiedenen Barrierendicken d im Bereich von etwa 1,0 nm bis 6,4 nm untersucht.

Die Tunnelkontakte auf Heterostrukturen mit einer Barrierendicke $d \gtrsim 1,6$ nm weisen (bei genügend tiefen Temperaturen, d. h. $T < 100$ K) für parallele Magnetisierung der Elektroden zwei Widerstandszustände auf (ON und OFF, s. Abb. 7.1b). Diese werden in Analogie zu dem vorherigen Kapitel mit der ferroelektrischen Polarisationsrichtung in Verbindung gebracht. Der Widerstand R_{Kontakt} bzw. das Widerstands-Flächenprodukt RA (mit $A = 4000 \mu\text{m}^2$) dieser Tunnelkontakte hängt sowohl im ON- als auch im OFF-Zustand weitgehend exponentiell von der Barrierendicke d ab (\blacksquare bzw. \bullet in Abb. 7.1b). Diese Abhängigkeit des Widerstandes von der Barrierendicke ist für direktes Tunnel bekannt (Kap. 2.3.2). Eine Ausnahme stellen die Tunnelkontakte mit der dünnsten untersuchten PZT-Barriere, $d \approx 1$ nm (\blacksquare), dar. Für diese ist der Widerstand deutlich geringer als der exponentielle Zusammenhang des Widerstandes mit der Barrierendicke erwarten lässt. Literaturwerte des RA -Produkts in multiferroischen Tunnelkontakten [10, 11, 141] bzw. in Co/STO/LSMO-Tunnelkontakten [125, 133] liegen in demselben Bereich bzw. teilweise unter den hier gefundenen Werten RA (Abb. 7.1b). Dies verdeutlicht die qualita-

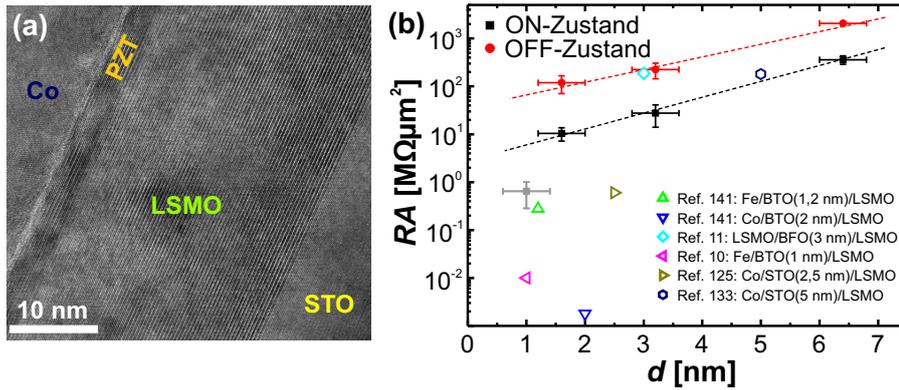


Abb. 7.1: (a) HRTEM-Bild einer Co/PZT/LSMO-Heterostruktur mit 3,2 nm dickem PZT. (b) Widerstandsflächenprodukt RA von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten ($A \approx 4000 \mu\text{m}^2$, $M_1 \rightleftharpoons M_2$) im OFF-Zustand (●) bzw. ON-Zustand (■) gegen Dicke d der PZT-Barriere bei $T = 10$ K, gemessen bei einer Spannung von 10 mV. Die gestrichelten Linien markieren die exponentielle Abhängigkeit des Widerstands von der Dicke. Literaturwerte bei Temperaturen $T < 110$ K sind mit offenen Symbolen dargestellt.

tiv hochwertigen Eigenschaften der PZT-Barrieren [97]. Tunneln als Transportmechanismus in den untersuchten Tunnelkontakten lässt sich weiterhin durch Fits an das Brinkman-Modell [93] verifizieren (s. Anhang B).

Bei den elektrischen bzw. magnetotransport-spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Heterostrukturen treten teilweise deutliche Unterschiede auf. Diese Eigenschaften werden im Folgenden für jede Barrierendicke einzeln vorgestellt und durch die intrinsisch dickenabhängigen Eigenschaften der PZT-Barriere oder durch extrinsische, durch den *ex situ*-Herstellungsprozess veränderte, Grenzflächeneigenschaften an der Co/PZT-Grenzfläche erklärt.

7.1.1 Tunnelkontakte mit 3,2 nm dicker PZT-Barriere

In der Heterostruktur mit einer 3,2 nm dicken PZT-Barriere, welche in Abb. 7.1a abgebildet ist, ist die PZT-Barriere deutlich größer als die kritische ferroelektrische Schichtdicke von PZT in einer Co/PZT/LSMO-Heterostruktur ($d_c \approx 1,6$ nm, Kap. 5.2). Eine PFM-Untersuchung an dieser PZT-Schicht ist des Weiteren in Abb. 5.9 zu finden. Die 3,2 nm dicke PZT-Barriere ist demzufolge ferroelektrisch.

Der TER ist in Abb. 7.2a für Spannungspulse von $V_{\text{puls}} = \pm 3$ V bei $T = 10$ K gezeigt. Der „wie-gewachsene“ resistive Zustand der Tunnelkontakte auf dieser Heterostruktur ist der ON-Zustand. Ein negativer Spannungspuls ändert diesen nicht signifikant. Dagegen schaltet ein positiver Spannungspuls von $V_{\text{puls}} = +3$ V die Polarisation der PZT-Barriere, und der Widerstand geht in den OFF-Zustand über. Der „wie-gewachsene“ ON-Zustand kann durch einen negativen Spannungspuls ($V_{\text{puls}} = -3$ V) wiederhergestellt werden.

Diese Tunnelkontakte ähneln den in Kap. 6.3 bei Raumtemperatur untersuchten Tunnelkontakten, und das elektrische Schaltfeld des Widerstands ist von ähnlicher Größe¹. Da in Kap. 6.3 nachgewiesen wurde, dass der Elektrowiderstand auf dem Schalten der ferroelektrischen Polarisation beruht, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass der Elektrowider-

¹ $V_{\text{puls}} = \pm 3$ V entspricht einem elektrischen Feld von ca. ± 900 kV/mm. Das Koerzitivfeld der 1,6 nm dicken PZT-Barriere aus Kap. 6.3 betrug zum Vergleich etwa 690 kV/mm bei Raumtemperatur.

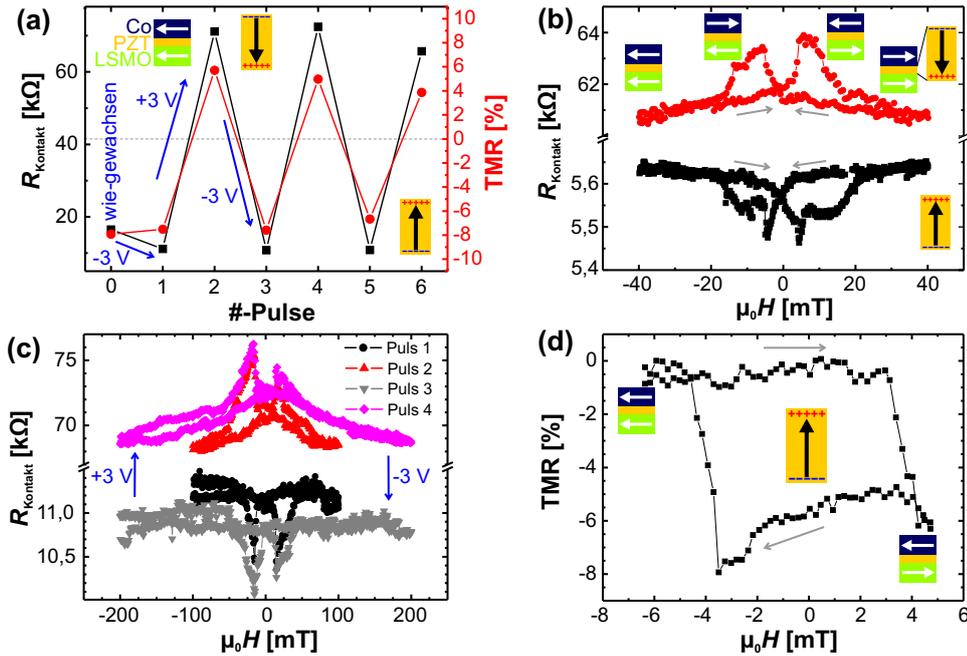


Abb. 7.2: (a) Abhängigkeit des Widerstandes R_{Kontakt} (—■—) und des TMR (—●—) eines Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit 3,2 nm dicker PZT-Barriere vom Schalten der ferroelektrischen Polarisation mit rechteckigen Spannungspulsen $V_{\text{puls}} = \pm 3$ V ($t_{\text{puls}} = 500$ ns für $V_{\text{puls}} = +3$ V bzw. $t_{\text{puls}} = 5$ ms für $V_{\text{puls}} = -3$ V) bei $T = 10$ K. (b) Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes R_{Kontakt} eines anderen Tunnelkontakts bei $T = 50$ K im „wie-gewachsenen“ Zustand (—■—) und nach einem positiven Spannungspuls $V_{\text{puls}} = +3$ V (—●—) bzw. (c) bei $T = 10$ K nach den Spannungspulsen 1–4 aus (a). (d) Der TMR in Abhängigkeit vom Magnetfeld H im „wie-gewachsenen“ Zustand aus (a), nachdem die Magnetisierungen der Elektroden durch ein Magnetfeld von $\mu_0 H = -100$ mT gesättigt wurden ($T = 10$ K). Der Widerstand wurde mit einer Spannung von 10 mV gemessen. Die ferroelektrische Polarisationsrichtung ist durch schwarze Pfeile und die Magnetisierungsrichtung der Elektroden ist durch weiße Pfeile angegeben. Graue (blaue) Pfeile geben die Änderungsrichtung des Magnetfelds (der elektrischen Spannung) an.

stand durch das ferroelektrische Schalten bedingt ist². Es liegt also ein ferroelektrischer TER vor. Die Polarisation im ON-Zustand, dem „wie-gewachsenen“ Zustand, entspricht der Polarisation in Richtung oberer Co-Elektrode. Sehr dünne ferroelektrische PZT-Filme zeigen den gleichen „wie-gewachsene“ Polarisationszustand (s. Kap. 5.2).

Wird das elektrostatische Modell aus Kap. 3.1 zur Erklärung des ferroelektrischen TER benutzt, so ist die effektive Abschirmlänge für diesen Fall an der Co/PZT-Grenzfläche größer als an der LSMO/PZT-Grenzfläche. Dies steht im Gegensatz zu Literaturwerten für LSMO [48, 161] und Co [34, 219] und dem Ergebnis aus Kap. 6.3. Wie allerdings bereits erläutert, können sich durch den *ex situ*-Herstellungsprozess der oberen Co-Elektroden die Eigenschaften an der oberen Grenzfläche der einzelnen Heterostrukturen unterscheiden. Diese beeinflussen auch die Abschirmlänge an der jeweiligen Grenzfläche. Dies erklärt die größere Abschirmlänge an der Co/PZT-Grenzfläche in dieser Heterostruktur.

Zum Schalten des Widerstandes bzw. der ferroelektrischen Polarisation sind je nach Po-

²Eine Korrelation des Schaltens des Widerstandes und der Polarisation konnte hier aufgrund der tiefen Temperaturen, die eine PFM-Messung in dem vorhandenen Messaufbau nicht zulassen, nicht stattfinden. Somit können elektrochemische Ursachen nicht ausgeschlossen werden.

larisationsrichtung Spannungspulse unterschiedlicher Pulsdauer bei gleicher Amplitude nötig (Abb. 7.2a). Eine mögliche Erklärung ist wiederum in den Eigenschaften der Ferroelektrikum/Metall-Grenzflächen zu finden. So könnten Defekte an der Grenzfläche oder elektronische Grenzflächenzustände das Schaltverhalten der ferroelektrischen Polarisation für eine Polarisationsrichtung verzögern [149, 220]. Der Schaltprozess kann durch eine größere Spannung beschleunigt werden. Bei zu hoher Spannung steigt allerdings die Wahrscheinlichkeit für irreversible elektrochemische Prozesse [104, 114]. Die kürzeste Pulsdauer zum Schalten des Widerstands Zustandes mit einer Spannung von $V_{\text{puls}} = 3\text{ V}$ betrug bei $T = 10\text{ K}$ $t_{\text{puls}} = 250\text{ ns}$. Die benötigten Spannungspulse bzw. Schaltzeiten hängen nicht stark von der Temperatur ab.

Gleichzeitig mit der Widerstandsänderung ändert sich durch das Schalten der ferroelektrischen Polarisation auch der TMR eines solchen Tunnelkontakts³ (Abb. 7.2a). So ist der TMR für die Polarisation in Richtung der Co-Elektrode invers und für die zum LSMO orientierte Polarisation normal. Das Vorzeichen des TMR kann demnach durch Schalten der ferroelektrischen Polarisation reversibel geändert werden. Dies beruht auf einer Modulation der Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen durch die ferroelektrische Polarisation [141]. Diese Modulation ist deutlich größer als die bisher für multiferroische Tunnelkontakte gefundenen Änderungen. So konnte eine Änderung des TMR von -17% zu -3% oder von $+48\%$ zu $+69\%$ für einen LSMO/BTO/Fe-Tunnelkontakt [10] bzw. einen LSMO/BFO/LSMO-Tunnelkontakt [11] nachgewiesen werden, aber keine Inversion des TMR. Die höhere spontane Polarisation von PZT im Vergleich zu BTO könnte hier den Unterschied ausmachen⁴. Die Ursache für diesen Effekt, der eine magnetoelektrische Wechselwirkung darstellt, wird in Kap. 7.1.4 diskutiert.

In Abb. 7.2b–c ist die Abhängigkeit des Widerstandes eines Tunnelkontakts mit zum Co bzw. LSMO orientierter Polarisation vom Magnetfeld bei $T = 50\text{ K}$ bzw. $T = 10\text{ K}$ dargestellt. Hierbei zeigt Abb. 7.2c ($T = 10\text{ K}$) einige der Rohdaten, die Abb. 7.2a zugrundeliegen. Bei 50 K beträgt der TMR, der durch Gl. 2.11 definiert ist, $-2,9\%$ bzw. $+3,8\%$. Sowohl diese Werte als auch die bei $T = 10\text{ K}$ gemessenen Werte ($\sim -7,5\%$ bzw. $+5\%$, s. Abb. 7.2a) sind kleiner als der aus dem Jullière-Modell (Gl. 2.11) für die Spinpolarisation von Co (42% für eine $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ - bzw. Nb/Co -Grenzfläche [221, 222]) und LSMO (100% [51]) berechnete Wert für den TMR (TMR = 59%).

Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine intrinsisch andere Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen an der Co/PZT- oder PZT/LSMO-Grenzfläche. So wurde beispielsweise gezeigt, dass die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen von Co von dem Barrierenmaterial abhängig ist [125]. Werte aus der Literatur für den TMR in Co/STO/LSMO-Tunnelkontakten bei tiefen Temperaturen ($T < 15\text{ K}$) und kleinen Spannungen ($V \approx 10\text{ mV}$) sind mit -10 bis -15% [133], -25 bis -40% [223] und -6% [224] ($\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ anstatt Co) ähnlich. Im Falle der STO/LSMO-Grenzfläche überschreitet die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen in LSMO/STO/LSMO-Tunnelkontakten bei glatten Grenzflächen, optimaler Prozessierung und kleinen Kontaktflächen ($< 30\text{ }\mu\text{m}^2$) 95% [127]. Allerdings können Abweichungen von der Stöchiometrie (z. B. durch Sauerstoffleerstellen, s. Kap. 5.1), Rauigkeit, Defekte und unterschiedliche Terminierung an der Grenzfläche [133, 225] zu einer geringeren Spinpolarisation an dieser Grenzfläche führen [226].

Andere Erklärungen für den gemessenen, geringeren TMR beruhen auf Defekten in der

³Auch hier können elektrochemische Ursachen nicht von vornherein ausgeschlossen werden (s. o.).

⁴In [11] wurden nur sehr kleine Spannungspulse von $V = \pm 200\text{ mV}$ an BFO angelegt. Diese haben vielleicht nicht ausgereicht, um die ferroelektrische Polarisation von BFO komplett zu schalten.

Barriere [227] oder an den Grenzflächen, die zu Spinstreuung bzw. spinunabhängigen Transportkanälen (s. auch Anhang B) führen [92, 228] und somit zu einem kleineren TMR. Auch der Domänenzustand in den Elektroden hat Einfluss auf den TMR [228, 229]. So ist die Widerstandsänderung geringer, wenn bei kleinem Magnetfeld kein eindomäniger Zustand oder keine perfekte antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung in den Elektroden⁵ vorliegt. Die große Fläche A der hier verwendeten Tunnelkontakte ($A = 4000 \mu\text{m}^2$) im Vergleich zu anderen multiferroischen Tunnelkontakten ($22 \mu\text{m}^2$ [11], $< 10^{-3} \mu\text{m}^2$ [10, 117, 141], $200 \mu\text{m}^2$ [12]) erhöht die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der obigen Prozesse, die den beobachteten TMR verringern.

Die Form der Widerstandsmaxima bzw. -minima in Abb. 7.2b–c deutet auf einen magnetischen Vieldomänenzustand in den Elektroden bei kleinem Magnetfeld hin. So würde eine ideale antiparallele Ausrichtung der Magnetisierungen zwischen den beiden Koerzitivfeldern $\mu_0 H_{c,1}$ und $\mu_0 H_{c,2}$ zu einem Plateau in der R - H -Kurve führen [228, 230]. Dies ist hier nicht der Fall. Die magnetischen Schaltfelder⁶ bei 10 K betragen $\mu_0 H_{c,1} \approx 13 \text{ mT}$ und $\mu_0 H_{c,2} \approx 45 \text{ mT}$ (Abb. 7.2c). Bei 50 K haben sie abgenommen ($\mu_0 H_{c,1} \approx 5 \text{ mT}$ und $\mu_0 H_{c,2} \approx 15 \text{ mT}$, s. Abb. 7.2b). Unter der begründeten Annahme, dass das Koerzitivfeld von Co größer als das von LSMO ist (s. Kap. 5.1), ist die Zuordnung der Magnetisierungszustände zu den jeweiligen Widerstandszuständen in Abb. 7.2b dargestellt. Obwohl sich die magnetischen Schaltfelder des Widerstandes für die beiden ferroelektrischen Polarisationsrichtungen nicht signifikant unterscheiden, ist die Form der Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes unterschiedlich. Dies bedeutet, dass die ferroelektrische Polarisation auf die Art und Weise wie die Magnetisierung in der Elektrode schaltet Einfluss nimmt, z. B. auf die Domänennukleation oder die Domänenwandbewegung.

Tabelle 7.1: Widerstandszustände eines Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit 3,2 nm dicker Barriere, geordnet nach steigendem Widerstand.

Zustand	Polarisationsrichtung	relative Magnetisierungsorientierung
1	zum Co	\rightleftharpoons
2	zum Co	\rightarrow
3	zum LSMO	\rightarrow
4	zum LSMO	\rightleftharpoons

Überschreitet das angelegte Magnetfeld nur das Koerzitivfeld der Elektrode mit dem geringeren Koerzitivfeld, wird nur die Magnetisierung dieser Elektrode (hier LSMO) geschaltet. Dies resultiert in einer R - H -Kurve wie in Abb. 7.2d gezeigt. Da je nach Vorgeschichte des Magnetfelds die Magnetisierungen M_1 und M_2 der Elektroden M_1 und M_2 bei verschwindendem Magnetfeld entweder parallel oder antiparallel orientiert sind, treten zwei nicht-flüchtige Widerstandszustände auf. Zusammen mit dem TER, hervorgerufen durch die ferroelektrische Polarisation P , ergeben sich mit dem TMR demnach vier nicht-flüchtige Zustände bei verschwindendem elektrischem und magnetischem Feld. Sie bestehen aus einer Kombination der beiden ferroelektrischen Freiheitsgrade (P zum Co oder LSMO) und der beiden magnetischen Freiheitsgrade ($M_1 \rightarrow M_2$ bzw. $M_1 \rightleftharpoons M_2$). Diese können durch den Widerstand des Tunnelkontakts ausgelesen werden (s. Tab. 7.1).

⁵Die Leitfähigkeit G hängt vom Winkel Θ_{M_1, M_2} zwischen den Magnetisierungsrichtungen in den Elektroden M_1 und M_2 ab: $G \propto 1 + P_{\text{Spin}} \cos(\Theta_{M_1, M_2})$ [128].

⁶Insbesondere $\mu_0 H_{c,2}$ ist aufgrund des graduellen Schaltens der Magnetisierung nicht genau aus der Widerstandsmessung bestimmbar.

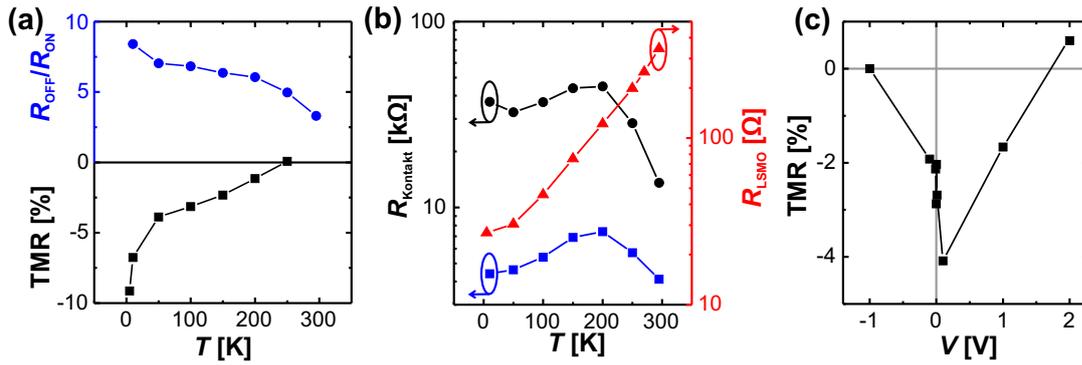


Abb. 7.3: Temperaturabhängigkeit (a) des TMR ($-\blacksquare-$) bzw. von $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ bei $M_1 \rightleftharpoons M_2$ ($-\bullet-$) eines Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit 3,2 nm dicker PZT-Barriere und (b) des Widerstands R_{Kontakt} im OFF-Zustand ($-\bullet-$) bzw. ON-Zustand ($-\blacksquare-$) des Tunnelkontakts ($M_1 \rightleftharpoons M_2$) und der unteren Elektrode R_{LSMO} ($-\blacktriangle-$). R_{Kontakt} wurde mit einer Spannung von 10 mV gemessen und R_{LSMO} aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von LSMO berechnet (s. Anhang A). (c) Spannungsabhängigkeit des TMR bei $T = 50$ K eines anderen Tunnelkontakts.

Sowohl der TER als auch der TMR nehmen mit steigender Temperatur ab (Abb. 7.3a). Somit wird auch die Unterscheidbarkeit der einzelnen remanenten Zustände geringer. Insbesondere verschwindet der TMR für Temperaturen oberhalb $T \approx 250$ K. Dies ist deutlich unterhalb der Curie-Temperatur T_c der LSMO-Elektrode ($T_c \approx 340$ K aus Kap. 5.1). Die gefundene Temperaturabhängigkeit des TMR gleicht der aus der Literatur bekannten Abhängigkeit für LSMO-basierte Tunnelkontakte [127, 229, 231–233]. Sie wird durch die abnehmende Spinpolarisation P_{Spin} der tunnelnden Elektronen mit steigender Temperatur erklärt [98]. Die abnehmende Spinpolarisation P_{Spin} ist durch die Abnahme der intrinsischen Spinpolarisation P_{DOS} an der LSMO-Oberfläche [231, 234] oder durch zunehmende Anregung von Spinwellen⁷ ($P_{\text{Spin}} = P_{\text{DOS}}(1 - \alpha T^{3/2})$) an der Grenzfläche zwischen Barriere und Elektroden [98, 231] bedingt. Auch eine Curie-Temperatur des LSMO an der Grenzfläche, die sich von der Curie-Temperatur in LSMO-Volumeneinkristallen unterscheidet [231, 232], oder ein spinunabhängiger Transportkanal durch das PZT, dessen Leitfähigkeit stärker mit der Temperatur steigt als der spinabhängige Transport [98, 231], sind mögliche Erklärungen.

Die Temperaturabhängigkeit des TER ($R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$) erklärt sich dadurch, dass bei steigender Temperatur thermisch aktivierte Transportprozesse, die auf Defekten in der Barriere beruhen, auftreten und zunehmend den Transport dominieren können. Dies ist insbesondere oberhalb von etwa 200 K der Fall (s. u.). Wenn diese, von direktem Tunneln verschiedenen Transportprozesse nicht oder nur geringfügig von der Barrierenhöhe abhängen, nimmt die Abhängigkeit des Gesamtstroms von der Änderung der Barrierenhöhe bzw. der Polarisationsrichtung ab. Der TER wird somit geringer.

Der Widerstand eines Tunnelkontakts steigt von 4,4 kΩ bzw. 37,0 kΩ bei 10 K auf 7,4 kΩ bzw. 44,8 kΩ bei 200 K im ON- bzw. OFF-Zustand (Abb. 7.3b). Oberhalb von ca. 200 K sinkt der Widerstand mit steigender Temperatur auf 4,1 kΩ bzw. 13,6 kΩ bei 295 K. Dies ist die typische Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Tunnelkontakten mit einer LSMO-Elektrode und kristalliner Barriere mit wenigen Defekten [133, 224, 232, 233, 235]. Der Widerstand der

⁷ α und P_{DOS} hängen vom Elektrodenmaterial und der Grenzflächenkontamination ab [98].

unteren LSMO-Elektrode dagegen steigt von 10 K nach 295 K um einen Faktor ~ 13 an, d. h. die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Tunnelkontakts ist im Vergleich zur LSMO-Elektrode gering (Abb. 7.3b)⁸.

Der steigende Widerstand bei steigender Temperatur wird einer temperaturabhängigen Zustandsdichte an der Fermi-Energie des LSMO [234] oder einer reduzierten Curie-Temperatur der LSMO-Grenzfläche im Vergleich zu LSMO-Filmen [232] zugeschrieben. Der sinkende Widerstand bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur kann dagegen durch thermisch aktivierte Transportprozesse erklärt werden [229]. Letzteres Verhalten ist ausgeprägter für Barrieren mit vielen Defekten wie beispielsweise Sauerstoffleerstellen [133, 229]. So fällt der Widerstand eines Co/STO/LSMO-Tunnelkontakts mit stark defekthaltiger STO-Barriere beispielsweise um mehr als eine Größenordnung bei steigender Temperatur von 100 K bis 300 K [133]. Demnach kann in der hier untersuchten PZT-Barriere nur eine geringe Anzahl von Defekten vorhanden sein.

Die Spannungsabhängigkeit des TMR ist beispielhaft für den ON-Zustand eines Tunnelkontakts in Abb. 7.3c dargestellt. Der größte inverse TMR kann bei endlichen positiven Spannungen (~ 100 mV) beobachtet werden. Er verschwindet für negative Spannungen und wird normal für große positive Spannungen. Dieses Verhalten ähnelt dem von Co/STO/LSMO-Tunnelkontakten [125, 133, 223] und wird der Struktur der spinabhängigen Zustandsdichte des *d*-Bands im Co zugeschrieben [223]. Somit wird auch in diesen Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten der Tunnelstrom durch die *d*-Elektronen dominiert und nicht durch *s*-Elektronen, wie z. B. für Al₂O₃-Barrieren [125].

Die hier gefundenen temperatur- und spannungsabhängigen Eigenschaften der Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte sind demnach typisch für Tunnelkontakte mit einer Co und einer LSMO-Elektrode, die durch eine qualitativ hochwertige epitaktische Barriere, wie beispielsweise STO, getrennt sind.

7.1.2 Tunnelkontakte mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere

Als nächstes wird eine Co/PZT/LSMO-Heterostruktur mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere untersucht. Die PZT-Schichtdicke entspricht etwa der kritischen ferroelektrischen Schichtdicke von PZT (s. Kap. 6.3). Auf einer ähnlichen Co/PZT/LSMO-Heterostruktur mit ebenfalls etwa 1,6 nm dicker PZT-Barriere (s. Kap. 6.3) wurden bei Raumtemperatur drei verschiedene Arten von Tunnelkontakten gefunden, mit zum Co bzw. LSMO orientierter Polarisation oder ohne ferroelektrische Polarisation. Die Unterschiede können durch unterschiedliche Grenzflächeneigenschaften an der Co/PZT-Grenzfläche oder durch geringfügige Dickenunterschiede⁹ erklärt werden. Da der Herstellungsprozess der gleiche war, ist auch bei den hier untersuchten Tunnelkontakten kein einheitliches Verhalten zu erwarten.

So gibt es auf der Heterostruktur zwei Arten von Tunnelkontakten. Die einen besitzen bei tiefen Temperaturen ($T \lesssim 100$ K) einen hohen Widerstand (OFF-Zustand) und einen inversen TMR, während die anderen einen kleinen Widerstand (ON-Zustand) und einen normalen TMR aufweisen (Abb. 7.4a). So beträgt der TMR in Abb. 7.4a bei $T = 50$ K im OFF-Zustand bei einem Widerstand $R_{\text{Kontakt}} \approx 15$ k Ω etwa $-8,4\%$ bzw. im ON-Zustand bei einem Widerstand $R_{\text{Kontakt}} \approx$

⁸Der Widerstand der unteren Elektrode ist mehr als eine Größenordnung kleiner als der Widerstand des Tunnelkontakts (s. Anhang A) und beeinflusst somit den gemessenen Widerstand nicht [85].

⁹Da die PZT-Barriertendicke in etwa mit der kritischen PZT-Schichtdicke übereinstimmt, kann eine Abweichung um eine Einheitszelle von der nominellen Dicke schon eine Änderung von ferroelektrisch zu paraelektrisch bedingen.

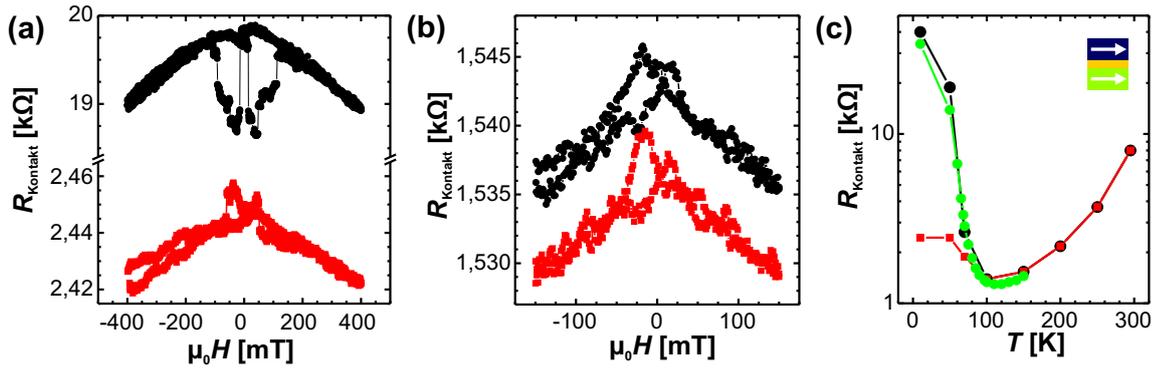


Abb. 7.4: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands R_{Kontakt} von zwei Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere im Tieftemperatur-OFF- ($-\bullet-$) bzw. ON-Zustand ($-\square-$) bei (a) $T = 50 \text{ K}$ und (b) $T = 150 \text{ K}$. (c) Temperaturabhängigkeit des Widerstands R_{Kontakt} der Kontakte aus (a) bzw. (b) und eines weiteren Kontakts im Tieftemperatur-OFF-Zustand ($-\bullet-$) für $M_1 \rightarrow M_2$. Der Widerstand wurde mit einer Spannung von 10 mV gemessen.

2,4 k Ω etwa +0,3%. Das RA -Produkt der Tunnelkontakte im ON-Zustand ($RA = 9,6 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$ bei 10 mV) ist ähnlich dem RA -Produkt der ferroelektrischen Tunnelkontakte im ON-Zustand aus Kap. 6.3 mit deutlich kleinerer Fläche ($A = 0,04 \mu\text{m}^2$ im Vergleich zu $A = 4000 \mu\text{m}^2$) und gleicher PZT-Dicke ($\sim 6 \text{ M}\Omega\mu\text{m}^2$ bei Raumtemperatur¹⁰). Im Gegensatz zu den in Kap. 6.3 untersuchten Tunnelkontakten und den Tunnelkontakten mit 3,2 nm dicker PZT-Barriere ist der Widerstand mit einer Spannung von bis zu $V = \pm 3 \text{ V}$ nicht remanent veränderbar. Auch der TMR wird nicht remanent durch eine solche Spannung beeinflusst.

Die Form der R - H -Kurve ist für beide Arten von Tunnelkontakten bei $T = 50 \text{ K}$ deutlich unterschiedlich (Abb. 7.4a). Die Koerzitivfelder des LSMO sind mit $\mu_0 H_{c,1} \approx 12 \text{ mT}$ für beide Arten gleich und stimmen mit denen der Tunnelkontakte mit 3,2 nm dicker PZT-Barriere überein. Allerdings schaltet die Magnetisierung von Co bei $\mu_0 H_{c,2} \approx 100 \text{ mT}$ im OFF-Zustand bzw. bei $\mu_0 H_{c,2} \approx 55 \text{ mT}$ im ON-Zustand. Das unterschiedliche Schaltverhalten der Co-Magnetisierung für die beiden Arten von Tunnelkontakten kann auf verschiedene Grenzflächeneigenschaften an der Co/PZT-Grenzfläche beruhen, welche die Nukleation von ferromagnetischen Domänen und die Domänenwandbewegung beeinflussen [17]. Die verschiedenen Grenzflächeneigenschaften sind durch die beiden Widerstandszustände offenkundig. Sie können entweder durch selektive Kontamination der Grenzfläche während des *ex situ*-Herstellungsprozesses, die auch den Polarisationszustand des PZT beeinflusst, oder durch den Polarisationszustand des PZT selbst hervorgerufen werden.

Auch oberhalb der Schaltfelder, wo keine Widerstandshysterese vorhanden ist, ist der Widerstand der Tunnelkontakte eine Funktion des angelegten Magnetfelds. Für beide Arten von Tunnelkontakten führt ein höheres Magnetfeld zu einem kleineren Widerstand. Dieser Magnetwiderstand ist deutlich größer als der Magnetwiderstand der LSMO-Elektrode bei gleicher Temperatur (Kap. 5.1). Das Verhalten kann durch ungesättigte magnetische Momente an der Grenzfläche zwischen den Elektroden und der Barriere erklärt werden, die mit steigendem Feld ausgerichtet werden [224].

Wird die Temperatur auf 150 K erhöht, unterscheiden sich beide Tunnelkontakte nur wenig

¹⁰Für direktes Tunneln ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstands gering.

(Abb. 7.4b). Die Widerstände haben in etwa die gleiche Größe ($R_{\text{Kontakt}} \approx 1,5 \text{ k}\Omega$), und auch die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes ist ähnlich. So ist der TMR für beide Tunnelkontakte normal und relativ klein ($\text{TMR} \lesssim 0,5\%$).

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands ist in Abb. 7.4c für drei verschiedene Tunnelkontakte dargestellt, zwei im Tieftemperatur-OFF- und einer im ON-Zustand. Der Widerstand im ON-Zustand ist zwischen 10 K und 50 K etwa konstant. Zwischen 50 K und 100 K nimmt der Widerstand aller Tunnelkontakte mit steigender Temperatur ab, wobei der Widerstand der beiden Tunnelkontakte im OFF-Zustand stärker abnimmt als der Widerstand des Tunnelkontakts im ON-Zustand. Die Widerstandsänderung im OFF-Zustand zwischen 50 K und 100 K beträgt mehr als eine Größenordnung.

Ab etwa 100 K ist der Widerstand beider Arten von Tunnelkontakten etwa gleich. Für Temperaturen oberhalb von 100 K steigt der Widerstand der Tunnelkontakte wieder an. Dieser Widerstandsanstieg ähnelt der Temperaturabhängigkeit der LSMO-Elektrode, kann aber nicht durch diese erklärt werden, da der Widerstand der LSMO-Elektrode mehr als eine Größenordnung kleiner als der Widerstand des Tunnelkontakts ist (s. z. B. Abb. 7.3b). Auch Defekte in der Barriere erklären diese Temperaturabhängigkeit nicht. So wäre zu erwarten, dass bei einer stark defekthaltigen Barriere der Widerstand aufgrund thermisch aktivierter Transportprozesse mit steigender Temperatur sinkt [133, 224, 229]. Eine mögliche Erklärung der Temperaturabhängigkeit für $T > 100 \text{ K}$ wäre, dass der Tunnelprozess hier durch die Änderung der Zustandsdichte an der Fermi-Energie des LSMO mit der Temperatur dominiert ist [234].

Das temperaturabhängige Verhalten der Tunnelkontakte könnte darauf beruhen, dass bei tiefen Temperaturen das PZT hauptsächlich in seiner ferroelektrischen Phase¹¹ vorliegt. Je nach Grenzflächeneigenschaften an der PZT/Co-Grenzfläche wird die eine oder die andere Polarisationsrichtung bevorzugt. In Analogie zu Kap. 7.1.1 gibt es damit zwei Widerstandszustände mit jeweils unterschiedlichem TMR. Aufgrund der unter Umständen großen Unterschiede in den Grenzflächeneigenschaften, die z. B. zu einem Imprint führen [236], kann das Schalten der Polarisationsrichtung verhindert sein. Somit kann auch der Widerstand und der TMR nicht durch Anlegen einer Spannung geschaltet werden.

Wird die Temperatur erhöht, kann das hohe Depolarisationsfeld in der PZT-Barriere die ferroelektrische Polarisation von PZT unterdrücken [66, 146]. So hängt die Curie-Temperatur eines Ferroelektrikums von der Dicke [237, 238], dem Verspannungszustand [35] und den elektrischen Randbedingungen [239, 240] ab. Hierbei führen insbesondere eine geringere Dicke und eine schlechtere elektrische Abschirmung der Polarisationsladungen zu einer reduzierten Curie-Temperatur [237, 239, 240]. In den hier untersuchten Tunnelkontakten geschieht der ferroelektrische Phasenübergang zwischen 50 und 100 K. Dies ist in Übereinstimmung mit einigen in Kap. 6.3 untersuchten Tunnelkontakten, die bei Raumtemperatur kein ferroelektrisches Verhalten zeigten¹².

Oberhalb des Phasenübergangs liegt PZT in paraelektrischer Phase vor. Somit ist oberhalb von etwa 100 K nur noch ein Widerstandszustand und ein TMR zu beobachten. Der Widerstand bei 100 K ist geringer als er für eine Temperatur unterhalb des Phasenübergangs ist. Dies

¹¹Genau genommen darf nicht von ferroelektrischer Phase gesprochen werden, da hierfür die elektrische Schaltbarkeit des Polarisationszustandes notwendig ist. Dies ist hier nicht möglich.

¹²Die Abweichung zu den Tunnelkontakten, die ferroelektrisches Verhalten aufweisen, kann durch eine nur eine Einheitszelle unterschiedliche Dicke erklärt werden, da die PZT-Dicke etwa der kritischen ferroelektrischen Dicke entspricht. Diese Abweichung liegt innerhalb der experimentellen Dickenschwankung.

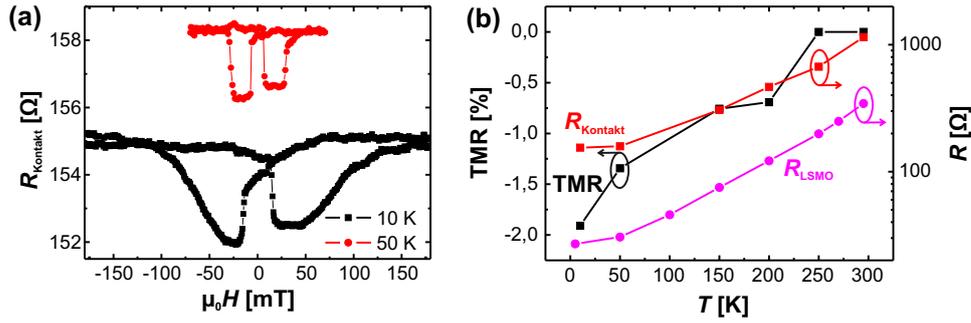


Abb. 7.5: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands R_{Kontakt} von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit 1 nm dicker PZT-Barriere bei $T = 10$ K (—■—) bzw. $T = 50$ K (—●—). (b) Temperaturabhängigkeit des TMR (—■—), des Widerstandes des Tunnelkontakts R_{Kontakt} (—■—) für $M_1 \Rightarrow M_2$ und der unteren LSMO-Elektrode R_{LSMO} (—●—). Der Widerstand wurde mit einer Spannung von 10 mV gemessen. R_{LSMO} wurde aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von LSMO berechnet (s. Anhang A).

kann damit erklärt werden, dass der Widerstand eines Tunnelkontakts mit einer Barriere in der paraelektrischen Phase kleiner als in der ferroelektrischen Phase desselben Barrierenmaterials ist [68, 118]. Dieser Effekt basiert auf einer veränderten elektronischen Struktur des Barrierenmaterials [118]. Da der ferroelektrische Phasenübergang in einem verspannten dünnen Film meist nicht abrupt (wie der in Volumeneinkristallen) ist [35, 114], ist auch die Abnahme des Widerstandes durch den Phasenübergang nicht abrupt, sondern über ca. 50 K ausgedehnt.

Bei einer noch dünneren PZT-Barriere ist also nicht zu erwarten, dass ein ferroelektrischer Elektrowiderstand oder ein remanenter Einfluss eines Spannungspulses auf den TMR beobachtbar ist.

7.1.3 Andere PZT-Barriertdicken

Abbildung 7.5a zeigt die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes eines Tunnelkontakts auf der Co/PZT/LSMO-Heterostruktur mit $\sim 1,0$ nm dicker PZT-Barriere bei $T = 10$ K und $T = 50$ K. Der TMR ist invers. Er beträgt etwa $-1,9\%$ bzw. $-1,3\%$ bei $T = 10$ K bzw. $T = 50$ K und ist somit klein im Vergleich zu den bei anderen PZT-Dicken erreichten TMR-Werten. Auch der Widerstand R_{Kontakt} eines Tunnelkontakts ist deutlich kleiner als für diese PZT-Dicke aus dem exponentiellen Zusammenhang zwischen Widerstand und Barriertdicke zu erwarten (s. auch Abb. 7.1b). Weder der Widerstand eines Tunnelkontakts noch der TMR werden durch das Anlegen einer elektrischen Spannung beeinflusst.

Da das PZT hier in einer Dicke ($d \approx 1$ nm) unterhalb der kritischen ferroelektrischen Schichtdicke vorliegt ($d_c \approx 1,6$ nm, s. Kap. 2.2.2) ist die PZT-Barriere paraelektrisch. Somit tritt kein Elektrowiderstand auf und der Widerstand ist kleiner, als er bei einer ferroelektrischen Barriere wäre (s. o.). Eine weitere Erklärung für den niedrigen Widerstand wäre eine nicht geschlossene PZT-Schicht, allerdings liegt hier das RA -Produkt (s. Abb. 7.1) in einer Größenordnung, die für Tunnelstrukturen zu erwarten ist [97]. Somit ist diese Erklärung unwahrscheinlich.

Sowohl der TMR (Abb. 7.5b) als auch die Schaltfelder des Widerstandes (Abb. 7.5a) nehmen mit steigender Temperatur ab, wie auch für die anderen Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte. Auch wenn der Widerstand der Tunnelkontakte recht gering ist, kann der TMR sowie seine Temperaturabhängigkeit nicht auf der Magnetfeldabhängigkeit der unteren LSMO-Elektrode

beruhen, da der TMR eines Tunnelkontakts mit steigender Temperatur sinkt, während der Magnetwiderstand von LSMO steigt (s. Kap. 5.1). Die Ursachen für die Abnahme des TMR mit steigender Temperatur wurden in Kap. 7.1.1 diskutiert.

Das temperaturabhängige Verhalten des Widerstandes unterscheidet sich deutlich von dem der Tunnelkontakte mit 3,2 nm dicker Barriere. Es ähnelt eher den Tunnelkontakten mit 1,6 nm dicker PZT-Barriere bei hohen Temperaturen ($T > 100$ K) und LSMO-Filmen. Da der Widerstand der Tunnelkontakte aber für alle relevanten Temperaturen deutlich größer als der Serienwiderstand der unteren LSMO-Elektrode ist (Abb. 7.5b), kann die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von LSMO das temperaturabhängige Verhalten nicht erklären. Eine mögliche Erklärung ist eine Änderung der Zustandsdichte an der Fermi-Energie der LSMO/PZT-Grenzfläche mit steigender Temperatur (s. o.) [234].

Die Tunnelkontakte mit einer 6,4 nm dicken PZT-Barriere zeigen im Gegensatz zu den Tunnelkontakten mit 1,0 nm dicker Barriere einen Elektrowiderstand (s. Abb. 7.1b) aber keinen TMR. Da die PZT-Schichtdicke hier deutlich oberhalb der kritischen ferroelektrischen Schichtdicke von PZT liegt, folgt daraus, dass die PZT-Barriere ferroelektrisch ist. In Analogie zu den anderen PZT-Dicken tritt ein ferroelektrischer Elektrowiderstand auf. Aufgrund der großen Dicke der Barriere ist allerdings der vorherrschende Transportprozess vermutlich nicht mehr direktes, spinabhängiges Tunneln, sondern Tunneln über Defektzustände. Da es dabei zu Spinstreuung kommt und der Transportprozess somit nicht mehr spinabhängig ist, tritt kein TMR auf.

Die Dicke der ferroelektrischen Barriere ist folglich entscheidend, um den ferroelektrischen Elektrowiderstand und den TMR in einem Tunnelkontakt zu kombinieren. Zu kleine Barrierendicken ($d \lesssim 1,6$ nm für PZT) führen zu einem Verlust der Ferroelektrizität der Barriere. Dicke Barrieren ($d \gtrsim 6$ nm) wirken sich zwar vorteilhaft auf das ferroelektrische Verhalten der Barriere aus, unterdrücken aber direktes Tunneln und führen somit zu einem Verlust des TMR. Im Folgenden werden Erklärungsmöglichkeiten gegeben, die den Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf die Spinpolarisation, bzw. den TMR, erklären.

7.1.4 Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf den TMR

Der TMR wurde in Kap. 7.1.1 am Beispiel von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit einer 3,2 nm dicken PZT-Barriere durch Spannungspulse unterschiedlicher Polarität reversibel von invers zu normal und umgekehrt geändert. Diese Änderung kann einerseits auf dem Schalten der ferroelektrischen Polarisation, vgl. [10, 11, 135–137, 141], oder auf elektrochemischen Prozessen in der Barriere oder an den Grenzflächen zwischen Barriere und Elektroden beruhen. So wurde die remanente Änderung des TMR durch Spannungspulse im Bereich von einigen Volt experimentell auch für nicht-ferroelektrische Barrieren gefunden [241–244].

In $\text{Co}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}/\text{STO}/\text{LSMO}$ - [241], $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{MgO}/\text{Fe}$ - [242] oder $\text{Fe}/\text{V}/\text{MgO}/\text{Fe}$ -Tunnelkontakten [244] wird die Änderung des TMR durch Spannungspulse mit elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden/Barriere-Grenzflächen erklärt. Für diese Effekte ist allerdings eine signifikante Dotierung der oberen Elektrode an der Grenzfläche zur Barriere mit einem anderen Metall mit höherer Sauerstoffaffinität (z. B. Chrom (Cr) bzw. Vanadium (V)) notwendig. So wird das Cr oder V durch elektrochemische Reaktionen, die von der Spannung ausgelöst werden, oxidiert. Dies führt zu Sauerstoffleerstellen in der Barriere [241, 242, 244]. Für die Tunnelkontakte mit MgO-Barriere führt dies zu einem spinunabhängigen Transportkanal, der parallel

zum spinabhängigen Transportkanal liegt und einen Elektrowiderstand aufweist [242, 244]. Dieses Modell der unabhängigen Transportkanäle kann die Änderung des Vorzeichens des TMR aber nicht erklären. Allerdings kann in $\text{Co}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}/\text{STO}/\text{LSMO}$ -Tunnelkontakten der TMR remanent von normal zu invers elektrisch geschaltet werden [241]. Dies funktioniert aber nicht in $\text{Co}/\text{STO}/\text{LSMO}$ -Tunnelkontakten [241], welche chemisch und strukturell ähnlich zu den in dieser Arbeit untersuchten $\text{Co}/\text{PZT}/\text{LSMO}$ -Tunnelkontakten sind.

Auch durch resonantes Tunneln über Defekte in der Barriere kann die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen geändert werden [245]. Liegen Defekte mit einer Energie in der Nähe der Fermi-Energie in der Barriere vor, tritt resonantes Tunneln auf. Die Ladungsträger, die resonant tunneln, können eine andere Spinpolarisation mit insbesondere anderem Vorzeichen besitzen als diejenigen, die direkt tunneln [245]. Je nachdem, welcher Tunnelprozess den Transport durch die Barriere dominiert, ist demnach die Spinpolarisation unterschiedlich. Ein Spannungspuls, der Defekte an der Fermi-Energie in der Barriere entstehen bzw. verschwinden lässt, kann somit die Spinpolarisation umkehren. Dies wurde für Tunnelkontakte aus Nanodrähten mit einem Durchmesser < 100 nm gezeigt [243, 245]. Für dünne Filme mit großen Elektroden ($A > 1\mu\text{m}^2$), wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, wird über viele Defekte gemittelt. Daher ist dieser Effekt wahrscheinlich nicht zu erwarten [245]. Somit kann resonantes Tunneln die hier gefundene Inversion des TMR nicht erklären.

In Kap. 6.3 wurde nachgewiesen, dass mit ähnlichen elektrischen Feldern, wie den in diesem Kapitel benutzten, die ferroelektrische Polarisation von PZT-Barrieren mit ähnlicher Dicke geschaltet wird. Da die ferroelektrische Polarisation den Transport durch die Barriere beeinflusst, führt dies zu einem ferroelektrischen Elektrowiderstand. Auch eine Änderung des TMR kann somit durch das Schalten der Polarisation bedingt sein. Da in den $\text{Co}/\text{PZT}/\text{LSMO}$ -Tunnelkontakten die Barriere ferroelektrisch und die Elektroden ferromagnetisch sind, kann somit eine magnetoelektrische Wechselwirkung zu dieser Kopplung zwischen ferroelektrischer Polarisation und Spinpolarisation führen. Die magnetoelektrische Kopplung hier ist geringer als z. B. im Fall von BaMnF_4 , einem intrinsischen multiferroischen Material, in dem die Magnetisierungsrichtung und die Polarisationsrichtung starr gekoppelt sind [9, 246]. Um vier remanente unabhängige Zustände zu erhalten, ist allerdings eine geringere Kopplung, wie hier beobachtet, notwendig [9]. In multiferroischen Heterostrukturen wird der Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf die magnetischen Eigenschaften an einer Ferroelektrikum/Ferromagnet-Grenzfläche über Hybridisierung an der Grenzfläche [26, 140], spinabhängiges Abschirmen der Polarisationsladungen [137, 139, 247], Dotierung der magnetischen Schicht [25, 248] oder Übertrag von Verspannungen [23] erklärt. Letzterer Mechanismus kann aber für dünne epitaktische Filme in der Geometrie eines Tunnelkontakts auf einem dicken Substrat, welches nur als passive Wachstumsgrundlage dient, vernachlässigt werden [249].

Für die hier verwendete Komposition von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,3$)¹³ wird an der Grenzfläche zwischen LSMO und PZT kein signifikanter magnetoelektrischer Effekt der ferroelektrischen Polarisation auf die Spinpolarisation oder Magnetisierung von LSMO erwartet [10, 250]. Da LSMO außerdem eine 100 %ige Spinpolarisation¹⁴ [51] besitzt, kann es als Analysator für die Spinpolarisation der vom Co tunnelnden Elektronen benutzt werden [10, 223]. Die Spinpolarisation

¹³Für $x = 0,2$ oder $x = 0,5$ kann ein magnetoelektrischer Effekt an der Grenzfläche auftreten, da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ in diesem Fall näher an seinen magnetischen Phasenübergängen liegt [25, 248, 250].

¹⁴An der Fermi-Energie des LSMO liegen demnach keine Minoritätsspinzustände vor. Die Bandlücke für Minoritätsladungsträger erstreckt sich von 350 meV unterhalb [251] bis 400 meV oberhalb [51] der Fermi-Energie.

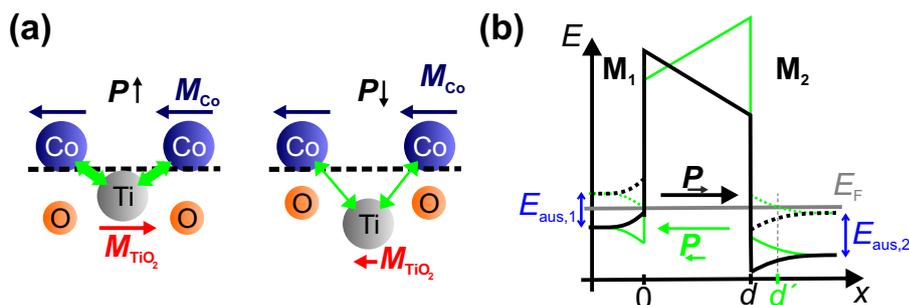


Abb. 7.6: Schematische Darstellung des Einflusses der Polarisation auf den TMR: (a) Mikroskopisches Modell der Grenzfläche zwischen Co und PZT, vgl. [253], mit zum Co bzw. vom Co weg orientierter Polarisation P (links bzw. rechts). Die Änderung der Magnetisierung M_{TiO_2} auf der TiO_2 -Atomlage an der Grenzfläche beruht auf den unterschiedlichen Bindungslängen zwischen Co und Ti (grüne Pfeile) für die beiden Polarisationsrichtungen. Die Grenzfläche ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. (b) Profil der potentiellen Energie E (für Elektronen) in einer Ferromagnet/Ferroelektrikum/Ferromagnet-Tunnelstruktur mit Polarisation P_{\rightarrow} (schwarz) bzw. P_{\leftarrow} (grün), vgl. [137]. Die durchgezogenen (gepunktete) Linien repräsentieren die potentielle Energie für Majoritätsladungsträger (Minoritätsladungsträger). Metall M_1 stellt ein Halbmetall dar.

der tunnelnden Elektronen an der Co/PZT-Grenzfläche wird durch die magnetischen Eigenschaften weniger Atomlagen an der Grenzfläche bestimmt. Im Fall von STO/Co-Grenzflächen ist die Spinpolarisation beispielsweise negativ [125], da das auf dem Ti-Atom an der Grenzfläche induzierte magnetische Moment antiparallel zum magnetischen Moment des Co orientiert ist [252].

Für Fe/BTO- und Fe/PTO-Grenzflächen wurde durch *ab initio*-Rechnungen gezeigt, dass das auf der TiO_2 -Ebene induzierte magnetische Moment von der Polarisationsrichtung des Ferroelektrikums abhängt¹⁵ [202, 253]. So beträgt das magnetische Moment auf der TiO_2 -Atomlage an einer Grenzfläche zwischen Fe und PTO $0,1 \mu_B$ für vom Fe weg orientierte Polarisation bzw. $-0,31 \mu_B$ für zum Fe orientierte Polarisation [202]. Da für Fe ein positives Moment angenommen wurde, ist folglich das magnetische Moment auf der TiO_2 -Atomlage parallel bzw. antiparallel zum Moment des Fe. Die Magnetisierung auf der TiO_2 -Atomlage beruht auf der Hybridisierung zwischen Fe und Ti. Das obige Verhalten wird sogar qualitativ für teilweise oxidiertes Fe gefunden [202]. In der Tat wurde vor kurzem durch resonante magnetische Röntgenstreuung eine (magnetische) Hysterese auf den Ti- und O-Atomen an einer Grenzfläche zwischen Co oder Fe und BTO gemessen [141]. Übertragen auf die in dieser Arbeit untersuchte Co/PZT-Grenzfläche ist die hypothetische Situation schematisch in Abb. 7.6a dargestellt.

Wird die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen von der TiO_2 -Atomlage an der Grenzfläche bestimmt [252], ist sie demnach für zum LSMO bzw. Co orientierte Polarisation positiv bzw. negativ. Da die Spinpolarisation von LSMO positiv ist [51], ist der TMR für zum LSMO orientierte Polarisation normal und für zum Co orientierte Polarisation invers. Dies ist auch das experimentelle Ergebnis dieses Kapitels.

Eine andere Erklärung der Inversion des TMR durch Schalten der ferroelektrischen Pola-

¹⁵In die Untersuchungen flossen nur einige Monolagen dünne Fe-Schichten ein [202, 253]. Für dickere Fe-Filme ändert sich die magnetische Anisotropie. Die Magnetisierung liegt dann in der Ebene und nicht mehr senkrecht zu ihr. Die Beziehung zwischen der Magnetisierung des Metalls und dem induzierten magnetischen Moment auf der TiO_2 -Atomlage ändert sich nicht.

risierung basiert auf dem spinabhängigen Abschirmen der Polarisationsladungen [137, 254]. Das zugrundeliegende Modell lehnt sich an das elektrostatische Modell einer ferroelektrischen Barriere [119] (s. Kap. 3.1) an. Aufgrund der Austauschwechselwirkung spalten sich die energetischen Bänder in den ferromagnetischen Elektroden auf. Die untere Bandkante des Leitungsbandes für Minoritätsladungsträger liegt um E_{Aus} energetisch höher als die für Majoritätsladungsträger. Für Halbmetalle liegt die Fermi-Energie E_{F} zwischen den beiden Bandkanten und das Leitungsband für Minoritätsladungsträger ist nicht besetzt. Dies ist in Abb. 7.6b für M_1 der Fall.

Wird nun für eine der Polarisationsrichtungen, hier P_{\leftarrow} , die Unterkante des Leitungsbandes für Minoritätsladungsträger in dem anderen Metall M_2 , z. B. Co, über die Fermi-Energie gehoben, ist die Breite der Potentialbarriere für Minoritäts- und Majoritätsladungsträger für diese Polarisationsrichtung unterschiedlich [137]. Für die andere Polarisationsrichtung kann die Potentialbreite für beide Ladungsträgerarten gleich sein. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 7.6b dargestellt. Bei zum Co (M_2) orientierter Polarisierung ist die Potentialbarriere, die Minoritäts- und Majoritätsladungsträger erfahren, gleich breit (d in Abb. 7.6b). Der TMR ist durch die Spinpolarisationen von LSMO und Co gegeben und ist in Analogie zu Co/STO/LSMO-Tunnelkontakten invers. Zeigt die Polarisierung dagegen in Richtung der LSMO-Elektrode (M_1) ist die Potentialbarriere für die Minoritätsladungsträger im Co breiter (d') als für die Majoritätsladungsträger ($d, d' > d$). Da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell von der Barrierendicke abhängt, wird das Tunneln der Minoritätsladungsträger im Co unterdrückt. Der TMR ist folglich normal, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen dieses Kapitels.

Zusätzlich hängt die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen von der Barrierenform [254] und -höhe [128] ab. Je nach Barrierenhöhe kann sogar die Spinpolarisation und der TMR das Vorzeichen wechseln [128]. Im Fall einer ferroelektrischen Barriere ist die Form und auch die Höhe der Barriere für die beiden Polarisationsrichtungen unterschiedlich (s. Kap. 3.1)¹⁶. Somit könnte auch dies die Ursache für die Abhängigkeit der Spinpolarisation von der ferroelektrischen Polarisationsrichtung sein.

Welches der vorgestellten Modelle die Ursache der Wechselwirkung zwischen ferroelektrischer Polarisierung und Spinpolarisation ist, bedarf weiterer theoretischer Rechnungen, die über diese Arbeit hinausgehen.

7.2 LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakte

Die Eigenschaften der Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte unterscheiden sich je nach Grenzflächeneigenschaften an der Co/PZT-Grenzfläche, wie insbesondere in Kap. 7.1.2 und Kap. 6.3 erläutert wurde. Die unterschiedlichen Grenzflächeneigenschaften wurden auf die *ex situ*-Abscheidung der oberen Co-Elektrode zurückgeführt. Saubere Grenzflächen und damit kontrollierte Grenzflächeneigenschaften an dieser Grenzfläche können durch *in situ*-Abscheidung der oberen Elektrode erreicht werden. Hierzu kann entweder eine PLD mit angeschlossener Verdampfungskammer für ferromagnetische Übergangsmetalle als obere Elektrode oder das Wachstum einer oxidischen oberen Elektrode in der PLD verwendet werden. Letzterer Ansatz wird im Folgenden mit LSMO/PZT/LSMO-Heterostrukturen verfolgt.

In Abb. 7.7 ist der Widerstand von Tunnelkontakten auf solchen LSMO/PZT/LSMO-

¹⁶Eine andere Möglichkeit, die Barrierenhöhe zu ändern, sind oben erwähnte elektrochemische Reaktionen an der Grenzfläche, die aber z. B. in Co/STO/LSMO nicht gefunden wurden [241].

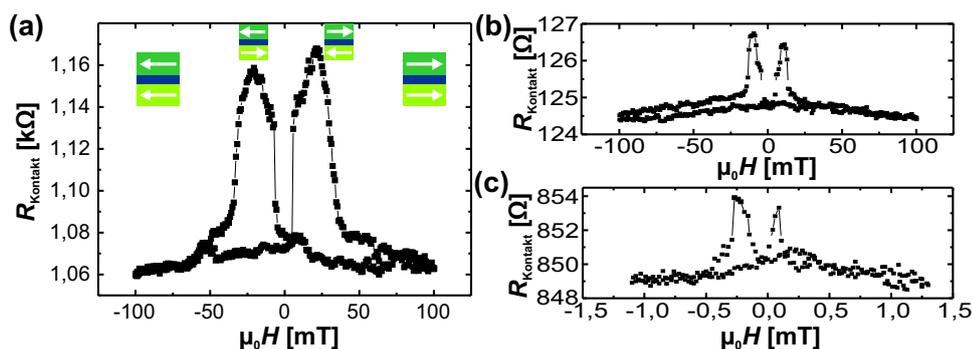


Abb. 7.7: Magnetfeldabhängigkeit H des Widerstandes R_{Kontakt} eines LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit Dicke (a) $d = 5$ nm, (b) $d = 2,5$ nm beides bei einer Temperatur $T = 5$ K, bzw. (c) $d = 2,5$ nm bei $T = 270$ K. Der Widerstand wurde bei einer konstanten Spannung von 10 mV gemessen. Die weißen Pfeile in (a) geben die Magnetisierungsrichtung in den Elektroden an.

Heterostrukturen in Abhängigkeit vom Magnetfeld dargestellt. Deutlich erkennbar sind die beiden Widerstandsniveaus für parallele und antiparallele Magnetisierung der Elektroden. Der Widerstand bei antiparalleler Magnetisierung ist größer als bei paralleler Magnetisierung. Es liegt demnach ein normaler TMR vor. Dies wird bei identischen Elektroden mit dementsprechend gleichen Spinpolarisationen (insbesondere mit gleichem Vorzeichen) erwartet (s. Gl. 2.11). Bei einer Temperatur von 5 K beträgt der TMR 8,0 % für einen Tunnelkontakt mit 5 nm dicker PZT-Barriere (Abb. 7.7a) und 2,4 % für eine 2,5 nm dicke PZT-Barriere (Abb. 7.7b). Der maximal gemessene TMR betrug $\sim 8,6$ % für die dickere Barriere. Dies ist deutlich geringer als theoretisch aus der 100 %igen Spinpolarisation von LSMO zu erwarten. So wurde für LSMO/STO/LSMO-Tunnelkontakte ein TMR von 1800 % gefunden [127]. Wie schon für den Fall der Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte erläutert, kann dies an einer reduzierten Spinpolarisation an den PZT/LSMO-Grenzflächen [226], an Defekten in der Barriere [227] oder an den Grenzflächen [228], an spinunabhängigen Transportkanälen [92] oder an der Domänenstruktur der Elektroden [229] liegen.

Die Schaltfelder des Widerstandes bei 5 K sind $\mu_0 H_{c,1} \approx 6$ mT und $\mu_0 H_{c,2} \approx 33$ mT für die Tunnelkontakte mit 5 nm dicker PZT-Barriere bzw. $\mu_0 H_{c,1} \approx 6,5$ mT und $\mu_0 H_{c,2} \approx 14$ mT für die 2,5 nm dicke PZT-Barriere. Diese Schaltfelder entsprechen den magnetischen Koerzitivfeldern der Elektroden, die sich für die untere und obere LSMO-Elektrode unterscheiden. Die Koerzitivfelder von LSMO in Tunnelkontakten bei tiefen Temperaturen aus der Literatur liegen in demselben Bereich [231, 233, 235]. Der Unterschied zwischen den beiden Elektroden kann aus der unterschiedlichen Form oder einer unterschiedlichen Mikrostruktur der Elektroden resultieren. So ist die obere Elektrode im Mikrometerbereich lateral strukturiert und nur etwa halb so dick wie die untere Elektrode. Eine daraus resultierende unterschiedliche Formanisotropie könnte zu unterschiedlichen Koerzitivfeldern führen [231]. Dieser Effekt kann aber aufgrund der Größe der oberen Elektroden ($\sim 60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$) wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Da das LSMO einmal auf STO und einmal auf PZT gewachsen ist, können sich die Elektroden bezüglich ihrer Grenzflächeneigenschaften, Verspannungszustände oder Defektdichten unterscheiden. Dies beeinflusst die Nukleation von ferromagnetischen Domänen bzw. die Domänenwandbewegung, welche zum Schalten der Magnetisierung nötig sind, und damit auch das Koerzitivfeld [17].

Im Gegensatz zu Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit einer Dicke $d \gtrsim 3,2$ nm kann unab-

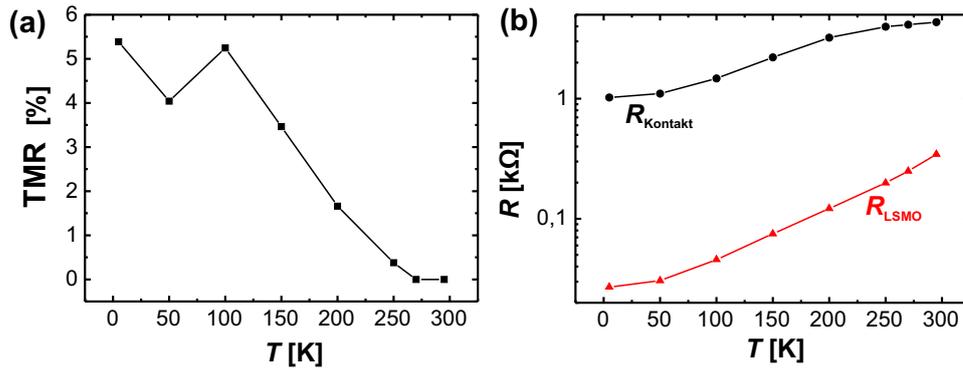


Abb. 7.8: Temperaturabhängigkeit T (a) des TMR und (b) des Widerstands R_{Kontakt} bei $M_1 \rightleftharpoons M_2$ (—•—) eines LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit $d = 5$ nm (gemessen bei einer konstanten Spannung von 10 mV) und des berechneten Serienwiderstands R_{LSMO} (—▲—) der unteren LSMO-Elektrode (s. Anhang A).

hängig von der Dicke der PZT-Barriere ($d \leq 5$ nm) bis zu Spannungen von $V = \pm 3$ V weder ein Elektrowiderstand noch ein remanenter Einfluss der Spannung auf den TMR beobachtet werden. So ist der TMR für LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakte immer positiv im Gegensatz zu den Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten (s. o.). Zusätzlich ist der Widerstand von LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakten bei ähnlicher PZT-Dicke und gleicher Kontaktfläche deutlich geringer (vgl. $R \approx 5$ k Ω für Co/PZT/LSMO mit 3,2 nm dickem PZT im ON-Zustand zu $R \approx 1$ k Ω für LSMO/PZT/LSMO mit 5,0 nm dickem PZT).

Die RA -Produkte bei $T = 5$ K betragen $RA \approx 0,4$ M $\Omega\mu\text{m}^2$ bzw. $RA \approx 4$ M $\Omega\mu\text{m}^2$ für die Tunnelkontakte mit 2,5 nm bzw. 5,0 nm dicker PZT-Barriere. Dies liegt in der Größenordnung, die typischerweise bei guten Tunnelbarrieren beobachtet wird [97], z. B. auch in LSMO/STO/LSMO-Tunnelkontakten [233]. Der große Unterschied zwischen den beiden Dicken (10-facher Widerstand für 2-fache Dicke) kann qualitativ durch die exponentielle Abhängigkeit des Stroms bzw. des Widerstands von der Dicke beim Tunneln erklärt werden (s. Kap. 2.3.2).

Der TMR kann bis ca. 270 K nachgewiesen werden (Abb. 7.7c). Mit steigender Temperatur sinkt der TMR-Wert (Abb. 7.8a) wie auch bei Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten (und in der Literatur [127, 228, 232, 255]) und verschwindet deutlich unterhalb der Curie-Temperatur T_c von LSMO-Filmen ($T_c \approx 340$ K aus Kap. 5.1). Die Koerzitivfelder nehmen mit steigender Temperatur ab und betragen bei 270 K nur noch $\mu_0 H_{c,1} \approx 0,1$ mT und $\mu_0 H_{c,2} \approx 0,2$ mT. Diese Abnahme ist in Übereinstimmung mit den MOKE-Hysteresekurven bei Raumtemperatur, in denen das Koerzitivfeld nicht mehr aufgelöst werden konnte (s. Kap. 5.1).

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands R_{Kontakt} eines LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit 5,0 nm dicker PZT-Barriere ist in Abb. 7.8b (—•—) dargestellt. Der Widerstand R_{Kontakt} steigt mit steigender Temperatur. Dies ist das gleiche Verhalten wie bei den Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit 1,0 nm dicker Barriere und auch wie bei den Tunnelkontakten mit 1,6 nm dicker Barriere für $T > 100$ K. Da auch hier der LSMO-Serienwiderstand R_{LSMO} für alle Temperaturen mindestens eine Größenordnung kleiner als R_{Kontakt} ist (s. Anhang A), kann R_{LSMO} die Temperaturabhängigkeit des Stroms durch den Tunnelkontakt nicht erklären. Eine mögliche Erklärung der Temperaturabhängigkeit könnte auf einer Änderung der Zustandsdichte an der Fermi-Energie des LSMO mit der Temperatur beruhen [234].

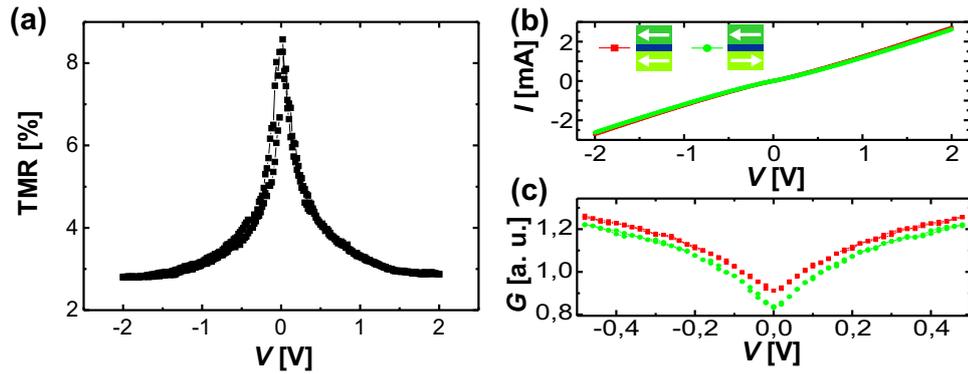


Abb. 7.9: Spannungsabhängigkeit V (a) vom TMR, (b) des Stroms I und (c) der Leitfähigkeit G eines LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakts mit 5 nm dicker PZT-Barriere bei einer Temperatur $T = 5$ K. Die Magnetisierung der Elektroden ist entweder parallel (—•—) oder antiparallel (—•—).

Im Gegensatz zu den Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten sinkt der TMR-Wert auch bei steigender Spannung V . Die Spannungsabhängigkeit des TMR in Abb. 7.9a hat die bereits für viele magnetische Tunnelbarrieren bekannte Form [256], die in ähnlicher Weise auch in LSMO-basierten Tunnelkontakten gefunden wurde [229, 251]. Der TMR halbiert sich, wenn die Spannung von $V = 10$ mV auf $V \approx 400$ mV erhöht wird. Dies ist im Vergleich zu Tunnelkontakten aus der Literatur eine vergleichsweise große Spannung [257] und spricht für die Qualität der Barriere [256, 257]. Eine starke Abnahme des TMR-Wertes mit steigender Spannung ist oft für niedrige mittlere Barrierenhöhen [98] oder Defekte [258–260] in der Barriere zu finden [92]. In diesem Fall sind zumindest im Vergleich zu Al_2O_3 -Barrieren¹⁷ niedrige mittlere Barrierenhöhen ersichtlich.

Die I - V -Kennlinie ist größtenteils linear (Abb. 7.9b) mit einer Abweichung vom ohmschen Verhalten hauptsächlich bei kleinen Spannungen ($|V| \lesssim 100$ mV). Folglich ist die Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit G (Abb. 7.9c) nicht parabelförmig. Es kann dementsprechend davon ausgegangen werden, dass nicht nur direktes Tunneln zum Transport beiträgt, sondern auch andere Transportmechanismen. Diese zu dem direkten Tunneln parallele Transportkanäle verringern auch den beobachteten TMR.

Sowohl die Temperatur- als auch die Spannungsabhängigkeit des TMR und des Widerstands sind für LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakte mit 2,5 nm dicker PZT-Barriere ähnlich. Da aber der Widerstand im Vergleich zu einer 5,0 nm dicken PZT-Barriere etwa eine Größenordnung kleiner ist, kann der Widerstand der unteren LSMO-Elektrode nicht mehr unbedingt vernachlässigt werden. Allerdings nimmt der TMR auch im Fall der 2,5 nm dicken Barriere mit steigender Temperatur ab, der Magnetwiderstand der unteren LSMO-Elektrode aber zu (s. Kap. 5.1). Somit kann insbesondere die beobachtete Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands, der TMR, nicht durch den Magnetwiderstand der unteren LSMO-Elektrode erklärt werden.

Im Folgenden werden mögliche Ursachen für das im Vergleich zu den Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit PZT-Dicken $d \gtrsim 1,6$ nm unterschiedliche Verhalten gegeben. Eine Erklärung ist in dem ferroelektrischen Verhalten von PZT zu finden. Die Abschirmlänge von LSMO ist normalerweise größer als die von Co. Dies führt zu einem großen Depolarisationsfeld in LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakten [122] und kann die ferroelektrische Polarisation von PZT

¹⁷Typische Barrierenhöhen von Al_2O_3 -Barrieren sind größer als 2,5 eV [98, 261].

unterdrücken [66, 146]. Somit kann kein ferroelektrischer TER gemessen werden. Des Weiteren wurde theoretisch gezeigt, dass der Widerstand eines Tunnelkontakts mit einer Barriere in der paraelektrischen Phase kleiner als in der ferroelektrischen Phase desselben Barrierenmaterials ist [68, 118]. Ein weiteres Indiz ist das ähnliche Verhalten in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit und das elektrische Schalten in Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit paraelektrischer PZT-Barriere mit etwa 1 nm Dicke. Zur Klärung ob die PZT-Barriere in den LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakten in der ferroelektrischen oder der paraelektrischen Phase vorliegt, sollten in Zukunft TEM- oder Röntgenuntersuchungen durchgeführt werden.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit beruht auf den Barriere/Elektrode-Grenzflächen. Sind diese wie in LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakten symmetrisch, d. h. beide Barriere/Elektrode-Grenzflächen sind gleich, wird im elektrostatischen Modell der ferroelektrischen Barriere prinzipiell kein TER erwartet (s. auch Kap. 3.3.2) [119]. Der kleinere Widerstand der Tunnelkontakte könnte in diesem Fall durch eine größere Defektdichte in der PZT-Barriere [97] oder durch eine im Vergleich zur Co/PZT-Grenzfläche deutlich kleinere Barrierenhöhe an der LSMO/PZT-Grenzfläche (s. z. B. Kap. 3.3.2) bedingt sein. Die experimentelle Situation ist aber eine andere. Erstens waren die Wachstumsbedingungen der PZT/LSMO-Heterostruktur für die beiden verschiedenen oberen Elektroden (Co und LSMO) gleich. Somit sollte der Unterschied in der PZT-Qualität nicht signifikant sein. Zweitens sind die Grenzflächen experimentell wahrscheinlich nicht identisch. So können sich beispielsweise die Sauerstoffleerstellenkonzentrationen (und damit die Abschirmrängen) in den LSMO-Elektroden unterscheiden. Auch die Terminierung der PZT-Barriere an den Grenzflächen kann unterschiedlich sein (TiO_2 oder PbO). Beides führt zu einer Asymmetrie der Grenzflächen und damit zu einem TER [136]. In der Tat wurde bereits in LSMO/BFO/LSMO-Tunnelkontakten ein Einfluss von Spannungspulsen auf den Widerstand und den TMR beobachtet [11]. Somit ist eine paraelektrische PZT-Barriere hier die wahrscheinlichere Erklärung.

7.3 Zusammenfassung

Je nach Dicke der PZT-Barriere tritt in Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten ein TMR oder ein Elektrowiderstand auf. Im optimalen Bereich der Barrierendicke ($d \approx 3,2$ nm) werden beide Effekte beobachtet. Somit ist der experimentelle Nachweis eines multiferroischen Tunnelkontakts anhand dieser Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte gelungen. Durch die Kombination der zwei ferroelektrischen Zustände (P zum Co oder zum LSMO orientiert) und der beiden ferromagnetischen Zustände ($M_1 \rightleftharpoons M_2$ oder $M_1 \rightarrow M_2$) treten vier remanente Zustände auf, die durch den Widerstand eines Tunnelkontakts ausgelesen werden können.

Zusätzlich beeinflusst die ferroelektrische Polarisierung die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen. So ist der TMR für Polarisierung in Richtung der Co-Elektrode invers und für eine zur LSMO-Elektrode hin orientierte Polarisierung normal. Da die Spinpolarisation an der LSMO-Grenzfläche positiv ist, kann demnach die Spinpolarisation an der Co/PZT-Grenzfläche reversibel durch Schalten der ferroelektrischen Polarisierung des PZT zwischen positiv und negativ geschaltet werden. Mögliche Ursachen dieser magnetoelektrischen Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Co und PZT wurden in verschiedenen Modellen dargelegt.

Ist die Barrierendicke geringer, verschwindet die ferroelektrische Polarisierung der PZT-Barriere unterhalb der Raumtemperatur und mit ihr der Elektrowiderstand. Je nach Barriere-

rendicke kann sie aber bei tieferen Temperaturen ($T \approx 100$ K für $d \approx 1,6$ nm) wiederhergestellt werden. Insgesamt stellen diese Beobachtungen vielversprechende Ergebnisse dar, die vor allem im Hinblick auf größere TMR-Werte, beispielsweise durch bessere Kontrolle über die Grenzflächen zwischen Barriere und Elektrode, z. B. durch *in situ*-Herstellungsprozesse, verbessert werden können.

Hierzu wurden LSMO/PZT/LSMO-Heterostrukturen *in situ* in der PLD hergestellt. In Tunnelkontakten auf diesen ist der TMR normal und es wurde kein Elektrowiderstand gefunden. Der Widerstand ist deutlich kleiner als bei Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit ähnlicher Barrierendicke. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten der LSMO/PZT/LSMO-Tunnelkontakte kann der Verlust der Ferroelektrizität von PZT in diesen Heterostrukturen aufgrund der großen Abschirmlänge von LSMO sein.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die Integration ferroelektrischer oder ferromagnetischer Materialien in Tunnelkontakte erlaubt die Untersuchung des komplexen Zusammenspiels verschiedener physikalischer Effekte, wie quantenmechanisches Tunneln, ferroelektrische Polarisation und spinpolarisierte Elektronen. In dieser Arbeit wurden ferroelektrische bzw. multiferroische Kondensatoren und Tunnelkontakte der Zusammensetzung Cu/PZT/LSMO bzw. Co/PZT/LSMO und LSMO/PZT/LSMO hergestellt und charakterisiert. Ziel dieser Arbeit war es, eindeutig nachzuweisen, dass der Elektrowiderstand in diesen Tunnelkontakten auf dem Schalten der ferroelektrischen Polarisation beruht. Außerdem wurde die Wechselwirkung zwischen ferroelektrischer Polarisation und Spinpolarisation an den Grenzflächen zwischen ferroelektrischer Barriere und ferromagnetischen Elektroden eines solchen multiferroischen Tunnelkontakts näher untersucht.

Zusammenfassung

Um Heterostrukturen mit möglichst großem ferroelektrischem Elektrowiderstand herzustellen, der experimentelle Untersuchungen vereinfacht, wurden zuerst Simulationen des Elektrowiderstands durchgeführt. Diese basierten auf dem elektrostatischen Modell einer ferroelektrischen Barriere. Alle untersuchten Transportmechanismen (Schottky-Emission, direktes Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln) zeigen in diesem Modell einen ferroelektrischen Elektrowiderstand. Der Elektrowiderstand steigt für alle diese Transportmechanismen mit zunehmender Barrierendicke an. Somit konnte das für direktes Tunneln bereits bekannte Ergebnis [119] um Schottky-Emission und Fowler-Nordheim-Tunneln erweitert werden. Gleichzeitig mit dem Anstieg des Elektrowiderstands nimmt allerdings die Leitfähigkeit der Heterostrukturen mit zunehmender Barrierendicke ab. Der größte Elektrowiderstand bei konstanter Barrierendicke kann durch Ändern des Transportmechanismus, z. B. von direktem Tunneln nach Fowler-Nordheim-Tunneln, durch Schalten der Polarisationsrichtung erreicht werden. Allerdings ist dies experimentell schwer zu verwirklichen.

Die Größe des Elektrowiderstands hängt außerdem von den Eigenschaften der Materialien ab, aus denen sich die Heterostrukturen zusammensetzen. Eine hohe ferroelektrische Polarisation, eine kleine statische Permittivität des Ferroelektrikums und relativ schlechte Abschirmeigenschaften der Elektroden sind vorteilhaft für einen großen Elektrowiderstand. Auch ein großer Unterschied in den Abschirmeigenschaften, d. h. der effektiven Abschirmlänge, der oberen und der unteren Elektrode erhöht den Elektrowiderstand. Aufgrund der experimentellen Randbedingungen an die untere Elektrode, da auf diese die ferroelektrische Barriere abgeschieden wird, besitzt die obere Elektrode ein größeres Potential, den Elektrowiderstand zu optimieren. Als ideale Heterostruktur auf Basis der in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden Cu/PZT/LSMO- und Co/PZT/LSMO-Heterostrukturen identifiziert.

Es wurden folglich LSMO/PZT-Heterostrukturen auf STO-Substraten mit der PLD hergestellt. Diese Heterostrukturen wurden durch thermisches Verdampfen von Übergangsmetallen, wie Cu oder Co, mit oberen Elektroden versehen. Die Strukturierung dieser Elektroden gelang entweder mittels NSL für Elektrodenflächen $\lesssim 1 \mu\text{m}^2$ oder mittels Schattenmasken für Elektrodengrößen von $\sim 4000 \mu\text{m}^2$. Die kondensatorähnliche Geometrie der so entstandenen Tunnelkontakte hat gegenüber einer Messspitze erstens den Vorteil, dass in der ferroelektrischen Schicht ein homogenes elektrisches Feld vorherrscht. Zweitens senkt diese gegenüber einer AFM-Messspitze auf der ferroelektrischen Oberfläche die Wahrscheinlichkeit eines elektrochemischen Prozesses beim Anlegen einer Spannung [188].

Die strukturelle Charakterisierung der LSMO- sowie der PZT-Schichten nach Optimierung der Wachstumsbedingungen durch Röntgendiffraktometrie, AFM und TEM zeigte die gewünschten strukturellen und morphologischen Eigenschaften: Das Wachstum auf STO ist epitaktisch und vollverspannt mit einer geringen Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauigkeit und mit nur wenigen ausgedehnten Defekten. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Elektrode LSMO, wie z. B. der spezifische Widerstand bei 10 K von $\rho_0 = 115 \mu\Omega\text{cm}$ und die Curie-Temperatur $T_C > 330 \text{ K}$, sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur [53]. Das PZT besitzt aufgrund der kompressiven Verspannung durch das STO-Substrat eine sehr hohe spontane Polarisierung von $P_S \approx 110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und behält seine ferroelektrischen Eigenschaften bis herab zu einer Dicke von ca. 1,6 nm. Diese ist eine der geringsten gemessenen ferroelektrischen Schichtdicken für PZT. Sie stimmt etwa mit den theoretischen Vorhersagen der kritischen ferroelektrischen Schichtdicke für PTO überein [79].

Auf lateral nanoskaligen Cu/PZT/LSMO- bzw. Co/PZT/LSMO-Kondensatoren bzw. Tunnelkontakten konnte bei Raumtemperatur durch kombinierte PFM- und I - V -Messungen im Zuge dieser Arbeit bewiesen werden, dass die Änderung des Widerstands durch ein elektrisches Feld auf dem Schalten der ferroelektrischen Polarisierung beruht. So stimmen die ferroelektrische Koerzitivspannung des PZT und die Spannung, an der der Widerstand eines Tunnelkontakts schaltet, überein. Dies gilt sowohl für etwas dickere PZT-Barrieren ($d \approx 9 \text{ nm}$), in denen die Schottky-Emission den Transport dominiert, als auch für sehr dünne Barrieren ($d \approx 1,6 \text{ nm}$), durch die die Elektronen direkt tunneln. Elektrochemische Reaktionen als dominierende Ursache für den Elektrowiderstand können somit ausgeschlossen werden.

Der Widerstand eines solchen ferroelektrischen Kondensators bzw. Tunnelkontakts ist größer bzw. kleiner für die obere Elektrode (Cu bzw. Co) bzw. untere LSMO-Elektrode orientierter Polarisierung. Dies ist genau das Verhalten, das aus dem elektrostatischen Modell aus Kap. 3 erwartet wird. Für die 9 nm dicke PZT-Barriere wurde ein sehr großer Elektrowiderstand, charakterisiert durch das Verhältnis zwischen dem Widerstand im OFF- und dem im ON-Zustand von $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} \approx 1500$, erreicht. Dieser große Elektrowiderstand erklärt sich in Analogie zum Ergebnis der Simulationen im elektrostatischen Modell durch die große Barrierendicke in diesem Fall. Der Elektrowiderstand für die 1,6 nm dicke PZT-Barriere ist kleiner ($R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} \approx 300$), aber immer noch groß genug für eine technische Anwendung. Da bei dieser Barrierendicke direktes Tunneln der vorherrschende Transportmechanismus ist, kann von einem TER gesprochen werden und dieser in multiferroischen Tunnelkontakten mit dem TMR kombiniert werden.

Bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur ($T \lesssim 250 \text{ K}$) wurde an Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten für alle Barrierendicken $\lesssim 5,0 \text{ nm}$ ein TMR beobachtet. In diesen Tunnelkontakten dominiert quantenmechanisches Tunneln den Transport durch die Barriere. Unterhalb

einer Barrierendicke von etwa 1,6 nm tritt kein Elektrowiderstand mehr auf, da die PZT-Barriere dünner als die kritische ferroelektrische Barrierendicke und somit nicht mehr ferroelektrisch ist.

Bei einer optimalen Barrierendicke von ca. 3,2 nm konnte sowohl ein TMR als auch ein TER gemessen werden. Der TMR und auch der Widerstand eines solchen Tunnelkontakts verhalten sich hinsichtlich ihrer Temperatur- und Spannungsabhängigkeit so, wie für Tunnelkontakte mit einer kristallinen Barriere und LSMO- und Co-Elektroden zu erwarten. In Analogie zu den Ergebnissen für die nanoskaligen Tunnelkontakte bei Raumtemperatur kann von einem ferroelektrischen TER ausgegangen werden. Die Tunnelkontakte sind somit multiferroisch und besitzen vier remanente Zustände, die sich aus der Kombination der zwei ferroelektrischen (P zum Co oder zum LSMO orientiert) und der zwei ferromagnetischen Zustände ($M_1 \rightleftharpoons M_2$ oder $M_1 \rightleftharpoons M_2$) ergeben. Die Zustände können durch den Widerstand des Tunnelkontakts ausgelesen werden.

Es zeigte sich, dass der TMR für zum Co orientierte Polarisation invers und für zur LSMO-Elektrode orientierte Polarisation normal ist. Die ferroelektrische Polarisation beeinflusst demnach die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen. Da die Spinpolarisation an der PZT/LSMO-Grenzfläche robust positiv ist [10, 51, 251], liegt die Ursache dieser magneto-elektrischen Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen PZT und Co. Eine Erklärung der Wechselwirkung kann am wahrscheinlichsten durch das elektrostatische Modell eines multiferroischen Tunnelkontakts oder durch Hybridisierungseffekte an der Grenzfläche zwischen Co und PZT gegeben werden.

Für PZT-Barrierendicken in der Nähe der kritischen ferroelektrischen Schichtdicke von PZT ($d_c \approx 1,6$ nm) unterscheiden sich die Transporteigenschaften einzelner Tunnelkontakte auf einer Heterostruktur. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist in der *ex situ*-hergestellten Grenzfläche zwischen PZT und Co oder in geringen Dickenabweichungen der PZT-Barriere zu finden. Um Oberflächenkontamination des PZT zu verhindern, wurden LSMO/PZT/LSMO-Heterostrukturen *in situ* in der PLD hergestellt und auf diesen Tunnelkontakte strukturiert. In diesen Tunnelkontakten kann ein TMR beobachtet werden, allerdings kein TER. Dies ist dadurch zu erklären, dass das PZT in diesen Tunnelkontakten aufgrund der großen Abschirmlänge des LSMO bis hinauf zu einer Dicke von 5,0 nm nicht ferroelektrisch ist. Es wäre also sinnvoll, LSMO als obere Elektrode durch ein ferromagnetisches Übergangsmetall zu ersetzen, wie schon in den *ex situ*-hergestellten Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten. Allerdings sollte die Abscheidung *in situ* geschehen, z. B. durch eine an die PLD-Kammer angeschlossene Verdampfungskammer für solche Metalle. Die Dickenschwankungen, die hier schon bei einer Einheitszelle große Effekte zeigen können, könnten durch den Einsatz der Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED¹) zur Wachstumskontrolle verringert werden.

Zusammenfassend wurde erstens in dieser Arbeit nachgewiesen, dass das Auslesen der ferroelektrischen Polarisationsrichtung bzw. der gespeicherten Information in einem kondensator-ähnlichen Tunnelkontakt durch den Widerstand des Tunnelkontakts funktioniert. Dies erlaubt somit das weitere Verkleinern von ferroelektrischen Speicherzellen im Zuge von „More Moore“. Das zweite wichtige Ergebnis ist, dass die ferroelektrische Polarisation den magnetischen Zustand an der Grenzfläche zwischen Co und PZT beeinflussen kann. Dieser magneto-elektrische Grenzflächeneffekt ist so groß, dass die Spinpolarisation an der Co/PZT-Grenzfläche ihr Vorzeichen wechselt, wenn die ferroelektrische Polarisationsrichtung geschaltet wird.

¹engl.: reflection high energy electron diffraction

Ausblick

Diese physikalischen Effekte, die qualitativ in dieser Arbeit erklärt werden konnten, werfen dennoch einige fundamentale Fragen auf. Im Hinblick auf das erste Ergebnis wäre es wissenschaftlich interessant, ob das elektrostatische Modell der ferroelektrischen Tunnelbarriere den ferroelektrischen Elektrowiderstand vollständig beschreibt oder ob andere Mechanismen, wie Hybridisierungseffekte an den Grenzflächen zwischen Barriere und Elektroden, eine Rolle spielen. Für einen quantitativen Vergleich des elektrostatischen Modells mit den experimentellen Ergebnissen, insbesondere mit der Änderung der Barrierenform, wäre es notwendig, die *ex situ*, z. B. durch Thomas-Fermi-Abschirmung in den Elektroden, abgeschirmte Polarisation zu bestimmen. Diese ist, wie bereits erläutert, von der spontanen Polarisation verschieden, da ein Teil der Polarisation *in situ* über ionisches Abschirmen in den Elektroden abgeschirmt wird. Um zu quantifizieren, wie viele der Polarisationsladungen über ionisches Abschirmen abgeschirmt werden, könnte z. B. die aberrationskorrigierte Rastertransmissionselektronenmikroskopie hilfreich sein. Mit dieser lassen sich die Auslenkungen der Atomreihen in den Elektroden von der Position, die sie ohne abzuschirmende Polarisation hätten, messen, und somit die in die Elektrode eindringende Polarisation bestimmen [148]. Diese Polarisation ist genau die, welche *in situ* durch ionisches Abschirmen abgeschirmt wird.

Für ein besseres Verständnis der magnetoelektrischen Wechselwirkung an der Co/PZT-Grenzfläche sollte der magnetische Zustand an dieser Grenzfläche, insbesondere der der Ti-Atome, genauer untersucht werden. Die elementspezifische resonante magnetische Röntgenstreuung ist hierfür ein geeignetes Instrument [141]. Hierzu müsste der magnetische Zustand in Abhängigkeit von der ferroelektrischen Polarisationsrichtung und dem magnetischen Feld bestimmt werden. Zusätzlich sind theoretische *ab initio*-Rechnungen, ähnlich denen für beispielsweise SRO/BTO/SRO [136] für genau diese Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte notwendig, um zu klären, welches der beiden vorgestellten Modelle die Inversion der Spinpolarisation erklären kann.

Die remanente Kontrolle des Vorzeichens der Spinpolarisation durch einen elektrischen Spannungspuls bzw. durch die ferroelektrische Polarisationsrichtung ist ein interessantes Ergebnis für spinbasierte Bauelemente. In diesen wird neben der elektrischen Ladung eines Elektrons auch sein Spin als Freiheitsgrad verwendet (vgl. „More than Moore“) [262]. In diese Bauelemente können mit Hilfe des in dieser Arbeit erzielten Ergebnisses Spins mit unterschiedlichen Vorzeichen injiziert werden, ohne ein Magnetfeld zu benutzen, sondern nur kontrolliert durch die ferroelektrische Polarisation einer Tunnelbarriere. Allerdings ist es für eine technologische Anwendung notwendig, den Funktionsbereich dieser multiferroischen Tunnelkontakte auf Raumtemperatur auszudehnen. Wie unter anderem in dieser Arbeit gezeigt, stellt dies kein Problem für die ferroelektrischen Eigenschaften dünner PZT-Schichten dar. Die Limitierung liegt im TMR, insbesondere in der verwendeten ferromagnetischen unteren LSMO-Elektrode. LSMO könnte beispielsweise durch einen ferromagnetischen Doppelperowskit mit ebenfalls halbmetallischem Verhalten aber höherer Curie-Temperatur [263] ersetzt werden. Ein anderer Ansatz wäre es, ferroelektrische Oxide auf ferromagnetischen Übergangsmetallen zu wachsen, wie kürzlich z. B. für BTO auf Fe geschehen [264].

Ferroelektrische Materialien bieten also interessante Möglichkeiten, die Eigenschaften multiferroischer Grenzflächen elektrisch und reversibel zu beeinflussen.

Anhang A

Serienwiderstände

Bei einer Zweipunktmessung setzt sich der gemessene Widerstand R_{Kontakt} eines Tunnelkontakts wie in Abb. A.1a aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

$$R_{\text{Kontakt}} = R_{s,\text{oben}} + R_{\text{Bar}} + R_{s,\text{unten}} + R_{s,\text{Kabel}}. \quad (\text{A.1})$$

Hierbei bezeichnet R_{Bar} den Widerstand der Barriere, $R_{s,\text{oben}}$ bzw. $R_{s,\text{unten}}$ den Widerstand der oberen bzw. unteren Elektrode und $R_{s,\text{Kabel}}$ den Widerstand der sonstigen Kontaktierungen. Der zu bestimmende Widerstand ist R_{Bar} . Sind die anderen Widerstandsbeiträge nicht bekannt, muss $R_{\text{Bar}} \gg R_{s,\text{oben}} + R_{s,\text{unten}} + R_{s,\text{Kabel}}$ gelten, damit $R \approx R_{\text{Bar}}$ angenommen werden kann. Deshalb werden im Folgenden die anderen Beiträge zum Widerstand bei den in dieser Arbeit verwendeten Tunnelkontakten diskutiert und grob abgeschätzt.

$R_{s,\text{Kabel}}$ ist die Summe der Widerstände an den Metall/Metall-Kontakten zur oberen und unteren Elektrode des Tunnelkontakts und der Widerstände in den Kabeln. Er liegt etwa in der Größenordnung von $\sim 1\Omega$ und ist damit klein gegen typische Werte von R_{Bar} , die im Bereich von 100Ω bis $500\text{k}\Omega$ liegen.

Die obere Elektrode wird im Experiment mit einer Messspitze kontaktiert. Der Strom fließt also senkrecht zur Oberflächennormalen durch die obere Elektrode (s. Abb. A.1b). Für den Serienwiderstand $R_{s,\text{oben}}$ einer oberen Elektrode mit Fläche A , Dicke d und spezifischem Widerstand ρ gilt demnach:

$$R_{s,\text{oben}} = \rho \frac{d}{A} \quad (\text{A.2})$$

Für typische Werte von LSMO-Elektroden ($\rho(295\text{K}) = 1,5\text{m}\Omega\text{cm}$, $d = 30\text{nm}$ und $A = 4000\mu\text{m}^2$) ergibt sich $R_{s,\text{oben}} \approx 110\mu\Omega$ bei Raumtemperatur. Für Elektroden aus elementaren Metallen, wie Cu, Au oder Co, mit entsprechend geringerem spezifischen Widerstand ρ ist $R_{s,\text{oben}}$ kleiner.

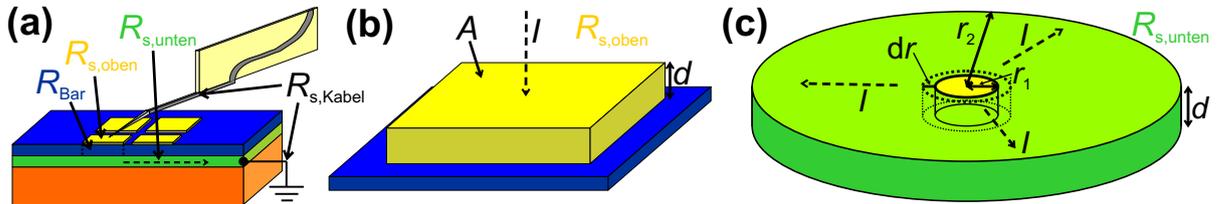


Abb. A.1: Schematische Darstellung (a) der kompletten Heterostruktur mit oberer Elektrode (gelb), Barrierenmaterial (blau) und unterer Elektrode (grün) auf einem Substrat (orange), (b) der Geometrie zur Abschätzung des Widerstands der oberen Elektrode und (c) der unteren Elektrode. Die gestrichelten Pfeile geben die Fließrichtung des Stroms an.

$R_{s,\text{oben}}$ kann also für alle in dieser Arbeit verwendeten Geometrien und Temperaturen sicher vernachlässigt werden.

Die Kontaktierung der unteren Elektrode (grün in Abb. A.1a) erfolgte durch Leitsilber. Hierzu wurde die Probe (s. Abb. A.1a, Ausmaße ca. $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$) ringsherum am Rand mit Leitsilber bestrichen. In der unteren Elektrode fließt der Strom von der Tunnelbarriere (quadratisch, etwa $60\text{ }\mu\text{m} \times 60\text{ }\mu\text{m}$, gelb in Abb. A.1) kommend zu den äußeren Rändern der Elektrode. Zur Abschätzung des Serienwiderstandes der unteren Elektrode $R_{s,\text{unten}}$ wird diese als kreisförmig mit Radius $r_2 = 2,5\text{ mm}$ und Dicke $d = 30\text{ nm}$ angenähert und die Tunnelbarriere als kreisförmig mit Radius $r_1 = 30\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. A.1c). Der Strom fließt nun radial nach außen und zwar von r_1 nach r_2 . Somit lässt sich der Widerstand $R_{s,\text{unten}}$ als Abschätzung durch Integration über den Radius r zu

$$R_{s,\text{unten}} = \int_{r_1}^{r_2} \rho \frac{dr}{2\pi r d} = \frac{\rho}{2\pi d} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (\text{A.3})$$

berechnen.

Für einen spezifischen Widerstand von LSMO bei 10 K $\rho(10\text{ K}) = 0,12\text{ m}\Omega\text{cm}$ bzw. bei Raumtemperatur von $\rho(295\text{ K}) = 1,5\text{ m}\Omega\text{cm}$ folgt ein Widerstand von $28\text{ }\Omega$ bei 10 K und $350\text{ }\Omega$ bei Raumtemperatur. Für die in Kap. 6 bei Raumtemperatur untersuchten nanoskaligen Elektroden ($r_1 \approx 100\text{ nm}$) ergibt sich ein Widerstand der unteren Elektrode $R_{s,\text{unten}} \approx 810\text{ }\Omega$ bei Raumtemperatur. Geschieht die Kontaktierung mit Leitsilber nicht über den kompletten Rand, sondern nur über einen Anteil des Randes, vergrößert sich der Serienwiderstand entsprechend.

Werden die einzelnen Beiträge zum Widerstand R miteinander verglichen, kann nur der Serienwiderstand der unteren Elektrode größenordnungsmäßig in die Nähe des Widerstandes der Barriere kommen.

Anhang B

Details zum Tunneln in Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten

Elastisches Tunneln ist für einen TMR essentiell. Die I - V - bzw. die davon abgeleiteten G - V -Charakteristiken der Tunnelkontakte können mit Hilfe des Brinkman-Modells [93] daraufhin untersucht werden, ob der Transport durch diese Tunnelkontakte durch direktes elastisches Tunnel dominiert wird. Im Folgenden werden Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakte mit PZT-Barrierendicken von 3,2 nm, 1,6 nm und 1,0 nm beispielhaft bei $T = 50$ K daraufhin geprüft. So wurden bei 50 K viele der Untersuchungen aus Kap. 7 durchgeführt. Außerdem ist es bei der Interpretation der I - V -Kurven hilfreich, dass bei $T = 50$ K die sogenannte Zero-Bias-Anomalie in diesen Tunnelkontakten schon ausgeschmiert ist. Trotzdem ist die Temperatur noch nicht so hoch, dass thermisch angeregte Transportprozesse den Transport dominieren. Das Brinkman-Modell gilt nur für kleine Spannungen unterhalb der Barrierenhöhen. Daher beschränkt sich die Analyse auf einen Spannungsbereich von etwa ± 200 mV.

Die Abb. B.1a–c zeigen j - V -Charakteristiken im ON- bzw. OFF-Zustand bzw. für die 1,0 nm dicke Barriere in dem einzigen vorhandenen Zustand. Die G - V -Kurven, die daraus abgeleitet sind, können für alle Tunnelkontakte für kleine Spannungen als etwa parabelförmig angenähert werden (Abb. B.1d–f). Die Fits der j - V -Kurven an das Brinkman-Modell [93] (Gl. 2.7) ergeben sinnvolle Werte für die Barrierendicke d , die effektive Elektronenmasse $m_{e,ox}$ und die Barrierenhöhen $\Phi_{B,1}$ bzw. $\Phi_{B,2}$. Diese Fitparameter sind in Tab. B.1 angegeben. Die Barrierendicke stimmt mit den aus HRTEM-Untersuchungen gewonnenen PZT-Dicken gut überein. Die effektive Masse schwankt zwischen $1,0 m_e$ und $4,7 m_e$ und liegt damit in einem Bereich, der für ferroelektrische Materialien erwartet wird [8, 10, 149, 151]. Die Schwankungen in der effektiven Masse und auch in den Barrierenhöhen können auf rauen Grenzflächen zwischen Barriere und Elektroden beruhen¹ [84]. Die Barrierenhöhen sind teilweise recht klein, verglichen mit den an einer PZT-Grenzfläche zu erwartenden Barrierenhöhen von etwa 0,6–1,3 eV [152, 162–165]. Allerdings wird durch das Brinkman-Modell nur der Strom durch direktes Tunneln beschrieben. Inelastische Transportprozesse [100] oder resonantes Tunneln [99] parallel zum direkten Tunneln erhöhen den Strom und verringern somit die scheinbare, aus dem Brinkman-Modell gewonnene, Barrierenhöhe.

Insgesamt kann aufgrund der parabelförmigen G - V -Kurven und den erhaltenen Fitparametern an das Brinkman-Modell davon ausgegangen werden, dass der Transport durch direktes Tunneln dominiert wird. Inelastische Transportprozesse oder resonantes Tunneln als zum direkten Tunneln parallele Transportmechanismen können aber nicht ausgeschlossen werden.

¹Bei einer Barrierendicke von 1,0–1,6 nm kann auch eine Grenzflächenrauigkeit von RMS = 0,2 nm, welche der Höhe einer halben Einheitszelle von LSMO oder PZT entspricht, signifikant sein.

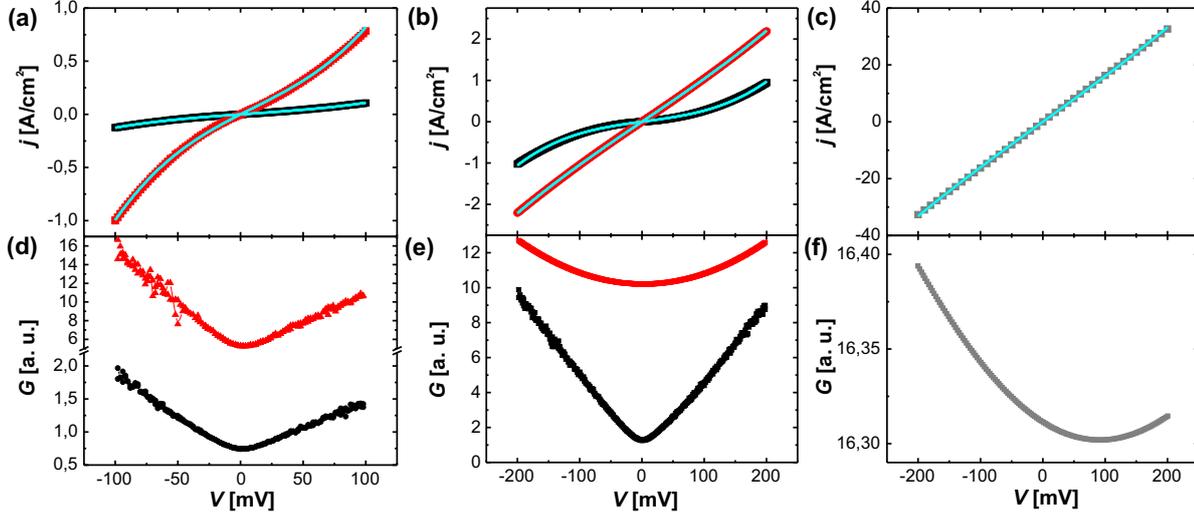


Abb. B.1: (a–c) Stromdichte j bzw. (d–f) Leitfähigkeit G gegen Spannung V von Co/PZT/LSMO-Tunnelkontakten mit einer PZT-Barrierendicke (a,d) $d = 3,2$ nm, (b,e) $d = 1,6$ nm und (c,f) $d \approx 1$ nm (– ■ –) im ON-Zustand (– ● –) bzw. OFF-Zustand (– ■ –) bei $T = 50$ K. Die cyan-farbenen Linien sind Fits an das Brinkman-Modell.

Tabelle B.1: Fitparameter an das Brinkman-Modell (Gl. 2.7) der j - V -Kurven aus Abb. B.1.

Abb.	Zustand	d [Å]	$m_{e,ox}$ [m_e]	$\Phi_{B,1}$ [eV]	$\Phi_{B,2}$ [eV]
B.1a	OFF	32	1,2	0,2	0,44
B.1a	ON	32	1,2	0,13	0,39
B.1b	OFF	16	4,7	0,28	0,42
B.1b	ON	16	1,0	1,35	1,41
B.1c	–	9	2,5	1,62	1,63

Anhang C

Weitere im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Materialien

In dieser Arbeit wurden neben LSMO und PZT (s. Kap. 5) auch andere oxidische Materialien in der PLD hergestellt, nämlich SRO und BTO. Bei diesen stellte sich jedoch heraus, dass sie für weitere Untersuchungen im Hinblick auf einen kombinierten Tunnel elektro- und -magnetwiderstand keine optimalen Eigenschaften besitzen. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

C.1 Strontium-Ruthenat

Abbildung C.1 zeigt eine Wachstumsserie von SRO bei 700 °C und verschiedenen Materialflüssen, d. h. Wachstumsgeschwindigkeiten. Wird der Materialfluss z. B. durch Erhöhung der Laserpulsrate oder der Laserenergie vergrößert, ändert sich der Wachstumsmodus von SRO von Step-bunching über Stufenwachstum zu Inselwachstum (s. Abb. C.1a–c) wie auch in [36] beschrieben. Die Oberflächenrauigkeit nach Optimierung der Wachstumsparameter ist gering (RMS = 2,1 Å über einen Bereich von $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, s. Abb. C.1b) und entspricht in etwa der halben Höhe einer SRO-Einheitszelle. Das epitaktische Wachstum dieser Schichten konnte durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Temperaturabhängige Widerstandsmessungen in Zweipunktgeometrie zeigten, dass auch die Bedingung des metallischen Leitungsverhalten erfüllt wurde.

Aufgrund seines hohen Koerzitivfelds, der großen magnetokristallinen Anisotropie und der Curie-Temperatur unterhalb der Raumtemperatur ist SRO für TMR-Kontakte als Elektrodenmaterial weniger gut geeignet. Deshalb wurde auf eine eingehende Charakterisierung verzichtet

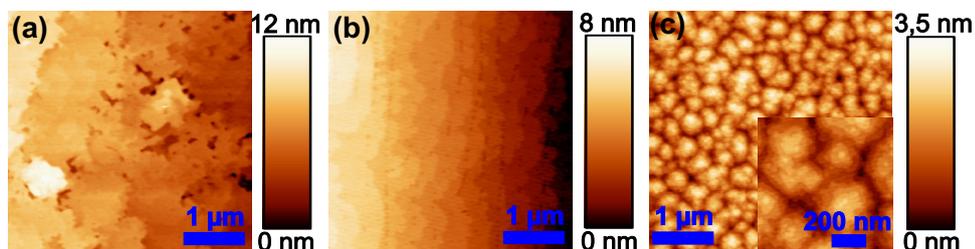


Abb. C.1: Änderung der Topographie von SRO-Filmen auf STO bei verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten. Die AFM-Bilder zeigen den Übergang von (a) Step-bunching über (b) Stufenwachstum nach (c) Inselwachstum beim Erhöhen der Wachstumsgeschwindigkeit.

und stattdessen ein anderes oxidisches Elektrodenmaterial, LSMO, in dieser Arbeit verwendet.

C.2 Bariumtitanat

Die in dieser Arbeit hergestellten Filme sind epitaktisch und haben eine glatte Oberfläche¹. Aufgrund der erzielten elektrischen Eigenschaften konnte BTO als Tunnelbarriere in dieser Arbeit nicht verwendet werden. Auf die genauen Eigenschaften wird nun näher eingegangen.

Die spontane Polarisation, die in den dünnen Filmen erreicht wird, ist mit $P_S = 25\text{--}30\ \mu\text{Ccm}^{-2}$ (s. Abb. C.2a im Falle eines 15 nm dicken BTO-Films) vergleichbar mit der spontanen Polarisation in Volumeneinkristallen [62]. Auch wenn der 6 nm dicke BTO-Film einen größeren Leckstrom besitzt, kann durch die beiden Maxima in der Strom-Spannungskurve die Ferroelektrizität nachgewiesen werden. Die relative Permittivität beträgt $\epsilon_r \approx 60$ im gesättigten Bereich (bei hohem elektrischen Feld) (Abb. C.2b). Dies ist in Übereinstimmung mit SRO/BTO/SRO-Heterostrukturen ohne passive Schicht an der Ferroelektrikum/Elektrode-Grenzfläche [37].

Wie in Abb. C.2a zu erkennen, erstrecken sich die Schaltmaxima im Strom über etwa 100 kV/mm. Zusammen mit einem Koerzitivfeld $E_c < 100\ \text{kV/mm}$ führen diese breiten Schaltmaxima zu einer nicht-rechteckigen, gekippten Form der Polarisationshysterese. Des Weiteren tritt ein Imprint zu positiven elektrischen Feldern hin auf, so dass die remanente Polarisation deutlich von der spontanen Polarisation abweicht. Insbesondere ist die Polarisationsrichtung bei 0 V immer die gleiche.

Für Messungen des Elektrowiderstandes ist es allerdings notwendig, dass beide Polarisationsrichtungen sogar bei einer kleinen, der jeweiligen Polarisationsrichtung entgegengesetzten Spannung stabilisiert werden können. Dies ist bei obigen Schichten nicht möglich. Das Schaltverhalten von BTO lässt sich durch Änderung der Randbedingungen, z. B. des Verspannungszustandes oder der Elektrodenwahl, beeinflussen. Der Verspannungszustand wurde in der Literatur beispielsweise mittels eines anderen Substrates wie NdGaO_3 (-3,2 %) [7] oder GdScO_3 (-1,7 %) [35] verändert. Da allerdings die piezoelektrische Konstante wie auch die spontane

¹Der Schlüssel hierfür lag im Wachstum bei geringem Sauerstoffdruck $p_{\text{O}_2} \approx 0,05\ \text{mbar}$. Die elektrischen Eigenschaften wurden anschließend durch einen Temperschnitt bei ca. $p_{\text{O}_2} = 800\ \text{mbar}$ verbessert, mit dem die Sauerstoffleerstellenkonzentration verringert wurde, s. [265].

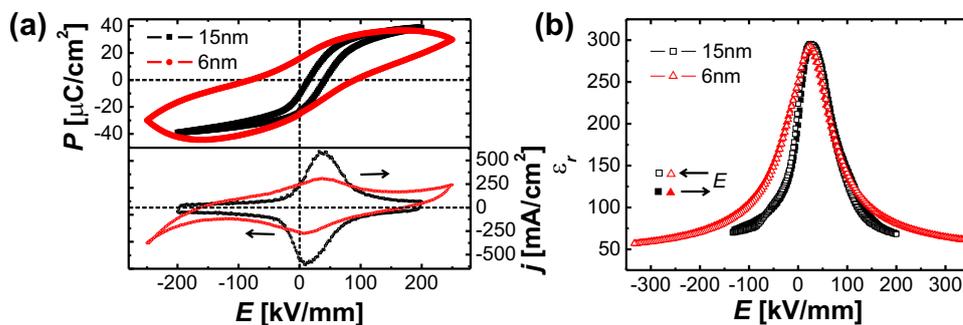


Abb. C.2: Elektrische Messungen an BTO-Filmen: (a) Ferroelektrische Hysterese $P - E$ und die zugrundeliegende Stromdichte j gegen elektrisches Feld E bei $f = 1\ \text{kHz}$ sowie (b) elektrische Feldabhängigkeit der relativen Permittivität ϵ_r bei $f_{\text{ac}} = 100\ \text{kHz}$ und $V_{\text{ac}} = 10\ \text{mV}$ für eine LSMO/BTO(15 nm)/LSMO- bzw. SRO/BTO(6 nm)/SRO-Heterostruktur (schwarz bzw. rot) bei Raumtemperatur.

Polarisation von BTO im Vergleich zu PZT niedriger ist, wurden die weiterführenden Untersuchungen in dieser Arbeit an PZT durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] Moore, G. E., *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics **38**, 114–117 (1965).
- [2] Tsymbal, E. Y. & Kohlstedt, H., *Tunneling across a ferroelectric*. Science **313**, 181–183 (2006).
- [3] Jullière, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Phys. Lett. A **54**, 225 – 226 (1975).
- [4] Esaki, L., Laibowitz, R. & Stiles, P., *Polar switch*. IBM Tech. Disc. Bull. **13**, 2161 (1971).
- [5] Martin, L., Chu, Y.-H. & Ramesh, R., *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films*. Mat. Sci. Eng. R **68**, 89 – 133 (2010).
- [6] Alexe, M. & Gruverman, A. (Hrsg.) *Nanoscale characterisation of ferroelectric materials: Scanning probe microscopy approach*. Springer, Berlin (2004).
- [7] Garcia, V., Fusil, S., Bouzehouane, K., Enouz-Vedrenne, S., Mathur, N. D., Barthélémy, A. & Bibes, M., *Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states*. Nature **460**, 81–84 (2009).
- [8] Gruverman, A., Wu, D., Lu, H., Wang, Y., Jang, H. W., Folkman, C. M., Zhuravlev, M. Y., Felker, D., Rzechowski, M., Eom, C. B. & Tsymbal, E. Y., *Tunneling electroresistance effect in ferroelectric tunnel junctions at the nanoscale*. Nano Lett. **9**, 3539–3543 (2009).
- [9] Scott, J. F., *Data storage: Multiferroic memories*. Nat. Mater. **6**, 256–257 (2007).
- [10] Garcia, V., Bibes, M., Bocher, L., Valencia, S., Kronast, F., Crassous, A., Moya, X., Enouz-Vedrenne, S., Gloter, A., Imhoff, D., Deranlot, C., Mathur, N. D., Fusil, S., Bouzehouane, K. & Barthélémy, A., *Ferroelectric control of spin polarization*. Science **327**, 1106–1110 (2010).
- [11] Hambe, M., Petraru, A., Pertsev, N. A., Munroe, P., Nagarajan, V. & Kohlstedt, H., *Crossing an interface: Ferroelectric control of tunnel currents in magnetic complex oxide heterostructures*. Adv. Funct. Mater. **20**, 2436–2441 (2010).
- [12] Yin, Y. W., Raju, M., Hu, W. J., Weng, X. J., Li, X. G. & Li, Q., *Coexistence of tunneling magnetoresistance and electroresistance at room temperature in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/(Ba, Sr)TiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ multiferroic tunnel junctions*. J. Appl. Phys. **109**, 07D915 (2011).
- [13] Aizu, K., *Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals*. Phys. Rev. B **2**, 754–772 (1970).

-
- [14] Nan, C. W., Bichurin, M. I., Dong, S. X., Viehland, D. & Srinivasan, G., *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. J. Appl. Phys. **103**, 031101 (2008).
- [15] Spaldin, N. A. & Fiebig, M., *The renaissance of magnetoelectric multiferroics*. Science **309**, 391–392 (2005).
- [16] Lines, M. E. & Glass, A. M., *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford Univ. Press, Oxford (1977).
- [17] O’Handley, R. C., *Modern magnetic materials: Principles and applications*. Wiley, New York (2000).
- [18] Shirane, F. J. G., *Ferroelectric crystals*. Dover Publications, New York (1993).
- [19] Rivera, J.-P., *On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite*. Ferroelectrics **161**, 165–180 (1994).
- [20] Eerenstein, W., Mathur, N. D. & Scott, J. F., *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature **442**, 759–765 (2006).
- [21] Hill, N. A., *Why are there so few magnetic ferroelectrics?* J. Phys. Chem. B **104**, 6694–6709 (2000).
- [22] Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M. & Ramesh, R., *Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures*. Science **299**, 1719–1722 (2003).
- [23] Eerenstein, W., Wiora, M., Prieto, J. L., Scott, J. F. & Mathur, N. D., *Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures*. Nat. Mater. **6**, 348–351 (2007).
- [24] Velev, J. P., Jaswal, S. S. & Tsymbal, E. Y., *Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces*. Philos. Transa. Roy. Soc. A **369**, 3069–3097 (2011).
- [25] Molegraaf, H. J. A., Hoffman, J., Vaz, C. A. F., Gariglio, S., van der Marel, D., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M., *Magnetoelectric effects in complex oxides with competing ground states*. Adv. Mater. **21**, 3470–3474 (2009).
- [26] Fechner, M., Maznichenko, I. V., Ostanin, S., Ernst, A., Henk, J., Bruno, P. & Mertig, I., *Magnetic phase transition in two-phase multiferroics predicted from first principles*. Phys. Rev. B **78**, 212406 (2008).
- [27] Okazaki, A. & Kawaminami, M., *Lattice constant of strontium titanate at low temperatures*. Mater. Res. Bull. **8**, 545–550 (1973).
- [28] Bouchard, R. & Gillson, J., *Electrical properties of CaRuO₃ and SrRuO₃ single crystals*. Mater. Res. Bull. **7**, 873 – 878 (1972).

- [29] Eom, C. B., Dover, R. B. V., Phillips, J. M., Werder, D. J., Marshall, J. H., Chen, C. H., Cava, R. J., Fleming, R. M. & Fork, D. K., *Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with SrRuO₃ isotropic metallic oxide electrodes*. Appl. Phys. Lett. **63**, 2570–2572 (1993).
- [30] Watanabe, H., *Magnetic properties of perovskites containing strontium, II. Lanthanum-strontium manganites*. J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 433–439 (1961).
- [31] Shebanov, L. A., *X-ray temperature study of crystallographic characteristics of barium titanate*. Phys. Status Solidi A **65**, 321–325 (1981).
- [32] Shirane, G. & Suzuki, K., *Crystal structure of Pb(ZrTi)O₃*. J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 333–333 (1952).
- [33] Shepard, M., McCall, S., Cao, G. & Crow, J. E., *Thermodynamic properties of perovskite ARuO₃ (A=Ca, Sr, and Ba) single crystals*. J. Appl. Phys. **81**, 4978–4980 (1997).
- [34] Kim, D., Jo, J., Kim, Y., Chang, Y., Lee, J., Yoon, J.-G., Song, T. & Noh, T., *Polarization relaxation induced by a depolarization field in ultrathin ferroelectric BaTiO₃ capacitors*. Phys. Rev. Lett. **95**, 237603 (2005).
- [35] Choi, K. J., Biegalski, M., Li, Y. L., Sharan, A., Schubert, J., Uecker, R., Reiche, P., Chen, Y. B., Pan, X. Q., Gopalan, V., Chen, L.-Q., Schlom, D. G. & Eom, C. B., *Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films*. Science **306**, 1005–1009 (2004).
- [36] Hong, W., Lee, H. N., Yoon, M., Christen, H. M., Lowndes, D. H., Suo, Z. & Zhang, Z., *Persistent step-flow growth of strained films on vicinal substrates*. Phys. Rev. Lett. **95**, 095501 (2005).
- [37] Kim, Y. S., Jo, J. Y., Kim, D. J., Chang, Y. J., Lee, J. H., Noh, T. W., Song, T. K., Yoon, J.-G., Chung, J.-S., Baik, S. I., Kim, Y.-W. & Jung, C. U., *Ferroelectric properties of SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ ultrathin film capacitors free from passive layers*. Appl. Phys. Lett. **88**, 072909 (2006).
- [38] Nagarajan, V., Junquera, J., He, J. Q., Jia, C. L., Waser, R., Lee, K., Kim, Y. K., Baik, S., Zhao, T., Ramesh, R., Ghosez, P. & Rabe, K. M., *Scaling of structure and electrical properties in ultrathin epitaxial ferroelectric heterostructures*. J. Appl. Phys. **100**, 051609 (2006).
- [39] Vrejoiu, I., Le Rhun, G., Pintilie, L., Hesse, D., Alexe, M. & Gösele, U., *Intrinsic ferroelectric properties of strained tetragonal PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ obtained on layer by layer grown, defect free single crystalline films*. Adv. Mater. **18**, 1657–1661 (2006).
- [40] Pintilie, L., Vrejoiu, I., Hesse, D. & Alexe, M., *The influence of the top-contact metal on the ferroelectric properties of epitaxial ferroelectric Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films*. J. Appl. Phys. **104**, 114101 (2008).
- [41] Ziese, M., Vrejoiu, I. & Hesse, D., *Structural symmetry and magnetocrystalline anisotropy of SrRuO₃ films on SrTiO₃*. Phys. Rev. B **81**, 184418 (2010).

- [42] Jonker, G. H. & Santen, J. H. V., *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica **16**, 337 – 349 (1950).
- [43] Zener, C., *Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Phys. Rev. **82**, 403–405 (1951).
- [44] Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G. & Tokura, Y., *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. B **51**, 14103–14109 (1995).
- [45] Hemberger, J., Krimmel, A., Kurz, T., Krug von Nidda, H.-A., Ivanov, V. Y., Mukhin, A. A., Balbashov, A. M. & Loidl, A., *Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.4 < x < 0.85$)*. Phys. Rev. B **66**, 094410 (2002).
- [46] Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Ong, N. P. & Batlogg, B., *Spin-polarized intergrain tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$* . Phys. Rev. Lett. **77**, 2041–2044 (1996).
- [47] Veis, M., Visnovský, S., Lecoeur, P., Haghiri-Gosnet, A.-M., Renard, J.-P., Beauvillain, P., Prellier, W., Mercey, B., Mistrík, J. & Yamaguchi, T., *Magneto-optic spectroscopy of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ films on $SrTiO_3$ (100) and (110) substrates*. J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 195002 (2009).
- [48] Mistrík, J., Yamaguchi, T., Veis, M., Liskova, E., Visnovsky, S., Koubaa, M., Haghiri-Gosnet, A. M., Lecoeur, P., Renard, J. P., Prellier, W. & Mercey, B., *Magneto-optical and optical spectroscopic ellipsometries of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films*. J. Appl. Phys. **99**, 08Q317 (2006).
- [49] Tokura, Y., Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G. & Furukawa, N., *Giant magnetotransport phenomena in filling-controlled Kondo lattice system: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3931–3935 (1994).
- [50] Pickett, W. E. & Singh, D. J., *Chemical disorder and charge transport in ferromagnetic manganites*. Phys. Rev. B **55**, R8642–R8645 (1997).
- [51] Park, J.-H., Vescovo, E., Kim, H.-J., Kwon, C., Ramesh, R. & Venkatesan, T., *Direct evidence for a half-metallic ferromagnet*. Nature **392**, 794–796 (1998).
- [52] Ma, C., Yang, Z. & Picozzi, S., *Ab initio electronic and magnetic structure in $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$: Strain and correlation effects*. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7717 (2006).
- [53] Boschker, H., Huijben, M., Vailionis, A., Verbeeck, J., van Aert, S., Luysberg, M., Bals, S., van Tendeloo, G., Houwman, E. P., Koster, G., Blank, D. H. A. & Rijnders, G., *Optimized fabrication of high-quality $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ thin films considering all essential characteristics*. J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 205001 (2011).
- [54] Higuchi, T., Yajima, T., Kourkoutis, L. F., Hikita, Y., Nakagawa, N., Muller, D. A. & Hwang, H. Y., *Mn_3O_4 precipitates in laser-ablated manganite films*. Appl. Phys. Lett. **95**, 043112 (2009).

- [55] Mathews, M., Postma, F. M., Lodder, J. C., Jansen, R., Rijnders, G. & Blank, D. H. A., *Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films*. Appl. Phys. Lett. **87**, 242507 (2005).
- [56] Wilson, M. L., Byers, J. M., Dorsey, P. C., Horwitz, J. S., Chrisey, D. B. & Osofsky, M. S., *Effects of defects on magnetoresistivity in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$* . J. Appl. Phys. **81**, 4971–4973 (1997).
- [57] Picozzi, S., Ma, C., Yang, Z., Bertacco, R., Cantoni, M., Cattoni, A., Petti, D., Brivio, S. & Ciccacci, F., *Oxygen vacancies and induced changes in the electronic and magnetic structures of $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$: A combined *ab initio* and photoemission study*. Phys. Rev. B **75**, 094418 (2007).
- [58] Pertsev, N. A., Zembilgotov, A. G. & Tagantsev, A. K., *Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films*. Phys. Rev. Lett. **80**, 1988–1991 (1998).
- [59] Shin, J., Nascimento, V. B., Borisevich, A. Y., Plummer, E. W., Kalinin, S. V. & Baddorf, A. P., *Polar distortion in ultrathin BaTiO_3 films studied by *in situ* LEED I-V*. Phys. Rev. B **77**, 245437 (2008).
- [60] Crassous, A., Garcia, V., Bouzehouane, K., Fusil, S., Vlooswijk, A. H. G., Rispens, G., Noheda, B., Bibes, M. & Barthélemy, A., *Giant tunnel electroresistance with PbTiO_3 ferroelectric tunnel barriers*. Appl. Phys. Lett. **96**, 042901 (2010).
- [61] Cohen, R. E., *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*. Nature **358**, 136–138 (1992).
- [62] Merz, W. J., *Double hysteresis loop of BaTiO_3 at the Curie point*. Phys. Rev. **91**, 513–517 (1953).
- [63] Wemple, S. H., *Polarization fluctuations and the optical-absorption edge in BaTiO_3* . Phys. Rev. B **2**, 2679–2689 (1970).
- [64] Meyer, B. & Vanderbilt, D., **Ab initio* study of BaTiO_3 and PbTiO_3 surfaces in external electric fields*. Phys. Rev. B **63**, 205426 (2001).
- [65] Zhong, W., King-Smith, R. D. & Vanderbilt, D., *Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics*. Phys. Rev. Lett. **72**, 3618–3621 (1994).
- [66] Junquera, J. & Ghosez, P., *Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films*. Nature **422**, 506–509 (2003).
- [67] Gerra, G., Tagantsev, A., Setter, N. & Parlinski, K., *Ionic polarizability of conductive metal oxides and critical thickness for ferroelectricity in BaTiO_3* . Phys. Rev. Lett. **96**, 107603 (2006).
- [68] Velev, J. P., Duan, C.-G., Belashchenko, K. D., Jaswal, S. S. & Tsymbal, E. Y., *Effects of ferroelectricity and magnetism on electron and spin transport in $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3/\text{Fe}$ multiferroic tunnel junctions*. J. Appl. Phys. **103**, 07A701 (2008).

- [69] Kim, Y. S., Kim, D. H., Kim, J. D., Chang, Y. J., Noh, T. W., Kong, J. H., Char, K., Park, Y. D., Bu, S. D., Yoon, J.-G. & Chung, J.-S., *Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO₃ films*. Appl. Phys. Lett. **86**, 102907 (2005).
- [70] Petraru, A., Kohlstedt, H., Poppe, U., Waser, R., Solbach, A., Klemradt, U., Schubert, J., Zander, W. & Pertsev, N. A., *Wedgelike ultrathin epitaxial BaTiO₃ films for studies of scaling effects in ferroelectrics*. Appl. Phys. Lett. **93**, 072902 (2008).
- [71] Fushimi, S. & Ikeda, T., *Phase equilibrium in the system PbO-TiO₂-ZrO₂*. J. Am. Ceram. Soc. **50**, 129–132 (1967).
- [72] Aggarwal, S. & Ramesh, R., *Point defect chemistry of metal oxide heterostructures*. Annu. Rev. Mater. Sci. **28**, 463–499 (1998).
- [73] Alpay, S. P., Nagarajan, V., Bendersky, L. A., Vaudin, M. D., Aggarwal, S., Ramesh, R. & Roytburd, A. L., *Effect of the electrode layer on the polydomain structure of epitaxial PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ thin films*. J. Appl. Phys. **85**, 3271–3277 (1999).
- [74] Morioka, H., Yokoyama, S., Oikawa, T., Funakubo, H. & Saito, K., *Spontaneous polarization change with Zr/(Zr + Ti) ratios in perfectly polar-axis-orientated epitaxial tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ films*. Appl. Phys. Lett. **85**, 3516–3518 (2004).
- [75] Haun, M. J., Furman, E., Jang, S. J. & Cross, L. E., *Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part V: Theoretical calculations*. Ferroelectrics **99**, 63–86 (1989).
- [76] Lee, H. N., Nakhmanson, S. M., Chisholm, M. F., Christen, H. M., Rabe, K. M. & Vanderbilt, D., *Suppressed dependence of polarization on epitaxial strain in highly polar ferroelectrics*. Phys. Rev. Lett. **98**, 217602 (2007).
- [77] Sanjurjo, J., Lopez-Cruz, E. & Burns, G., *High-pressure Raman study of zone-center phonons in PbTiO₃*. Phys. Rev. B **28**, 7260–7268 (1983).
- [78] Pintilie, L. & Alexe, M., *Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties*. J. Appl. Phys. **98**, 124103 (2005).
- [79] Ghosez, P. & Rabe, K. M., *Microscopic model of ferroelectricity in stress-free PbTiO₃ ultrathin films*. Appl. Phys. Lett. **76**, 2767–2769 (2000).
- [80] Tybell, T., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M., *Ferroelectricity in thin perovskite films*. Appl. Phys. Lett. **75**, 856–858 (1999).
- [81] Fong, D. D., Stephenson, G. B., Streiffer, S. K., Eastman, J. A., Auciello, O., Fuoss, P. H. & Thompson, C., *Ferroelectricity in ultrathin perovskite films*. Science **304**, 1650–1653 (2004).
- [82] Nagarajan, V., Prasertchoung, S., Zhao, T., Zheng, H., Ouyang, J., Ramesh, R., Tian, W., Pan, X. Q., Kim, D. M., Eom, C. B., Kohlstedt, H. & Waser, R., *Size effects in ultrathin epitaxial ferroelectric heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **84**, 5225 (2004).

- [83] Gaillard, N., Pinzelli, L., Gros-Jean, M. & Bsiesy, A., *In situ electric field simulation in metal/insulator/metal capacitors*. Appl. Phys. Lett. **89**, 133506 (2006).
- [84] Miller, C. W., Li, Z.-P., Åkerman, J. J. & Schuller, I. K., *Impact of interfacial roughness on tunneling conductance and extracted barrier parameters*. Appl. Phys. Lett. **90**, 043513 (2007).
- [85] van de Veerdonk, R. J. M., Nowak, J., Meservey, R., Moodera, J. S. & de Jonge, W. J. M., *Current distribution effects in magnetoresistive tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett. **71**, 2839–2841 (1997).
- [86] Sze, S., *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey (2007).
- [87] Simmons, J. G., *Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film*. J. Appl. Phys. **34**, 2581–2590 (1963).
- [88] Simmons, J. G., *Richardson-Schottky effect in solids*. Phys. Rev. Lett. **15**, 967–968 (1965).
- [89] Sze, S. M., Crowell, C. R. & Kahng, D., *Photoelectric determination of the image force dielectric constant for hot electrons in Schottky barriers*. J. Appl. Phys. **35**, 2534 (1964).
- [90] Frenkel, J., *On the electrical resistance of contacts between solid conductors*. Phys. Rev. **36**, 1604–1618 (1930).
- [91] Wolf, E. L., *Principles of electron tunneling spectroscopy*. Oxford Univ. Press, Oxford (1985).
- [92] Gross, R. & Marx, A., *Vorlesungsskript zur Vorlesung Spinelektronik*. Walther-Meißner-Institut, München (2004).
- [93] Brinkman, W. F., Dynes, R. C. & Rowell, J. M., *Tunneling conductance of asymmetrical barriers*. J. Appl. Phys. **41**, 1915–1921 (1970).
- [94] Schwabl, F., *Quantum mechanics*. Springer, Berlin (2007).
- [95] Mavropoulos, P., Papanikolaou, N. & Dederichs, P. H., *Complex band structure and tunneling through ferromagnet /insulator /ferromagnet junctions*. Phys. Rev. Lett. **85**, 1088–1091 (2000).
- [96] Wortmann, D. & Blügel, S., *Influence of the electronic structure on tunneling through ferroelectric insulators: Application to BaTiO₃ and PbTiO₃*. Phys. Rev. B **83**, 155114 (2011).
- [97] Åkerman, J. J., Slaughter, J. M., Dave, R. W. & Schuller, I. K., *Tunneling criteria for magnetic-insulator-magnetic structures*. Appl. Phys. Lett. **79**, 3104–3106 (2001).
- [98] Moodera, J. S. & Mathon, G., *Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions*. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 248–273 (1999).
- [99] Knauer, H., Richter, J. & Seidel, P., *A direct calculation of the resonance tunneling in metal-insulator-metal tunnel junctions*. Phys. Status Solidi A **44**, 303–312 (1977).

- [100] Glazman, L. & Matveev, K., *Inelastic tunneling across thin amorphous films*. Sov. Phys. JETP **67**, 1276–1282 (1988).
- [101] Schroder, D. K., *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey (2006).
- [102] Fowler, R. H. & Nordheim, L., *Electron emission in intense electric fields*. P. Roy. Soc. A-Math. Phy. **119**, 173–181 (1928).
- [103] Szot, K., Speier, W., Bihlmayer, G. & Waser, R., *Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃*. Nat. Mater. **5**, 312–320 (2006).
- [104] Waser, R., Dittmann, R., Staikov, G. & Szot, K., *Redox-based resistive switching memories - nanoionic mechanisms, prospects, and challenges*. Adv. Mater. **21**, 2632–2663 (2009).
- [105] Waser, R. & Aono, M., *Nanoionics-based resistive switching memories*. Nat. Mater. **6**, 833–840 (2007).
- [106] Blom, P. W. M., Wolf, R. M., Cillessen, J. F. M. & Krijn, M. P. C. M., *Ferroelectric Schottky diode*. Phys. Rev. Lett. **73**, 2107–2110 (1994).
- [107] Chang, L. & Esaki, L., *Nonvolatile Schottky diode with barrier height controlled by ferroelectric polarization*. IBM Tech. Disc. Bull. **14**, 1250–1251 (1971).
- [108] Jiang, A. Q., Wang, C., Jin, K. J., Liu, X. B., Scott, J. F., Hwang, C. S., Tang, T. A., Liu, H. B. & Yang, G. Z., *A resistive memory in semiconducting BiFeO₃ thin-film capacitors*. Adv. Mater. **23**, 1277–1281 (2011).
- [109] Korff Schmising, C. v., Bargheer, M., Kiel, M., Zhavoronkov, N., Woerner, M., Elsaesser, T., Vrejoiu, I., Hesse, D. & Alexe, M., *Coupled ultrafast lattice and polarization dynamics in ferroelectric nanolayers*. Phys. Rev. Lett. **98**, 257601 (2007).
- [110] Rodríguez Contreras, J., Kohlstedt, H., Poppe, U., Waser, R., Buchal, C. & Pertsev, N. A., *Resistive switching in metal-ferroelectric-metal junctions*. Appl. Phys. Lett. **83**, 4595 (2003).
- [111] Maksymovych, P., Jesse, S., Yu, P., Ramesh, R., Baddorf, A. P. & Kalinin, S. V., *Polarization control of electron tunneling into ferroelectric surfaces*. Science **324**, 1421–1425 (2009).
- [112] Choi, T., Lee, S., Choi, Y. J., Kiryukhin, V. & Cheong, S.-W., *Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃*. Science **324**, 63–66 (2009).
- [113] Seidel, J., Martin, L. W., He, Q., Zhan, Q., Chu, Y.-H., Rother, A., Hawkrige, M. E., Maksymovych, P., Yu, P., Gajek, M., Balke, N., Kalinin, S. V., Gemming, S., Wang, F., Catalan, G., Scott, J. F., Spaldin, N. A., Orenstein, J. & Ramesh, R., *Conduction at domain walls in oxide multiferroics*. Nat. Mater. **8**, 229–234 (2009).
- [114] Kohlstedt, H., Petraru, A., Szot, K., Rudiger, A., Meuffels, P., Haselier, H., Waser, R. & Nagarajan, V., *Method to distinguish ferroelectric from nonferroelectric origin in case of resistive switching in ferroelectric capacitors*. Appl. Phys. Lett. **92**, 062907 (2008).

- [115] Kohlstedt, H., Pertsev, N. A., Rodríguez Contreras, J. & Waser, R., *Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions*. Phys. Rev. B **72**, 125341 (2005).
- [116] Zhong, S., Alpay, S. P. & Nagarajan, V., *Piezoelectric and dielectric tunabilities of ultra-thin ferroelectric heterostructures*. J. Mater. Res. **21**, 1600–1606 (2006).
- [117] Gajek, M., Bibes, M., Fusil, S., Bouzehouane, K., Fontcuberta, J., Barthélémy, A. & Fert, A., *Tunnel junctions with multiferroic barriers*. Nat. Mater. **6**, 296–302 (2007).
- [118] Velev, J. P., Duan, C.-G., Belashchenko, K. D., Jaswal, S. S. & Tsymbal, E. Y., *Effect of ferroelectricity on electron transport in Pt/BaTiO₃/Pt tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett. **98**, 137201 (2007).
- [119] Zhuravlev, M. Y., Sabirianov, R. F., Jaswal, S. S. & Tsymbal, E. Y., *Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett. **94**, 246802 (2005).
- [120] Ku, H. Y. & Ullman, F. G., *Capacitance of thin dielectric structures*. J. Appl. Phys. **35**, 265–267 (1964).
- [121] Pertsev, N. & Kohlstedt, H., *Elastic stabilization of a single-domain ferroelectric state in nanoscale capacitors and tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett. **98**, 257603 (2007).
- [122] Mehta, R. R., Silverman, B. D. & Jacobs, J., *Depolarization fields in thin ferroelectric films*. J. Appl. Phys. **44**, 3379–3385 (1973).
- [123] Miao, G.-X., Münzenberg, M. & Moodera, J. S., *Tunneling path toward spintronics*. Rep. Prog. Phys. **74**, 036501 (2011).
- [124] Slaughter, J. M., *Materials for magnetoresistive random access memory*. Annu. Rev. Mater. Res. **39**, 277–296 (2009).
- [125] De Teresa, J. M., Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J. P., Montaigne, F. & Seneor, P., *Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions*. Science **286**, 507–509 (1999).
- [126] Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M. & Meservey, R., *Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3273–3276 (1995).
- [127] Bowen, M., Bibes, M., Barthélémy, A., Contour, J.-P., Anane, A., Lemaître, Y. & Fert, A., *Nearly total spin polarization in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ from tunneling experiments*. Appl. Phys. Lett. **82**, 233–235 (2003).
- [128] Slonczewski, J. C., *Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier*. Phys. Rev. B **39**, 6995–7002 (1989).
- [129] Bratkovsky, A. M., *Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magnetoresistance*. Phys. Rev. B **56**, 2344–2347 (1997).
- [130] Butler, W. H., Zhang, X.-G., Schulthess, T. C. & MacLaren, J. M., *Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches*. Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).

- [131] Parkin, S. S. P., Kaiser, C., Panchula, A., Rice, P. M., Hughes, B., Samant, M. & Yang, S.-H., *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers*. Nat. Mater. **3**, 862–867 (2004).
- [132] Sharma, M., Wang, S. X. & Nickel, J. H., *Inversion of spin polarization and tunneling magnetoresistance in spin-dependent tunneling junctions*. Phys. Rev. Lett. **82**, 616–619 (1999).
- [133] Vera Marín, I. J., Postma, F. M., Lodder, J. C. & Jansen, R., *Tunneling magnetoresistance with positive and negative sign in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ junctions*. Phys. Rev. B **76**, 064426 (2007).
- [134] Tsymbal, E. Y. & Pettifor, D. G., *Modelling of spin-polarized electron tunnelling from 3d ferromagnets*. J. Phys.: Condens. Matter **9**, L411–L417 (1997).
- [135] López-Encarnación, J. M., Burton, J. D., Tsymbal, E. Y. & Velev, J. P., *Organic multiferroic tunnel junctions with ferroelectric poly(vinylidene fluoride) barriers*. Nano Lett. **11**, 599–603 (2011).
- [136] Velev, J. P., Duan, C.-G., Burton, J. D., Smogunov, A., Niranjana, M. K., Tosatti, E., Jaswal, S. S. & Tsymbal, E. Y., *Magnetic tunnel junctions with ferroelectric barriers: Prediction of four resistance states from first principles*. Nano Lett. **9**, 427–432 (2009).
- [137] Zhuravlev, M. Y., Jaswal, S. S., Tsymbal, E. Y. & Sabirianov, R. F., *Ferroelectric switch for spin injection*. Appl. Phys. Lett. **87**, 222114 (2005).
- [138] Burton, J. D. & Tsymbal, E. Y., *Giant tunneling electroresistance effect driven by an electrically controlled spin valve at a complex oxide interface*. Phys. Rev. Lett. **106**, 157203 (2011).
- [139] Zhang, S., *Spin-dependent surface screening in ferromagnets and magnetic tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett. **83**, 640–643 (1999).
- [140] Duan, C.-G., Jaswal, S. S. & Tsymbal, E. Y., *Predicted magnetoelectric effect in Fe/BaTiO_3 multilayers: Ferroelectric control of magnetism*. Phys. Rev. Lett. **97**, 047201 (2006).
- [141] Valencia, S., Crassous, A., Bocher, L., Garcia, V., Moya, X., Cherifi, R. O., Deranlot, C., Bouzheouane, K., Fusil, S., Zobelli, A., Gloter, A., Mathur, N. D., Gaupp, A., Abrudan, R., Radu, F., Barthélémy, A. & Bibes, M., *Interface-induced room-temperature multiferroicity in BaTiO_3* . Nat. Mater. **10**, 753–758 (2011).
- [142] Pantel, D. & Alexe, M., *Electroresistance effects in ferroelectric tunnel barriers*. Phys. Rev. B **82**, 134105 (2010).
- [143] Robertson, J. & Chen, C. W., *Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate*. Appl. Phys. Lett. **74**, 1168–1170 (1999).
- [144] Dawber, M., Rabe, K. & Scott, J. F., *Physics of thin-film ferroelectric oxides*. Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).

- [145] Ashcroft, N. & Mermin, N., *Solid state physics*. Saunders College Publ., Philadelphia (1976).
- [146] Ghosez, P. & Junquera, J., *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, Kapitel 134: *First-principles modeling of ferroelectric oxides nanostructures*. American Scientific Publisher, Valencia, California (2006).
- [147] Fong, D., Cionca, C., Yacoby, Y., Stephenson, G., Eastman, J., Fuoss, P., Streiffer, S., Thompson, C., Clarke, R., Pindak, R. & Stern, E., *Direct structural determination in ultrathin ferroelectric films by analysis of synchrotron X-ray scattering measurements*. Phys. Rev. B **71**, 144112 (2005).
- [148] Chisholm, M. F., Luo, W., Oxley, M. P., Pantelides, S. T. & Lee, H. N., *Atomic-scale compensation phenomena at polar interfaces*. Phys. Rev. Lett. **105**, 197602 (2010).
- [149] Scott, J., *Ferroelectric memories*. Springer, Berlin (2000).
- [150] Hinsche, N. F., Fechner, M., Bose, P., Ostanin, S., Henk, J., Mertig, I. & Zahn, P., *Strong influence of complex band structure on tunneling electroresistance: A combined model and ab initio study*. Phys. Rev. B **82**, 214110 (2010).
- [151] Berglund, C. N. & Baer, W. S., *Electron transport in single-domain, ferroelectric barium titanate*. Phys. Rev. **157**, 358–366 (1967).
- [152] Pintilie, L., Boerasu, I., Gomes, M. J. M., Zhao, T., Ramesh, R. & Alexe, M., *Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films*. J. Appl. Phys. **98**, 124104 (2005).
- [153] Pantel, D., Goetze, S., Hesse, D. & Alexe, M., *Room temperature ferroelectric resistive switching in ultra-thin Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ films*. ACS Nano **5**, 6032–6038 (2011).
- [154] Ikegami, S. & Ueda, I., *Semiconductive single crystal of BaTiO₃ reduced in hydrogen atmosphere*. J. Phys. Soc. Jpn. **19**, 159–166 (1964).
- [155] Nagano, D., Funakubo, H., Shinozaki, K. & Mizutani, N., *Electrical properties of semiconductive Nb-doped BaTiO₃ thin films prepared by metal-organic chemical-vapor deposition*. Appl. Phys. Lett. **72**, 2017–2019 (1998).
- [156] Tsurumi, T., Li, J., Hoshina, T. & Kakemoto, H., *Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO₃ based perovskite dielectrics*. Appl. Phys. Lett. **91**, 182905 (2007).
- [157] Petraru, A., Pertsev, N. A., Kohlstedt, H., Poppe, U., Waser, R., Solbach, A. & Klemradt, U., *Polarization and lattice strains in epitaxial BaTiO₃ films grown by high-pressure sputtering*. J. Appl. Phys. **101**, 114106 (2007).
- [158] Chen, A. & Chernow, F., *Nature of ferroelectricity in KNO₃*. Phys. Rev. **154**, 493–505 (1967).

- [159] Scott, J., Duiker, H., Beale, P. D., Pouligny, B., Dimmler, K., Parris, M., Butler, D. & Eaton, S., *Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories*. Physica B & C **150**, 160 – 167 (1988).
- [160] Ibach, H. & Lüth, H., *Solid state physics*. Springer, Berlin, 4. Auflage (2009).
- [161] Hong, X., Posadas, A. & Ahn, C. H., *Examining the screening limit of field effect devices via the metal-insulator transition*. Appl. Phys. Lett. **86**, 142501 (2005).
- [162] Sudhama, C., Campbell, A. C., Maniar, P. D., Jones, R. E., Moazzami, R., Mogab, C. J. & Lee, J. C., *A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors*. J. Appl. Phys. **75**, 1014–1022 (1994).
- [163] Stolichnov, I., Tagantsev, A., Setter, N., Cross, J. S. & Tsukada, M., *Control of leakage conduction of high-fatigue-endurance $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ film ferroelectric capacitors with $Pt/SrRuO_3$ electrodes*. Appl. Phys. Lett. **75**, 1790–1792 (1999).
- [164] Pintilie, L., Vrejoiu, I., Hesse, D., LeRhun, G. & Alexe, M., *Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $Pb(Zr,Ti)O_3$ films*. Phys. Rev. B **75**, 104103 (2007).
- [165] Wu, C.-L., Lee, P.-W., Chen, Y.-C., Chang, L.-Y., Chen, C.-H., Liang, C.-W., Yu, P., He, Q., Ramesh, R. & Chu, Y.-H., *Direct spectroscopic evidence of charge reversal at the $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ heterointerface*. Phys. Rev. B **83**, 020103 (2011).
- [166] Chrisey, D. B. & Hubler, G. K. (Hrsg.) *Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey (1994).
- [167] Christen, H. M. & Eres, G., *Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides*. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 264005 (2008).
- [168] Rijnders, G. & Blank, D. H. A., *Materials science: Build your own superlattice*. Nature **433**, 369–370 (2005).
- [169] Hau, S. K., Wong, K. H., Chan, P. W. & Choy, C. L., *Intrinsic resputtering in pulsed-laser deposition of lead-zirconate-titanate thin films*. Appl. Phys. Lett. **66**, 245–247 (1995).
- [170] Koster, G., Kropman, B. L., Rijnders, G. J. H. M., Blank, D. H. A. & Rogalla, H., *Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide*. Appl. Phys. Lett. **73**, 2920–2922 (1998).
- [171] Bouzheouane, K., Fusil, S., Bibes, M., Carrey, J., Blon, T., Le Du, M., Seneor, P., Cros, V. & Vila, L., *Nanolithography based on real-time electrically controlled indentation with an atomic force microscope for nanocontact elaboration*. Nano Lett. **3**, 1599–1602 (2003).
- [172] Masuda, H. & Fukuda, K., *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. Science **268**, 1466–1468 (1995).
- [173] Lee, W., Ji, R., Gösele, U. & Nielsch, K., *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*. Nat. Mater. **5**, 741–747 (2006).

- [174] Deckman, H. & Dunsmuir, J., *Natural lithography*. Appl. Phys. Lett. **41**, 377–379 (1982).
- [175] Hulteen, J. C. & Van Duyne, R. P., *Nanosphere lithography - a materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1553–1558 (1995).
- [176] Hulteen, J. C., Treichel, D. A., Smith, M. T., Duval, M. L., Jensen, T. R. & Van Duyne, R. P., *Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays*. J. Phys. Chem. B **103**, 3854–3863 (1999).
- [177] Li, L., Zhai, T., Zeng, H., Fang, X., Bando, Y. & Golberg, D., *Polystyrene sphere-assisted one-dimensional nanostructure arrays: Synthesis and applications*. J. Mater. Chem. **21**, 40–56 (2011).
- [178] Ma, W., Harnagea, C., Hesse, D. & Gösele, U., *Well-ordered arrays of pyramid-shaped ferroelectric BaTiO₃ nanostructures*. Appl. Phys. Lett. **83**, 3770–3772 (2003).
- [179] Winzer, M., Kleiber, M., Dix, N. & Wiesendanger, R., *Fabrication of nano-dot- and nano-ring-arrays by nanosphere lithography*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **63**, 617–619 (1996).
- [180] Micheletto, R., Fukuda, H. & Ohtsu, M., *A simple method for the production of a two-dimensional, ordered array of small latex particles*. Langmuir **11**, 3333–3336 (1995).
- [181] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. & Baro, A. M., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
- [182] Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C., *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**, 930–933 (1986).
- [183] Birkholz, M., *Thin film analysis by X-ray scattering*. Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [184] Nelson, J. B. & Riley, D. P., *An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals*. P. Phys. Soc. **57**, 160–177 (1945).
- [185] von Heimendahl, M., *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Vieweg, Braunschweig (1970).
- [186] Götze, S., *Wachstum und Struktur multiferroischer Tunnelstrukturen*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2011).
- [187] Reimer, L. & Pfefferkorn, G., *Raster-Elektronenmikroskopie*. Springer, Berlin (1977).
- [188] Kalinin, S., Jesse, S., Tselev, A., Baddorf, A. P. & Balke, N., *The role of electrochemical phenomena in scanning probe microscopy of ferroelectric thin films*. ACS Nano **5**, 5683–5691 (2011).
- [189] Harnagea, C., Alexe, M., Hesse, D. & Pignolet, A., *Contact resonances in voltage-modulated force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **83**, 338–340 (2003).

- [190] Labardi, M., Likodimos, V. & Allegrini, M., *Force-microscopy contrast mechanisms in ferroelectric domain imaging*. Phys. Rev. B **61**, 14390–14398 (2000).
- [191] Rodriguez, B. J., Callahan, C., Kalinin, S. V. & Proksch, R., *Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy*. Nanotechnology **18**, 475504 (2007).
- [192] Rabe, U. & Arnold, W., *Acoustic microscopy by atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **64**, 1493–1495 (1994).
- [193] Jesse, S., Mirman, B. & Kalinin, S. V., *Resonance enhancement in piezoresponse force microscopy: Mapping electromechanical activity, contact stiffness, and Q-factor*. Appl. Phys. Lett. **89**, 022906 (2006).
- [194] van der Pauw, I. J., *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Rep. **13**, 1–9 (1958).
- [195] Qiu, Z. Q. & Bader, S. D., *Surface magneto-optic Kerr effect*. Rev. Sci. Instrum. **71**, 1243–1255 (2000).
- [196] Vollmer, R., *Magnetische Schichtsysteme*. Forschungszentrum Jülich, Jülich (1999).
- [197] Huijben, M., Martin, L. W., Chu, Y.-H., Holcomb, M. B., Yu, P., Rijnders, G., Blank, D. H. A. & Ramesh, R., *Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ films*. Phys. Rev. B **78**, 094413 (2008).
- [198] Ferrari, V., Pruneda, J. M. & Artacho, E., *Density functionals and half-metallicity in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$* . Phys. Status Solidi A **203**, 1437–1441 (2006).
- [199] Chun, S. H., Salamon, M. B. & Han, P. D., *Hall effect of $La_{2/3}(Ca,Pb)_{1/3}MnO_3$ single crystals near the critical temperature*. Phys. Rev. B **59**, 11155–11158 (1999).
- [200] Asamitsu, A. & Tokura, Y., *Hall effect in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. B **58**, 47–50 (1998).
- [201] Hartinger, C., Mayr, F., Loidl, A. & Kopp, T., *Polaronic excitations in colossal magnetoresistance manganite films*. Phys. Rev. B **73**, 024408 (2006).
- [202] Fechner, M., Ostanin, S. & Mertig, I., *Effect of oxidation of the ultrathin Fe electrode material on the strength of magnetoelectric coupling in composite multiferroics*. Phys. Rev. B **80**, 094405 (2009).
- [203] Xu, F., Trolier-McKinstry, S., Ren, W., Xu, B., Xie, Z.-L. & Hemker, K. J., *Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films*. J. Appl. Phys. **89**, 1336–1348 (2001).
- [204] Ang, C. & Yu, Z., *DC electric-field dependence of the dielectric constant in polar dielectrics: Multipolarization mechanism model*. Phys. Rev. B **69**, 174109 (2004).
- [205] Dagata, J. A., Schneir, J., Harary, H. H., Evans, C. J., Postek, M. T. & Bennett, J., *Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air*. Appl. Phys. Lett. **56**, 2001–2003 (1990).

- [206] Kalinin, S. V. & Balke, N., *Local electrochemical functionality in energy storage materials and devices by scanning probe microscopies: Status and perspectives*. Adv. Mater. **22**, E193–E209 (2010).
- [207] Weeks, B. L., Vaughn, M. W. & DeYoreo, J. J., *Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy*. Langmuir **21**, 8096–8098 (2005).
- [208] Dagata, J. A., Inoue, T., Itoh, J., Matsumoto, K. & Yokoyama, H., *Role of space charge in scanned probe oxidation*. J. Appl. Phys. **84**, 6891–6900 (1998).
- [209] Kalinin, S. V., Morozovska, A. N., Chen, L. Q. & Rodriguez, B. J., *Local polarization dynamics in ferroelectric materials*. Rep. Prog. Phys. **73**, 056502 (2010).
- [210] Bass, J., *Pure metal resistivities at $T = 273.2$ K*. In Hellwege, K.-H. & Olsen, J. L. (Hrsg.) *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Vol. 15a, Springer, Berlin (1982).
- [211] Vettiger, P., Despont, M., Drechsler, U., Durig, U., Haberle, W., Lutwyche, M. I., Rothuizen, H. E., Stutz, R., Widmer, R. & Binnig, G. K., *The millipede – More than thousand tips for future AFM storage*. IBM J. Res. Dev. **44**, 323–340 (2000).
- [212] Bune, A., Ducharme, S., Fridkin, V., Blinov, L., Palto, S., Petukhova, N. & Yudin, S., *Novel switching phenomena in ferroelectric Langmuir-Blodgett films*. Appl. Phys. Lett. **67**, 3975–3977 (1995).
- [213] Moreno, C., Munuera, C., Valencia, S., Kronast, F., Obradors, X. & Ocal, C., *Reversible resistive switching and multilevel recording in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films for low cost nonvolatile memories*. Nano Lett. **10**, 3828–3835 (2010).
- [214] Debnath, A. K. & Lin, J. G., *Current-induced giant electroresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films*. Phys. Rev. B **67**, 064412 (2003).
- [215] Kay, H. F. & Dunn, J. W., *Thickness dependence of the nucleation field of triglycine sulphate*. Philos. Mag. **7**, 2027–2034 (1962).
- [216] Dawber, M., Chandra, P., Littlewood, P. B. & Scott, J. F., *Depolarization corrections to the coercive field in thin-film ferroelectrics*. J. Phys.: Condens. Matter **15**, L393–L398 (2003).
- [217] Ishibashi, Y. & Takagi, Y., *Note on ferroelectric domain switching*. J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 506–510 (1971).
- [218] Kim, Y., Han, H., Lee, W., Baik, S., Hesse, D. & Alexe, M., *Non-Kolmogorov-Avrami-Ishibashi switching dynamics in nanoscale ferroelectric capacitors*. Nano Lett. **10**, 1266–1270 (2010).
- [219] Kötzler, J. & Gil, W., *Anomalous hall resistivity of cobalt films: Evidence for the intrinsic spin-orbit effect*. Phys. Rev. B **72**, 060412 (2005).

- [220] Watanabe, Y. & Sawamura, D., *Thermodynamic stability of the spontaneous polarization and the space charge layer in ferroelectric/semiconductor heterostructures*. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6162–6166 (1997).
- [221] Monsma, D. J. & Parkin, S. S. P., *Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/ Al_2O_3 interfaces using copper-doped aluminum superconducting films*. Appl. Phys. Lett. **77**, 720–722 (2000).
- [222] Karthik, S. V., Nakatani, T. M., Rajanikanth, A., Takahashi, Y. K. & Hono, K., *Spin polarization of Co–Fe alloys estimated by point contact Andreev reflection and tunneling magnetoresistance*. J. Appl. Phys. **105**, 07C916 (2009).
- [223] De Teresa, J. M., Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J. P., Lyonnet, R., Montaigne, F., Seneor, P. & Vaurès, A., *Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: New ideas on spin-polarized tunneling*. Phys. Rev. Lett. **82**, 4288–4291 (1999).
- [224] Sun, J. Z., Roche, K. P. & Parkin, S. S. P., *Interface stability in hybrid metal-oxide magnetic trilayer junctions*. Phys. Rev. B **61**, 11244–11247 (2000).
- [225] Moubah, R., Colis, S., Schleicher, F., Najjari, N., Majjad, H., Versini, G., Barre, S., Ulhaq-Bouillet, C., Schmerber, G., Bowen, M. & Dinia, A., *Effect of interface bonding on the transport properties in CoFe₂/SrTiO₃/CoFe₂/NiFe magnetic tunnel junctions*. Phys. Rev. B **82**, 024415 (2010).
- [226] Pailloux, F., Imhoff, D., Sikora, T., Barthélémy, A., Maurice, J.-L., Contour, J.-P., Colliex, C. & Fert, A., *Nanoscale analysis of a SrTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ interface*. Phys. Rev. B **66**, 014417 (2002).
- [227] Tsymbal, E. Y. & Pettifor, D. G., *Spin-polarized electron tunneling across a disordered insulator*. Phys. Rev. B **58**, 432–437 (1998).
- [228] O’Donnell, J., Andrus, A. E., Oh, S., Colla, E. V. & Eckstein, J. N., *Colossal magnetoresistance magnetic tunnel junctions grown by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **76**, 1914–1916 (2000).
- [229] Sun, J. Z., Abraham, D. W., Roche, K. & Parkin, S. S. P., *Temperature and bias dependence of magnetoresistance in doped manganite thin film trilayer junctions*. Appl. Phys. Lett. **73**, 1008–1010 (1998).
- [230] Jo, M.-H., Mathur, N. D., Todd, N. K. & Blamire, M. G., *Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions*. Phys. Rev. B **61**, R14905–R14908 (2000).
- [231] Lu, Y., Li, X. W., Gong, G. Q., Xiao, G., Gupta, A., Lecoeur, P., Sun, J. Z., Wang, Y. Y. & Dravid, V. P., *Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ tunnel junctions*. Phys. Rev. B **54**, R8357–R8360 (1996).
- [232] Viret, M., Drouet, M., Nassar, J., Contour, J. P., Fermon, C. & Fert, A., *Low-field colossal magnetoresistance in manganite tunnel spin valves*. Europhys. Lett. **39**, 545–549 (1997).

- [233] Noh, J. S., Nath, T. K., Eom, C. B., Sun, J. Z., Tian, W. & Pan, X. Q., *Magnetotransport in manganite trilayer junctions grown by 90° off-axis sputtering*. Appl. Phys. Lett. **79**, 233–235 (2001).
- [234] Park, J.-H., Vescovo, E., Kim, H.-J., Kwon, C., Ramesh, R. & Venkatesan, T., *Magnetic properties at surface boundary of a half-metallic ferromagnet $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* . Phys. Rev. Lett. **81**, 1953–1956 (1998).
- [235] Ishii, Y., Yamada, H., Sato, H., Akoh, H., Ogawa, Y., Kawasaki, M. & Tokura, Y., *Improved tunneling magnetoresistance in interface engineered $(La,Sr)MnO_3$ junctions*. Appl. Phys. Lett. **89**, 042509 (2006).
- [236] Benedetto, J. M., *Imprint induced failure modes in ferroelectric non-volatile memories*. Integr. Ferroelec. **15**, 29–38 (1997).
- [237] Streiffer, S. K., Eastman, J. A., Fong, D. D., Thompson, C., Munkholm, A., Ramana Murty, M. V., Auciello, O., Bai, G. R. & Stephenson, G. B., *Observation of nanoscale 180° stripe domains in ferroelectric $PbTiO_3$ thin films*. Phys. Rev. Lett. **89**, 067601 (2002).
- [238] Tenne, D. A., Bruchhausen, A., Lanzillotti-Kimura, N. D., Fainstein, A., Katiyar, R. S., Cantarero, A., Soukiassian, A., Vaithyanathan, V., Haeni, J. H., Tian, W., Schlom, D. G., Choi, K. J., Kim, D. M., Eom, C. B., Sun, H. P., Pan, X. Q., Li, Y. L., Chen, L. Q., Jia, Q. X., Nakhmanson, S. M., Rabe, K. M. & Xi, X. X., *Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy*. Science **313**, 1614–1616 (2006).
- [239] Lai, B.-K., Kornev, I. A., Bellaiche, L. & Salamo, G. J., *Phase diagrams of epitaxial $BaTiO_3$ ultrathin films from first principles*. Appl. Phys. Lett. **86**, 132904 (2005).
- [240] Chen, W. J., Zheng, Y. & Wang, B., *Electrodes controlling phase diagrams of symmetric ferroelectric tunneling junctions or capacitors*. Appl. Phys. Lett. **98**, 222902 (2011).
- [241] Bowen, M., Maurice, J.-L., Barthélémy, A., Prod’homme, P., Jacquet, E., Contour, J.-P., Imhoff, D. & Colliex, C., *Bias-crafted magnetic tunnel junctions with bistable spin-dependent states*. Appl. Phys. Lett. **89**, 103517 (2006).
- [242] Halley, D., Majjad, H., Bowen, M., Najjari, N., Henry, Y., Ulhaq-Bouillet, C., Weber, W., Bertoni, G., Verbeeck, J. & Tendeloo, G. V., *Electrical switching in $Fe/Cr/MgO/Fe$ magnetic tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett. **92**, 212115 (2008).
- [243] Sokolov, A., Sabirianov, R., Sabirianov, I. & Doudin, B., *Voltage-induced switching with magnetoresistance signature in magnetic nano-filaments*. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 485303 (2009).
- [244] Najjari, N., Halley, D., Bowen, M., Majjad, H., Henry, Y. & Doudin, B., *Electrical switching in $Fe/V/MgO/Fe$ tunnel junctions*. Phys. Rev. B **81**, 174425 (2010).
- [245] Tsymbal, E. Y., Sokolov, A., Sabirianov, I. F. & Doudin, B., *Resonant inversion of tunneling magnetoresistance*. Phys. Rev. Lett. **90**, 186602 (2003).
- [246] Fox, D. L. & Scott, J. F., *Ferroelectrically induced ferromagnetism*. J. Phys. C Solid State **10**, L329–L331 (1977).

- [247] Niranjana, M. K., Burton, J. D., Velev, J. P., Jaswal, S. S. & Tsymbal, E. Y., *Magnetoelectric effect at the SrRuO₃/BaTiO₃ (001) interface: An ab initio study*. Appl. Phys. Lett. **95**, 052501 (2009).
- [248] Vaz, C. A. F., Hoffman, J., Segal, Y., Reiner, J. W., Grober, R. D., Zhang, Z., Ahn, C. H. & Walker, F. J., *Origin of the magnetoelectric coupling effect in Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ multiferroic heterostructures*. Phys. Rev. Lett. **104**, 127202 (2010).
- [249] Zheng, H., Wang, J., Lofland, S. E., Ma, Z., Mohaddes-Ardabili, L., Zhao, T., Salamanca-Riba, L., Shinde, S. R., Ogale, S. B., Bai, F., Viehland, D., Jia, Y., Schlom, D. G., Wuttig, M., Roytburd, A. & Ramesh, R., *Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures*. Science **303**, 661–663 (2004).
- [250] Burton, J. D. & Tsymbal, E. Y., *Prediction of electrically induced magnetic reconstruction at the manganite/ferroelectric interface*. Phys. Rev. B **80**, 174406 (2009).
- [251] Bowen, M., Barthélémy, A., Bibes, M., Jacquet, E., Contour, J.-P., Fert, A., Ciccacci, F., Duò, L. & Bertacco, R., *Spin-polarized tunneling spectroscopy in tunnel junctions with half-metallic electrodes*. Phys. Rev. Lett. **95**, 137203 (2005).
- [252] Oleinik, I. I., Tsymbal, E. Y. & Pettifor, D. G., *Atomic and electronic structure of Co/SrTiO₃/Co magnetic tunnel junctions*. Phys. Rev. B **65**, 020401 (2001).
- [253] Fechner, M., Ostanin, S. & Mertig, I., *Magnetoelectric coupling at biferroic interface studied from first principles*. J. Phys. Conf. Ser. **200**, 072027 (2010).
- [254] Zhang, S. & Levy, P., *Models for magnetoresistance in tunnel junctions*. Eur. Phys. J. B **10**, 599–606 (1999).
- [255] Werner, R., Petrov, A. Y., Mino, L. A., Kleiner, R., Koelle, D. & Davidson, B. A., *Improved tunneling magnetoresistance at low temperature in manganite junctions grown by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **98**, 162505 (2011).
- [256] Tsymbal, E. Y., Mryasov, O. N. & LeClair, P. R., *Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions*. J. Phys.: Condens. Matter **15**, R109–R142 (2003).
- [257] Montaigne, F., Nassar, J., Vaurès, A., Dau, F. N. V., Petroff, F., Schuhl, A. & Fert, A., *Enhanced tunnel magnetoresistance at high bias voltage in double-barrier planar junctions*. Appl. Phys. Lett. **73**, 2829–2831 (1998).
- [258] Zhang, J. & White, R. M., *Voltage dependence of magnetoresistance in spin dependent tunneling junctions*. J. Appl. Phys. **83**, 6512–6514 (1998).
- [259] Wulfskel, W., Ding, H. F. & Kirschner, J., *Tunneling magnetoresistance through a vacuum gap*. J. Magn. Magn. Mater. **242**, 47–52 (2002).
- [260] Ding, H. F., Wulfskel, W., Henk, J., Bruno, P. & Kirschner, J., *Absence of zero-bias anomaly in spin-polarized vacuum tunneling in Co(0001)*. Phys. Rev. Lett. **90**, 116603 (2003).

-
- [261] Shu, Q. Q. & Ma, W. G., *Barrier parameter variation in Al-Al₂O₃-metal tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett. **61**, 2542–2544 (1992).
- [262] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y. & Treger, D. M., *Spintronics: A spin-based electronics vision for the future*. Science **294**, 1488–1495 (2001).
- [263] Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K. & Tokura, Y., *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure*. Nature **395**, 677–680 (1998).
- [264] Meyerheim, H. L., Klimenta, F., Ernst, A., Mohseni, K., Ostanin, S., Fechner, M., Parihar, S., Maznichenko, I. V., Mertig, I. & Kirschner, J., *Structural secrets of multiferroic interfaces*. Phys. Rev. Lett. **106**, 087203 (2011).
- [265] Shin, J., Kalinin, S. V., Borisevich, A. Y., Plummer, E. W. & Baddorf, A. P., *Layer-by-layer and pseudo-two-dimensional growth modes for heteroepitaxial BaTiO₃ films by exploiting kinetic limitations*. Appl. Phys. Lett. **91**, 202901 (2007).

Danksagung

Ohne die fachliche und freundschaftliche Unterstützung vieler Kollegen am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken. Ich danke insbesondere:

Prof. Dr. Ulrich Gösele für die Möglichkeit, diese Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in seiner Abteilung (Exp. II) anfertigen zu dürfen. Ohne diese vielen motivierten Mitarbeitern und diese Ansammlung von hochwertigen Gerätschaften wäre diese Arbeit nur schwierig durchführbar gewesen.

Prof. Dr. Dietrich Hesse für die gute Betreuung, sein Engagement und sein Blick für das Detail. Zusätzlich ermöglichte er mir die Präsentation meiner Ergebnisse auf zahlreichen internationalen Konferenzen.

Dr. Marin Alexe für die hervorragende unmittelbare Betreuung dieser Arbeit und der Vergabe dieses interessanten Themas. Außerdem für die Einweisung in viele der hier verwendeten Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden. Seine Tür war immer für intensive und lange Diskussionen der Messergebnisse offen und seine zahlreichen Anekdoten trugen zu der guten Arbeitsatmosphäre bei.

Silvana Götze für die gute Zusammenarbeit während ihrer Diplomarbeit, in der das Wachstum von PZT/LSMO optimiert wurde. Außerdem für die in dieser Arbeit gezeigten TEM-Bilder. Die Versorgung mit Obst und Kuchen war immer willkommen.

Prof. Dr. Alexei Gruverman für seine Gastfreundschaft während meines Aufenthalts in seinem Labor an der University of Nebraska-Lincoln, USA. Außerdem Dr. Dong Jik Kim, Haidong Lu und Alexander Stamm für die Einweisung in das dortige PFM-System und die Ablenkungen vom Laboralltag in Lincoln.

Dr. Dirk Sander und Benjamin Bergmann für die MOKE-Messungen.

Prof. Dr. Georg Schmidt für Diskussionen und Anregungen zu weitergehenden Analysen des TMR.

Meinen Bürokollegen: Florian Johann für die Hilfsbereitschaft in allen Belangen, Diskussionen insbesondere über Röntgenmessungen und das Lesen dieser Arbeit und Dr. Alessio Morelli für Diskussionen über PFM. Und natürlich beiden für die gute freundschaftliche Atmosphäre in unserem Büro.

Allen anderen jetzigen und ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern für Diskussionen, kleinere experimentelle Hilfestellungen und die regelmäßigen Kaffeepausen. Insbesondere gilt mein Dank Dr. Yunseok Kim für viele nützliche Tipps bezüglich AFM- und PFM-Messungen.

Norbert Schammelt für die große Hilfe in allen technischen Belangen, im Speziellen der Wartung der PLD. Mareike Herrmann für die Präparation einiger TEM-Proben. Daniel Wagner für die konstante Versorgung mit flüssigem Helium. Julia Ducke und Dr. Jochen

Barthel aus der Bibliothek für die Beschaffung diverser Publikationen. Und natürlich allen anderen hier nicht namentlich genannten technischen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen TAB-Mitgliedern für die allwöchentliche Zerstreuung, aber auch die physikalischen Diskussionen.

Meinen Freunden und meiner Freundin, die mich mental unterstützt haben und für willkommene Ablenkungen zuständig waren. Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern und meiner ganzen Familie, die mich in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Zum Schluss möchte ich dem SFB762 für die teilweise Finanzierung dieser Arbeit danken.

Publikationsliste

1. D. Pantel, S. Goetze, D. Hesse und M. Alexe
Room temperature ferroelectric resistive switching in ultra-thin $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ films.
ACS Nano **5**, 6032–6038 (2011)
2. D. Pantel und M. Alexe
Electroresistance effects in ferroelectric tunnel barriers.
Phys. Rev. B **82**, 134105 (2010)
3. D. Pantel, Y.-H. Chu, L. W. Martin, R. Ramesh, D. Hesse und M. Alexe
Switching kinetics in epitaxial $BiFeO_3$ thin films
J. Appl. Phys. **107**, 084111 (2010)
4. D. A. Wang, L. F. Liu, Y. S. Kim, Z. P. Huang, D. Pantel, D. Hesse, und M. Alexe
Fabrication and characterization of extended arrays of Ag_2S/Ag nanodot resistive switches.
Appl. Phys. Lett. **98**, 243109 (2011)
5. X. S. Gao, B. J. Rodriguez, L. Liu, B. I. Birajdar, D. Pantel, M. Ziese, M. Alexe und D. Hesse
Microstructure and properties of well-ordered multiferroic $Pb(Zr,Ti)O_3/CoFe_2O_4$ nanocomposites.
ACS Nano **4**, 1099–1107 (2010)

Lebenslauf

Name	Daniel Pantel
Geburtsdatum	16.03.1983
Geburtsort	Unna
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig

Werdegang

10/2008 – 09/2011	Doktorand an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle
09/2005 – 06/2006	Auslandsstudium, University of Bristol, UK
10/2002 – 05/2008	Diplomstudiengang Allgemeine Physik, Technische Universität München Abschluss: Diplom-Physiker
09/1993 – 06/2002	Städtisches Gymnasium Kamen Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich meine Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Die wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet und den entnommenen Werken zugeordnet. Die Arbeit ist in vorliegender oder ähnlicher Form bei keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines Doktorgrades eingereicht worden.

Halle an der Saale, September 2011

Daniel Pantel