

Herstellung und Charakterisierung
nanostrukturierter organischer Spinventile

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

vorgelegt von

Herrn Robert Göckeritz
geb. am 16.12.1984 in Halle (Saale)

——— Halle (Saale), den 14. Dezember 2016 ———

Datum der Verteidigung: 22. Juni 2017
Gutachter: Prof. Dr. Georg J. Schmidt (MLU Halle-Wittenberg)
Prof. Dr. Kathrin Dörr (MLU Halle-Wittenberg)
Prof. Dr. Mirko Cinchetti (TU Dortmund)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen und Motivation	7
2.1	Organische Halbleiter - ein allgemeiner Überblick	7
2.2	Verwendete Materialien	10
2.2.1	Organische Halbleiter	10
2.2.1.1	AlQ ₃ - Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)	11
2.2.1.2	H ₂ Pc - Metallfreies Wasserstoff-Phthalocyanin	12
2.2.2	Ferromagnetische Elektroden	14
2.2.2.1	LSMO - Lanthan-Strontium-Manganat (La _{1-x} Sr _x MnO ₃)	14
2.2.2.2	Cobalt	15
2.3	Magneto-resistive Effekte	16
2.3.1	Allgemein	17
2.3.2	Riesenmagnetowiderstand (GMR)	17
2.3.3	Tunnelmagnetowiderstand (TMR)	19
2.3.4	Spinventile	22
2.3.5	Anisotroper Tunnelmagnetowiderstand (TAMR)	24
2.4	Organische Spinventile und deren magneto-resistive Effekte	27
2.4.1	Organische Spinventile (OSV)	27
2.4.2	Die Bedeutung der Grenzfläche Organik/Elektroden	29
2.4.3	GMR oder TMR in organischen Spinventilen?	29
2.4.4	Der Hanle-Effekt zum Nachweis von GMR	32
2.4.5	Einfluss von <i>pinholes</i>	34
2.4.6	Skalierung der aktiven Fläche als Untersuchungsmethode	36
2.4.7	Erwartetes Verhalten von OSVs für großflächigen (GMR) bzw. lokalen Transport (TMR)	38
2.4.8	Organischer Magnetowiderstand (OMAR)	39
2.5	Resistives Schalten	39
2.5.1	Allgemein	40
2.5.2	Resistives Schalten bei Bauteilen mit organischer Zwischenschicht	41
2.6	Kombination von RS- und MR-Effekten in der Literatur	42
2.7	Verwendete Geräte und Methoden für Herstellung und Charakterisierung	45
2.7.1	Probenherstellung und Herstellungsprozess	45

2.7.2	Transportmessungen	47
3	Prozessentwicklung und Probenherstellung	49
3.1	Anforderungen an den zu entwickelnden Herstellungsprozess und dessen Herausforderungen	49
3.2	Stand der Forschung für existierende Herstellungsprozesse	50
3.3	Getestete Herstellungsverfahren	52
3.3.1	Direkte Lithografie auf OHL-Schichten und reaktives Ionenätzen	52
3.3.2	Strukturierung einer Isolationsschicht	55
3.3.2.1	RIE-Ätzen in Polyimidschichten	56
3.3.2.2	Verwendung von HSQ-Lack	59
3.3.2.3	Verwendung von Aluminiumoxid (Al_2O_3)	60
3.4	Finaler Herstellungsprozess (Al_2O_3)	60
3.4.1	Übersicht	61
3.4.2	Substratvorbereitung (STO) und untere Elektrode (LSMO)	62
3.4.3	Lithografie der Isolationsschicht (Al_2O_3)	63
3.4.3.1	Elektronenstrahlithografie	64
3.4.3.2	Optische Lithografie	64
3.4.3.3	Maskendesign	66
3.4.4	Deposition der funktionellen Schichten	66
3.4.4.1	Organische Zwischenschicht	67
3.4.4.2	Injektionsbarriere, Top-Elektrode und Capping-Schicht	69
3.4.5	Herstellung der Kontaktierung	70
3.4.6	Funktionstest an Kontrollbauteil ohne AlQ_3	70
3.4.7	TEM-Querschnitt einer AlQ_3 -Probe	71
3.4.8	Vorteile des entwickelten Prozesses	73
4	Ergebnisse	75
4.1	Grundlegende Transport-Eigenschaften der hergestellten AlQ_3 -Bauteile	75
4.2	Magneto-resistives Verhalten (MR)	77
4.2.1	Effektgröße und Koerzitivfelder	78
4.2.2	Winkelabhängigkeit	80
4.2.3	Spannungsabhängigkeit	82
4.2.4	Temperaturabhängigkeit	83
4.2.5	Verhalten in senkrechten Magnetfeldern (Hanle-Effekt)	85
4.2.6	Zusammenfassung	87
4.3	Resistives Schalten (RS)	88
4.3.1	Allgemeines Verhalten	89
4.3.2	Effektgröße, Anfangswiderstand und Schwellspannungen	92
4.3.3	Temperaturabhängigkeit	94
4.3.4	Abhängigkeit von der Pulslänge	97

4.3.5	Reproduzierbarkeit	100
4.4	Wechselwirkung zwischen MR und RS	101
4.4.1	MR-Messungen entlang einer RS-Hysterese	101
4.4.2	MR-Winkelabhängigkeit entlang einer RS-Hysterese	104
4.4.3	Reproduzierbarkeit	105
4.4.4	Zusammenfassung	106
4.5	Statistische Auswertung AlQ ₃ -Bauteile	107
4.5.1	Theoretische Betrachtung: Einfluss von <i>pinholes</i> auf R- und MR-Messungen .	107
4.5.2	Abhängigkeit des Widerstands von aktiver Fläche und AlQ ₃ -Dicke	111
4.5.3	Abhängigkeit von MR- und RS-Effekten von aktiver Fläche und AlQ ₃ -Dicke .	114
4.5.4	Zusammenfassung	116
4.6	Modellierung von I/U-Kennlinien	117
4.6.1	I/U-Kennlinien entlang einer RS-Hysteresekurve	117
4.6.2	Anwendung von einfachem und erweitertem <i>Simmons</i> -Modell	118
4.6.3	Simulationsergebnisse	119
4.6.4	Zusammenfassung	121
4.7	Transportmodell	121
4.7.1	Formulierung eines Transportmodells	121
4.7.2	Überprüfung des Transportmodells	124
4.7.3	Anwendung auf Experimente anderer Gruppen	126
4.7.4	Zusammenfassung	127
4.8	Spinventile auf Basis von H ₂ Pc	127
4.8.1	MR bei hohen Spannungen (OMAR)	128
4.8.2	MR- & RS-Effekte	129
4.8.3	Zusammenfassung OSV mit H ₂ Pc	131
5 Zusammenfassung		132
Literaturverzeichnis		134
Abkürzungsverzeichnis		143
Anhang A Simmons-Modell		145
Anhang B Technologieablaufplan		146
Anhang C HR-TEM-Charakterisierung		150
Danksagung, Publikationsliste, Lebenslauf, Erklärung		151

1. Einleitung

Die Nutzung des Elektronenspins als zusätzliche Eigenschaft wird als zukunftsweisender Ansatz gesehen, um die Möglichkeiten von Datenspeicherung und -verarbeitung deutlich zu erweitern. Seit den ersten Arbeiten auf diesem als Spintronik bezeichneten Forschungsgebiet in den 1980er Jahren, gab es eine stetige Weiterentwicklung mit dem Ziel der praxistauglichen Nutzung und der grundlegenden Erforschung der physikalischen Mechanismen. Für die weichenstellende Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (GMR) erhielten A. Fert und P. Grünberg 2007 den Nobelpreis für Physik. Erfolgreiche Anwendungen der Spintronik sind etwa verschiedene Varianten von Magnetfeldsensoren (z. B. Festplattenleseköpfe, MRAM-Speicherelemente), in denen externe Magnetfelder einen spinpolarisierten Strom steuern.

Das sich seit 2002 entwickelnde Forschungsgebiet der organischen Spintronik kombiniert die Vorteile (bezüglich Preis, mechanischer Flexibilität, chemischer Vielseitigkeit, Umweltverträglichkeit) der organischen Halbleiter (OHL) mit deren Eigenschaft des spinpolarisierten Ladungsträgertransports in dünnen Schichten. Als grundlegendes Bauteil gilt dabei das organische Spinventil (OSV), bestehend aus zwei ferromagnetischen Elektroden und einer organischen Zwischenschicht, welches in Abhängigkeit eines externen Magnetfelds zwei verschiedene Widerstandswerte annimmt. In OSV in vertikaler Geometrie fließt auf Grund der an den gegenüberliegenden Elektroden angelegten Spannung ein spinpolarisierter Strom senkrecht durch die Schichten.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, einen Beitrag zur Debatte über die in organischen Spinventilen zu Grunde liegenden Mechanismen des Ladungsträgertransports zu leisten. Seit ersten Veröffentlichungen zu diesen Bauteilen mit einer organischen Zwischenschicht wird in der wissenschaftlichen Gemeinde kontrovers diskutiert, welche physikalischen Vorgänge zu den beobachteten magnetoresistiven (MR) Effekten führen. Dabei wird einerseits ein großflächiger Ladungsträgertransport in Form des GMR und andererseits der Ansatz der lokalen Tunnelphänomene durch den Tunnelmagnetowiderstand (TMR) in Betracht gezogen. Um TMR hervorzurufen werden häufig sog. *pinholes* genannt, die beispielsweise an den Stellen im organischen Halbleiter entstehen, an denen ein lokales Minimum der Schichtdicke der Organik Tunnelvorgänge ermöglicht. Ein direkter Nachweis von *pinholes* ist extrem schwer zu realisieren und bisher nicht dokumentiert.

Um das gesteckte Ziel zu erreichen, einen Beitrag zur Debatte über den Ladungstransport in OSV zu leisten, wird in dieser Arbeit die Methode der Skalierung der aktiven Fläche der Bauteile als Herangehensweise gewählt. Dafür ist zunächst die Entwicklung, Erprobung und Optimierung eines dafür geeigneten Herstellungsprozesses unter Reinraumbedingungen notwendig. Anschließend sollen damit hergestellte nano- und mikrostrukturierte OSV umfassend charakterisiert werden und die Unterscheidungsmerkmale zwischen GMR und durch mögliche *pinholes* hervorgerufenem TMR analysiert werden.

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen zu organischen Halbleitern und Spinventilen erläutert, sowie die dabei relevanten physikalischen Effekte wie GMR und TMR. Da die hergestellten Bauteile zusätzlich Eigenschaften des resistiven Schaltens (RS) zeigen, ist dessen Entstehung ebenfalls Bestandteil des Kapitels. Außerdem werden Eigenschaften der verwendeten Materialien, Geräte und Methoden betrachtet.

Einen wesentlichen Teil der Arbeit stellt die Entwicklung des Herstellungsprozesses dar, welcher zusammen mit den aufgestellten Anforderungen und weiteren getesteten Verfahren Gegenstand von Kapitel 3 ist.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der damit hergestellten Proben werden in Kapitel 4 gezeigt und diskutiert. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Widerstands- und Magnetowiderstandsmessungen an Spinventilen mit dem organischen Halbleiter AlQ_3 bei tiefen Temperaturen (4,3 K). Die Hauptcharakteristika dieser OSV stellen MR-Effekte dar, wobei die hergestellten Bauteile zusätzlich ausgeprägte RS-Eigenschaften zeigen. Neben einer getrennten Betrachtung der Ergebnisse dieser beiden Eigenschaften ist deren gleichzeitiges Auftreten ein zentraler Punkt der Auswertung. Auf Grund der Vielzahl an Bauteilen erfolgt anschließend eine statistische Auswertung einiger Messgrößen. Zusammen mit der Modellierung von Strom-Spannungs-Kennlinien fließen die erhaltenen Ergebnisse in die Entwicklung eines Modelles zum Ladungsträgertransport ein. Einzelne Punkte des aufgestellten Modells werden abschließend an Experimenten mit einem weiteren organischen Halbleiter überprüft. Diese stellen gleichzeitig die ersten veröffentlichten Ergebnisse eines OSV auf Basis von H_2Pc dar.

2. Grundlagen und Motivation

2.1. Organische Halbleiter - ein allgemeiner Überblick

Organische Halbleiter (OHL) können allgemein in die zwei großen Gruppen der Polymere und der kleinen Moleküle getrennt werden. Beiden gemein ist die Ausbildung eines delokalisierten Elektronensystems, was durch die sp^2 -Hybridisierung der p_z -Orbitale der beteiligten Kohlenstoffatome hervorgerufen wird. Abgesehen von einzelnen Zentralionen kommen ausschließlich relativ leichte Elemente vor (neben C- nur O-, N-, H-, S-Atome), weshalb diese nur eine geringe Spin-Bahn-Kopplung aufweisen. Dies ermöglicht das Entstehen von relativ großen Relaxationszeiten des Elektronenspins und ist damit der Hauptgrund, warum organische Halbleiter für Anwendungen in der Spintronik zunehmend genutzt werden.

Werden einzelne organische Moleküle betrachtet, kann ihre elektronische Struktur durch das Vorhandensein eines höchsten besetzten Molekülorbitals (engl.: *highest occupied molecule orbital*, HOMO) beschrieben werden, welches durch eine Energielücke zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl.: *lowest unoccupied molecule orbital*, LUMO) getrennt ist. Abhängig von der genauen Ausrichtung benachbarter Moleküle können sich diese zu Leitungs- und Valenzbändern ausbilden, wie sie von kristallinen Festkörpern bekannt sind. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Kapitel näher betrachtet.

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Bauteile werden mit Wasserstoff-Phthalocyanin (H_2Pc) und Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (AlQ_3) nur Vertreter der kleinen Moleküle verwendet (s. Kapitel 2.2.1), die durch thermisches Verdampfen unter Vakuumbedingungen kontrolliert in dünne Schichten abgeschieden werden können. Polymere hingegen können im Allgemeinen nur aus einer Lösung heraus prozessiert werden und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die Betrachtung des Ladungsträgertransports in organischen Halbleitern ist ein sehr komplexes und immer noch stark diskutiertes Forschungsgebiet, über das es zahlreiche umfangreiche Veröffentlichungen gibt, in zusammengefasster Form beispielsweise in [Brü05; Cor07; Kla12]. Im Folgenden sollen daraus die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften betrachtet werden.

Die von anorganischen Halbleitern bekannte Einteilung in n - und p -Halbleiter ist für ihre organischen Vertreter insofern anders, als dass damit lediglich die Ladungsträgerart (Elektronen bzw. Löcher) bezeichnet wird, die leichter in den OHL injiziert werden kann. Dabei ist es allerdings möglich dieses Verhältnis durch geringe Änderungen der (elektro-) chemischen Umgebung, z. B. in Form der Elektrodenwahl, zu verändern. Prinzipiell können abhängig von der Lage des Fermi-niveaus der injizierenden Elektrode beide Ladungsträgerarten von einem OHL transportiert werden.

Eine weitere Möglichkeit OHL in Untergruppen einzuteilen ist nach deren Mikrostruktur zu unterscheiden. Diese kann sich von einem perfekten Einkristall bis hin zu einem vollständig amorphen

Zustand erstrecken. Viele Modellansätze versuchen über diese beiden Sonderfälle einen Zugang zu einem Transportmodell zu erlangen [Kla12; Brü05]. Die meisten in der Forschung eingesetzten organischen Filme liegen allerdings in der weiten Spanne zwischen diesen beiden Idealbildern und erfordern daher eine deutlich komplexere Beschreibung, die u. U. nur durch Computersimulationen erreicht werden kann.

Organische Einkristalle können als ein System hoher Ordnung betrachtet werden, in dem die einzelnen Moleküle einer regelmäßigen, sich wiederholenden Gitteranordnung folgen, die hauptsächlich durch Van-der-Waals-Kräfte aufrechterhalten wird [Kla12]. Hierbei können sich die Elektronenorbitale der wohldefinierten elektronischen Zustände benachbarter Moleküle überlappen (z.B. HOMO und LUMO) und analog zu anorganischen Halbleitern Elektronenbänder ausbilden. Ladungsträger können durch Überwindung der Energielücke (z.B. thermisch angeregt) vom aus dem HOMO hervorgegangenen Valenzband (VB) zum aus dem LUMO entstandenen Leitungsband (LB) gelangen und sich im Kristall bewegen. Der sog. Bandtransport tritt verstärkt bei tiefen Temperaturen auf, während die Ladungsträgerbeweglichkeiten auf Grund einer verhältnismäßig schwachen Delokalisierung deutlich geringer sind als in anorganischen Kristallen und eine indirekte Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen ($\mu \propto T^{-n}$, mit $n = 1 \dots 3$, häufig $\frac{3}{2}$). Die Eigenschaften können sich signifikant verändern, wenn Elektronenzustände innerhalb der Energielücke existieren, die als sog. *traps* bezeichnet werden und durch Defekte, Verunreinigungen oder in polykristallinen Materialien durch Korngrenzen entstehen.

Wird ein **vollständig amorpher organischer Halbleiter** betrachtet, handelt es sich hierbei um ein ungeordnetes System, in dem Ausrichtung und Abstände der einzelnen Moleküle eine statistische Verteilung aufweisen. Dadurch überlappen die energetischen Zustände der einzelnen Elektronen derart, dass die vormals klar definierten Bandkanten eine gaußförmige Verteilung annehmen und die Zustände einzelner Moleküle nahezu als lokalisiert angenommen werden können [Bäs93; Brü05]. Die energetischen Zustände beim Übergang von einzelnen Molekülen über eine kristalline Anordnung zum amorphen Festkörper sind in Abb. 2.1 skizziert.

Ladungsträger können in amorphen Materialien auf Grund der fast lokalisierten Zustände nur noch durch sog. *hopping* zwischen den einzelnen Molekülen transferiert werden, was deren Beweglichkeit und die Spinrelaxationslänge deutlich verringert. Ein *hopping*-Prozess entspricht dabei einem thermisch aktivierten Ladungstransfer, bei dem die Energie zum Überwinden der Potentialbarrieren zwischen zwei Molekülen durch Phononen bereitgestellt wird und in einer vereinfachten Darstellung mit mehrstufigen Tunnelprozessen verglichen werden kann. Dabei spielt, neben der genauen Anordnung der Moleküle, die Temperatur bei der Ausprägung verschiedener Transportarten des *hoppings* eine entscheidende Rolle, da sie direkt die thermische Energie der Elektronen bestimmt [Kla12]. Bei tiefen Temperaturen finden ausschließlich Sprünge zwischen benachbarten Molekülen statt, welche im mit *nearest neighbor hopping* (NNH) bezeichneten Modell betrachtet werden. Reicht die Energie bei höheren Temperaturen dazu aus, dass die Ladungsträger schmale Energiebänder bilden und sich darin zu weiter entfernten Molekülen bewegen können, wird dies als *variable range hopping* (VRH) bezeichnet. Wenn die thermische Energie entsprechend groß ist (oder wenn eine bestimmte, minimale kristalline Ordnung vorliegt) können die Ladungsträger in die höherenergetischen ausgedehnten Zustände gelangen und über Drift oder Diffusion weite

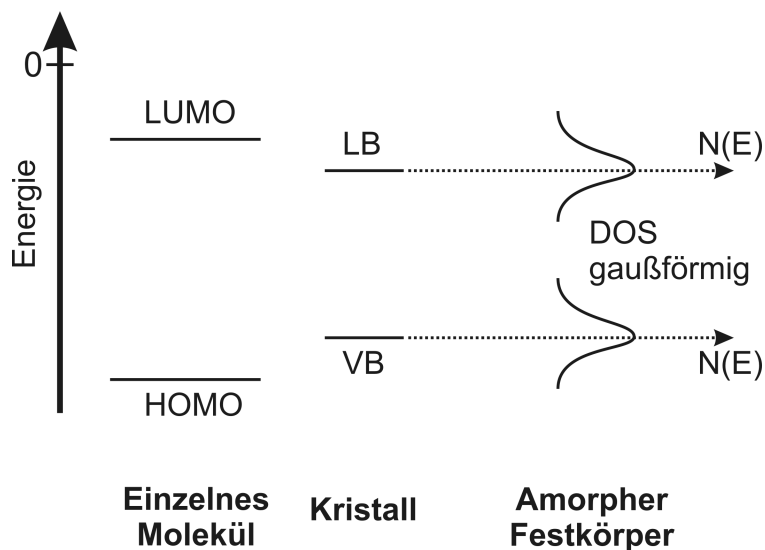


Abbildung 2.1: Energieniveaus eines einzelnen Moleküls, eines kristallinen Festkörpers mit Valenz- (VB) und Leitungsband (LB) und eines amorphen Festkörpers unter Ausbildung einer gaußförmigen Zustandsdichte (nach [Brü05]).

Strecken im Halbleiter zurücklegen (ähnlich dem Bandtransport), bevor sie wieder in einen lokalisierten, energetisch tieferliegenden Zustand (*trap*) fallen, was als *multi trapping and release* (MTR) bezeichnet wird. Die verschiedenen Bereiche können an einer Probe temperaturabhängig ineinander übergehen und z. B. auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes unterschieden werden ($R \propto \exp(T^{-1/4})$ für VRH, $R \propto \exp(T^{-1})$ für NNH [BP15]).

Viele organische Halbleiter liegen als dünne Filme allerdings weder einkristallin noch amorph vor, sondern haben eine weniger einheitliche Mikrostruktur (z.B. semi- oder polykristallin). Folglich kann der Ladungsträgertransport nur schwer einem einzigen Mechanismus zugeordnet werden, der weiterhin auch noch von Ladungsträgerdichte, elektrischen Feldern und weiteren Parametern abhängig ist. Zusätzlich können Ladungsträger das Transportmedium in ihrer Nähe polarisieren und dadurch deformieren, was in Form von speziellen Polaronmodellen berücksichtigt werden kann [Cor07; Kla12].

Hopping-Prozesse werden als inkohärente Vorgänge bezeichnet, was für jeden Ladungsträger in einer individuelle Zeitdauer resultiert, die zum Durchqueren einer bestimmten Wegstrecke benötigt wird. Diese Prozesse sind thermisch aktiviert und laufen daher bei höheren Temperaturen häufiger ab. Derartige Materialien zeigen somit durch eine starke Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ bei tiefen Temperaturen eine entsprechend hohe Zunahme des Widerstands.

Unabhängig vom auftretenden Ladungsträgertransport sind OHL auf Grund der folgenden Eigenschaften für die Verwendung in der Spintronik geeignet. Ihre chemische Zusammensetzung beruht auf relativ leichten Elementen (C, O, N, H, aber auch S) und es gibt nur einen geringen Beitrag der Spin-Orbit-Kopplung und Hyperfeinaufspaltung, welche als die die Spinlebensdauer am meisten limitierenden Prozesse angesehen werden [Har13]. Eine hohe Spinlebensdauer ist eine wünschenswerte Eigenschaft für spintronische Bauteile, allerdings sind die Ladungsträgermobilitäten der OHL häufig sehr gering ($10^{-5} - 10^1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$), was in einer entsprechend geringen Spin-Diffusionslänge

von <100 nm resultiert [Szu09; Dev16]. Dennoch ist die große Spinlebensdauer im Bereich von Sekunden im direkten Vergleich mit anorganischen Halbleitern ein Wert, der zusammen mit weiteren Vorteilen die Entwicklung der organischen Spintronik vorantreibt. Für Si oder GaAs werden für die entsprechenden Werte meist Nanosekunden, $10\text{--}100\ \mu\text{m}$ bzw. $450\ \text{cm}^2/(\text{Vs})$ erreicht [Szu09], für Si bei sehr tiefen Temperaturen u. U. auch bis Sekunden [Tyr11].

Neben dem allgemeinen Ladungsträgertransport spielt der spinpolarisierte Ladungstransfer für die Verwendung von organischen Halbleitern in der Spintronik eine entscheidende Rolle. Hierbei ist vor allem der allgemein bei der Verwendung von Halbleitern auftretende *conductance mismatch* zu beachten, der in Kapitel 2.4.1 behandelt wird. Im Zusammenhang mit Ursachen von magnetoresistiven Effekten bei organischen Spinventilen gibt es gegenwärtig immer noch einen großen Diskussionsbedarf bezüglich des Auftretens von Spintransport durch organische Schichten unter Beteiligung von direktem oder *multi-step*-Tunneln, gegenüber durch *hopping* hervorgerufenem Transport [Bar14; Shu14; Kil15], was in Kap. 2.4.3 näher diskutiert wird.

2.2. Verwendete Materialien

Für die Herstellung von vertikalen organischen Spinventilen (OSV), deren Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 2.4.1 beschrieben wird, werden für den in dieser Arbeit entwickelten Herstellungsprozess (Kapitel 3.4) drei verschiedene Materialgruppen verwendet. Die wichtigsten beiden sind eine dünne Schicht eines organischen Halbleiters und die ihn umgebenden zwei ferromagnetischen Elektroden, deren Eigenschaften und Verwendung im Folgenden dargelegt wird. Außerdem dienen isolierende Materialien für die elektrische Trennung der einzelnen Bauteile (Al_2O_3) und als Barriere zwischen Organik und der oberen Elektrode (MgO). Hierbei interessieren lediglich die elektrisch isolierenden und mechanisch robusten Eigenschaften des Al_2O_3 , welche besonders in den Kapiteln 3.4.3 bis 3.4.5 erläutert werden. Die Verwendung von MgO als Diffusions- und Tunnelbarriere steht ebenfalls nicht im Mittelpunkt der Betrachtungen, und wird in kurzer Form in Kapitel 2.4.5 und 3.4.4.2 erwähnt.

2.2.1. Organische Halbleiter

Für die Herstellung von organischen Spinventilen können verschiedene Materialien für die zwischen den Elektroden befindliche Schicht verwendet werden, wobei die dabei verwendeten organischen Halbleiter in die Klassen der Polymere oder der kleinen Moleküle eingeordnet werden können (s. Kapitel 2.1). Sie enthalten also hauptsächlich leichte Elemente (C-, O-, N-, H-, S-Atome) und ggf. noch zusätzlich ein zentrales Metallion.

Nahezu alle in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse wurden mit Proben auf Basis von AlQ_3 erhalten, welches im Bereich der organischen Spintronik einer der am häufigsten eingesetzten organischen Halbleiter darstellt. Eine Vielzahl der Proben, die während der Prozessentwicklung hergestellt wurden, enthalten H_2Pc als Zwischenschicht, da dessen Verwendung in organischen Spinventilen bisher kaum untersucht war. Einige Eigenschaften der beiden organischen Halbleiter werden im Folgenden vorgestellt.

2.2.1.1. AlQ₃ - Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)

Die komplexe chemische Verbindung Aluminium-tris(8-hydroxychinolin), abgekürzt AlQ₃, ist ein meist als Elektronenleiter verwendeter organischer Halbleiter, der bei Raumtemperatur als (meist pulverförmiger) Festkörper vorliegt. Das zentrale Al-Ion wird dabei von den drei organischen 8-Hydroxychinolinliganden koordiniert, wodurch ein nicht-planares Molekül mit der Summenformel C₂₇H₁₈AlN₃O₃ entsteht und dessen Strukturformel in Abb. 2.2a enthalten ist. AlQ₃ findet vor allem als aktive Schicht in organischen Leuchtdioden (OLEDs) [Kal03; Kwo05; Li06; Cha16] oder organischer Photovoltaik [Son05; Cur08] Verwendung. Außerdem ist AlQ₃ ein sehr häufig eingesetzter Halbleiter für Bauteile der organischen Spintronik und kann durch die große Anzahl an entsprechenden Veröffentlichungen mittlerweile als ein Standardmaterial für organische Spinventile gesehen werden [Xio04; Ded08; Jia08; Vin08; Bar10; Woh12].

Wie andere organische Halbleiter zeigt AlQ₃ eine geringe Ladungsträgermobilität, die für Elektronen bei Raumtemperatur im Bereich von ca. 10^{-5} cm²/(Vs) liegt [Szu09] und für Löcher im Bereich von ca. 10^{-8} cm²/(Vs) [Nak00]. Dies konnte durch quantenmechanische Berechnungen begründet werden [Lin05] und belegt somit dessen Verwendung als Elektronenleiter. Mit Spindiffusionslängen von 5–40 nm und Spinrelaxationszeiten im Bereich von einigen μ s bis zu 1 s [Xio04; Pra07; Dre08] wurden jedoch für spintronische Anwendungen vielversprechend hohe Werte ermittelt.

Im Ultrahochvakuum (UHV) ist eine thermische Verdampfung des kommerziell erhältlichen, gelbliches Pulvers AlQ₃ (vom Hersteller Sigma-Aldrich angegebene Reinheit: 99,995 %) bei Temperaturen im Bereich von ca. 265 °C möglich. AlQ₃ bildet bei geeigneten Bedingungen auf nicht geheizten Substraten sehr glatte Schichten aus, deren Rauigkeit weniger als 1 nm betragen kann, wie auch in eigenen Messungen bestätigt werden konnte (s. Abb. 3.10c auf Seite 68). In AlQ₃-Filmen, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, gibt es keine geordnete Ausrichtung der Moleküle (amorph), während bei höheren Substrattemperaturen ($\vartheta_{Substrat} \geq 145$ °C) kristalline Bereiche beobachtet wurden, die u. a. die Eigenschaften von Elektronen- und Spintransport verändern können. Hierbei wird die molekulare Packungsdichte erhöht und die zwischenmolekularen Bindungszustände und die statistische Verteilung der Spinzustände verändert [Kan12]. Es konnten neben der bei Raumtemperatur vorliegenden β -Phase für höhere Temperaturen noch vier weitere kristalline Phasen in AlQ₃ beobachtet werden, die sich u. a. in der Anordnung und Packungsdichte der Moleküle unterscheiden [Raj09].

AlQ₃ löst sich relativ schlecht in organischen Lösungsmitteln [Cha16] und ist anfällig für Degradation in Sauerstoff und Wasserdampf. Durch Feuchtigkeit können sich innerhalb des amorphen AlQ₃-Film beispielsweise kristalline [Azi98] oder polymerisierte Bereiche bilden [Pap96] und genau wie bei der Exposition von Sauerstoff können dabei Störstellen (*traps*) in der elektronischen Bandstruktur erzeugt werden, die den Ladungsträgertransport negativ beeinflussen können [Fon05; Mat08; Sch15].

Vor allem auf Grund der hohen Spindiffusionslängen, der Möglichkeit zum vakuumtauglichen Aufdampfen und der verhältnismäßig geringen Oberflächenrauigkeit ist AlQ₃ für die organische Spintronik ein sehr geeignetes und daher häufig eingesetztes Material in Grundlagenforschung und Bauteilherstellung.

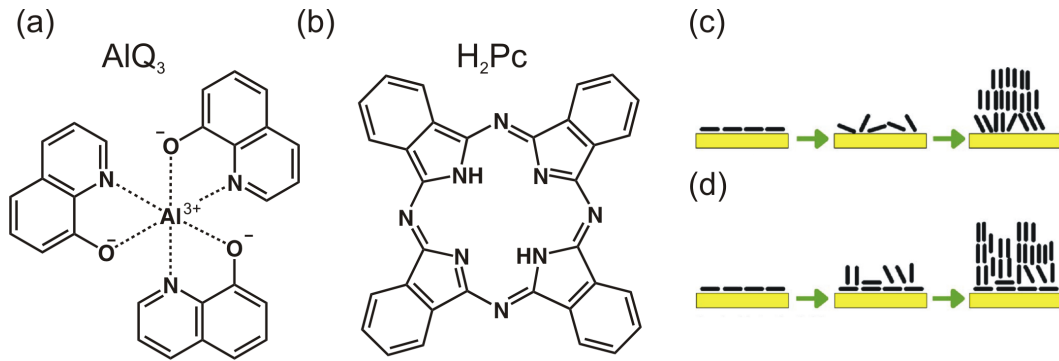


Abbildung 2.2: Strukturformel für AlQ₃ (a) und H₂Pc (b), sowie eine schematische Darstellung möglicher Wachstumsmodelle für CuPc (in (c) und (d), Abdruck aus [Bis07] mit Erlaubnis von AIP Publishing).

2.2.1.2. H₂Pc - Metallfreies Wasserstoff-Phthalocyanin

Die Klasse der Phthalocyanine (Pc) besteht aus makrozyklischen Verbindungen, die über eine Komplexbindung ein zentrales Metallion koordinieren (mit Mn, Cu, Co, Fe, Tb als Beispiele von mehr als 70 Möglichkeiten) und bereits vor mehr als 80 Jahren als Farbstoff [Lin34] entdeckt wurde. H₂Pc ist das leichteste Molekül der Gruppe und deren eigentliche Grundstruktur. Das Molekülzentrum wird von zwei Wasserstoffatomen eingenommen, wodurch sich die Summenformel C₃₂H₁₈N₈ in Form eines planaren und aus leichten Elementen bestehendes Moleküls mit der in Abb. 2.2b dargestellten Strukturformel ergibt.

Phthalocyanine allgemein zeigen durch die Nutzung verschiedener Zentralionen eine Vielzahl an nutzbaren Eigenschaften im Bereich der Spintronik [Kat12; Zho13], jedoch ebenso in zahlreichen Anwendungen als Farbstoffe, optisch aktive Medien, organische Feldeffekttransistoren, Bestandteil von organischen Solarzellen und einigen weiteren, die u. a. in [LT07] zusammengefasst sind. Außerdem gibt es ein starkes Forschungsinteresse an lediglich einzeln auf das Substrat aufgebrachten Molekülen, um diese beispielsweise als molekulare Magnete [Bog08; Kat12] oder molekulare Transistoren [Vin12] zu nutzen.

Durch Simulation und Röntgenanalyse konnte die elektronische Struktur von H₂Pc-Molekülen in einem 100 nm dicken Film auf leitfähigem Glas bestimmt werden und ergab $E_{LUMO} = 2,95$ eV, $E_{HOMO} = 5,15$ eV und somit deren Differenz von $\Delta E = 2,2$ eV [Alf05].

Durch die planare Molekülstruktur können sich in H₂Pc-Schichten geordnete, kristalline Bereiche bilden [Rob35], die vor allem temperaturabhängig in zwei verschiedenen Phasen vorliegen können (polymorphe α - und β -Phase [Gou96]). Beide bilden in der Draufsicht ein fischgrätenartiges Muster und unterscheiden sich hauptsächlich im Winkel der Molekülachsen zur Substratoberfläche und in den zwischenmolekularen Abständen. Die metastabile α -Phase entsteht bevorzugt beim Aufdampfen bei Raumtemperatur, während die stabile β -Phase bei höheren Temperaturen (während oder nach dem Aufdampfen) von ca. 320 °C entsteht und ausgedehnte kristalline Nadeln ausbilden kann [Bay99].

Die Molekülausrichtungen in Bezug auf die Substratoberfläche kann sich mit zunehmender Schichtdicke ändern, wie für die α -Phase von CuPc auf einem Goldsubstrat gezeigt wurde [Bis07].

In diesem Modell beginnt das Schichtwachstum in Form von flach auf dem Substrat orientierten Molekülen für die ersten drei Monolagen und setzt sich bei zunehmender Schichtdicke in senkrecht stehenden Molekülreihen fort. Dabei kann die unterste Schicht erhalten bleiben oder sich während des Wachstums verändern, wie es in Abb. 2.2c bzw. d schematisch dargestellt ist. Entscheidend ist hierbei das Verhältnis von zwischenmolekularen Anziehungskräften zu denen, die zwischen Substrat und Molekülen auftreten. Die liegende Ausrichtung von einzelnen Pc-Molekülen ist durch eine Vielzahl an Experimenten der Oberflächenanalyse für verschiedene Substrate untersucht worden und u. a. in [Wan12b] zusammenfassend dargestellt.

Eigene Messungen der Röntgenbeugung (XRD) an einem 100 nm dicken H_2Pc -Film auf einem Si/SiO₂-Substrat zeigen deutliche Eigenschaften von Kristallinität in Form von Beugungsreflexen (s. Abb. 2.3a). Dabei entspricht der (002)-Reflex bei 13,6 Å ($2\theta = 6,5^\circ$) dem Durchmesser eines H_2Pc -Moleküls [Nil07]. Zusammen mit dem (004)-Reflex bei 6,7 Å ($2\theta = 13,3^\circ$) entsprechen Auftreten und Lage charakteristischen Merkmalen der kristallinen α -Phase von H_2Pc (sog. Fischgrätenmuster, [Bay99]). Das relative Verhältnis der beiden Reflexe ändert sich für verschiedene Substrattemperaturen während der Abscheidung (nicht gezeigt), was mit einer Änderung der Molekülorientierung begründet werden kann [Liu08]. Der wenig ausgeprägte Reflex bei 4,4 Å ($2\theta = 20,1^\circ$) liegt zwischen den für den intramolekularen Abstand angegebenen Werten der α - und β -Phase (3,8 bzw. 4,7 Å [Bay99]).

Innerhalb von CuPc-Schichten konnten Spininjektion und -transport mittels spinaufgelöster 2-Photon-Photoemission nachgewiesen und Spin-Flip-Längen von mehr als 13 nm ermittelt werden [Cin08]. Für Bauelemente mit dickeren Schichten (Fe/CuPc(100 nm)/Fe) wurden MR-Effekte von ca. 6 % gemessen [Liu09b], während an Bauteilen mit LSMO/CoPc(120 nm)/Co kein MR-Effekt beobachtbar war [Maj14].

Die Anwesenheit schwerer Zentralionen kann die Relaxationszeiten von angeregten Zuständen in Pc deutlich verkürzen [Gad10]. Dadurch ist eine Verringerung der Spindiffusionslängen und ein zusätzliches Streuen oder Einfangen von Ladungsträgern durch Metallionen möglich [Maj14]. Da die meisten verwendeten Zentralionen selbst ein magnetisches Moment aufweisen, beeinflusst dieses die Eigenschaften der entsprechenden Phthalocyanine in Bezug auf ihre spintransportierende Funktion in Spinventilen.

H_2Pc hingegen besteht ausschließlich aus leichten Elementen ohne magnetische Momente. Durch Kontaktierung einzelner H_2Pc -Moleküle wurden auch hierfür MR-Effekte nachgewiesen [Sch11; Bag12]. Aufgrund dieser Eigenschaften sollte auch die Verwendung von dickeren H_2Pc -Schichten zu vielversprechenden Ergebnissen im Bereich von Spinventilen führen, wohingegen bei einer 100 nm dicken Schicht kein MR-Effekt nachweisbar war [Bou07].

Um die Verwendungsmöglichkeiten von H_2Pc in vertikalen organischen Spinventilen zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl an Bauelementen im Verlauf der Prozessentwicklung mit H_2Pc hergestellt. Erfolgreiche magnetoresistive Messungen wurden dabei auch in Kombination mit resistivem Schalten durchgeführt (s. Kapitel 4.8.2).

2.2.2. Ferromagnetische Elektroden

2.2.2.1. LSMO - Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)

Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSMO) ist ein Oxid mit einer perovskitartigen Kristallstruktur (s. Abb. 2.3b). Neben der Verwendung im Forschungsfeld der Multiferroika [Béa06] ist LSMO ein häufig eingesetztes Material als Elektrode im Bereich der Spintronik, was seinen Eigenschaften als ferromagnetisches Halbmetall mit einer fast vollständigen Spinpolarisation [Bow03] zu verdanken ist.

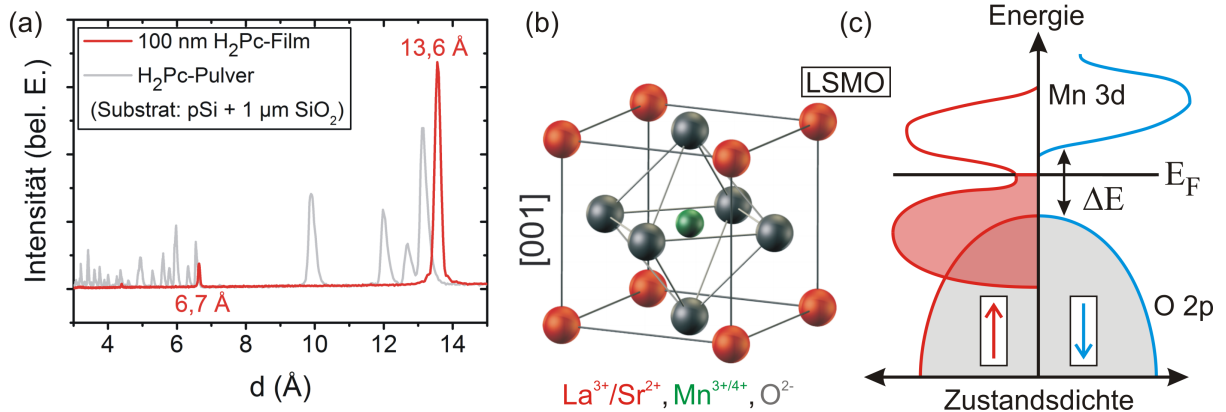


Abbildung 2.3: *a)* Röntgenbeugungsmessung an 100 nm H_2Pc -Film (rot, $\vartheta_{\text{Substrat}} = 25^\circ\text{C}$) zeigt charakteristische Eigenschaften der kristallinen α -Phase [Bay99] (grau: verwendetes H_2Pc -Pulver von Sigma Aldrich). *b)* Perovskitartige Kristallstruktur [Grü15] und *c)* Zustandsdichte (DOS) bei $T < T_C$ (nach [Par98]) des ferromagnetischen Halbmetalls $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO). Auf Grund der Bandlücke ΔE im Band der \downarrow -Elektronen liegt eine vollständige Spinpolarisation vor.

Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von LSMO werden u. a. vom Sr-Gehalt bestimmt [Fuj98], welcher für alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben den Wert $x = 0,3$ aufweist. In diesem Fall zeigt LSMO beim Abkühlen unterhalb von ca. $350\text{--}370^\circ\text{C}$ (T_C) einen Übergang vom Para- zum Ferromagneten [Uru95; Par98].

Für ferromagnetisches Verhalten muss die Anzahl der besetzten Zustände für up - (\uparrow) und $down$ - (\downarrow) Spins unterschiedlich groß sein, was im Zusammenhang mit magnetoresistiven Effekten in Kapitel 2.3.1 betrachtet wird. Die halbmetallischen Eigenschaften von LSMO resultieren zusätzlich aus dem Auftreten einer Bandlücke für nur eine der beiden Spinrichtungen. In Abb. 2.3c ist für beide Spinsorten getrennt die Zustandsdichte (DOS) der für magnetische Phänomene relevanten 3d-Elektronen des zentralen Mn-Ions dargestellt, sowie zusätzlich der 2p-Elektronen des Sauerstoffs. Für Elektronen mit der Spinrichtung, die eine geringere Anzahl an besetzten Zuständen aufweist und als Minoritäten bezeichnet werden (in diesem Fall \downarrow), existieren an der Fermikante mit $E = E_F$ auf Grund einer Bandlücke keine besetzbaren Zustände. Für die größere Anzahl an Majoritätsladungsträgern (hier \uparrow) ist dort hingegen eine endliche Zustandsdichte vorhanden. Als Konsequenz daraus bildet LSMO einen idealen Spinfilter (Spinpolarisation $P=100\%$), da es nur Elektronen einer Spinrichtung transportieren kann, während es für Elektronen der anderen Spinrichtung als Isolator fungiert. In Experimenten mit Tunnelstrukturen konnte eine Polarisation von $P \approx 95\%$ gemessen

werden [Bow03], die sehr nah am theoretischen Wert liegt. In der Literatur wird häufig angeführt, dass genau deshalb LSMO besonders gut für organische Spinventile geeignet ist, um dadurch eine Spininjektion in den OHL zu ermöglichen. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Eignung von LSMO auch auf andere Eigenschaften zurückzuführen ist, wie später gezeigt werden wird.

Diese Eigenschaft macht LSMO zu einer geeigneten Elektrode für Bauteile der Spintronik um gezielt Elektronen einer Spinsorte in andere Schichten zu injizieren oder diese zu detektieren.

Es gibt zwei intrinsische MR-Effekte, die bei der Verwendung von LSMO-Elektroden in OSV von Bedeutung sein können, da sie ein Hintergrundsignal erzeugen können. Der kolossale Magnetowiderstand (CMR) [Jin94; Tra96] zeigt sich in einem Anstieg des elektrischen Widerstands in einem externen magnetischen Feld, der bei einem Stromfluss parallel zur Probenebene gemessen wird (engl.: *in-plane*). Während die genaue Ursache noch nicht geklärt ist, kann dessen Auftreten in LSMO als einen der anfänglichen Gründe gesehen werden dieses Material intensiv zu erforschen. In gleicher Weise macht sich als zweiter Effekt der Hochfeld-Magnetowiderstand (HFMR) bemerkbar, welcher durch ein elektrisches Feld eine Verschiebung des Fermilevels erzeugt und die Injektion von Ladungsträgern an einer LSMO/OHL-Grenzfläche beeinflusst [Wu05].

Neben der *Channel-Spark Ablation* (CSA) [Gra13] kann LSMO u. a. mit der im Rahmen dieser Arbeit genutzten *Pulsed Laser Deposition* (PLD) auf einem Substrat epitaktisch abgeschieden werden. Als isolierendes Substrat wird häufig Strontium-Titanat (SrTiO_3 , STO) verwendet, da es vor allem ähnliche Gitterparameter wie LSMO aufweist und somit ein nahezu verspannungsfreies Aufwachsen der Schicht ermöglicht.

Wird STO(001) als Substrat verwendet, bildet sich in der abgeschiedenen LSMO-Schicht eine biaxiale magnetische Anisotropie mit zwei ausgezeichneten und leicht magnetisierbaren Richtungen (sog. *easy axes*), welche das Resultat von magnetokristallinen Eigenschaften sind [Ber00]. Diese sind überlagert mit einer uniaxialen Anisotropie, für deren Ursache die Bildung von Stufen der Höhe einer LSMO-Einheitszelle innerhalb der Schicht verantwortlich gemacht wird [Mat05] und von deren Lage die Orientierung der Vorzugsrichtung abhängt. Die Stufen wiederum werden durch eine geringfügige Differenz der kristallografischen Ebene zur Probenoberfläche des geschnittenen STO-Substrats hervorgerufen. Die biaxiale Anisotropie dominiert bei tiefen Temperaturen ($T < 160$ K), während bei Raumtemperatur die uniaxiale Komponente überwiegt [Mat05].

Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des LSMO hängen maßgeblich von dessen kristallinen Eigenschaften ab, die neben dem La/Sr-Verhältnis auch von Störungen innerhalb der Kristallstruktur beeinflusst werden können. Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen über die Beeinflussung dieser Eigenschaften durch Sauerstoff, der während oder nach dem Wachstumsprozess auf die Verhältnisse von O^{2-} -Leer- oder Zwischengitterstellen oder das Verhältnis der Mn-Oxidationsstufen einwirkt [Goy97; Raj98; Jon05; Siw08].

2.2.2.2. Cobalt

Als zweite ferromagnetische Elektrode wird das Übergangsmetall Cobalt verwendet, welches auch in zahlreichen Veröffentlichungen zu organischen Spinventilen als spinselektive Gegenelektrode zu LSMO dient [Dev16]. Für Cobalt konnte durch verschiedene Experimente eine Spinpolarisation

von 35–45 % gemessen werden [Ted73; SJ98; Str01], die Austrittsarbeit beträgt 4,9 eV [Xio04] und unterhalb von 400 °C kann es als α -Modifikation in einer hexagonal-dichtesten Packung kristallisieren, während bis zur Curietemperatur von 1117 °C die kubisch flächenzentrierte β -Phase vorliegt [Suc54; Cra55].

Während die Oberfläche der LSMO-Elektrode nahezu atomar flach hergestellt werden kann, ist dies für die obere Elektrode allgemein in organischen Spinventilen nicht möglich. Da diese meist durch physikalische Verfahren in dünnen Schichten (5–30 nm) direkt auf den organischen Halbleiter abgeschieden wird, überträgt sich dessen Morphologie nahezu unverändert auf die Elektrode. Beim Aufdampfen von Cobalt (35 nm) auf eine AlQ₃-Schicht (150 nm) gibt es keine signifikante Änderung der Schichtrauigkeit [Ber07]. Das Vorhandensein von derartigen Mikrostrukturen innerhalb der ferromagnetischen Schicht kann jedoch die magnetischen Eigenschaften der Cobaltelektrode beeinflussen. Auf einer 100–150 nm dicken AlQ₃-Schicht mit einer Rauigkeit von ca. 3 nm wird innerhalb der darauf aufgebracht 5 nm dicken Cobaltelektrode das Auftreten von sog. magnetischen Multidomänen vermutet [Liu09a]. Diese können eine vollständig parallele Magnetisierung der Elektrode verhindern und die Funktionsweise von Spinventilen beeinflussen. Dies wird in [Liu09a] als eine Ursache diskutiert, warum bei MR-Messungen das typische Plateau bei antiparalleler Elektrodenkonfiguration nur unvollständig ausgeprägt ist. An organischen Schichten wurde außerdem eine Beeinflussung der MR-Eigenschaften durch magnetische Streufelder nachgewiesen, welche durch das Vorhandensein von Dömanen in einer ungesättigten ferromagnetischen Co/Pt-Elektrode hervorgerufen werden [Wan12a].

Cobalt wird im Rahmen dieser Arbeit durch Kathodenzerstäubung (Magnetronspütern) auf die Probe aufgebracht, kann jedoch, wie viele andere Metalle auch, durch thermisches Verdampfen abgeschieden werden. Cobalt bildet an Luftsauerstoff ein nichtleitfähiges Oxid aus, welches die elektrischen und magnetischen Eigenschaften verändern kann [Haa13]. Um dies zu verhindern werden die erzeugten Cobaltschichten mit einer Dicke von 30 nm ohne Unterbrechung des Vakuums zusätzlich mit einer 10 nm dicken Rutheniumschicht versehen.

Eine alternative Methode zur möglichst schonenden Abscheidung von Cobalt wurde in [Wan11] vorgestellt. Hierbei ist die Probenoberfläche vom eigentlichen Verdampfungsgut abgewandt und es werden nur die durch Kollisionen mit den Ar-Atomen der Prozessatmosphäre auf die zurück zur Probe gestreuten Cobaltatome abgeschieden, wodurch nur eine sehr geringe Aufdampfgeschwindigkeit möglich ist und eine Schädigung der darunter liegenden organischen Schicht vermindert wird.

2.3. Magnetoresistive Effekte

Bereits seit einigen Jahrzehnten gibt es eine Vielzahl an Bauteilen und Sensoren, die auf zwei grundlegenden magnetoresistiven Effekten beruhen, namentlich GMR und TMR. Seitdem gibt es eine stetige Weiterentwicklung und Forschung der hierauf basierenden Bauteile, sowie eine stetige Erhöhung von deren Komplexität und eine Erschließung von neuen Anwendungsgebieten in der Spintronik. Besonders im jungen Forschungsgebiet der organischen Spintronik ist es üblich und hilfreich die z. T. vielschichtigen beobachteten Effekte bei organischen Spinventilen auf grundle-

gende physikalische Prinzipien zurückführen zu können. Anfänglich wurde bei vielen Experimenten für die Existenz von GMR argumentiert, in späteren Arbeiten bei ähnlichen Ergebnissen wurde zunehmend über TMR als Ursache der Effekte diskutiert, wobei eine eindeutige Zuordnung für viele Experimente bis heute nicht abschließend geklärt werden konnte. Daher werden die grundlegenden Eigenschaften von GMR und TMR im Folgenden kurz vorgestellt. Als eines der grundlegenden Bauelemente der Spintronik kommen Spinventile zum Einsatz, deren Funktionsweise in Kap. 2.3.4 erklärt wird. Dabei wird auch der Bezug zu den darin auftretenden und zuvor erläuterten MR-Effekten hergestellt. Ein in Veröffentlichungen über organische Spinventile selten beachteter Effekt ist der TAMR, der jedoch bei der Interpretation von Messungen an organischen Spinventilen eine entscheidende Rolle spielen kann und deshalb abschließend erläutert wird.

2.3.1. Allgemein

Für die physikalische Beschreibung der hier betrachteten magnetoresistiven Effekte sind vor allem die Besetzungsdichten der Ladungsträger in den beteiligten ferromagnetischen Elektroden von Bedeutung. Im Folgenden sollen dazu nur Elektronen betrachtet werden, deren Drehmoment in einem Magnetfeld einen von zwei diskreten Zustände annehmen kann, die als *spin-up* (\uparrow) und *spin-down* (\downarrow) bezeichnet werden. In den üblicherweise verwendeten ferromagnetischen Übergangsmetallen (Fe, Co, Ni) werden die magnetischen Eigenschaften hauptsächlich durch die Bandstruktur der 3d-Elektronen bestimmt.

Die ferromagnetische Eigenschaft erklärt sich aus der Tatsache, dass die Zustandsdichten der d-Elektronen auf Grund der Austauschwechselwirkung und einer hohen Besetzungsdichte an der Fermienergie E_F für beide Spinarten energetisch gegeneinander verschoben sind (als Δ bezeichnet). Somit ergibt sich für beide Spinrichtungen auch eine unterschiedliche Anzahl an besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie, was in Form der Besetzungsdichten in Abb. 2.4 schematisch dargestellt ist. Da allgemein nur Elektronen in der Nähe der Fermikante für den Stromtransport von Bedeutung sind, kann es in Abhängigkeit vom Verhältnis der Besetzungsdichten beider Spinarten für $E \approx E_F$ zu einer spinabhängigen Leitfähigkeit innerhalb des Ferromagneten kommen.

Die Elektronenart, die insgesamt eine höhere (bzw. geringere) Anzahl an insgesamt besetzten Zustände aufweist, wird als Majorität (bzw. Minorität) bezeichnet. Es wird die Konvention gewählt, dass die Magnetisierungsrichtung des Ferromagneten entlang der Spinausrichtung der Majoritätsladungsträger zeigt. Als Spinpolarisation wird das Verhältnis von beiden Spinrichtungen genannt und berechnet sich auf Grundlage der jeweiligen Anzahl an Elektronen an der Fermikante zu $P_N = (N_\uparrow - N_\downarrow)/(N_\uparrow + N_\downarrow)$.

2.3.2. Riesenmagnetowiderstand (GMR)

Die Entdeckung des GMR ist den Gruppen um A. Fert [Bai88] und P. Grünberg [Bin89] zu verdanken, die unabhängig voneinander eine Änderung des elektrischen Widerstandes eines Fe/Cr-Schichtstapels in Abhängigkeit der Richtung eines angelegten Magnetfeldes beobachteten und hierfür 2007 den Nobelpreis für Physik erhielten. In weiterführenden Experimenten wurden zwei dünne ferromagnetische Elektroden durch eine nichtmagnetische, leitfähige Zwischenschicht getrennt

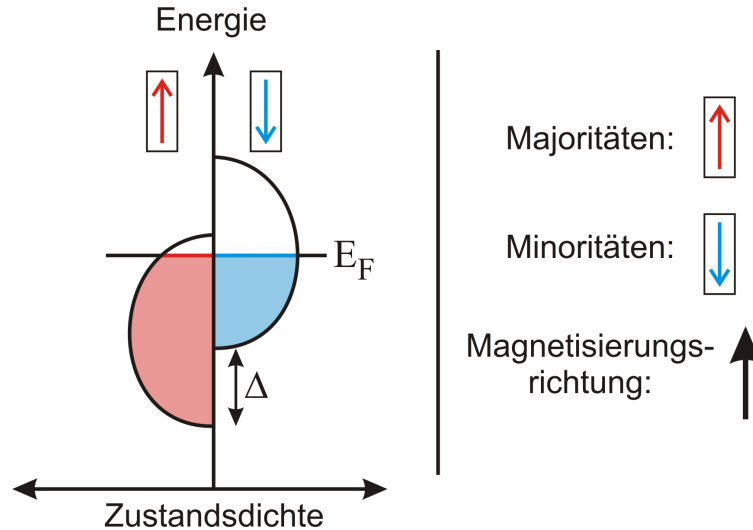


Abbildung 2.4: Zustandsdichte der 3d-Bänder eines ferromagnetischen Übergangsmetalls für \uparrow - und \downarrow -Elektronen (nach [Stö06]). Die beiden Bänder sind um Δ gegeneinander verschoben, wodurch es für beide Spinrichtungen unterschiedlich viele besetzte Zustände gibt, die als Majoritäten und Minoritäten bezeichnet werden. Die gewählte Konvention für die Richtung der Magnetisierung ist dargestellt.

(nachfolgende entsprechend bezeichnet als $FM_1/NM/FM_2$). Der in den Schichten gemessene Widerstand ist dabei von der relativen magnetischen Orientierung der beiden Elektroden abhängig. GMR kann sowohl auftreten, wenn der Stromfluss senkrecht zum Schichtsystem stattfindet (CPP-GMR), als auch wenn er parallel dazu (CIP-GMR) fließt. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Bauteile mit senkrechter Geometrie betrachtet.

Als physikalische Ursache dieses Effekts kann in vereinfachter Form folgende Erklärung dienen. Aufgrund der unterschiedlichen Besetzungsdichte von \downarrow und \uparrow in ferromagnetischen Übergangsmetallen (s. Abb.2.4) kann der gesamte Stromtransport als eine Summe der beiden einzelnen Spinkanäle betrachtet werden, was sich in Form der Leitfähigkeit als $\sigma = \sigma_{\downarrow} + \sigma_{\uparrow}$ schreibt und als Mott'sches Zwei-Strom-Modell bekannt ist [Mot36]. Beim Durchqueren einer ferromagnetischen Schicht besitzen Majoritätselektronen eine höhere Leitfähigkeit als die Minoritäten, sowie beim Eintritt an der Grenzflächen eine niedrigere Streurrate. Hierbei spielen sowohl intrinsische Ursachen eine Rolle (wie konkrete Eigenschaften der Bandstruktur), als auch extrinsische (wie z. B. Verunreinigungen).

Wird dieses Modell auf das Schichtsystem $FM_1/NM/FM_2$ angewendet, ergibt sich das in Abb. 2.5 dargestellte Ersatzschaltbild einer Parallelschaltung der Widerstände der beiden Spinkanäle (R_{\uparrow} und R_{\downarrow}), welche sich jeweils aus einer Reihenschaltung der Widerstände der Elektroden zusammensetzt $R^{\uparrow/\downarrow}$, sowie des gleichbleibenden Widerstands der Zwischenschicht (nicht dargestellt). Sind beide Ferromagneten parallel (P) ausgerichtet (a), ist der Widerstand für Majoritäten (R_{\uparrow}^{\uparrow}) und Minoritäten ($R_{\downarrow}^{\uparrow}$) zwar unterschiedlich, jedoch in beiden Elektroden jeweils gleich groß. Ändert sich in der antiparallelen (AP) Ausrichtung (b) die Orientierung der zweiten Elektrode, führt dies zu einer Umkehrung des spinabhängigen Widerstands für diese Elektrode, wodurch sich auch eine Änderung des Gesamtwiderstands ergibt. Für GMR gilt normalerweise $R_P < R_{AP}$.

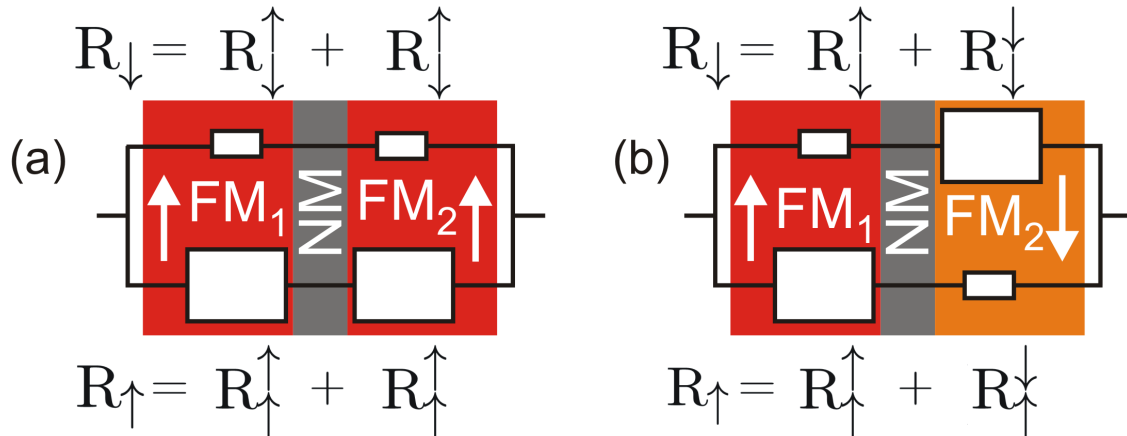


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild des Widerstands entsprechend dem Mott'schen Zwei-Strom-Modell für eine GMR-Struktur, bestehend aus zwei ferromagnetischen Elektroden, getrennt durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht. Aus der Parallelschaltung von R_{\uparrow} und R_{\downarrow} wird eine Widerstandsänderung deutlich, wenn **a)** parallele und **b)** antiparallele Ausrichtung von $FM_{1,2}$ betrachtet wird. Die Größe der Rechtecke symbolisiert den Wert des Widerstands.

Eine detailliertere Betrachtungsweise des GMR ist zwar möglich (s. [Val93; Stö06]), jedoch ist die hier vereinfachte Betrachtung für ein grundsätzliches Verständnis ausreichend.

Der Vorgang der spinabhängigen Elektronenstreuung, auf dem die Erklärung des GMR beruht, findet im gesamten aktiven Bereich des Bauteils homogen verteilt statt. Für eine grundsätzliche Betrachtung reicht die Berücksichtigung der spinabhängigen Leitfähigkeit innerhalb jeder Schicht aus, für die Erklärung der Effektgröße und des GMR in CIP-Geometrie muss jedoch der Beitrag der spinabhängigen Grenzflächenstreuung beachtet werden. Der nichtmagnetischen Zwischenschicht selbst kommt neben der magnetischen Entkopplung der beiden Elektroden die Aufgabe des meist diffusiven Transports des spinpolarisierten Stromes zu. Eine Voraussetzung für das Auftreten von GMR ist daher in jedem Fall, dass die Spindiffusionslänge im NM größer ist, als die Dicke d_{NM} dieser nichtmagnetischen Zwischenschicht.

Eine Berechnung der Effektgröße des GMR auf theoretischer Basis ist abhängig vom Verhältnis der Schichtdicken von FM und N und zusätzlich von deren Verhältnis zu den Spindiffusionslängen in den Schichten und muss für einzelne Fälle separat betrachtet werden [Val93; Stö06].

Wird für die Zwischenschicht statt der häufig verwendeten nichtmagnetischen Metalle hingegen ein Halbleiter verwendet, ist eine Spininjektion und der anschließende Transport in diesem problematisch, wobei die Ursache als *conductance mismatch* bekannt ist und im Kontext von organischen Halbleitern in Kapitel 2.4.1 diskutiert wird.

2.3.3. Tunnelmagnetowiderstand (TMR)

Für die parallele und antiparallele Magnetisierung zweier ferromagnetischer Elektroden, die im Unterschied zu GMR-Strukturen allerdings nur durch eine dünnen Isolationsschicht getrennt sind, entdeckte M. Jullière einen unterschiedlichen Gesamtwiderstand, welcher durch einen Tunnelstrom durch die Isolationsschicht messbar ist [Jul75]. Als Separation wird häufig Al_2O_3 oder MgO mit einer

Dicke von bis zu ca. 3 nm verwendet; auch organische Zwischenschichten finden Verwendung. In ähnlicher Weise wie beim GMR kann eine vereinfachte physikalische Erklärung auf der Betrachtung zweier für die jeweiligen Spinrichtungen unabhängiger Stromkanäle beruhen, die sich zu einem Gesamtstrom addieren.

Der Ladungsträgertransport zwischen den Elektroden erfolgt nun allerdings mit Hilfe spinpolarisierter Tunnelvorgänge. Hierbei ist die Tunnelwahrscheinlichkeit v. a. abhängig von der Besetzungsdichte an der Fermikante von Start- (FM₁) und Zielpunkt (FM₂) und kann getrennt für jede Spinrichtung betrachtet werden. In Abb. 2.6 sind jeweils die Zustandsdichten der zwei Elektroden des gleichen Materials für den parallelen (a) und antiparallelen Fall (b) dargestellt, sowie als Pfeile entsprechender Dicke die Wahrscheinlichkeit der möglichen Tunnelvorgänge für ↑ und ↓.

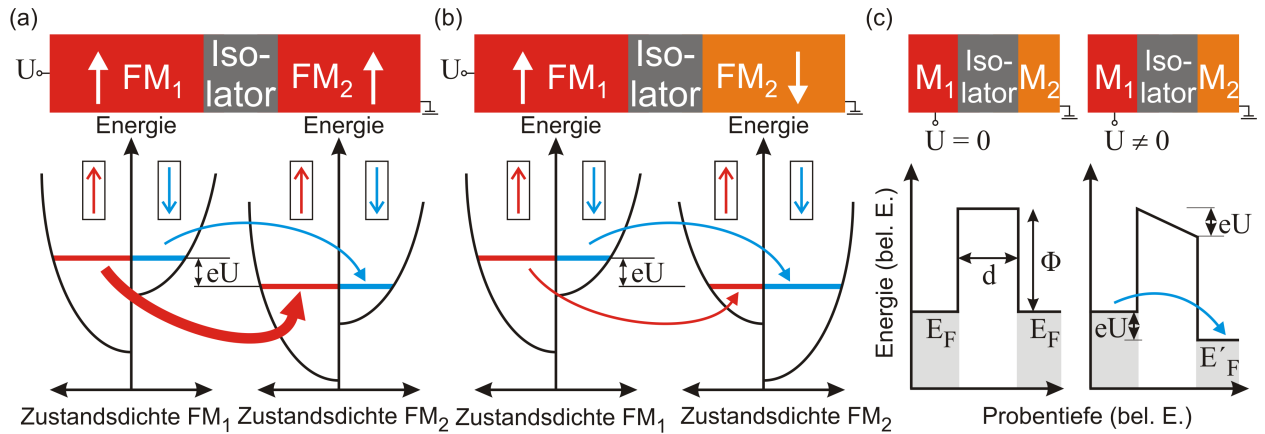


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des TMR-Effektes, bei paralleler Ausrichtung der Elektroden und durch die angelegte Spannung um eU verschobenen Energieniveaus. **a)** Die Tunnelwahrscheinlichkeit für ↑ (rot) ist größer als für ↓ (blau). **b)** Bei der antiparallelen Konfiguration sind die Wahrscheinlichkeiten für beide Spinarten gleich groß, aber für ↓ kleiner als in (a). **c)** Energielevels zweier metallischer Elektroden (M_i , Fermienergie E_F) und einer rechteckigen Tunnelbarriere der Höhe Φ und Breite d . Ein Tunnelstrom kommt durch die Spannung U zustande. Diese verzerrt die Form der Barriere, weil $E'_F(M_2)$ um $E_F - eU$ abgesenkt wird (rechts).

Bei einer parallelen Magnetisierung beider Elektroden (Abb. 2.6a) weisen Majoritäten und Minoritäten jeweils die gleiche Spinausrichtung auf, wodurch die Anzahl an Start- und Zielzuständen identisch ist und die Tunnelwahrscheinlichkeit für beide Spinkanäle entsprechend groß ist. Liegt eine antiparallele Ausrichtung der Elektroden vor, ist auf Grund der gegensätzlichen Spinausrichtung der Minoritäten und Majoritäten die Anzahl an Start- und Zielzuständen für beide Spinkanäle jeweils unterschiedlich groß, was für ↑ mit einer entsprechend geringeren Tunnelleitfähigkeit einhergeht und somit zu einem erhöhten Widerstand führt.

Die Berechnung der maximalen Effektgröße des TMR kann in stark vereinfachter Weise ausschließlich auf die Spinpolarisationen P_i in den ferromagnetischen Elektroden zurückgeführt werden:

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2} \quad [\text{Jul75}] \quad (2.1)$$

Für die hier angeführte vereinfachende Betrachtungsweise ergibt sich für TMR normalerweise $R_P < R_{AP}$. Es gibt jedoch eine Reihe von zusätzlich zu berücksichtigenden Effekten, die neben einer Verkleinerung der Effektgröße ebenso das Auftreten von $R_P > R_{AP}$ erklären können, da die konkreten Eigenschaften eines gemessenen TMR-Effektes nicht nur von den elektronischen Eigenschaften der beiden Elektroden, sondern auch von weiteren Faktoren abhängen. Unter anderem sind hierbei neben Höhe und Dicke der Barriere auch deren spinfilternde Eigenschaften oder Verunreinigungen selbst zu nennen [Jan98; But01]. Ebenfalls hängt die konkrete Ausbildung der Elektronenbänder an den Grenzflächen von den jeweils verwendeten Materialien ab und kann sehr empfindlich auf einzelne Herstellungsparameter sein.

Allgemein kann die Wahrscheinlichkeit T des beim TMR auftretenden Tunnelvorgangs eines Elektrons zwischen zwei Metallen, die durch eine isolierende Barriere der Dicke d und Höhe Φ getrennt sind, wie folgt ausgedrückt werden: $T = a e^{-bd\sqrt{\Phi}}$ (mit den Konstanten a und b) [Coe10]. Eine im Weiteren wichtige Erkenntnis ist die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von der Schichtdicke d der Barriere. Diese bedeutet, dass die Tunnelleitfähigkeit eines realen Bauteils sehr empfindlich auf Variationen in der Schichtdicke reagiert und somit immer von der dünnsten Stelle einer Barriere dominiert wird. Aus diesem Grund ist es gerechtfertigt das Auftreten von TMR in realen Bauteilen mit einer gewissen, meist unvermeidlichen Materialrauhigkeit als ein lokal auftretendes Phänomen zu betrachten, währenddessen der Effekt des GMR verteilt über die gesamte Schicht und Grenzfläche der Elektroden auftritt.

Wird eine Spannung U an die Elektroden angelegt, wird die Barriere energetisch gesehen asymmetrisch verzerrt (siehe Abb. 2.6c) und die relative Höhe der Fermienergien in beiden Elektroden wird entsprechend verändert (als eU in Abb. 2.6 gekennzeichnet). Die Abhängigkeit des Tunnelstromes von der angelegten Spannung U beinhaltet einen linearen Term und einen bei höheren Spannungen dominierenden Term dritter Ordnung, der nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt [Coe10]:

$$I = GU + \gamma U^3 \quad (2.2)$$

Wird die differentielle Leitfähigkeit einer gemessenen I/U-Kennlinie gebildet, ergibt sich im Falle eines Tunnelvorganges somit die quadratische Abhängigkeit $dI/dU \propto U^2$.

Für eine symmetrische Tunnelbarriere kann aus einer quantenmechanischen Betrachtungsweise nach Simmons die mittlere Barrierenhöhe Φ und -breite d aus einer I/U-Kennlinie für kleine Spannungen ($U < \Phi/e$) aus der folgenden Gleichung für die Stromdichte bestimmt werden [Sim63]:

$$(2.3) \quad J = \left(e / (2 \cdot \pi \cdot h \cdot d^2) \right) \cdot \left((\Phi - e \cdot U / 2) \cdot \exp \left[B \cdot \sqrt{\Phi - e \cdot U / 2} \right] - (\Phi + e \cdot U / 2) \cdot \exp \left[B \cdot \sqrt{\Phi + e \cdot U / 2} \right] \right), \text{ mit } B = -4 \cdot \pi \cdot d / h \cdot \sqrt{2 \cdot m^*}$$

Mit angelegter Spannung U , Elementarladung e , mittlere Barrierenhöhe Φ , Effektive Elektronenmasse m^* und Planck'sches Wirkungsquantum h .

Diese Betrachtungsweise kann auf eine beliebige Anzahl an Barrieren erweitert werden [Cha07]. Die deutlich umfangreichere Gleichung für zwei angrenzende, rechteckige Barrieren ist in Anhang A enthalten und wird in Kapitel 4.6 unter dem Namen *erweitertes Simmonsmodell* verwendet.

2.3.4. Spinventile

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen magnetoresistiven Effekte TMR und GMR werden in Spinventilen (SV) genutzt. Wegen der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten kann es als grundlegendes Bauteil der Spintronik bezeichnet werden. Allgemein formuliert kann mit Hilfe eines SVs die Größe des durch das Bauteil fließenden Stroms mit Hilfe von externen Magnetfeldern gezielt gesteuert werden. Dies wird durch die externe Beeinflussung der spinpolarisierten Ströme mit Hilfe von GMR bzw. TMR ermöglicht. Der Aufbau eines Spinventils entspricht prinzipiell dem für TMR bzw. GMR gezeigten Schichtsystemen. Spinventile zeichnen sich durch zwei voneinander entkoppelte ferromagnetische Elektroden ($\text{FM}_{1,2}$) aus, welche durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht (NM) getrennt sind.

Abhängig von Dicke und Beschaffenheit der Zwischenschicht kann es sich entweder um ein Spinventil auf Grundlage des TMR handeln, in dem die nichtmagnetische Zwischenschicht eine dünne, isolierende Tunnelbarriere darstellt (z. B. MgO , Al_2O_3 , $d \lesssim 3 \text{ nm}$, s. Kapitel 2.3.3) und sich die Schichtfolge $\text{FM}_1/\text{I}/\text{FM}_2$ ergibt. Oder es basiert auf dem GMR-Effekt, in dem für die Zwischenschicht ein dickeres, leitfähiges und spintransportierendes Medium verwendet wird (z. B. Metalle, $d \gtrsim 10 \text{ nm}$, s. Kapitel 2.3.2), was als $\text{FM}_1/\text{NM}/\text{FM}_2$ bezeichnet wird. Während diese beiden Anwendungsfälle durch die Nutzung von Metalle bzw. Isolatoren klar getrennt ist, fällt diese Unterscheidung bei der Verwendung von Halbleitern weniger eindeutig aus, und kann auch nur von der verwendeten Schichtdicke des Halbleiters abhängig sein.

Gemeinsam haben beide Arten, dass der elektrische Widerstand des Spinventils von der relativen Ausrichtung der Majoritätsladungsträger (und damit der Magnetisierungsrichtung) der beiden Elektroden abhängig ist, wobei die parallele (P) und antiparallele (AP) Ausrichtung zu einem maximalen bzw. minimalen Widerstand führt. Um diese Zustände realisieren zu können, müssen beide Elektroden unterschiedliche Koerzitivfeldstärken aufweisen, was in einer Variante über die Kopplung einer Elektrode an eine antiferromagnetische Schicht erreicht werden kann (*exchange bias*, [Mei56; Koo96]), während die Magnetisierungsrichtung der zweiten Elektrode einem externen Magnetfeld folgen kann. Eine weitere Realisierung, um Elektroden mit unterschiedlichen Koerzitivfeldern zu erhalten, ist die Verwendung von zwei verschiedenen ferromagnetischen Materialien oder unterschiedlichen Schichtdicken im Bauteil, was als Pseudo-Spinventil bezeichnet wird. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich diese Strukturen betrachtet werden, wird im Folgenden dafür vereinfachend der Begriff Spinventil verwendet. Zudem handelt es sich um Bauteile in vertikaler Geometrie, bei denen der Ladungsträgertransport senkrecht zu den Schichten erfolgt, wie schematisch in Abb. 2.7a dargestellt ist.

Für die nichtmagnetische Zwischenschicht können neben Metallen (für GMR) oder Isolatoren (für TMR) auch organische Halbleiter (OHL) verwendet werden, wie im Jahre 2002 erstmals gezeigt wurde [Ded02]. Dabei kann dieser in vertikalen organischen Spinventilen auf Grund seiner halbleitenden Eigenschaften sowohl für TMR-OSV als Tunnelbarriere eingesetzt werden, als auch für GMR-OSV als spintransportierendes Medium, was hauptsächlich durch dessen Schichtdicke bestimmt wird. Die sich daraus entwickelnde Kontroverse über den tatsächlich zu Grunde liegenden Transportmechanismus bildet eine der Motivationen dieser Arbeit und ist u. a. in Kapitel 2.4.3

dargelegt. Ebenfalls wird dort auf das bei der Verwendung von Halbleitern entstehende Problem des *conductance mismatch* eingegangen.

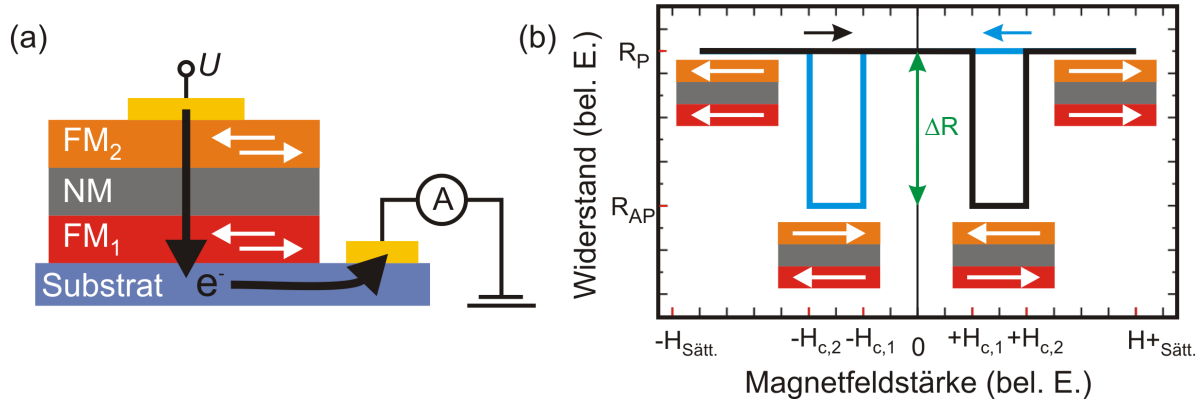


Abbildung 2.7: a) Schematischer Aufbau eines vertikalen Spinventils.

b) Beispielhafter Verlauf der MR-Messung eines organischen Spinventils für Hin- (schwarz) und Rückmessung (blau) mit einem MR-Effekt der Höhe $\Delta R = R_P - R_{AP}$. Die relative Orientierung der beiden Elektroden ist für jeden Bereich abgebildet.

In Abb. 2.7b ist ein beispielhafter Verlauf einer MR-Messung eines vertikalen organischen Spinventils zu sehen, bei der der Widerstand R über die Stärke des zur Probenebene parallelen Magnetfelds H_{\parallel} zwischen negativer und positiver Sättigungsmagnetisierung beider Elektroden für Hin- und Rückmessung dargestellt ist. Die zuvor erklärte Abhängigkeit des Widerstandes von der relativen Magnetisierung der beiden Elektroden wird dabei deutlich. Beginnend bei einer parallelen Orientierung bei $-H_{Sätt.}$ besitzt das Bauteil den Widerstand R_P , bis bei kleiner positiver Feldstärke das Koerzitivfeld der ersten Elektrode ($+H_{c,1}$) erreicht wird und durch deren Ummagnetisierung eine antiparallele Ausrichtung hervorgerufen wird. Dieser Zustand ist durch den Widerstand R_{AP} charakterisiert, und geht bei OSV üblicherweise mit einer Erniedrigung des Widerstands einher, was als negativer MR-Effekt definiert wird. Durch weitere Erhöhung der Feldstärke wird bei $+H_{c,2}$ auch die zweite Elektrode ummagnetisiert und der Widerstand kehrt für diese parallele Orientierung wieder zu dem Wert R_P zurück. Für die Rückmessung (rot) ergibt sich üblicherweise ein identischer Verlauf, wobei das Schaltereignis symmetrisch zu $\mu_0 H_{\parallel} = 0$ mT auftritt.

Aus dem absoluten Unterschied der Widerstände des Schaltereignisses $\Delta R = R_{AP} - R_P$ kann die relative Größe des MR-Effekts berechnet werden durch:

$$MR = \frac{\Delta R}{R_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} \quad (2.4)$$

Für die in Kapitel 4 verwendeten Darstellungen der $MR(H)$ -Abhängigkeiten wird für die Berechnung des relativen MR-Effekts vereinfachend die maximalen und minimalen Widerstandswerte einer Messung verwendet ($R_{AP} = R_{min}$ und $R_P = R_{max}$), wobei R_{min} als $MR = 0$ definiert wird und sich somit die Berechnung ergibt zu:

$$MR(H) = \frac{R(H) - R_{min}}{R_{min}} - \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} = \frac{R(H) - R_{max}}{R_{min}} \quad (2.5)$$

2.3.5. Anisotroper Tunnelmagnetowiderstand (TAMR)

Neben den bereits länger bekannten Effekten GMR und TMR ist die Entdeckung des anisotropen Tunnelmagnetowiderstands (TAMR) erst jüngerer Datums. Er wurde bei Bauteilen auf Basis eines (Ga,Mn)As-Schichtsystems entdeckt, zeigt ein zu Spinventilen unter bestimmten Bedingungen identisches Schaltverhalten bei MR-Messungen [Gou04]. Er konnte auch für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete LSMO-Elektrode nachgewiesen werden [Grü11]. Das Besondere dabei ist, dass beim Auftreten des TAMR im Vergleich zu den beiden erstgenannten MR-Effekten lediglich eine ferromagnetische Elektrode involviert ist, wobei ausschließlich Tunnelprozesse an der Grenzfläche des Ferromagneten eine Rolle spielen. Bei organischen Bauteilen wird diese Grenzfläche zu einem organischen Halbleiter ausgebildet.

Die Möglichkeit TAMR als Erklärung für MR-Messungen in OSV in Betracht zu ziehen [Grü11; Grü15], ist bisher kaum beachtet worden und soll deshalb im Folgenden kurz erläutert werden, da es u. U. mit den durch GMR- und TMR-Effekten hervorgerufenen, nahezu identischem Schaltverhalten leicht zu Verwechslungen kommen kann.

Die Entstehungsursache eines spinventilähnlichen Schaltverhaltens auf Basis von TAMR beruht auf dem kombinierten Auftreten zweier materialspezifischer Eigenschaften, der biaxialen magnetokristallinen Anisotropie einerseits und der Symmetriebrechung der Vorzugsrichtungen durch eine überlagerte uniaxiale Anisotropie andererseits. Erstere führt zu einer bestimmten Magnetisierungsdynamik der ferromagnetischen Elektrode, die einer Umkehr der Magnetisierung in zwei Schritten entspricht. Für LSMO ist dies möglich, da die ferromagnetische Schicht eine biaxiale magnetokristalline Anisotropie aufweist, wodurch zwei zu den Kristallachsen ausgerichtete magnetische Vorzugsrichtungen entstehen (bezeichnet als *easy*_{1,2}) [Grü11; Grü15].

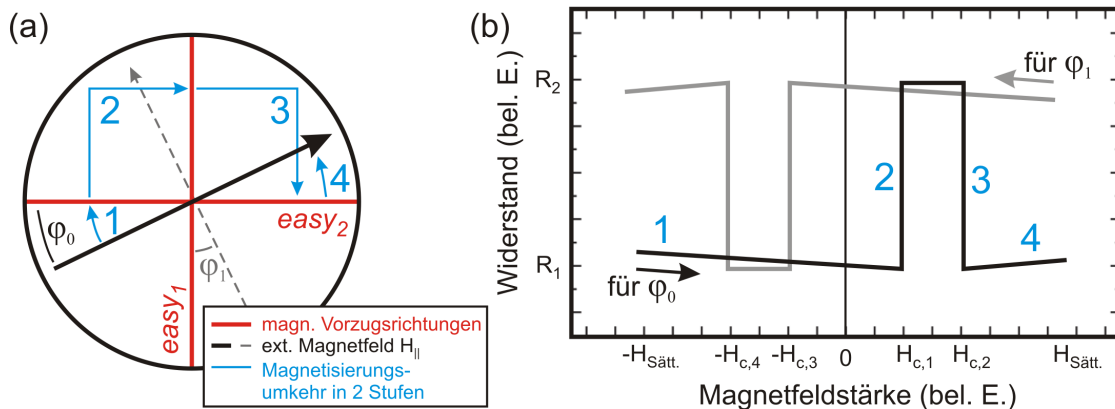


Abbildung 2.8: Entstehung der zweistufigen Ummagnetisierung des TAMR und des zu Spinventilen ähnlichen Schaltereignisses (nach [Grü15]). **a)** Das zur Probenebene parallele Sättigungsmagnetfeld wird entlang eines Winkels φ_0 umgekehrt. Die Magnetisierung kann sich dabei schrittweise (1-4) entlang der beiden Vorzugsrichtungen *easy*_{1,2} ausrichten, bevor sie die entgegengesetzte Richtung annimmt. **b)** MR-Messung, die durch die zusätzlich anisotrope Tunnelwahrscheinlichkeit entsteht und ein zu Spinventilen ähnliches Schaltersignal erzeugt. Für verschiedene Winkel $\varphi_{0,1}$ können Vorzeichenwechsel, Größenänderung und eine Änderung der Koerzitivfelder auftreten.

Wird nun ein externes Magnetfeld parallel zur Probenebene angelegt, kann die Ummagnetisierung der Schicht in zwei Schritten erfolgen (s. Abb. 2.8a). In Sättigung ($-H_{Sätt.}$) stimmt zunächst die Richtung von Magnetfeld und Magnetisierung überein (φ_0). Wird die Magnetfeldamplitude nun langsam bis auf 0 mT verkleinert, nimmt die Magnetisierung in einem kontinuierlichen Vorgang die Richtung der am nächsten liegenden Vorzugsrichtung (hier $easy_2$) an, was durch eine Energieminimierung erklärt werden kann [Cow95]. Wird die Amplitude des Magnetfeldes nun langsam in die entgegengesetzte Richtung erhöht, erfolgt ab einer kritischen Magnetfeldstärke ($+H_{c,1}$) eine sprunghafte Änderung der Magnetisierung von $easy_2$ zur um 90° versetzten $easy_1$. Beim Erreichen von $+H_{c,2}$ ändert sich die Magnetisierungsrichtung nun wieder in die von $easy_2$, da diese der Magnetfeldrichtung am nächsten liegt. Erst in Sättigung bei $+H_{Sät.}$ gibt es wieder eine Übereinstimmung der Richtung von Magnetisierung und Magnetfeld und die Ummagnetisierung ist abgeschlossen.

Die zweite notwendige Eigenschaft in Form des TAMR (und zusätzlich zur zweistufigen Magnetisierungsumkehr) besteht im überlagerten Auftreten einer uniaxialen Anisotropie entlang einer der beiden magnetischen Vorzugsrichtungen, wodurch eine Symmetriebrechung zwischen $easy_1$ und $easy_2$ entsteht. Diese macht sich in Form einer anisotropen Verteilung der Zustandsdichte der Elektronen bemerkbar. Für Materialien, die eine magnetokristalline Anisotropie (s. o.) und eine ausreichend hohe Spin-Orbit-Kopplung besitzen, hängt deren anisotrope Verteilung der Zustandsdichte mit einer Anisotropie der Tunnelwahrscheinlichkeit zusammen. Über die Spin-Orbit-Kopplung ist die Zustandsdichte des Ferromagneten an der Fermienergie mit dessen relativer Ausrichtung der Magnetisierung in Bezug auf die Kristallachsen verknüpft. Ändert sich also die Richtung der Magnetisierung, ändert sich über die anisotrope Zustandsdichte auch die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit auch der elektrische Widerstands des entsprechenden Bauteils, was als TAMR bezeichnet wird und in einer charakteristischen Winkelabhängigkeit resultiert, die in Abb. 2.8a) dargestellt ist.

Für LSMO ist die Voraussetzung für TAMR erfüllt ([Mat05; Grü11; Grü15], siehe auch Kapitel 2.2.2.1 zu LSMO) und die Ursache der uniaxialen Anisotropie ist in einer beim epitaktischen Wachstum der LSMO-Schicht nicht zu vermeidenden Stufenbildung zu finden, die durch eine leichte, beim Schneiden des STO-Substrats entstandene Fehlorientierung zwischen der Kristalloberfläche und der Kristallebene hervorgerufen wird. Daher ergibt sich auf Grund der Symmetriebrechung jeweils ein maximaler bzw. minimaler Widerstand, wenn das externe Magnetfeld entlang einer der beiden Vorzugsrichtungen $easy_{1,2}$ ausgerichtet ist.

Auch die zuvor erklärte biaxiale Anisotropie und die damit verbundene zweistufige Ummagnetisierung ist bei LSMO zu finden und unter Berücksichtigung des winkelabhängigen Widerstands ergibt sich das typische Schaltereignis, welches aus MR-Messungen von Spinventilen (GMR, TMR) bekannt ist (s. Abb. 2.8b). Wird angenommen, dass der Widerstand für $easy_1$ (bzw. $easy_2$) mit R_1 minimal (bzw. mit R_2 maximal) ist, ergibt sich somit ein Plateau maximalen Widerstands (R_2) zwischen $+H_{c,1}$ und $+H_{c,2}$, welches ausschließlich durch die zweistufige Drehung der Magnetisierungsrichtung entlang der beiden Vorzugsrichtungen $easy_{1,2}$ hervorgerufen wird.

Wird die Ummagnetisierung nun unter einem geänderten Winkel φ des angelegten Magnetfeldes durchgeführt, können in den MR-Messungen zwei Änderungen sichtbar werden. Zum einen können sich die Werte für $H_{c,i}$ verändern, da durch die geänderte Ausgangsrichtung der Magnetisierung auch der relative Winkel zur nächsten Vorzugsrichtung geändert wurde. Dies führt zu einem brei-

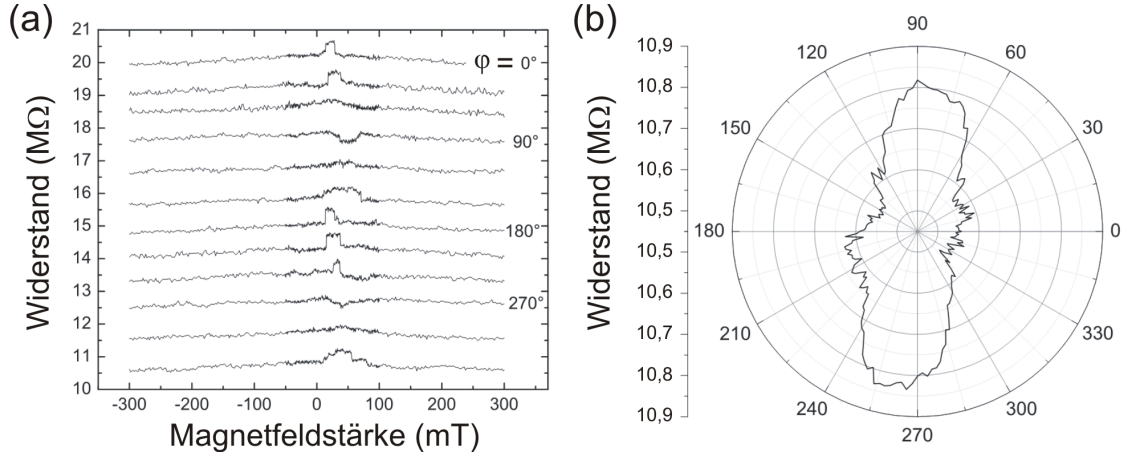


Abbildung 2.9: Für TAMR typische Messung an einem organischen Spinventil mit LSMO(10 nm)/PTCDI(150 nm)/Al(15 nm). (Mit Erlaubnis angepasst übernommen aus [Grü11]. Copyright liegt bei der American Physical Society.) **a)** MR-Messungen für verschiedene Winkel φ (mit Verschiebung von je $1\text{ M}\Omega$ dargestellt). Typische TAMR-Merkmale sind die Veränderung der Lage des Plateaus und der Vorzeichenwechsel des Effekts. **b)** Winkelabhängige Widerstandsmessung bei konstantem Magnetfeld (300 mT) mit für TAMR typischer biaxialer Symmetrie.

teren oder schmalere Plateau höheren (bzw. niedrigeren) Widerstands. Als zweite Änderung kann eine Umkehr des Vorzeichens des Effektes auftreten, wenn der Prozess der Ummagnetisierung durch einen geänderten Winkel φ_1 nun unter Einbeziehung der anderen Vorzugsrichtung $easy_1$ beginnt. Dadurch werden die Bereiche des Auftretens von R_1 und R_2 entlang der Ummagnetisierungskurve vertauscht, während ihre jeweiligen absoluten Werte konstant bleiben (in Abb. 2.8 ist dazu φ_1 um 90° gegenüber φ_0 gedreht, und die entsprechende Rückmessung in (b) eingezeichnet). Beide Eigenschaften sind in Abb. 2.9a ersichtlich, in der eine Serie von MR-Messungen mit einer Winkeländerung $\Delta\varphi$ von je 15° für ein organisches Spinventil mit einer LSMO-Elektrode dargestellt ist.

Wird der Widerstand im Bereich der Sättigungsmagnetisierung gemessen, während der Winkel des Magnetfeldes φ kontinuierlich gedreht wird, ergibt sich eine für TAMR charakteristische Abhängigkeit, wie sie in Abb. 2.9b dargestellt ist. Deutlich sind Bereiche minimalen und maximalen Widerstands erkennbar, die den Vorzugsrichtungen $easy_{1,2}$ entsprechen. Dabei kann die relative Größe des hierbei sichtbaren Effekts Werte erreichen, die auch für einzelne MR-Messungen auftreten und die für (Ga,Mn)As typischerweise kleiner als 5% sind [Gou04] bzw. für LSMO bis 20% erreichen können [Grü11].

Da die klassischen Effekte GMR und TMR für zwei ferromagnetische Elektroden mit einer nicht-magnetischen Zwischenschicht keine signifikante Winkelabhängigkeiten zeigen, ist dies ein deutliches Unterscheidungsmerkmal zu TAMR (siehe Abb. 2.9b aus [Grü11]).

Eine dem TAMR ähnliche $\cos^2\varphi$ -Abhängigkeit des Widerstandes vom relativen Winkel zwischen der Stromtransportrichtung und der Magnetisierung innerhalb einer ferromagnetischen Schicht zeigt der anisotrope Magnetowiderstandseffekt (AMR), der ebenfalls in Perovskiten mit Effektgrößen von bis zu 100% gemessen wurde (zusammenfassend dargestellt in [Egi11]). Obwohl die entwickelten

theoretischen Grundlagen den Effekt noch nicht vollständig beschreiben können, wird dessen Ursache in Spin-Orbit-Kopplung und anisotroper Streuung von Ladungsträgern in ferromagnetischen Materialien gesehen. Im Zusammenhang mit der zuvor beschriebenen zweistufigen Ummagnetisierung der Elektrode kann auch hierbei ein spinventilähnliches Schaltverhalten in einer MR-Messung entstehen. In den hier verwendeten Bauteilen, die einen Gesamtwiderstand im $M\Omega$ -Bereich haben, kann der nur in der leitfähigen Elektrode auftretende AMR-Effekt mit einer wesentlich geringeren Widerstandsänderung im $k\Omega$ -Bereich vernachlässigt werden.

2.4. Organische Spinventile und deren magnetoresistive Effekte

Eines der elementarsten Bauteile im Bereich der Spintronik für Anwendung und Grundlagenforschung gleichermaßen ist das in Kapitel 2.3.4 erläuterte Spinventil. Seit der Erweiterung der Spintronik auf organische Halbleiter im Jahr 2002 [Ded02] sind Spinventile mit einer organischen Zwischenschicht ein zentraler Forschungsgegenstand [Xio04]. Auch hierbei wird versucht die beobachteten Messergebnisse auf die in Kapitel 2.3 erläuterten beiden grundlegenden MR-Effekte GMR und TMR, sowie die dabei zu Grunde liegenden Transportmechanismen wie (*multi-step*) Tunneln, *hopping* oder diffusiver Transport zurückzuführen. Allerdings besteht in der konkreten Zuordnung immer noch kein allgemeingültiger Konsens in der wissenschaftlichen Gemeinde, worauf im Kap. 2.4.3 näher eingegangen wird. Es gibt bis heute keinen, in Form des Hanle-Experiments erbrachten, direkten Nachweis des häufig für die Funktion von OSV verantwortlich gemachten GMR, welcher in Kapitel 2.4.4 betrachtet wird. Weiterhin wird der Einfluss von sog. *pinholes* in Kapitel 2.4.5 diskutiert, die das Auftreten von Tunnelprozessen und somit die Entstehung von TMR ermöglichen und als Erklärung von unklaren Ergebnissen einer Vielzahl von Veröffentlichungen zu OSV dienen können. Abschließend wird für die weitere Untersuchung dieser Problematik das Konzept der Skalierung der aktiven Fläche diskutiert und die zu erwartenden Abhängigkeiten von Messungen für den Fall von GMR oder TMR als dominierender Prozess betrachtet. Diese Unterscheidungsmöglichkeit der beteiligten Prozesse durch die Flächenskalierung stellt ein zentralen Punkt für die Motivation dieser Arbeit dar.

2.4.1. Organische Spinventile (OSV)

Organische Spinventile zeigen ein prinzipiell ähnliches Verhalten wie die entsprechenden anorganischen Bauteile. Dazu zählt vor allem das Auftreten eines Schaltereignisses im magnetfeldabhängigen Widerstand, wie es in Abb. 2.7 auf S. 23 bereits gezeigt wurde. Für die nichtmagnetische Zwischenschicht wird für OSV ein organischer Halbleiter verwendet und es ergibt sich damit die für organische Spinventile übliche Kombination $FM_1/OHL/FM_2$.

Wird das Konzept der Spinventile (s. Kapitel 2.3.4) direkt auf organische Zwischenschichten angewendet, stößt man auf das den elektronischen Eigenschaften der (organischen) Halbleitern innewohnende Problem, welches als *conductance mismatch* bekannt ist [Sch00]. Da auf Grund der Bandstruktur von Schichten (organischer) Halbleiter im thermischen Gleichgewicht die Besetzungsdichten an der Fermikante für \uparrow und \downarrow nahezu identisch sind, ist es prinzipiell nicht möglich

in diesen eine nennenswerte Anzahl spinpolarisierter Elektronen zu injizieren oder zu transportieren. Das Erzeugen von dazu benötigten spinpolarisierten Quasi-Fermileveln ist auf Grund eines zu großen Unterschieds der Leitfähigkeit der beiden Materialien (FM und (O)HL) problematisch. Um diese Hürden zu überwinden werden üblicherweise zwei verschiedene Lösungen des anfänglich unterschätzten Problems angewendet [Dev16]. Zum Einen ist es möglich die spinfilternden Eigenschaften bestimmter Tunnelbarrieren zu verwenden, die zudem mit einer besseren Anpassung der Leitfähigkeiten einhergehen können. Diese Barrieren können entweder physikalisch zwischen OHL und FM aufgebracht werden (z. B. LiF, MgO, Al₂O₃, siehe Kapitel 2.4.5 und 3.4.4.2 zur Injektionsbarriere), oder durch Oxidation oder Degradation der Oberfläche des OHL nach dessen Abscheidung in Sauerstoffatmosphäre oder an Luft entstehen. Eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung von ferromagnetischen Materialien, die eine möglichst vollständige Spinpolarisation besitzen. In der Literatur wird häufig angeführt, dass genau deshalb LSMO besonders gut für organische Spinventile geeignet ist, um eine Spininjektion in den OHL zu ermöglichen. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Eignung von LSMO auch auf andere Eigenschaften zurückzuführen ist und Tunnelprozesse eine größere Rolle spielen, als häufig angenommen, wie später beides gezeigt werden wird. Für organische Spinventile auf Basis von ferromagnetischen Metallen (z. B. Co, Fe) sind kaum Veröffentlichungen zu finden, die sich nicht ausschließlich mit dem Tunnelregime beschäftigen.

Seit der ersten Veröffentlichung über ein organisches Spinventil unter Verwendung des Materialsystems LSMO/AlQ₃/Co in vertikaler Geometrie [Xio04] hat sich dieses zu einem Standardsystem der organischen Spintronik entwickelt. In derartigen Spinventilen werden regelmäßig MR-Effekte gemessen, die häufig ein negatives Vorzeichen haben ($R_{AP} < R_P$) [Xio04; Ded02], während genauso das Auftreten von positiven Effekten beobachtet werden kann [Bar10; Sch10]. Auf Grund von Vorteilen bei der Bauteilherstellung und wegen des *conductance mismatch* wird häufig zusätzlich eine dünne Barriere zwischen AlQ₃ und Co eingefügt (Details in Kapitel 2.4.5 und 3.4.4.2).

Wie auch für andere Materialsysteme zeigt der MR von AlQ₃-SV eine deutliche Abnahme bei höheren Spannungen und ein Maximum bei kleinen Spannungen um 0 mV. Eine polaritätsabhängige Asymmetrie kann durch die Verwendung von verschiedenartigen Elektroden mit unterschiedlichen Spinpolarisationen [Xio04] oder zusätzlicher energieabhängiger Zustandsdichte [Jia14a; Jia14b] erklärt werden.

Üblicherweise nehmen die gemessenen MR-Effekte von AlQ₃-Bauteilen bei steigender Temperatur ab. Als Erklärung zählt hierbei hauptsächlich die abnehmende Spinpolarisation der Elektroden [Par98] oder die Abnahme der Spindiffusionslänge im OHL [Dre08]. Es gibt jedoch auch erfolgreiche MR-Messungen bei Raumtemperatur [San07; Ded08; BP15].

Eine für die Herstellung von OSV wichtige Beobachtung ist eine mögliche Schädigung des organischen Halbleiters durch Teilchen- bzw. Strahlungsexposition, die bei der Abscheidung der auf die Organik aufgetragenen funktionellen Schichten auftreten kann (z. B. bei Elektronenstrahlverdampfung in Form von Elektronen oder Röntgenbremsstrahlung). Für AlQ₃ konnte durch Röntgenbestrahlung eine Verringerung des Stromes und des MR-Effektes bei Spinventilen gemessen werden, was auf die Erzeugung von *trap*-Zuständen im OHL zurückgeführt wird [Ryb12] und daher bei der Herstellung von OSV berücksichtigt und ggf. vermieden werden sollte.

2.4.2. Die Bedeutung der Grenzfläche Organik/Elektroden

Eine große Bedeutung für die Funktionsweise von organischen Spinventilen hat die Grenzfläche zwischen FM und OHL. Viele theoretische und experimentelle Untersuchungen wurden vor allem durch den Umstand motiviert, dass es aus alleiniger Betrachtung der Energielevel nicht möglich sein dürfte einen Strom in den OHL zu injizieren. Üblicherweise werden Spannungen von wenigen mV verwendet, die für die Überwindung der Energiedifferenz zwischen HOMO/LUMO des OHL und der Fermienergie der Elektrode nicht ausreichend sein sollte. Für Elektronen an der Grenzfläche LSMO/AlQ₃ ergeben sich beispielsweise Injektionsbarrieren von ca. 2 eV [Grü15]. Dennoch kann hierbei routinemäßig MR-Effekte gemessen werden.

In diesem Zusammenhang wurde die Berücksichtigung von sich an diesen Grenzflächen ausbildenden Dipolmomenten diskutiert, die u. a. mit einer Erhöhung der Unordnung in den grenzflächennahen Organikschichten einhergeht. Dadurch kann sich eine Verringerung der Injektionsbarriere und Verbreiterung der entsprechenden Energiezustände ergeben, was in ähnlicher Weise auch durch Polaronen hervorgerufen werden kann [Zha12]. Weiterhin wird eine Energielevelanpassung sowie eine Veränderung der Spinpolarisation durch die Bildung von oberflächennahen hybriden Grenzflächenzuständen (HIS für engl. *hybrid interface states*) zunehmend als wichtiger Baustein in der Funktionsweise von Spinventilen diskutiert und durch spezielle Messtechnik nachgewiesen [Lac12; Zha12]. Für eine umfassende Betrachtung der Funktionsweise von OSV werden zunehmend die durch Tunnelprozesse unterstützte Spininjektion in OHL betrachtet. Bereits im Rahmen des *conductance mismatch* (s. Kapitel 2.4.1) wurden Tunnelbarrieren an der FM/OHL-Grenzfläche vorgeschlagen, die eine spinpolarisierte Ladungsträgerinjektion in den OHL erst ermöglichen. Diese werden in vielen realen Bauteilen explizit verwendet sowie bei der Entwicklung von theoretischen Modellen berücksichtigt. Dabei sind Tunnelprozesse nicht nur für die Spininjektion notwendig, sondern fließen auch in Modelle für die vollständige Beschreibung von Spinventilen ein [Sch09; Tra12; Gos12]. Letzteres kann in Form von direktem oder in mehreren Schritten ablaufenden *multistep*-Tunnelprozessen erfolgen und wird im folgenden Kapitel 2.4.3 ausführlicher diskutiert.

Das Auftreten von MR-Effekten verschiedener Vorzeichen bei Verwendung vergleichbarer FM/OHL/FM-Systeme zeigt besonders gut die Vielschichtigkeit der auftretenden Effekte. Eine Erklärung dieses Effekts erfolgt mit verschiedenen Ansätzen, etwas der bestimmten Anpassungen grenzflächennaher Energieniveaus [Bar10], der Beeinflussung der HIS durch z. B. eine dünne LiF-Schicht [Sch10], oder der Spinpolarisationseigenschaften der Elektrode [Xio04]. Wie Berechnungen zeigen, kann bereits eine Änderung des Molekülabstands im Å-Bereich in einer Barriere zu einem Vorzeichenwechsel der auf Tunnelprozessen basierenden MR-Effekten führen [Man12].

2.4.3. GMR oder TMR in organischen Spinventilen?

Wie die meisten in organischen Spinventilen verwendeten Halbleiter besitzt auch AlQ₃ einen mittleren bis hohen elektrischen Widerstand. Daher ist dessen Verwendung sowohl für GMR- als auch für TMR-basierte Spinventile denkbar, was letztendlich hauptsächlich durch die im Bauteil verwendete Schichtdicke d_{OHL} bestimmt wird. Damit verbunden ist auch eine der größten ungelösten Fragen in der organischen Spintronik, die seit der Herstellung des ersten OSV bis zum jetzigen Zeitpunkt

nicht zweifelsfrei geklärt ist: liegt den beobachteten MR-Effekten GMR oder TMR zugrunde?

Vor allem in der ersten Zeit gab es eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die gemessene MR-Signale in OSV mit dem Vorhandensein von GMR begründen [Xio04; Ded08; Yoo09]. Für diese Annahme spricht das Vorhandensein von MR-Signalen in Proben mit Schichtdicken, die mit bis zu einigen 100 nm so dick sind, dass eine alternative Erklärung durch Tunnelprozesse auf den ersten Blick ausscheidet. GMR wird dabei mit dem Auftreten von diffusivem Ladungsträgertransport in der organischen Zwischenschicht erklärt, wofür *hopping*-Mechanismen (VRH, NNH oder MTR, siehe Kapitel 2.1) in Frage kommen. Die dazu notwendige Spininjektion und der anschließende Spintransfer konnten in separaten Experimenten nachgewiesen werden [Cin08]. Für AlQ₃ ermittelte Spindiffusionslängen von bis zu 40 nm [Xio04; Pra07; Dre08] liegen jedoch bei einigen Experimenten unterhalb der verwendeten Schichtdicken (50–300 nm), wodurch höchstens sehr kleine Effekte zu erwarten sind [Xio04; Ded08; Pre11].

Je mehr Experimente jedoch mit verschiedenen OHL durchgeführt wurden, desto mehr häuften sich Zweifel an diesem Ansatz und es gab immer deutlichere Hinweise, dass Tunnelprozesse und TMR in OSV eine wichtige Rolle spielen können. Es gibt viele Veröffentlichungen zu OSV, die sich ausführlich mit einem der beiden Effekte beschäftigen, allerdings gibt es nur wenige Arbeiten, die auf Grundlage ähnlicher Bauteile direkt vergleichende Studien enthalten [Yoo09; Lin10]. Bis auf wenige Ausnahmen (z. B. [Bar10]) beziehen sich alle hier genannten Beobachtungen auf Bauteile mit einer großen aktiven Fläche ($A > 10^4 \mu\text{m}^2$). Auf Grund der großen Anzahl von unterschiedlichen Ergebnissen dieser großflächigen OSV scheint es nicht angebracht, von *typischen* Messungen zu sprechen, da Experimente verschiedener Forschergruppen bereits durch geringe Unterschiede der Materialkombinationen und -schichtdicken, Herstellungsmethoden und Messparameter nur schwer vergleichbar sind. Übersichtsartikel über verschiedene Messergebnisse bei OSV finden sich beispielsweise in [Ded09; Sun14; Dev16; Gal]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass OSV häufig in zwei Gruppen eingeteilt werden können (siehe z. B. [Woh12]).

Auf der einen Seite werden einem diffusiven (also nicht-ballistischen) Ladungsträgertransport typischerweise Messungen an Proben zugeordnet, die eine starke Zunahme des Widerstandes bei niedrigen Temperaturen zeigen. Dies wird vor allem dem thermisch aktivierten *hopping*-Transport zugeschrieben, der in OHL auftritt und beim Auftreten von GMR-Effekten wirksam sein sollte. Jedoch sind für AlQ₃ keine Veröffentlichungen bekannt, die gleichzeitig eine starke Zunahme des Widerstandes (wesentlich mehr als eine Größenordnung) *und* das Vorhandensein von MR-Effekten bei tiefen Temperaturen an einem Bauteil zeigen. Eine Erklärung könnte sein, dass auf Grund der starken Widerstandszunahme um mehrere Größenordnungen beim Abkühlen auf die üblicherweise für MR-Messungen verwendeten Temperaturen von 4,3 K gerätetechnisch schlicht keine MR-Messung mehr durchführbar sind.

Bauteile, für die (u. U. fälschlicherweise) das Vorhandensein von GMR behauptet wird, zeigen häufig eine stark nicht-lineare und asymmetrische I/U-Kennlinie, bei der unterhalb relativ hoher Spannungen (1–2 V) kein nennenswerter Strom messbar ist. Oft zitiert ist weiterhin eine asymmetrische Spannungsabhängigkeit des MR-Effekts mit einem ausgeprägten Maximum um $U = 0 \text{ V}$, eine starke Temperaturabhängigkeit des MR-Effekts bis zu dessen Verschwinden bei Raumtemperatur, und das für AlQ₃ mehrheitliche Auftreten eines negativen MR. Zugehörige Temperaturabhän-

gigkeiten des Widerstandes sind nicht immer angegeben. Entsprechende dem GMR zugeordnete Messungen für verschiedenen organische Halbleiter sind beispielsweise in [Xio04; Yoo09; BP15] veröffentlicht.

Zum anderen erfolgt eine Zuordnung zu TMR, und somit zu den damit verbundenen spinpolarisierten Tunnelprozessen, auf Grund der sog. Rowell-Kriterien, welche u. a. eine schwache Temperaturabhängigkeit des Widerstands ([Åke02; Xio04; Xu07; Grü13; Grü15]), eine quadratische Abhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit von der Spannung ($dI/dU \propto U^2$) [Lin10] und eine exponentielle Abhängigkeit des Widerstands von der Schichtdicke umfassen (angepasst für FM/I/FM-Strukturen ist jedoch die Betrachtung nur eines der Merkmale häufig nicht aussagekräftig genug [Åke02]). Experimente an organischen TMR-Strukturen zeigen außerdem ein Abnahme der Effektgröße mit zunehmender Spannung bei einem Maximum um 0 V [Bar10]. Entsprechende OSV werden hierzu häufig mit Schichtdicken von weniger als ca. 10 nm zugeordnet.

Zusätzlich sprechen folgende Beobachtungen an OSV für das Auftreten von Tunnelprozessen, welche beispielsweise durch *pinholes* hervorgerufen werden (s. Kapitel 2.4.5):

- Häufig keine direkte Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Schichtdicke der Organik nach $R = d_{OHL} \cdot \rho_{OHL} / A$ [Vin08]
- Geringe Reproduzierbarkeit von Widerstands- und MR-Messungen bei Bauteilen gleicher Herstellungsparameter und Variation von Größe und Vorzeichen bei gemessenen MR-Effekten bei vergleichbarem Aufbau des OSV (auch zwischen verschiedenen Forschungsgruppen, Hinweise geben z. B. [Xio04; Ded08; Vin08; Ded09; Sun14; Jia14b; Gal]).
- Geringe Ausbeute an funktionierenden Bauteilen (jedoch kaum veröffentlichte Zahlen; in [Gal] ca. 10–70 %).
- Bisher kein erfolgreicher GMR-Nachweis durch Hanle-Experimente (s. Kapitel 2.4.4, [Rim13; Grü13]).

Für das Auftreten von mehrstufigem Tunneln an OSV mit 20 nm C₆₀ konnte gezeigt werden, dass die Spinpolarisation der Ladungsträger bei jedem einzelnen Tunnelereignis verringert wird, was nach ausreichend Schritten schließlich zu einem gänzlich spinunabhängigen Bauteilwiderstand führen kann und unabhängig von der separat für dieses Material ermittelten Spinlebensdauer und -diffusionslänge ist [Tra12]. Der MR-Effekt reduzierte sich bei diesen Bauteilen mit einer 5 nm dicken Schicht zwischen Raumtemperatur und 5 K nur von 20 auf 15 %.

Diesbezüglich ein weiteres aufschlussreiches Ergebnis konnte vor kurzem mit Hilfe einer speziellen Messtechnik (*inelastic electron tunneling spectroscopy*) an einem klassischen OSV bei einer AlQ₃-Dicke von 20 nm erzielt werden [Gal15]. Hierbei wurde bei Bauteilen vergleichbaren Widerstands (einige 100 M Ω) und MR-Effekts (15 %) gezeigt, dass die AlQ₃-Schicht beim Ladungsträgertransport des einen Bauteils nicht mit einbezogen wird, und vielmehr ein Ergebnis eines Kurzschlusspfades mit einer durch Überschlagsrechnung abgeschätzten Fläche von 1 μm^2 ist.

Andererseits konnte ebenfalls für OSV mit zu AlQ₃ ähnlichen Schichten (Y_{3q9}, Tb_{3q9}) bei einer nichtlinearen Abhängigkeit des Widerstandes von der Schichtdicke (5–15 nm) ein für *hopping*-Transport typischer Temperaturverlauf des Widerstandes nachgewiesen werden [BP15], deren I/U-Kennlinien Eigenschaften aufweisen, die bisher dem Tunnelregime zugeordnet wurden. Hierbei wurden positive MR-Effekte von 4 bzw. 9 % bei einer Temperatur von 300 bzw. 80 K gemessen.

Zusammenfassend wird deutlich, dass eine klare Entscheidung zwischen *hopping* (GMR) und Tunneln (TMR) bis zum heutigen Zeitpunkt nicht eindeutig möglich ist und jeweils im Kontext der verwendeten Untersuchungsmethode, des genauen Bauteilaufbaus und der verwendeten Herstellungsverfahren geprüft werden muss.

Vollständige theoretische Beschreibungen der Vorgänge bei organischen Spinventilen, die möglichst viele gemessene Eigenschaften erklären können, sind unter Einbeziehung verschiedener Mechanismen erschienen [Sch09; Bar10; Tra12]. Diesen ist gemein, dass sie beim Ladungsträgertransport in bzw. durch die Organik auf dem (*multistep*-) Tunneln beruhen. Ebenfalls gibt es Modelle, die *hopping*-Mechanismen innerhalb der Organik zu Grunde legen [Gos12; Shu15].

Neben der ausführlichen Untersuchung von Temperatur- oder Schichtdickenabhängigkeiten oder der Nutzung von speziellen Techniken der Oberflächenphysik ist die Skalierung der aktiven Fläche der OSV-Bauteile eine weitere Möglichkeit, Zugang zur Diskussion um GMR oder TMR zu bekommen. Diese stellt die Motivation dieser Arbeit dar und wird v. a. in Kapitel 2.4.6 ausführlich diskutiert.

2.4.4. Der Hanle-Effekt zum Nachweis von GMR

Als einzigen direkten und eindeutigen Nachweis für das Vorhandensein von GMR als dominierenden Transportmechanismus in Spinventilen wird der sog. Hanle-Effekt angesehen. Dessen erfolgreiche Messung bedeutet ein gleichzeitiger Nachweis der drei für GMR notwendigen Komponenten: die Spininjektion an der ersten ferromagnetischen Elektrode (FM_1), der spinpolarisierte Ladungsträgertransport entlang der (organischen) Zwischenschicht und schließlich die Spindetektion an der zweiten ferromagnetischen Elektrode (FM_2). Für organische Bauteile konnte die Injektion von Spins von der ersten Elektrode in den OHL nachgewiesen werden [Cin08; Dre08; Ngu12]. Jedoch gibt es bisher keine erfolgreichen Experimente, die zusätzlich die elektrische Spindetektion an der zweiten Elektrode zeigen konnten, welche die Voraussetzung für das Auftreten von GMR darstellt und mit einer positiven Hanle-Messung nachgewiesen werden kann.

Allgemein kommt der Hanle-Effekt [Joh85; Joh88] durch die Präzessionsbewegung des Spins von Ladungsträgern (hier: Elektronen) in einem zur Spinausrichtung senkrechten Magnetfeld zustande. Dies kann als Larmorpräzession mit der Frequenz $\omega_L = eg\mu_0 H_\perp / (2m_e)$ beschrieben werden, welche vom senkrechten Magnetfeld H_\perp , der Elektronenruhemasse m_e und dem g -Faktor des Spins abhängt.

Wenn zwischen den beiden Elektroden eines Spinventils eine Spannung U angelegt wird und GMR als dominierender Mechanismus angenommen wird, driften die Elektronen von der spinpolarisierenden Elektrode FM_1 durch die spinerhaltende, organische Zwischenschicht der Dicke d_{OHL} bis zur spindetektierenden Elektrode FM_2 . Wird nun zusätzlich ein zur Spinrichtung senkrecht Magnetfeld angelegt, beginnen die Ladungsträger mit der Frequenz ω_L zu präzedieren. Je nach Verhältnis zwischen Präzessionsdauer ($t_{Pr\ddot{a}z.} = \pi m_e / (eg\mu_0 H_\perp)$) und der Zeit, die die Ladungsträger zum Zurücklegen des Elektrodenabstands d_{OHL} benötigen ($t_{Drift} = d_{OHL}^2 / (\mu U)$, mit der Elektronenbeweglichkeit μ), ändert sich die Orientierung des Spins der durch die Zwischenschicht driftenden Ladungsträger durch die Präzessionsbewegung unterschiedlich stark. Dadurch kann sich

bei deren Eintreffen an der zweiten Elektrode FM_2 die zuvor durch FM_1 vorgegebenen Ausrichtung der Elektronenspins um beliebige Winkel $\Delta\varphi$ verändert haben.

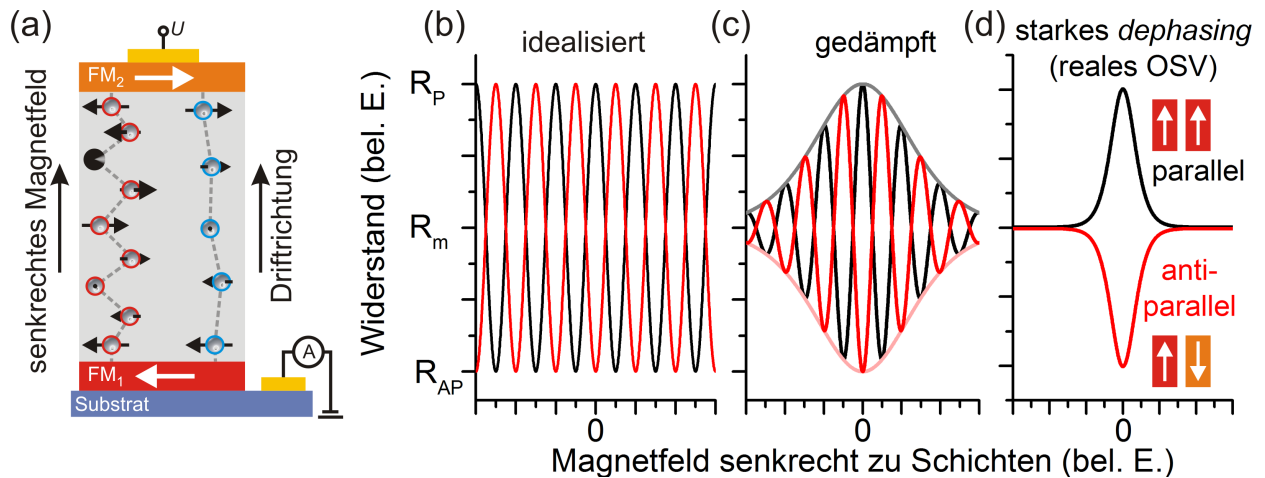


Abbildung 2.10: **a)** Schematische Darstellung von Spinpräzessions- und Driftbewegung in einem senkrechten Magnetfeld zwischen den beiden antiparallel präparierten Elektroden $FM_{1,2}$ für die zwei Spezialfälle $\Delta\varphi = 360^\circ$ (rot) und $\Delta\varphi = 180^\circ$ (blau). Auf Grund der Spinpräzession in einem senkrechten Magnetfeld entstehende Oszillation des Widerstandes, wenn der Prozess **b)** idealisiert und ohne Dämpfung, **c)** inkohärent mit Dämpfung **d)** in einem realen Bauteil mit starker Dämpfung und dadurch mit *dephasing* abläuft.

Es können zwei Spezialfälle in Abhängigkeit der Elektrodenorientierung für die Änderung $\Delta\varphi$ betrachtet werden, wenn von einem negativen MR-Effekt ausgegangen wird ($R_P > R_{AP}$). Befinden sich beide Elektroden in (anti-) paralleler Konfiguration (AP bzw. P), resultiert die Drehung des Spins um genau $\Delta\varphi = 180^\circ$ in einer maximalen Erniedrigung (Erhöhung) des elektrischen Widerstands, weil die relative Orientierung zwischen der Spinrichtung der Elektronen und der Magnetisierungsrichtung der spindetektierenden Elektrode FM_2 nun antiparallel (parallel) ist. Für $\Delta\varphi = 360^\circ$ treffen die Ladungsträger hingegen wieder mit unveränderter Spinorientierung ein. In Abb. 2.10a ist die Drift- und Präzessionsbewegung für beide Fälle in einem Bauteil schematisch dargestellt.

Für die Durchführung des Hanle-Experiments werden die beiden Elektroden in eine definierte relative Ausrichtung gebracht. Dies erfolgt mit Hilfe eines in der Ebene angelegten Sättigungsmagnetfeldes für parallele Ausrichtung, oder einer zwischen H_{c1} und H_{c2} angehaltenen MR-Messung für die antiparallele Ausrichtung der Elektroden. In beiden Fällen erfolgt ein langsames Abschalten des Magnetfeldes, um jeweils P oder AP als zurückbleibende (remanente) Magnetisierung ohne externes Magnetfeld erhalten zu können.

Die eigentliche Messung des Hanle-Effekts erfolgt nun durch Anlegen eines senkrechten Magnetfeldes durch schrittweise Erhöhung der Magnetfeldstärke, während der Widerstand des Spinventils gemessen wird.

Beginnend bei $\Delta\varphi = 0^\circ$ für $H_\perp = 0$ können für $H_\perp > 0$ schrittweise erhöhte Werte für $\Delta\varphi$ auftreten. Schließlich werden die geschilderten Spezialfälle für minimalen und maximalen Widerstand durchlaufen, wobei eine Oszillation des Widerstandes zwischen R_P und R_{AP} bei Vielfachen von $\Delta\varphi = n \cdot 180^\circ$ in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke $\mu_0 H_\perp$ entsteht (s. Abb. 2.10b).

Wie für alle realen Materialien unterscheiden sich die Transitzeiten (z. B. auf Grund von Streueignissen) genau wie die jeweilige Präzessionsgeschwindigkeiten eines jeden Elektrons geringfügig voneinander, was zu einem Verlust der kohärenten Phaseninformation bezüglich der kollektiven Spinausrichtung führt (engl.: *dephasing*). Dadurch erreichen Ladungsträger unterschiedlicher Spinausrichtungen zu einem gegebenen Zeitpunkt die zweite Elektrode und die Oszillation des gemessenen Widerstands wird von einer Dämpfung überlagert (c), die ebenfalls durch Spinrelaxationsprozesse hervorgerufen wird. Bei hinreichend großer Dekohärenz ist in einer entsprechenden Messung nur noch die Einhüllende der stark gedämpften Oszillation messbar, die bei hinreichend großem Magnetfeld einen Wert zwischen R_P und R_{AP} annimmt. Dieser in Abb. 2.10d dargestellte Verlauf ist als Messergebnis in realen Bauteilen zu erwarten, wenn der Transport von GMR dominiert wird.

Bisher gibt es jedoch keine veröffentlichte Arbeit, in der für organische Spinventile die Messung des Hanle-Effekts berichtet wurde. Für Bauteile auf Basis von AlQ_3 wurden über das fehlende Vorhandensein des Hanle-Effekts bei vorhandenem MR-Effekten berichtet [Grü13; Rim13; Grü15]. In einer theoretischen Arbeit von Yu wird diskutiert, warum es sein kann, dass der Hanle-Effekt nur unter speziellen Bedingungen beobachtet werden kann [Yu13], die jedoch für typische OSV unrealistisch sind. Diese betreffen vor allem unüblich hohe senkrechte Magnetfeldstärken und sehr kleine elektrische Spannungen und sollen sich aus einer Entkopplung von Spin- und Ladungsstrom ergeben.

2.4.5. Einfluss von *pinholes*

Obwohl sich eine große Zahl von Beobachtungen an OSV mit dem Auftreten von Tunneleffekten innerhalb der organischen Schicht erklären lassen, wird deren Einfluss auf Messungen in Veröffentlichungen u. U. nicht ausreichend berücksichtigt oder gegenteilig dargestellt. Die folgende anschauliche Erklärung soll dabei erläutern, warum die Annahme der Existenz von TMR bei verschiedenen Bauteilen mit organischer Zwischenschichten allgemein als wahrscheinlich gelten kann.

Organische Schichten, die in OSV Verwendung finden, besitzen in jedem Falle eine gewisse Rauigkeit, sind im Vergleich zu den anderen verwendeten Materialien weich und in jedem Fall von mindestens einer weiteren Materialschicht (obere Elektrode) bedeckt. Alle drei Tatsachen begünstigen die Bildung von sog. *pinholes*, welche ein lokales Minimum in der Schichtdicke des OHL darstellen, und welche die am meisten diskutierte Ursache für das Auftreten von Tunneleffekten in OSV sind (siehe z. B. [Sun14]). Konkret kann hierbei die Dicke der organischen Zwischenschicht derart verringert werden, dass ein direktes oder ein in mehreren Schritten auftretendes (*multistep*-) Tunneln der Ladungsträger von der oberen zur unteren Elektrode ermöglicht wird.

Von Bedeutung ist, dass auch in organischen Schichten, die deutlich zu dick für indirektes oder mehrstufiges Tunneln sind (z. B. $d_{OHL} \gtrsim 50$ nm) derartig entstandene *pinholes* ein Tunneln ermöglichen können.

Die durch den Aufbringungsprozess der Organik (thermisches Verdampfen) entstandenen Vertiefungen werden anschließend durch Material der oberen Elektrode aufgefüllt oder es entstehen neue Löcher. Ebenfalls wurde schon früh die Existenz eines bis zu mehreren 10–100 nm dicken Bereichs der oberen Organikschicht diskutiert, in der die elektronische oder morphologische Struktur des

OHL deutlich verändert ist und als sog. *ill-defined layer* bezeichnet wird [Dür03; Xio04; Vin08; Lin09]. Diese kann durch Diffusion oder Einschlüsse von Atomen der oberen Elektrode (meist Co) entstehen.

Da *pinholes* beispielsweise durch kleinste Unterschiede in der Schichtdicke, Morphologie oder anderer Eigenschaften der Organik entstehen können, ist es wahrscheinlich, dass sich die Eigenschaften verschiedener *pinholes* auch stark voneinander unterscheiden können. Dies betrifft z. B. Durchmesser, Tiefe, Form oder auch materielle Beschaffenheiten, wie in Abb. 2.11a schematisch angedeutet ist, welche wiederum die individuellen Transporteigenschaften beeinflussen (I/U-Verhalten, MR-Effekte). Dies begründet die Annahme, dass es sich bei *pinholes* um ein sehr lokales Phänomen handelt, welches zusätzlich einer großen statistischen Streuung unterliegt.

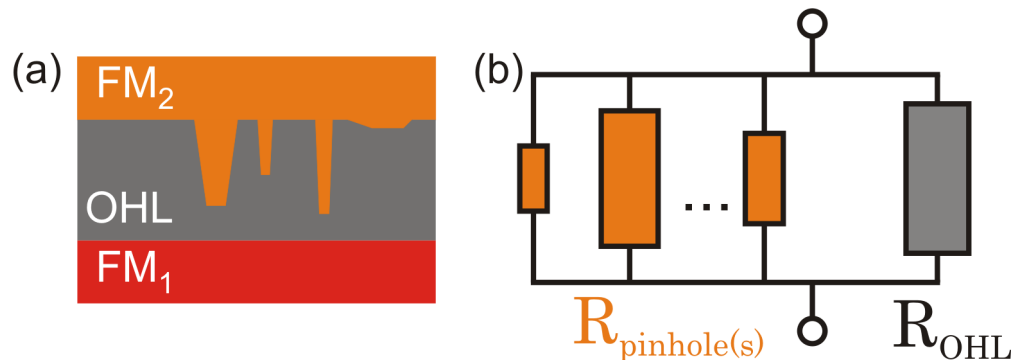


Abbildung 2.11: *a)* Schematische Darstellung von *pinholes*, die in den organischen Halbleiter eines OSV reichen. *b)* Ersatzschaltbild der magnetoresistiven Widerstände der *pinholes* (orange), die parallel zum magnetfeldunabhängigen Widerstand des OHL liegen.

Um die Eigenschaften eines einzelnen, auf Tunnelprozessen beruhenden *pinholes* abschätzen zu können, sind Ergebnisse der Gruppe um Barraud aufschlussreich [Bar10], bei denen durch sog. Nanoindentation künstliche *pinholes* mit einer AlQ₃-Schichtdicke von 0–5 nm erzeugt wurden (Details s. Kapitel 3.2). Für eine derartige Tunnelstruktur mit einer aktiven Fläche von weniger als 60 nm² konnten MR-Effekte von bis zu +300 % gemessen werden, die bei Widerständen von ca. 1–12 GΩ alle Eigenschaften von Tunneltransport zeigen. Die hohen Werte des MR-Effekts zusammen mit dessen bei AlQ₃ nur selten beobachteten positivem Vorzeichen werden hierbei auf die extrem kleine Querschnittsfläche zurück geführt, was einer sehr lokalen Messung der Transporteigenschaften entspricht und besonders für die sehr inhomogenen organischen Schichten von Bedeutung ist. Dies steht im Gegensatz zu den üblicherweise für MR-Messungen verwendeten Bauteilen, die eine wesentlich größere Fläche von mehr als $\approx 10^4 \mu\text{m}^2$ aufweisen.

Wird von der Existenz von *pinholes* mit individuellen MR-Eigenschaften in organischen Spinventilen ausgegangen, kann ein passendes Widerstandsersatzschaltbild in Form einer Parallelschaltung vom magnetfeldunabhängigem Widerstand der Organik zu den ebenfalls untereinander parallel geschalteten und für den MR-Effekt verantwortlichen *pinholes* gefunden werden, wie es in Abb. 2.11b dargestellt ist. Um für diese intuitiv etwas schwer zugängliche Modellannahmen präzisere und begründetere Aussagen treffen zu können, werden in Kapitel 4.5.1 Rechnungen zu Abhängigkeiten von R und MR für verschiedene Parameter (u. a. *pinhole*-Anzahl, Widerstandsverhältnisse) durch-

geführt, visualisiert und ausführlich diskutiert. Allgemein kann gezeigt werden, dass das Verhalten eines Bauteils umso vielschichtiger ist, je mehr individuelle *pinholes* vorhanden sind. Und auf Grund einer statistischen Verteilung ist es wahrscheinlich, dass sich großflächige Bauteile (die also viele *pinholes* enthalten) in ihren Eigenschaften untereinander weniger stark unterscheiden, als dies bei OSV mit sehr kleinen Flächen (also wenigen bis keinen *pinholes*) zu erwarten ist. Außerdem ergibt sich die Erkenntnis, dass bei hohem Widerstand des OHL bereits ein *pinhole* pro Bauteil ausreichen kann, um hohe MR-Effekte hervorzurufen. Dabei kann dieses *pinhole* vor allem bei kleinen aktiven Flächen die Eigenschaften (R, MR) des gesamten Bauteils dominieren.

Eine Möglichkeit die Entstehung von *pinholes* zu verhindern bzw. weniger wahrscheinlich zu machen, ist die Verwendung einer dünnen Barriere zwischen Organik und oberer Elektrode, die gleichzeitig auch eine der Umgehungsmöglichkeiten des *conductance mismatch* darstellt (siehe Kapitel 2.4.1) und damit neben einer Art Schutzschicht die Spininjektion in den OHL erst ermöglicht. Verwendung finden dafür üblicherweise MgO oder Al₂O₃ ($d \lesssim 2$ nm), für die gezielte Beeinflussung spininjizierender Eigenschaften wird auch LiF [Sch10; Ngu12] genutzt.

Ein direkter Nachweis von *pinholes* ist bisher in der Literatur nicht zu verzeichnen. Durch deren geringe Dichte, die zur Beeinflussung der Bauteileigenschaften ausreichend ist, ist ein Nachweis mit bildgebenden Methoden (z.B. TEM) auch nicht zu erwarten.

Für hochauflösende TEM-Aufnahmen werden üblicherweise Querschnitt-Lamellen mit einer zu durchstrahlenden Dicke von max. ca. 100 nm verwendet und davon einzelne Bilder mit Abmessungen von ca. 100 nm erstellt. Soll ein gesamtes Bauteil von 100 μ m Kantenlänge mittels TEM nach *pinholes* abgesucht werden und wird vorausgesetzt, dass diese damit auch detektierbar sind, wären 1000 zu präparierende Lamellen notwendig, die jeweils in 1000 einzelnen Aufnahmen untersucht werden müssten. Nicht berücksichtigt sind hierbei Einschränkungen auf Grund der speziellen, zerstörenden und zeitaufwändigen Präparation, die ein solches Vorgehen in dieser Form nicht erlauben. Wird ein wesentlich kleineres, nanostrukturiertes Bauteil mit einer Kantenlänge von 500 nm untersucht, verringert sich der theoretische Aufwand auf 5 Lamellen zu je 5 Bildern, wobei durch die präparationstechnische Limitierung nur genau eine Lamellen aus diesem Bereich hergestellt werden kann. Im Zuge der Prozessentwicklung wurde dies exemplarisch für ein solches Bauteil durchgeführt und entsprechende TEM-Aufnahmen werden in Kapitel 3.4.7 gezeigt.

Um weitere Aussagen über das Vorhandensein von *pinholes* treffen zu können, sind andere Herangehensweisen notwendig, wie es beispielsweise die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und im Folgenden vorgestellte Methode der Skalierung der aktiven Fläche darstellt.

2.4.6. Skalierung der aktiven Fläche als Untersuchungsmethode

Durch eine Veränderung der aktiven Fläche organischer Spinventile entsteht ein vielversprechender Ansatz für die zuvor dargelegte Problemstellung über die in OSV zu Grunde liegenden Transportmechanismen und kann dadurch einen signifikanten Beitrag zu deren Untersuchung leisten.

Diese Untersuchungsmethode basiert auf der Tatsache, dass verschiedene Transportmechanismen auch eine unterschiedliche Flächenskalierung zeigen. Dies bezieht sich sowohl auf die Ausbeute an funktionierenden Bauteilen, als auch auf Eigenschaften des Widerstandes und Magnetowiderstandes

und wird im Folgenden für den hier relevanten großflächigen Effekt (wie GMR über *hopping*-Prozesse) gegenüber des sehr lokal auftretenden Effekts (wie TMR über *pinholes*) betrachtet.

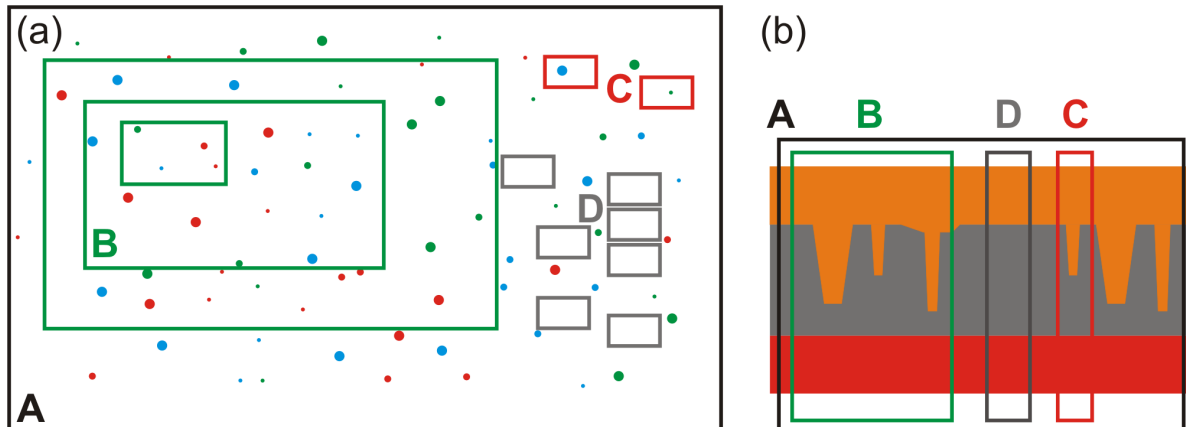


Abbildung 2.12: *a)* Schematische Darstellung der Draufsicht einer *pinhole*-Verteilung für verschiedenen Größen der aktiven Fläche (mit **A** bis **D** markiert). Als unterer Grenzfall kann die Anzahl an *pinholes* genau eins (**C**) oder null (**D**) sein. *b)* Schematische Darstellung des Querschnittes für jeweils ein Beispiel der verschiedenen Flächen **A** bis **D** aus (a) für die Schichtfolge FM₁/OHL/FM₂.

Zur Veranschaulichung ist in Abb. 2.12 in Draufsicht (a) und Querschnitt (b) schematisch eine zufällige Verteilung von *pinholes* dargestellt, die sich in einer organischen Schicht befinden. Dabei entsprechen verschiedene Farben und Größen der Tatsache, dass sich die Eigenschaften einzelner *pinholes* unterscheiden. Von besonderer Bedeutung sind hierfür einzelne Kategorien beim Widerstand (Kurzschluss, mittlere Leitfähigkeit, isolierend) und beim Magnetowiderstand (kein MR, TMR, Effektgröße und -vorzeichen), nach denen *pinholes* eingeteilt werden können. Wird nun die gesamte dargestellte Fläche als aktive Fläche eines Bauteils betrachtet (bezeichnet mit **A**), tragen alle *pinholes* entsprechend ihrer Eigenschaften zum Stromtransport in diesem Bauteil bei. Dabei können einzelne *pinholes* das Bauteilverhalten dominieren, oder dieses ergibt sich aus den einzelnen Beiträgen mehrerer oder aller enthaltenen *pinholes*.

Wird die aktive Fläche nun verkleinert (grüne Rahmen mit **B**), ändert sich auch die Anzahl und Verteilung der enthaltenen *pinholes*, was zu einem vollständig anderen Bauteilverhalten führen kann.

Ein besonderer Fall tritt ein, wenn die aktive Fläche derart verkleinert wird, dass nur noch genau ein *pinhole* enthalten ist (rote Rahmen mit **C**). Hierbei ist es möglich die Eigenschaften eines einzelnen *pinholes* zu untersuchen. Werden verschiedene derartige Bauteile untersucht, können diese ein sehr unterschiedliches Transportverhalten aufweisen. Während dieser Fall einen wissenschaftlich höchst interessanten darstellt, ist die genaue Größe der dafür benötigten aktiven Fläche jedoch nicht ohne weiteres zugänglich. Diese hängt von den genauen Prozessierungsparametern ab und kann beispielsweise durch statistische Betrachtungen einer sehr hohen Anzahl von untersuchten Bauteilen unterschiedlich großer aktiver Flächen abgeschätzt werden.

Sollte die Anzahl der in einem Bauteil enthaltenen *pinholes* durch eine weiter verkleinerte Fläche auf null sinken, muss ein möglicher Stromfluss nun durch die sehr kleine verbliebene Fläche des

organischen Halbleiters erfolgen (graue Rahmen mit **D**), was auf Grund dessen geringer spezifischer Leitfähigkeit zu einem sehr hohen Bauteilwiderstand führen kann.

Abhängig von der genauen statistischen Verteilung von *pinholes* treten die verschiedenen Arten (**A-D**) unterschiedlich häufig auf. Diese Zuordnung und Häufigkeitsverteilung ist ein möglicher Ansatzpunkt für die Diskussion der Transportmechanismen von OSV.

Alle hier in qualitativer Form gemachten Aussagen werden in Kapitel 4.5.1 durch konkrete Berechnungen mit Hilfe eines einfachen Modells aus parallel geschalteten *pinholes* ausführlich diskutiert und entsprechende Abhängigkeiten veranschaulicht.

2.4.7. Erwartetes Verhalten von OSVs für großflächigen (GMR) bzw. lokalen Transport (TMR)

Werden die Überlegungen zur Verteilung von *pinholes* zusammengefasst und sind Tunnelprozesse dabei die dominierenden Transportmechanismen, ergeben sich folgende Schlussfolgerungen, die zur Überprüfung experimenteller Ergebnisse dienen können.

- Auf Grund einer statistischen Verteilung der *pinholes* und deren Eigenschaften ist keine allgemeine Flächenskalierung von R und MR zu erwarten (Details in Kapitel 4.5).
- Bauteile mit gleicher Fläche und identischen Herstellungsparametern können unterschiedliche Ergebnisse bei Transportmessungen (R , MR) zeigen, was eine Folge von kleinsten Schwankungen der Dicke des zu durchtunnelnden organischen Halbleiters und der statistischen Verteilung der *pinholes* und deren Eigenschaften sein kann.
- Auf Grund einer statistischen Verteilung der *pinholes* und deren Eigenschaften können Bauteile auch keine *pinholes* enthalten und dadurch einen sehr hohen Widerstand aufweisen.
- Je kleiner die aktive Fläche ist, desto höher sollte die Wahrscheinlichkeit sein, Bauteile mit einem oder keinem *pinhole* zu erhalten, die andere Transporteigenschaften als großflächige Bauteile zeigen.
- Für Tunnelprozesse als Ursache von Magnetowiderstand ist es nicht möglich eine positive Hanle-Messung zu erhalten.

Demgegenüber sollten Bauteile, deren gesamte aktive Fläche (im Idealfall homogen) zum Stromfluss beiträgt und deren Magnetowiderstand auf GMR beruht, die folgenden Eigenschaften zeigen.

- Der elektrische Widerstand R sollte einer eindeutigen Flächen- und Schichtdickenskalierung nach $R = \rho_{OHL} \cdot d_{OHL}/A$ folgen, mit dem spezifischen Widerstand des organischen Halbleiters ρ_{OHL} , dessen Schichtdicke d_{OHL} und der aktiven Fläche A .
- Der relative Magnetowiderstand $\Delta R/R$ ist unabhängig von der Fläche.
- Der relative Magnetowiderstand $\Delta R/R$ sollte mit zunehmender Schichtdicke abnehmen, wenn Prozesse für die Verringerung der Spinpolarisation während des diffusiven Transports durch die Organik angenommen werden.
- Bauteile mit identischen Herstellungsparametern sollten ähnliche Ergebnisse bei Transportmessungen zeigen, da geringe Dickenschwankungen keinen großen Einfluss auf diese haben sollten.

- Für GMR als Ursache des Magnetowiderstands muss eine Hanle-Messung einen eindeutigen Nachweis dieses Transportmechanismus erbringen.

Wie Berechnungen in Kapitel 4.5.1 zeigen werden, treffen v. a. die ersten drei Punkte dieser Aufzählung zu GMR ebenso zu, wenn das idealisierte Bild von ausschließlich identischen *pinholes* bei konstanter *pinhole*-Dichte angenommen wird. Dieses Szenario ist jedoch für reale Bauteile, die *pinholes* enthalten, nicht realistisch.

Wie die abschließende Auflistung der Eigenschaften in Abhängigkeit des dominierenden Transportmechanismus zusammen mit dem zuvor erläuterten Auftreten von *pinholes* deutlich machen, bietet eine Skalierung der aktiven Fläche von organischen Spinventilen die Möglichkeit, einen wichtigen Beitrag zu dieser Diskussion zu leisten. Es besteht dabei die Möglichkeit, einen indirekten Nachweis der Existenz von *pinholes* in den dabei untersuchten OSV zu erbringen. Der Ansatz der skalierbaren aktiven Fläche wurde bisher bei der Charakterisierung von OSV kaum verfolgt, weshalb für über weite Bereiche flächenskalierbare OSV in der Literatur auch keine geeigneten Herstellungsverfahren existieren. Deshalb stellt die Entwicklung eines solchen Prozesses einen zentralen Aufgabenschwerpunkt dieser Arbeit dar (s. Kapitel 3). Weiterhin werden die hier gemachten Aussagen in Kapitel 4.5 sowohl anhand konkreter Berechnungen mit Hilfe eines einfachen Modells aus parallel geschalteten *pinholes*, als auch an experimentellen Daten der hergestellten Bauteile diskutiert.

2.4.8. Organischer Magnetowiderstand (OMAR)

Der sog. organische Magnetowiderstand (OMAR) wird hier nur in kurzer Form erwähnt und im Rahmen dieser Arbeit nicht in Detail betrachtet. Der Effekt tritt in organischen Bauteilen mit nichtmagnetischen Elektroden auf und äußert sich durch einen ansteigenden oder abfallenden elektrischen Widerstand, wenn ein sich erhöhendes Magnetfeld angelegt wird. Dieser Effekt kann bei kleinen Magnetfeldern (<20 mT) und Raumtemperatur mehr als 10 % betragen, ist unabhängig von der Richtung des angelegten Magnetfelds, abhängig von der angelegten Spannung und dem verwendeten OHL und wird wahrscheinlich durch die Spin-Bahn- oder Hyperfeinkopplung der Elektronen in den organischen Molekülen selbst hervorgerufen [Fra04; Wag11].

2.5. Resistives Schalten

Das resistive Schalten (RS) bezeichnet die Eigenschaft bestimmter Materialien, durch äußere Einflüsse deren elektrischen Widerstand verändern zu können. Häufige und hier weitgehend diskutierte Ursachen sind strom- oder spannungsinduzierter Natur, wohingegen auch chemische oder thermische Auslöser möglich sind. Seit der ersten Entdeckung im Jahr 1962 durch Hickmott [Hic62], bei der in Metall/Isolator/Metall-Strukturen eine permanente, spannungsabhängige Widerstandsänderung beobachtet wurde, gibt es eine Vielzahl an Materialsystemen, die derartige Eigenschaften zeigen. Vielversprechende Möglichkeiten der Anwendung dieses Prinzips ist das Gebiet der nichtflüchtigen Datenspeicher (beispielsweise sog. RRAM [Won12]), was u. a. auch die große Anzahl an Veröffentlichungen in diesem Bereich begründet.

Über die zugrunde liegenden physikalischen Ursachen gibt es mittlerweile ebenfalls eine Vielzahl von Erklärungen, jedoch können die einzelnen Ansätze meist nur auf bestimmte Materialkombinationen, Bauteile oder Experimente angewendet werden und bieten häufig keine Möglichkeit dies in allgemeiner Form auch auf andere Konfigurationen zu übertragen. Umfangreiche Übersichtsartikel versuchen die in den jeweiligen Publikationen vorgeschlagenen physikalischen Prozesse einzuordnen, jedoch ist es bisher nicht möglich ein allgemein gültiges Modell für die große Anzahl an veröffentlichten Ergebnissen abzuleiten [Sco07; Was07; Bru10; Per11].

2.5.1. Allgemein

Die für RS charakteristische Widerstandsänderung kann durch den maximal und minimal auftretenden Widerstand definiert werden (R_{max} bzw. R_{min}), sowie die durch das relative Verhältnis oder die absolute Differenz zwischen diesen ermittelten Effektgrößen (R_{max}/R_{min} bzw. $R_{max} - R_{min}$). Die zur Widerstandsänderung benötigte Spannung kann in Form von I/U-Kennlinien oder in Form von kurzen Spannungspulsen (U_{Puls}) angelegt werden.

Eine erste Möglichkeit zur Kategorisierung verschiedener RS-Effekte ist die benötigte Polarität der angelegten elektrischen Spannung, um den gemessenen Materialwiderstand zu erhöhen bzw. zu erniedrigen. Bei einem unipolaren Vorgang muss die Spannung nur in eine Richtung erhöht werden, um beide Widerstandszustände zu durchlaufen. Bei dem häufiger untersuchten bipolaren Widerstandsschalten hingegen wird ein erhöhter Widerstand mittels Anlegen einer bestimmten Spannung erreicht und der niederohmige Zustand wird durch eine Spannung entgegengesetzter Polarität wiederhergestellt.

Als weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Betrachtung des geometrischen Ortes der Effekturnsache möglich. Hierbei wird zwischen einer lokal stark begrenzten und einer großflächig auftretenden Ursache differenziert werden, die sich beispielsweise durch eine unterschiedliche Abhängigkeit des Widerstands von der aktiven Fläche unterscheiden lassen. Für die lokal begrenzte Änderung der Materialeigenschaften kommt z. B. die Bildung von leitfähigen Filamenten in einer Isolationsschicht in Frage, die durch die angelegte Spannung erzeugt, in ihrer Größe verändert und wieder vernichtet werden. Handelt es sich um einen großflächigen Effekt muss dieser auf die gesamte Grenzfläche zwischen den verwendeten Elektroden und dem Material der verwendeten Zwischenschicht zurückgeführt werden.

Eine große Gruppe, in der reproduzierbar resistives Schalten beobachtet wurde, stellen verschiedene Formen von (Übergangs-) Metalloxiden dar (z. B. TiO_2 , NiO , Cu_2O). Ein besonderes Interesse erfahren die perovskitartigen Oxide wie $La_xSr_{1-x}MnO_3$, $(La,Pr)_xCa_{1-x}MnO_3$ und weitere [Bru10].

Bei der Vielzahl an vorgeschlagenen, meist materialspezifischen Modellen zu physikalischen Ursachen des Effektes, haben einige als Gemeinsamkeit die Beteiligung von Sauerstoffionen (bzw. positiv geladenen Fehlstellen), die sich in elektrischen Feldern bewegen und damit die Ladungsträgerverteilungen und Valenzen der beteiligten Materialien beeinflussen [Was07; Bru10]. Dabei können sowohl leitfähige Filamente durch eine elektrochemische Metallisierung entstehen, als auch reine Grenzflächeneffekte beteiligt sein. Wenn durch die Bewegung von Sauerstoffleerstellen zur negativen Elektrode ein sauerstoffarmer Bereich entsteht, während die Metallionen der Übergangs-

metalle durch eine Änderung ihrer Valenz die Ladungsneutralität gewährleisten, ist die Bildung von Bereichen im Material möglich, die eine geänderte Leitfähigkeit aufweisen. Obwohl es sich hierbei um einen großflächigen Effekt handelt, sind entsprechende Experimente häufig nicht abhängig von der aktiven Fläche, was die Einbeziehung von lokalisierten Filamenten wahrscheinlich macht [Was07].

Kommt der Stromfluss in Bauteilen mit Übergangsmetalloxiden durch Tunnelbarrieren zustande, verändern sich die resultierenden Ströme ebenfalls durch den Einfluss der Ladungsansammlung, was Ähnlichkeiten mit dem Laden und Entladen eines Kondensators aufweist und in abgewandelter Form auch auf das Vorhandensein von Schottkybarrieren übertragbar ist [Bru10].

Leitfähige Filamente entstehen ebenso durch den Transport von Metallionen, die zuvor an einer (z. B. Ag- oder Al-) Elektrode oxidiert wurden und sich nach einer durch das elektrische Feld hervorgerufenen Drift an der gegenüberliegenden Elektrode wieder entladen und zu leitfähigen Pfaden anlagern.

Eine weitere Erklärung für RS-Effekte in Perovskiten bildet das Auftreten eines Isolator-Metall-Übergangs [Ima98], der auf Tunnelprozessen zwischen verschiedenen metallischen Domänen (die als *traps* wirken) innerhalb der isolierenden Schicht beruht [Roz04; Roz06] und beispielsweise für $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ in Verbindung mit einer Änderung der Valenzen des Mn-Kations ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) steht [Kim06].

2.5.2. Resistives Schalten bei Bauteilen mit organischer Zwischenschicht

Die meisten Bauteile, in denen RS-Effekte beobachtet werden, bestehen aus einem Metall/Isolator/Metall-Schichtsystem. Ebenfalls gibt es zahlreiche Veröffentlichungen über resistives Schalten bei Bauteilen, in denen statt der anorganischen Isolationsschicht ein organischer Halbleiter verwendet wird. Eine Zusammenfassung und Kategorisierung der Ergebnisse der sehr hohen Anzahl an dabei verwendeten Materialkombinationen ist u. a. in [Sco07] verfügbar. In dieser Zusammenfassung wird ebenso sehr gut deutlich, dass es auch im Bereich der organischen Bauteile mit RS-Effekten eine große Zahl an physikalischen Erklärungsansätzen gibt, die jeweils immer nur einige Experimente erklären können, keine eindeutigen Nachweise darlegen und zudem meist nur auf eine bestimmte Materialkombination anwendbar sind.

Genau wie bei anorganischen Systemen werden großflächige Effekte (wie Coulomb-Blockaden, elektrochemische Vorgänge, Ladungstransfer) und lokale Effekte (wie leitfähige Filamente) diskutiert. Letztere können minimale Durchmesser von wenigen Nanometern haben. Außerdem werden verschiedene Erscheinungsformen diskutiert, wovon die häufigste die Migration von aus der Elektrode stammenden Metallatomen ist, jedoch auch die Bildung von Filamenten aus sog. Ladungstransfer-Komplexen oder Kohlenstoffatomen möglich ist. Ebenfalls können in die organische Schicht eingebrachte metallische (Nano-) Partikel reproduzierbare RS-Effekte hervorrufen, wobei hiermit auch die häufig beobachtete Unabhängigkeit der Transporteigenschaften von der Wahl des jeweiligen organischen Materials erklärt werden kann [Sco07].

Bisher gibt es keinen direkten und schlüssigen Nachweis, dass sich der Prozess des resistiven Schaltens ausschließlich im organischen Halbleiter selbst abspielt. Nahezu alle Ansätze gehen davon aus,

dass eine Schlüsselrolle für das Verständnis der Effekte mindestens einem der Elektrodenmaterialien zuzurechnen, oder auch in anderweitig in die Organik oder der Grenzflächen eingebrachten Substanzen zu finden ist.

Ein weitere Tatsache für die unklare Situation der Entstehungsursache kann der schwer vergleichbaren und manchmal unvollständig publizierten elektrischen Charakterisierung der Bauteile zugeschrieben werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Bauteile bestehen aus der Schichtfolge (STO)/LSMO/AlQ₃/MgO/Co (bzw. auch H₂Pc als organischer Halbleiter, s. 4.8), wobei es für vergleichbare Systeme bereits Beobachtungen von RS-Effekten gab. Diese werden im Folgenden kurz in Bezug zu resistivem Schalten und im nachfolgenden Kapitel 2.6 im Zusammenhang zum kombinierten Auftreten von RS- und MR-Effekten diskutiert.

In der Gruppe um Dediu wurden an Spinventilen aus (STO)/LSMO/AlQ₃/Co RS-Effekte beobachtet, für deren Ursache die Erzeugung und Blockierung von leitfähigen Filamenten innerhalb der Organik oder das *trapping* von Ladungsträgern vermutet wurde [Pre11; Pre13].

Ein weiteres Auftreten von RS konnte Grünewald bei spinventilähnlichen Bauteilen auf Basis von AlQ₃ beobachten, die mit (STO)/LSMO(20 nm)/AlQ₃(60 nm)/Cu(20 nm) nur eine ferromagnetische Elektrode aufweisen und deren Funktionsweise auf TAMR an der AlQ₃/LSMO-Grenzfläche beruht [Grü14; Grü15]. Dabei konnte der Widerstand durch Spannungspulse verändert werden und es wurde ein in sich schlüssiges Modell als Erklärung der beobachteten Effekte entwickelt, welches auf der Erzeugung und Bewegung von Sauerstoffionen und -leerstellen in der LSMO-Schicht durch elektrische Felder basiert (Details siehe Kapitel 2.6). Die Ladungsträgerverschiebungen beeinflussen Größe und Breite der für die Funktionsweise des Bauteils wichtigen Tunnelbarriere und erzeugen somit eine Änderung des Widerstands. Obwohl der organische Halbleiter in diesem Modell wichtig für die Ausbildung der LSMO/AlQ₃-Grenzfläche ist, kommt diesem bei der Erklärung der beobachteten Effekte keine größere Bedeutung zu.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es eine Vielzahl unterschiedlicher Experimente und untersuchter Materialkombinationen in Verbindung mit organischen Halbleitern gibt, die sich mit RS befassen. Ein allgemein gültiges Modell konnte bislang jedoch nicht entwickelt werden. Ein vielversprechender Ansatz ist die Berücksichtigung von Sauerstoffleerstellen in LSMO-Bauteilen (u. a. durch Grünewald), bei dem es nicht notwendig ist, spezielle Eigenschaften der organischen Schicht bei der Erklärung der Funktionsweise zu berücksichtigen. Im folgenden Kapitel werden neben diesem noch zwei weitere Ansätze kurz vorgestellt, die vor allem für das kombinierte Auftreten von RS- und MR-Effekten als Erklärung dienen können.

2.6. Kombination von RS- und MR-Effekten in der Literatur

Im folgenden Kapitel soll in kurzer Weise auf veröffentlichte Experimente und Transportmodelle eingegangen werden, die im Zusammenhang mit den hier hergestellten Bauteilen und beobachteten Effekten stehen können und sich vor allem auf die Kombination von RS- und MR-Effekten beziehen.

Prezioso u. a. In Veröffentlichungen der Gruppe um Prezioso [Pre11; Pre13] wurde bei großflächigen Bauteilen auf Basis von LSMO/AlQ₃/Co mit $d_{\text{AlQ}_3} = 200 \text{ nm}$ über das Vorhandensein von RS-Effekten in organischen Spinventilen berichtet, die ebenfalls einen Magnetowiderstand zeigen.

Es wird von einem negativen MR-Signal von ca. -20% berichtet, welches durch das Anlegen von Spannungen von bis zu $-2,5 \text{ V}$ unterdrückt werden kann. Dies kann schrittweise oder abrupt erfolgen. Dabei erhöht sich der Widerstand von ca. 10^4 auf ca. $10^6 \Omega$ und es kann ein negativer differentieller Widerstand (NDR) beobachtet werden. Bei einer entgegengesetzt polarisierten Spannung kann der MR-Effekt wiederhergestellt werden. Während der Erhöhung des Bauteilwiderstands um zwei Dekaden (10^4 – $10^6 \Omega$) bleibt der Wert für den absoluten MR nahezu konstant bei $R_{AP} - R_P \approx 3 \cdot 10^3 \Omega$ [Pre13].

Die Autoren gehen in ihrer zweiten Veröffentlichung von einem durch GMR hervorgerufenen MR-Effekt in ihrem Bauteil aus [Pre13]. Dabei wird das Vorhandensein von leitfähigen Filamenten innerhalb der AlQ₃-Schicht als Erklärung für RS- und MR-Effekte betrachtet, Tunnelvorgänge jedoch auf Grund der Dicke der AlQ₃-Schicht als nicht plausibel gesehen. In Kapitel 4.4.1 wird hingegen darauf hingewiesen, dass die Unterdrückung des MR-Effektes bei den veröffentlichten Ergebnissen auch allein über den Anstieg des Widerstandes erklärt werden kann. Da der absolute Wert des MR-Signals konstant bleibt, kann dieser bei der beobachteten Erhöhung des Gesamtwiderstandes lediglich nicht mehr im Hintergrundsignal detektiert werden.

Für die qualitativ gleichen Effekte wird in der ein Jahr zuvor erschienenen Veröffentlichung *charge trapping* verantwortlich gemacht, wodurch die in der Organik auftretenden *hopping*-Prozesse beeinträchtigt werden [Pre11]. Eine Erhöhung der Driftzeit, die die Ladungsträger für das Durchqueren der AlQ₃-Schicht benötigen, soll Einfluss auf die Größe von Widerstand und MR-Effekt haben.

Grünwald u. a. Umfangreiche Experimente mit großflächigen organischen Bauteilen auf Basis von LSMO/AlQ₃/Cu-Schichten wurden von Grünwald parallel an den gleichen Geräten für Herstellung und Charakterisierung durchgeführt, wie sie für die vorliegende Arbeit in der gleichen Arbeitsgruppe ebenfalls genutzt wurden [Grü14; Grü15]. Im Folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst werden, was auch die detaillierte Entwicklung eines Transportmodells umfasst, welches alle dort durchgeführten Experimente umfänglich erklärt.

Für die verwendeten Bauteile wurden MR-Effekte von bis zu 20% beobachtet, wobei Verlauf und Vorzeichen des Signals winkelabhängig ist und durch TAMR dominiert wird. Durch den eindeutigen Nachweis von TAMR durch die Verwendung von Cu als zweite nicht-ferromagnetische Elektrode konnte der Ort der Entstehungsursache der MR-Effekte auf die Grenzfläche des LSMO zum AlQ₃ und der hierbei involvierte Ladungsträgertransport auf Tunnelvorgänge eingegrenzt werden. Zusätzlich treten RS-Effekte in Form einer Widerstandszunahme im Bereich von ca. 1 – $120 \text{ k}\Omega$ auf, wenn Spannungspulse von bis zu $\pm 2 \text{ V}$ verwendet werden (siehe sog. *minor loop* in Abb. 2.13b), wobei der Widerstand des Bauteils mit dem erreichbaren MR-Effekt $R_{AP} - R_P$ grundsätzlich skaliert.

Auf Basis umfangreicher Experimente wurde ein Modell für die Transportmechanismen vorgeschlagen (siehe Abb. 2.13a). Grundgedanke ist das Vorhandensein einer Tunnelbarriere innerhalb der LSMO-Schicht an der Grenzfläche zum organischen Halbleiter AlQ₃. An dieser treten Tunnelprozesse, nachgewiesen mittels TAMR, als dominierender Ladungsträgertransport auf. Als wahr-

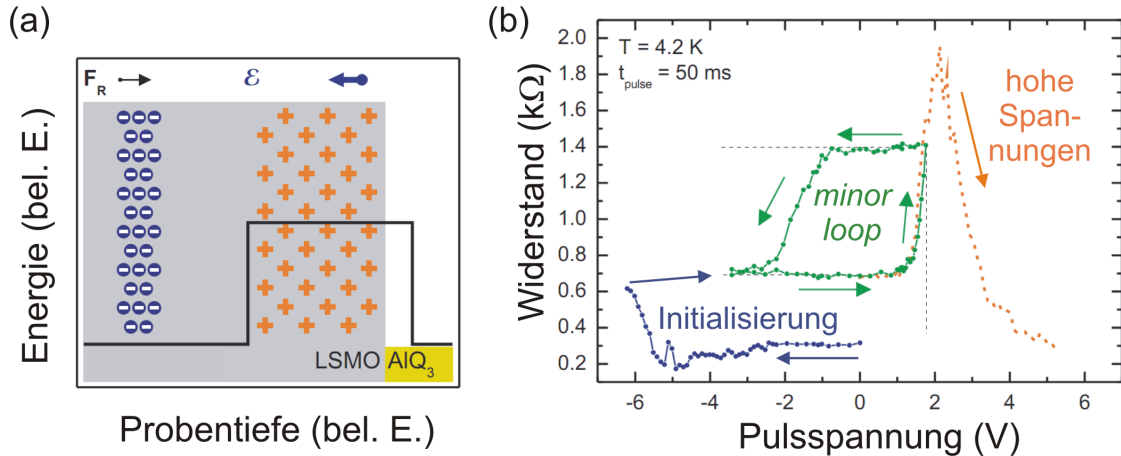


Abbildung 2.13: *a)* Schematische Darstellung des von Grünwald für LSMO/AIQ₃/Cu-Bauteile entwickelten Transportmodells, welches umfangreiche Experimente zu RS- und MR-Effekte erklärt (mit Rückstellkraft F_R , elektrischem Feld ε , Sauerstoffleerstellen (+) und -ionen auf Zwischengitterplätzen (-)). *b)* Typische RS-Messungen, die den drei Phasen Erzeugung (blau), Verschiebung (grün) und Vernichtung (orange) von + und - entsprechen. Mit Erlaubnis verändert übernommen aus [Grü15].

scheinlichste Ursache für die Bildung einer Tunnelbarriere werden positiv geladene und relativ mobile Sauerstoffleerstellen an der LSMO-Grenzfläche genannt, die ebenfalls häufig in anderen Erklärungsansätzen für RS-Effekte in Perovskiten eine Rolle spielen (s. a. Kapitel 2.5). Die Tiefe der räumlichen Verteilung der Leerstellen kann mit Hilfe entsprechender Spannungspulse verändert werden, was eine Änderung von Breite und Höhe der Barriere und damit auch der Tunnelwahrscheinlichkeiten, des Widerstandes und der durch Tunnelprozessen hervorgerufenen MR-Effekte zur Folge hat. Durch die Störung der stöchiometrischen Verteilung im Kristall entsteht eine Rückstellkraft, die der durch das elektrische Feld hervorgerufenen Kraft entgegenwirkt. Die Prozesse sind vollständig reversibel, was das mehrfache Durchlaufen der verschiedenen Widerstandszustände nach einem entgegengesetzten Spannungspuls erklärt.

Für die initiale Bildung von Leerstellen sind relativ hohe negative Spannung notwendig ($U < -2,5 \text{ V}$, blau in Abb. 2.13b). Werden im Anschluss sehr hohe positive Spannung verwendet, können die Leerstellen durch die zunehmend breiter werdende räumlichen Verteilung (verbunden mit einem hohen Widerstand) schließlich mit den anfänglich entstandenen negativ geladenen und weniger mobilen Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen rekombinieren (orange in Abb. 2.13b). Dadurch verringert sich die Zahl der Ladungsträger und die Breite der Barriere verkleinert sich und damit auch der Widerstand. Durch eine entsprechend hohe Spannungen kann es zu einer vollständigen Rekombination kommen, was der Wiederherstellung des Anfangszustands entspricht.

TE(M)R (tunneling electro- (magneto-) resistance) An Bauteilen, die statt einer organischen eine ferroelektrische Zwischenschicht enthalten, wurden an den beiden Materialkombinationen LSMO/PZT/Co bzw. LSMO/BTO/Fe unabhängig voneinander Änderungen des Widerstandes und des MR-Effekts nach dem Anlegen von Spannungspulsen von wenigen Volt beobachtet, wobei auch ein MR-Vorzeichenwechsel auftreten konnte [Gar10; Pan12]. Als Erklärung der Effekte zwischen

wenigen und einigen hundert Prozent wird in diesen Veröffentlichungen die wenige Nanometer dünne ferroelektrische PZT- bzw. BTO-Schicht angesehen, auf deren Eigenschaften als Tunnelbarriere der sog. TE(M)R (*tunneling electro- (magneto-) resistance*) beruht. Die Änderung der Polarisation führt hierbei zu einer starken Änderung des Tunnelstroms und somit des Widerstandes. Zugleich wird angenommen, dass das Ferroelektrikum den MR über magnetoelektrische Kopplung beeinflusst und damit ein multiferroisches Bauelement vorliegt.

Zusammenfassung Alle hier in Kürze vorgestellten Veröffentlichungen haben als Gemeinsamkeit die Verwendung einer LSMO-Schicht als untere (Tunnel-) Elektrode. Außer bei Grünwald werden dabei die sehr verschiedenen Zwischenschichten (AlQ₃: organisch bzw. PZT und BTO: ferroelektrisch) für die Entstehung der Effekte verantwortlich gemacht. In Kapitel 4.7.3 wird der Zusammenhang zwischen diesen und den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten hergestellt.

2.7. Verwendete Geräte und Methoden für Herstellung und Charakterisierung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mit Hilfe einer Reihe von Geräten und Verfahren hergestellt (siehe Kapitel 3) und sowohl währenddessen als auch danach durch verschiedene Untersuchungsmethoden charakterisiert (siehe Kapitel 4), von denen die für die durchgeführten Arbeiten wichtigsten im Folgenden kurz erläutert werden.

2.7.1. Probenherstellung und Herstellungsprozess

Für die **Schichtdickenbestimmung** (>10 nm) wurde ein Profilometer (Dektak 150 von Veeco) verwendet, bei dem der sog. Stylus mechanisch auf die Probe aufgesetzt und diese anschließend um einen bestimmten Bereich bewegt wird. Durch eine konstant geregelte, zuvor eingestellte Andruckkraft auf die Probe, kann ein Höhenprofil entlang der abgefahrenen Strecke erstellt werden. Der Hersteller gibt die Messgenauigkeit mit 1 Å an.

Für die Anwendung bei der Messung organischer Schichten ist deren Weichheit ein Problem. Daher wurden alle gemessenen organischen Schichten zuvor mit einer Schutzschicht versehen, um eine Beschädigung der zu messenden organischen Schicht zu verhindern. Hierfür reichen bereits 10–20 nm Ti oder Ti/Au aus. Für die hergestellten Bauteile wurde bei der Abscheidung von Organik und Cobalt-Elektrode (30 nm) ohnehin eine Schattenmaske verwendet, die auf Grund des geringen Abstandes zum Substrat eine ausreichend gut definierte Materialstufe erzeugt. An diesem Übergang wurde die Schichtdicke der mit 30 nm Co geschützten bis zu 10 nm dünnen Organik bestimmt.

Die **optischen Bilder** wurden mit einem optischen Auflichtmikroskop (Axiotron von Zeiss) durchgeführt. Für einen besseren Kontrast von Unebenheiten und Kanten wurde standardmäßig der sog. differentielle Interferenzkontrast-Modus (DIC) mit Hilfe einer Nomarski-Optik oder der Dunkelfeld-Modus (DF) verwendet.

Die **optische Belichtung** wurde mit Hilfe eines Mask-Aligners MJB-3 (Süss MicroTec AG) durchgeführt. Es wurden spezielle Glas/Chrom-Masken verwendet, die mittels Elektronenstrahlithografie (s. u.) angefertigt wurden. Ohne die Verwendung eines UV-Filters betrug die Leistungsdichte für die Belichtungen ca. 10 mW/cm^2 bei Verwendung der i-Linie einer Quecksilberdampflampe bei 365 nm. Die Probenjustage erfolgt mit Hilfe eines XYZ-Tisches mit integriertem Neigungsausgleich und unter Kontrolle eines Lichtmikroskops. Typische Belichtungszeiten für die hier verwendeten Lacke liegen im Bereich von 5–15 s.

Für die hochauflösende **Elektronenstrahlithografie** wurde das Gerät Pioneer der Firma Raith verwendet, welches mit einer Gemini-Elektronensäule von Zeiss ausgestattet ist. Während der Belichtung befinden sich die Proben auf einer XYZ-Präzisionsstape bei einem Kammerdruck von ca. 10^{-7} mBar. Es können Beschleunigungsspannungen bis 30 kV bei Elektronenströmen im Bereich von pA bis nA in Abhängigkeit der verwendeten Blende (10–120 μm) verwendet werden. Das Design der Masken erfolgt in einem speziellen GDSII-Editor auf verschiedenen Zeichnungsebenen. Das System kann außerdem als **SEM** zur Aufnahme von Bildern der erzeugten Strukturen verwendet werden. Für spezielle Aufnahmen wurde als zweites Geräte ein Environmental SEM (Philips ESEM XL 30 FEG) verwendet, welches u. a. eine höhere Flexibilität für die Neigung und Drehung von Proben aufweist, wie sie z. B. für die Abbildung von Probenquerschnitten notwendig ist.

Die Präparation der TEM-Lamellen erfolgte an einer Zweistrahl-FIB von FEI (Versa 3D) und die anschließenden (HR-) TEM-Aufnahmen wurden an einem JEOL JEM 4010 bei 400 kV am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle angefertigt, beides durchgeführt von F. Heyroth.

Das **Trockenätzen** erfolgte an einem Oxford Plasmalab 100-System, welches für Fluor- und Chlor-Prozesse getrennte Kammern besitzt.

Die Abscheidung aller **funktionellen Schichten** für die Probenherstellung erfolgt in einem Verbund von Vakuumkammern die an einem gemeinsamen UHV-System durch eine zentrale Transferkammer verbunden sind, in der die Proben *in-situ* mit Hilfe eines Roboterarmes zwischen den einzelnen Kammern transferiert werden können. Alle Kammern dieses Cluster-Tools arbeiten bei einem Basisdruck von weniger als 10^{-8} mbar und stehen für die im Folgenden erwähnten Prozesse zur Verfügung.

Organische Schichten werden in der OMBD-Kammer abgeschieden, die drei verschiedene Effusionszellen für die thermische Verdampfung von bei Raumtemperatur pulverförmigen, organischen Substanzen enthält, sowie zwei Elektronenstrahlverdampfer für CoFe.

Mit Hilfe von **Magnetron-Sputtern** können mittels Kathodenzerstäubung acht verschiedene Materialien abgeschieden werden. Materialabhängig wird für das Abtragen am Target hierfür ein DC- oder RF-Plasma verwendet. Typische Abscheideraten liegen im Bereich von 5–30 nm/min bei typischen Schichtdicken von 1–30 nm. Der Abstand zwischen Probe und Target beträgt nur ca. 5–7 cm. Im Rahmen dieser Arbeit werden MgO, Co und Ru in dieser Reihenfolge auf die organische Schicht aufgebracht.

Die Abscheidung einer isolierenden Al_2O_3 -Schicht während lithografischer Schritte und das abschließende Aufbringen von Ti/Au-Kontakten erfolgt durch **Elektronenstrahlverdampfung** der durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl erhitzten Materialien. Bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV sind abhängig vom verwendeten Strahlstrom sehr hohe Abscheideraten von bis zu

50 nm/min möglich, während für eine möglichst senkrecht gerichtete Abscheidung ein Probenabstand von ca. 60 cm verwendet wird. Schichtdicken werden durch die Messung der Frequenzänderung eines im Strahlengang angebrachten Schwingquarzes bestimmt.

Für die elektrische Kontaktierung wird ein **Drahtbonder** (HB05 von tpt) verwendet. Beim sog. *ball-wedge*-Prozess wird zunächst ein 25 µm dünner Golddraht zu einem runden Abschluss aufgeschmolzen (*ball*) und durch Ultraschallunterstützung mit den Goldkontakten der Probe verbunden. Das andere Ende des Drahtes wird anschließend auf die Kontakte des Probenhalters gedrückt (*wedge*) und dadurch mit diesem verbunden. Durch ein Mikroskop kann die zu kontaktierende Stelle zielgenau getroffen und mit Hilfe eines halbautomatischen Prozesses durchgeführt werden. Verfügbare Prozessparameter sind u. a. die verwendete Ultraschalleistung, sowie Anpressdruck und -Zeit für beide Kontaktstellen.

Zwei verschiedene **Rasterkraftmikroskope** (AFM) wurden für die Abbildung der Oberflächenbeschaffenheit der organischen Schichten verwendet (DS95-50 von DME Nanotechnology und ein Multimode AFM mit IIIa-Controller von Digital Instruments).

2.7.2. Transportmessungen

Transportmessungen in Form von elektrischen und magnetoresistiven Messungen wurden in einem **Tieftemperatur-Kryostaten** von Scientific Magnetics durchgeführt. Dieser ist mit einem 3D-Vektormagnet ausgestattet, der durch drei orthogonal ausgerichtete, supraleitende Helmholtzspulen das Erzeugen von Magnetfeldern in beliebige Richtungen bis zu einer Feldstärke von 400 mT im Probenraum ermöglicht. Die Probe kann von Raumtemperatur bis zu 1,2 K gekühlt werden, was durch das auch für die Kühlung der Spulen notwendige, flüssige Helium realisiert wird. Die Probe wird in den mit Heliumgas gefluteten Probenraum gebracht, in dem sie an das Ende eines speziellen Probenhalters montiert wird, welcher außerdem einen Temperatursensor, einen Probenheizer sowie die Zuleitungen für die Probenkontaktierung enthält. Über einen Steuer-PC wird mit Hilfe eines Digital/Analog-Controllers eine Spannung an einen Kontakt der Probe angelegt (Top-Elektrode). Der Strom wird von dort über das Bauteil und den Rückkontakt mit einem rauscharmen Transimpedanzverstärker gemessen (modifizierter DDPCA-S der Firma FEMTO). Dessen Spannung wird wiederum von einem Nanovoltmeter (34420A der Firma Agilent) abgegriffen, welches per GPIB-Interface vom PC ausgelesen wird. Der Verstärker bietet Verstärkungsbereiche zwischen 10^4 – 10^{13} V/A ($\pm 1\%$), welche manuell oder mittels PC ausgewählt werden. Außerdem schließt er den Stromkreis in Form einer virtuellen Erde. Es stehen drei Modi zur Auswahl, um das Signal-Rausch-Verhältnis durch einen integrierten Signalfilter zu verbessern, wobei für die meisten Messungen die stärkste Stufe verwendet wird (Bandbreite = 0,1 Hz, Anstiegszeit = 5 s). Die entsprechende Schaltskizze ist in Abb. 2.14 dargestellt.

Die Ansteuerung der Probenspannung, der drei Magnetspulen, des 2-Kanal-Nanovoltmeters, der Probenheizung und des Stromverstärkers erfolgt über eine in LabView programmierte Benutzerschnittstelle. Hier erfolgt auch die Berechnung des Probenwiderstandes und das Abspeichern der Messdaten.

Für die gezielte **Charakterisierung** von Proben gibt es mehrere Messprozeduren, die in einer

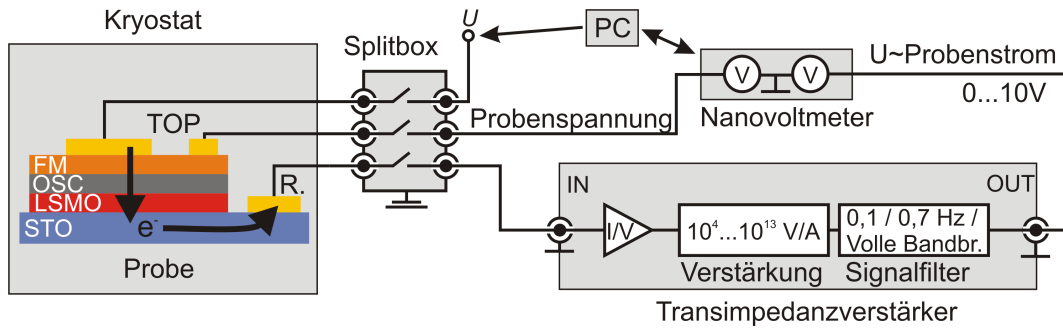


Abbildung 2.14: Schaltskizze für die Probencharakterisierung. Die Probenspannung wird an einem zweiten Topkontakt (TOP) gemessen, der Probenstrom durch den Rückkontakt (R.) mit Hilfe eines Transimpedanzverstärkes. Zuleitungen zum Kryostat erfolgen über eine Splitbox.

kurzen Aufzählung erläutert werden:

- **I/U-Kennlinie:** Variation der Spannung und gleichzeitige Strommessung (standardmäßig ± 100 mV)
- **Temperatur-Sweep:** Messung von Strom und Widerstand bei einer konstanten Spannung während der Änderung der Temperatur (z. B. während des Herunterkühlens der Probe)
- **MR-Scan:** Kontinuierliche Messung des Widerstandes bei einer Änderung des Magnetfeldes für festgelegte *in-plane*- (φ) und *out-of-plane*-Winkel (ϑ) (meist bei 1–10 mV)
- **Winkelabhängiger MR-Scan (*fingerprint*):** Vollständige MR-Scans für verschiedene φ . Werden alle Winkel von $\varphi=0-180^\circ$ abgedeckt, wird diese Messung auch als *fingerprint* bezeichnet. Standardmäßige Schrittweite beträgt hier $\Delta\varphi = 5^\circ$
- **Phiscan:** Messung des Widerstandes bei der Änderung von φ (meist $\varphi = 0^\circ \rightarrow 360^\circ \rightarrow 0^\circ$). Standardmäßige beträgt die Schrittweite hierbei $\Delta\varphi = 3^\circ$.
- **Resistive Switching mittels Spannungspulse:** An die Probe wird ein kurzer Spannungspuls (bis ± 10 V, 100–500 ms) bei kleinstem Verstärkerbereich ($1 \cdot 10^4$ V/A) angelegt, anschließend der Widerstand bei kleiner Spannung (meist 10 mV) und angepasstem Verstärkerbereich gemessen.
- **Hanle-Messung:** Bei der Durchführung eines MR-Scans wird die Messung an einer bestimmten Stelle angehalten (z.B. vermutete parallele oder antiparallele Konfiguration der magnetischen Elektroden bei Spinventilen) und auf 0 mT reduziert, um eine remanente Konfiguration zu erreichen. Anschließend wird der Widerstand während der sukzessiven Erhöhung eines zu den Schichten senkrechten Magnetfeldes mit $\vartheta = 0^\circ$ (*out-of-plane*) gemessen. Dient dem Nachweis von Spininjektion und -transport, ersichtlich durch eine charakteristische Widerstandsabhängigkeit von der Stärke des senkrechten Magnetfeldes (meist $< \pm 20$ mT, Details siehe Kapitel 2.4.4 und 4.2.5).

3. Prozessentwicklung und Probenherstellung

Wie in Kapitel 2.4.1 ausführlich begründet, bietet die Verkleinerung der aktiven Fläche von organischen Spinventilen die Möglichkeit zu untersuchen, ob der Ladungsträgertransport darin großflächig durch GMR oder sehr lokal durch *pinholes* mittels TMR erfolgt. Aus diesen Gründen sollte als zentrale Aufgabenstellung ein Prozess zur Herstellung nanostrukturierter OSV entwickelt werden.

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Anforderungen an den zu entwickelnden Prozess formuliert, sowie die grundlegenden Herausforderungen, die bei der technologischen Nutzung von organischen Halbleitern zu beachten sind (Kapitel 3.1). Da es zur vollständigen Erfüllung dieser Anforderungen bisher keine Veröffentlichungen über geeignete Prozesse gibt, folgt in Kapitel 3.2 eine Übersicht über die in der Literatur bisher dokumentierten, bereits etablierten Herstellungsverfahren, zusammen mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen. In Kapitel 3.3 wird in chronologischer Reihenfolge die Erprobung verschiedener Herstellungsprozesse beschrieben. Hierbei sind verschiedene Strukturierungsmöglichkeiten der funktionellen Schichten getestet und anschließend verworfen oder optimiert worden. Der am Ende in Kapitel 3.4 vorgestellte Herstellungsprozess für nanostrukturierte vertikale Spinventile ist dabei das Ergebnis der zuvor dargelegten Prozessentwicklung und wurde für die Proben verwendet, deren Ergebnisse in Kapitel 4 vorgestellt werden.

3.1. Anforderungen an den zu entwickelnden Herstellungsprozess und dessen Herausforderungen

Für die gesteckten Ziele soll der zu entwickelnde Prozess für die Herstellung von nanostrukturierten, vertikalen organischen Spinventilen die folgenden Kriterien erfüllen:

- Skalierbarkeit der aktiven Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ bis $100 \times 100 \text{nm}^2$
- Integration mehrerer Bauteile pro Probe und Gewährleistung der Bauteilseparation
- Anwendbarkeit auf verschiedene Materialsysteme
- Verminderung prozessbedingter Schäden des organischen Halbleiters
- Ermöglichung der *in-situ* Abscheidung der funktionellen Schichten
- Nutzung existierender Technologien, wenn möglich

Die Integration organischer Halbleiter in etablierte technologische Abläufe birgt jedoch einige Herausforderungen. Allem voran ist die Löslichkeit von organischen Halbleitern in häufig verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien zu nennen (wie z. B. Acteon, Isopropanol, Ethanol, NMP, TMAH). Eine direkte Konsequenz daraus ist, dass es nicht möglich ist direkt auf dem organischen

Halbleiter lithografische Prozesse durchzuführen, da diese in nahezu jedem Fall den Einsatz von Lösungsmitteln voraussetzt.

Weiterhin besteht die Möglichkeit die physikalischen oder chemischen Eigenschaften von organische Halbleiter auf verschiedene Arten zu verändern, was bei jeglicher Prozessentwicklung beachtet und in den meisten Fällen nach Möglichkeit verhindert werden sollte. Als mögliche Ursachen, die zu einer Degradation führen können, sind u. a. zu nennen: die Oxidation an Luft durch Sauerstoff, die Empfindlichkeit gegenüber Wasser (-dampf), der Beschuss mit Teilchen oder Strahlung höherer Energie (z. B. Röntgenstrahlung oder Elektronen, die bei Trockenätz- oder Abscheideprozessen wie Magnetronspütern oder Elektronenstrahlverdampfung auftreten können) und der Kontakt mit chemischen Substanzen.

Wie im folgenden Kapitel deutlich wird, gibt es bereits Herstellungsprozesse für (nano-) strukturierte Spinventile, die sich mit den genannten Herausforderungen auf unterschiedliche Weise befasst haben. Jedoch kann keiner der vorgestellten Prozesse alle hier genannten Anforderungen erfüllen, besonders nicht die große Skalierbarkeit der aktiven Fläche, weshalb die Notwendigkeit bestand, existierende Verfahren weiter zu entwickeln oder gänzlich andere Lösungen zu finden, was schließlich zum hier vorgestellten finalen Herstellungsprozess führte (s. Kapitel 3.4).

3.2. Stand der Forschung für existierende Herstellungsprozesse

Seit der Veröffentlichung erster Ergebnisse organischer Spinventile im Jahr 2004 [Xio04] gab es nur sehr geringe Fortschritte bei der weiteren Entwicklung von geeigneten Herstellungsprozessen. Hauptsächlich beruht dies auf den bisher vielversprechenden Ergebnissen mit großflächigen Bauteilen. Je mehr Veröffentlichungen dazu erschienen, desto größer wurde jedoch auch die Vielfalt an Messergebnissen, die einer detaillierteren Erklärung bedurften. Hierbei ist die Verkleinerung der aktiven Fläche bis hinab zu einigen hundert Nanometern eine im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene Methode. Diese erforderte allerdings die Neuentwicklung eines geeigneten Herstellungsprozesses, da die bisher üblicherweise verwendeten Methoden jeweils einige der hier zuvor aufgestellten Anforderungen nicht erfüllen können.

Als am weitesten verbreitete Herstellungsmöglichkeit für organische Spinventile werden **Schattenmasken** verwendet [Xio04; Wan04; Dre08; Ded09; Pre11; Grü13]. Hierbei werden der organische Halbleiter und ggf. weitere funktionelle Schichten durch eine in geringem Abstand zum Substrat fixierte strukturierte Schattenmaske auf dieses aufgebracht. Während dieser Prozess zwar einfach anzuwenden ist und eine hohe Flexibilität bietet, sind die kleinsten herstellbaren Strukturen auf einige 10 µm beschränkt. Vor allem die Herstellung der Öffnungen in der Schattenmaske selbst ist hier der limitierende Faktor. Weiterhin wird bei kleiner werdenden Strukturen das Aspektverhältnis (Strukturbreite zu Maskendicke) bei einer Maskendicke von ca. 100 µm zunehmend unpraktikabel. Weiterhin bestimmt der Abstand zwischen Substrat und Schattenmaske die erreichbare Strukturgröße. Eine Aufweitung des abgeschiedenen Materials kann nur vollständig verhindert werden, wenn die Schattenmaske in direktem Kontakt zum Substrat aufgebracht wird, was allerdings eine mögliche Beschädigung desselben zur Folge haben kann.

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit nutzt die metallische Top-Elektrode als **Schutzschicht**, um

3.2. STAND DER FORSCHUNG FÜR EXISTIERENDE HERSTELLUNGSPROZESSE

die darunter liegende Organik mittels **optischer Lithografie** zu strukturieren. Die Organik wird dadurch vor großflächiger Beschädigungen beim strukturierenden Ar-Ionen-Ätzschritt geschützt. Es konnten AlQ_3 -Spinventile mit einer 8 nm dicken Organikschicht bei einer minimalen aktiven Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ hergestellt werden, die auf TMR basieren [Tok11]. Während bei diesem Ansatz in Bezug auf die Fläche eine gute Skalierbarkeit besteht, birgt die Verwendung des Ionen-Ätzens dennoch die Gefahr die Organik an den Rändern der aktiven Fläche zu beschädigen, was sich möglicherweise erst bei Strukturgrößen von weniger als einigen 100 nm bemerkbar macht. Bisher wurden nur TMR-Spinventile mit einer Schichtdicke von weniger als 8 nm vorgestellt.

Eine andere Möglichkeit unter Einsatz der **Nano-Indentation** ermöglicht die Erzeugung von OSV mit lateralen Dimensionen von wenigen Nanometern [Bar10]. Hierbei wird eine pyramidenförmige, leitfähige AFM-Spitze in den zuvor auf einem LSMO-Substrat großflächig abgeschiedenen funktionellen Schichtstapel aus AlQ und einem isolierenden Lack gedrückt und mit Hilfe des dabei gemessenen Tunnelstroms die verbleibende Schichtdicke der Organik eingestellt. Anschließend wird das entstandene Loch mit Cobalt als ferromagnetische Top-Elektrode aufgefüllt. Mit dieser Methode können ausschließlich nanostrukturierte OSV hergestellt werden, die auf dem Prinzip des TMR beruhen, da die Schichtdicke der Organik nur wenige Nanometer beträgt. Weiterhin gibt es hierbei keine Möglichkeit eine Skalierung zu größeren aktiven Flächen durchzuführen. Die veröffentlichten Ergebnisse von derartigen Spinventilen bieten jedoch die Möglichkeit die eigenen Messungen besser zu interpretieren, da die hierbei hergestellten Bauteile prinzipiell künstliche *pinholes* darstellen.

Alle genannten etablierten Möglichkeiten zur Herstellung von OSV weisen jeweils Einschränkungen auf, wodurch nicht alle Kriterien für den in dieser Arbeit benötigten Herstellungsprozess

Schattenmasken (SM)	<ul style="list-style-type: none"> > $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ + Einfach anzuwenden – Strukturgröße limitiert – Strukturaufweitung • [Pre11] 	
Direkte Lithografie	<ul style="list-style-type: none"> > $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ + Fläche skalierbar und variabel – Schaden durch Ionen-Ätzen – Schichtdicke limitiert ($d < 50 \text{ nm}$) • [Tok11] ($d = 8 \text{ nm}$) 	
Nano-Indentation	<ul style="list-style-type: none"> < $0,01 \times 0,01 \mu\text{m}^2$ + Nanostrukturiert + Gute Kontrolle der Schichtdicke – Auf TMR limitiert ($d < 10 \text{ nm}$) – Keine großflächigen Bauteile möglich • [Bar10] 	

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der in der Literatur verwendenden Herstellungsverfahren für vertikale organische Spinventile mit ihren Vor- („+“) und Nachteilen („–“) und Angabe der erreichbaren Strukturgröße.

erfüllt werden können. Daher war es notwendig auf Basis existierender Technologien und Ansätze ein funktionsfähiges Verfahren zu entwickeln, welches in den folgenden Kapiteln beschrieben wird.

3.3. Getestete Herstellungsverfahren

Im diesem Kapitel werden verschiedene getestete Ansätze für Herstellungsverfahren (nano-)strukturierter Spinventile vorgestellt, sowie deren Entwicklungsarbeit und die dabei aufgetretenen Probleme und deren mögliche Lösungen. Im Anschluss wird in Kapitel 3.4 der teilweise daraus hervorgegangene, erfolgreich entwickelte und im weiteren Verlauf der Arbeit ausschließlich eingesetzte Prozess detailliert beschrieben.

Begonnen wurden die Arbeiten mit dem Erproben von Lithografieverfahren, die direkt auf einer durch eine Metallschicht geschützten Schicht aus organischem Halbleiter (H_2Pc) erfolgt (Kapitel 3.3.1). Als alternativer Ansatz wurden im Anschluss mehrere Verfahren entwickelt, bei denen Fenster durch eine geschlossene Isolationsschicht als aktive Flächen fungieren, die zuvor lithografisch erzeugt wurden.

3.3.1. Direkte Lithografie auf OHL-Schichten und reaktives Ionenätzen

Eine übliche Methode zur Strukturierung beliebiger Schichten ist das lokale Abtragen dieser an den gewünschten Stellen, welches häufig durch Maskierung mittels Lithografie und anschließenden Ätzprozessen geschieht. Da organische Halbleiter in vielen Lösungsmitteln häufig gut löslich sind, ist eine Lithografie direkt auf dem organischen Halbleiter durch die benötigten nasschemischen Schritte (Belackung, Entwicklung, *lift-off*) nicht möglich.

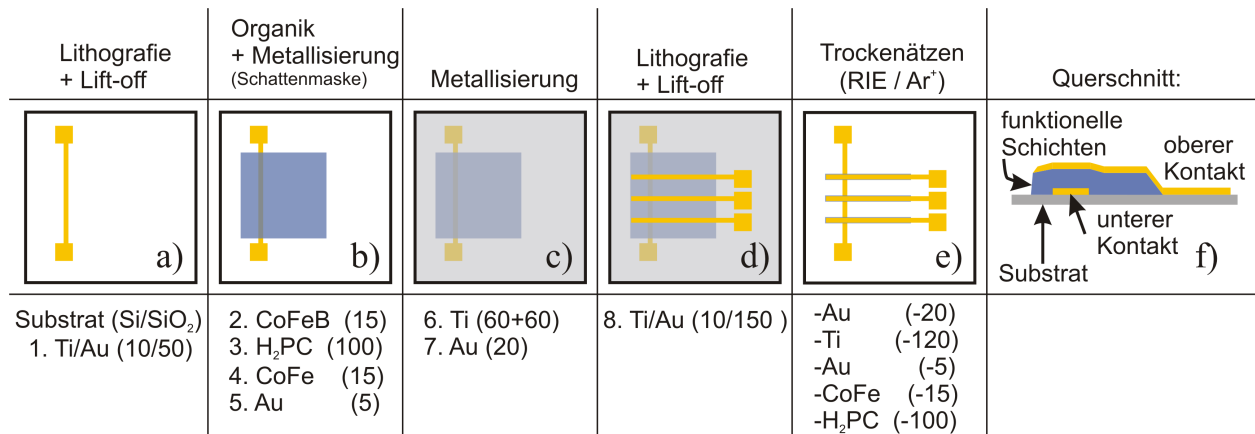


Abbildung 3.1: Schematischer Ablauf der direkten Lithografie mit zwei metallischen Elektroden und den abschließenden Trockenätzschritten. Die Organik wird durch eine 120 nm dicke Titanschicht geschützt. Zahlen in Klammern geben die Schichtdicke in Nanometer an.

Eine hier getestete Möglichkeit besteht im Aufbringen einer Schutzschicht auf die Organik und das Durchführen der Lithografie auf dieser. Dieser Ansatz ist ähnlich zu dem bereits vorgestellten Prozess von Coey ([Coe99], Kapitel 3.2). Als Schutzschicht wird hier eine Titanschicht verwendet, welche auf die Organik aufgebracht wurde, und diese während der nasschemischen Schritte schützen

soll. Der gesamte Prozess ist schematisch in Abb. 3.1 zu sehen.

Es hat sich herausgestellt, dass eine Schichtdicke von mind. 60–80 nm Titan notwendig ist, um einen hinreichenden Schutz einer großflächig mit Organik bedampften Probe zu gewährleisten, d. h. die Organik nicht aufgelöst und weggespült wird. Als weiteres Problem stellen sich Kanten heraus, wie sie durch großflächige Strukturierung während des Aufdampfens der Organik (z. B. durch Schattenmasken) oder durch Unebenheiten der Schichten entstehen. Deshalb wurde der Aufdampfwinkel während der Abscheidung mit den beiden Winkeln von -45° und 45° verändert und jeweils 40–60 nm Titan abgeschieden.

Für die beiden *lift-off*-Prozesse wurden Technologieschritte der optischen Lithografie durchgeführt. Dabei kam ein ca. 600 nm dicker Positivlack mit einem Haftvermittler (AR-P 4060 und AR 300-80, Allresist) zum Einsatz, der nach der Belichtung in AR 300-26 (Allresist) entwickelt und nach der Ti/Au-Bedampfung durch *lift-off* in Aceton entfernt wurde. Ist die Schutzschicht aus Titan dabei zu dünn, kann sich diese bereits beim Aufschleudern der Lacke mit der darunter befindlichen Organikschicht lösen, oder dies passiert erst beim abschließenden *lift-off*-Prozess. Nur eine ausreichend dicke Schicht schützt vor beiden Effekten und ermöglicht die erfolgreiche Strukturierung der oberen Elektrode.

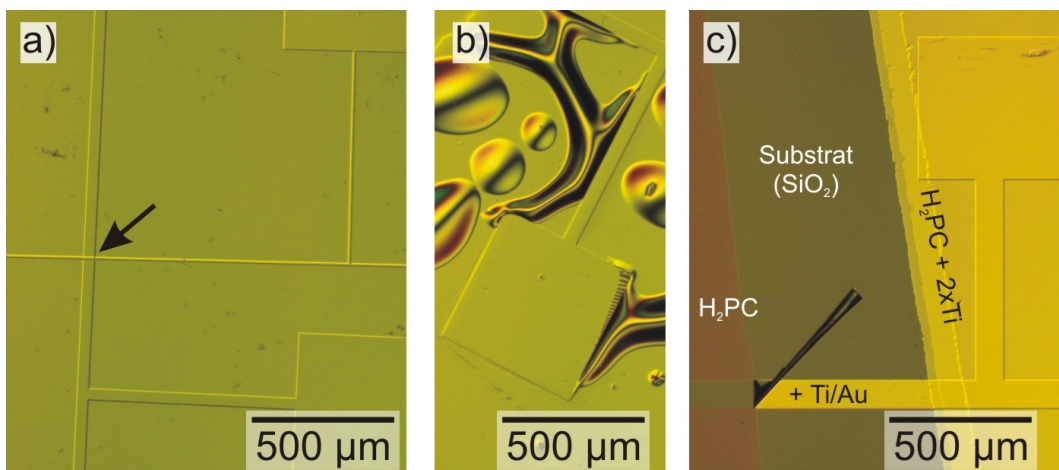


Abbildung 3.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von zwei H_2Pc -Proben, die mittels direkter Lithografie hergestellt wurden und vergleichbar mit Abb. 3.1d sind.

In **a)** ist das Ergebnis eines erfolgreichen Lift-offs der zweiten Metallelektrode abgebildet. Der Pfeil markiert die Überschneidung des oberen und unteren Kontakts zwischen denen sich u. a. 100 nm H_2Pc befinden und welche als aktive Fläche fungieren und hier eine Größe von ca. $10 \times 40 \mu m^2$ aufweist.

b) Das Ergebnis einer identisch hergestellten Probe direkt nach dem Aufdampfen der zweiten Elektrode (noch vor dem *lift-off*). Deutlich ist das Ablösen der Lack/Gold-Schichten zu sehen, möglicherweise durch mechanische Spannungen. **c)** Nach dem *lift-off* des sichtbaren zweiten Ti/Au-Kontakts sind die drei durch Schattenmasken erzeugten Kanten von H_2Pc und Ti-Schutzschicht erkennbar. Direkt auf der Organik abgeschiedener Ti/Au-Kontakt hat keine Haftung (links im Bild).

In Abb. 3.2 sind lichtmikroskopische Aufnahmen zweier Proben dargestellt, die bis zum in Abb. 3.1d dargestellten Schritt prozessiert wurden. Bei der Probe in Teilbild a) ist der Aufdampf-

und *lift-off*-Prozess auf der durch 2×40 nm Titan geschützten 100 nm dicken H_2Pc -Schicht erfolgreich verlaufen. Bei der Probe in Teilbild b) hat sich die Lack/Titan/Gold-Schicht an den unbelichteten Bereichen bereits direkt nach der Metallisierung teilweise abgelöst, während der entwickelte Lack zuvor einwandfrei erschien. Nach dem *lift-off*-Schritt hat sich dadurch erwartungsgemäß der gesamte Film gelöst, inkl. der darunter liegenden H_2Pc -Schicht. Die durch die H_2Pc - und die doppelte Ti-Abscheidung hervorgerufenen drei Kanten sind nach dem erfolgreichen *lift-off* der zweiten Elektrode in Abb. 3.2c zu erkennen. Außerdem ist deutlich das Ablösen der zweiten Ti/Au-Elektrode zu sehen, wenn sie direkt auf H_2Pc aufgedampft wird.

Um einen Strukturübertrag des belichteten und entwickelten Lackes auf die darunter befindlichen, großflächig aufgebracht funktionellen Schichten zu erzielen, sind mehrere Trockenätzschritte notwendig. Eine hier nicht getestete Möglichkeit besteht in der Verwendung des Argon-Ionen-Ätzens, welches das Schichtsystem jedoch nicht selektiv abträgt und u. U. Beschädigungen und Kurzschlüsse durch Redeposition an den Strukturrändern erzeugt.

Um selektiv einzelne Komponenten des Schichtstapels abzutragen, wurden Versuche mit einem *Oxford Plasmalab 100*-System durchgeführt, welches reaktives Ionenätzen (RIE) mittels Parallelplattenreaktor (RF-Plasma) und mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) mit jeweils verschiedenen Prozessgasen auf Waferebene ermöglicht. Dabei werden die positiv geladenen Plasmakomponenten durch die Ausbildung einer Gleichspannung durch die RF-Leistung (bei 13,56 MHz) in Richtung Probe beschleunigt und ermöglichen ein anisotropes Ätzen. Ein ungerichtetes Plasma ist durch alleinige Verwendung der ICP-Quelle möglich.

Bei allen folgenden Schritten ist das Ziel, die 150 nm dicke Goldschicht als Schutzschicht und obere Elektrode zu erhalten und somit deren Strukturübertrag zu gewährleisten, wofür stark anisotrope Ätzprofile benötigt werden.

Als erster Schritt müssen 120 nm Titan zusammen mit der 20 nm dicken Goldschicht entfernt werden. Durch Verwendung von Cl_2 als Prozessgas konnten im Rahmen der durchgeführten Versuche bei einem Druck von 5 mTorr mit $P_{RF} = 5$ W und $P_{ICP} = 600$ W keine anisotropen Ätzprofile beobachtet werden. Um einen größeren gerichteten Plasmaanteil zu haben, müsste die RF-Leistung weiter erhöht werden.

Alternativ kann mit dem Einsatz von SF_6 bei einem Gasfluss von 20 sccm unter Verwendung beider Plasmaquellen bei einer reinen Titanschicht mit ca. 40 nm/min geätzt werden ($P_{RF} = 30$ W, $P_{ICP} = 1500$ W, $p = 2,3$ mTorr). Da SEM-Bilder eine geringfügig inhomogene Abtragung in Form einer rauen Ti-Oberfläche während des Ätzens zeigen, gibt es bei der genauen Parameterkombination jedoch noch Verbesserungspotential.

Das gleichzeitige Ätzen von Titan und Gold wurde mit einem CF_4/O_2 -Gemisch (je 20 sccm) getestet. Es konnten Ätzraten von 2–3 nm/min durch die Verwendung von $P_{RF} = 100$ W als gerichtetes Plasma bei $p = 2,3$ mTorr erreicht werden.

Als nächster Schritt kann nun mit einem weiteren RIE-Prozess auf Basis von Cl_2 die CoFe-Schicht entfernt werden. Erste Versuche dazu ergaben, dass eine ca. 25 nm dicke CoFe-Schicht mind. 3 min bei $P_{RF} = 100$ W, $p = 2,3$ mTorr und einem Cl_2 -Fluss von 15 sccm für eine vollständige Entfernung geätzt werden muss, wobei parallel auch ca. 250 nm des Si-Substrats geätzt wurde.

Der organische Halbleiter kann anschließend mit Hilfe eines gerichteten Sauerstoffplasmas ent-

fernt werden. Dieser Prozess wurde hier nicht getestet, da es dazu bereits eine Vielzahl an Literatur gibt (z. B. [Egi90]) und keine größeren Probleme erwartet werden.

Bei jedem einzelnen Ätzprozess muss darauf geachtet werden, dass die jeweils abzutragende Schicht möglichst homogen und vollständig entfernt wird, damit keine Mikromaskierung das Ätzen der nachfolgenden Schichten lokal verhindert. Auf Grund von Schichtdickenschwankungen und der teilweise rauen Oberfläche organischer Schichten (s. Abb. 3.10 und 3.11) muss dies bei einer Prozessoptimierung besonders beachtet werden. Für eine konkrete Bewertung der einzelnen Ätzprozesse sind weitere Experimente notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Zusammenfassend kann die zentrale Fragestellung, ob herkömmliche lithografische Prozesse auf einer Schutzschicht des zu strukturierenden organischen Halbleiters möglich sind, nach den hier durchgeführten Experimenten positiv beantwortet werden. Dabei muss die schützende Schicht geschlossen und hinreichend dick sein und sollte unter verschiedenen Winkeln aufgedampft werden, damit Kanten und Unebenheiten der organischen Schicht ausreichend abgedeckt sind. Vielversprechende Ergebnisse konnten für $d_{OHL} = 100$ nm mit zwei 60 nm dicken Titanschichten erzielt werden. Erste Versuche des nachfolgenden Trockenätzens der verschiedenen Schichten konnten ebenfalls erfolgreich getestet werden.

Obwohl der beschriebene Prozess zum lithografischen Strukturieren des organischen Halbleiters vielversprechende Ergebnisse gezeigt hat, wurde er im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterentwickelt. Zum einen muss das homogene Ätzen des Schichtstapels sowie der zuverlässige Schutz des OHL durch Lösungsmittel weiter optimiert werden. Zum anderen hätte noch einige Entwicklungszeit für ein für Spinventile geeignetes Probenesign aufgebracht werden müssen, das es erlaubt die lithografisch strukturierte aktive Fläche des OHL mit oberer und unterer ferromagnetischer Elektrode auch zu kontaktieren. Soll für die untere Elektrode zuvor strukturiertes Co oder CoFe verwendet werden, muss deren Oxidation (durch Chemikalien, Luftsauerstoff) während der nachfolgenden Prozessschritte vermieden werden. Soll LSMO als Elektrode eingesetzt werden, müsste diese entweder aufwändig strukturiert werden, oder mittels eines strukturierten Isolators lokal abgedeckt werden. Genau dieser zweite Ansatz wurde schließlich im finalen Herstellungsprozess verwendet (Kap. 3.4), jedoch war dabei durch Verwendung einer alternativen Vorgehensweise keine lithografische Strukturierung des OHL mehr notwendig, weshalb der hier vorgestellte Prozess nicht weiterentwickelt wurde.

3.3.2. Strukturierung einer Isolationsschicht

Eine weitere Möglichkeit für die Nanostrukturierung von vertikalen organischen Spinventilen ist die Verwendung einer Isolationsschicht, bei der lokal Bereiche der aktiven Fläche zur Rückelektrode wieder entfernt werden. Hierbei entfällt die Nanostrukturierung der organischen Schicht vollständig, was eine deutliche Verbesserung im Vergleich zum zuvor beschriebenen Prozess (Kapitel 3.3.1) darstellt. Für den finalen Prozess findet Al_2O_3 Verwendung und wird an dieser Stelle nur kurz und in Kapitel 3.4 ausführlicher diskutiert. Zuvor werden im Folgenden in kurzer Weise die durchgeführten Arbeiten zu den ebenfalls als Isolationsschicht getesteten Materialien Polyimid und HSQ erläutert.

3.3.2.1. RIE-Ätzen in Polyimidschichten

Als erste Möglichkeit einer Isolationsschicht wird der in der Elektronik für gute Isolations- und Beständigkeitseigenschaften bekannte Kunststoff Polyimid verwendet.

In Abb. 3.3 ist schematisch der Ablauf des neu entwickelten Prozesses dargestellt. Durch geringfügige Änderungen einzelner Schritte ist dieser auch auf andere Isolatorschichten wie HSQ oder Al_2O_3 übertragbar und stellt somit die Grundlage für den finalen Herstellungsprozess (s. Kapitel 3.4) dar.

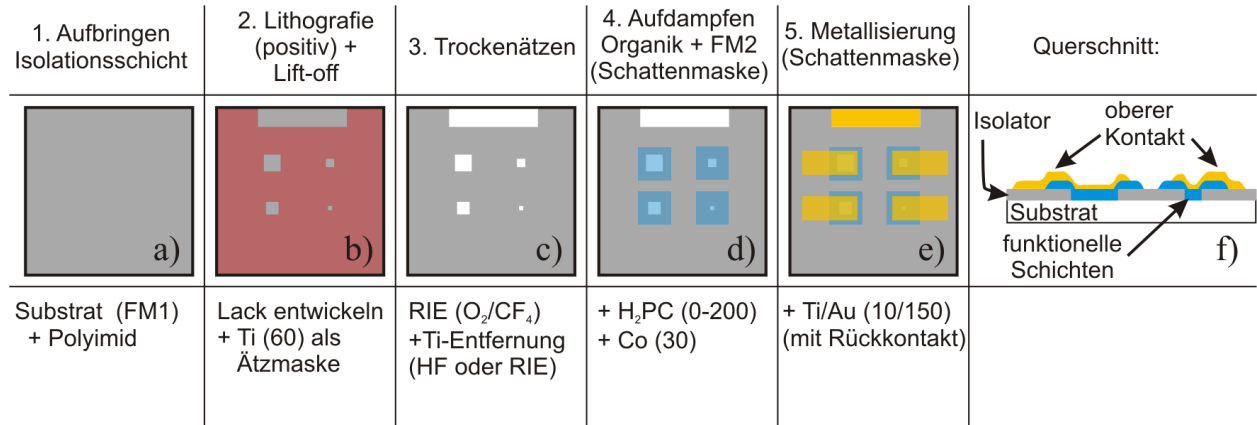


Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf des Herstellungsprozesses mit Hilfe von Polyimid als Isolationsschicht. Zahlen in Klammern geben die Schichtdicke in Nanometer an. Dieser Prozess wird später weiterentwickelt und statt Polyimid-Trockenätzen mit einem Al_2O_3 -*lift-off* gearbeitet, Schritte ab d) sind dabei identisch.

Für die durchgeführten Tests dient zunächst dotiertes Silizium als leitfähiges Substrat. Für die spätere Anwendung kann hierfür zu Beginn entweder eine ferromagnetische Schicht großflächig aufgedampft werden oder beispielsweise eine ferromagnetische LSMO-Schicht epitaktisch auf einem STO-Substrat aufgewachsen werden. An den im Folgenden erläuterten Prozessschritten ändert sich dadurch prinzipiell nichts.

Als kommerziell erhältliches und in NMP gelöstes Polyimid (Durimid 32A von Fujifilm, vollständige Vor-Imidisierung) kann dieses in dünnen Filmen im Rotationsbeschichter auf die Probe aufgetragen werden. Für eine Schichtdickenkontrolle und das Erzielen möglichst dünner Isolationsschichten wurden zuvor Schleuderkurven erstellt. Selbsthergestellte Verdünnungen mit NMP (Mischungsverhältnisse Polyimid : NMP zwischen 1 : 1 und 1 : 4) ermöglichen dünnere Schichten. Dafür wird ein mehrstündiger Vermischungsprozess mit Magnetrührer benötigt. Ein Ausbacken bei Temperaturen von 350 °C wird vom Hersteller empfohlen. Mit diesen Mischungen konnten Schichtdicken von 45–400 nm erreicht werden.

Für die Strukturierung wurden mittels Lithografie Strukturen im Lack erzeugt, die u.a. für Testzwecke Kreise mit Durchmessern bis hinab zu 500 nm enthielten. Dazu wurden verschiedene Kombinationen aus Positiv- und Negativlacken mit optischer oder Elektronenstrahlolithografie getestet. In jedem Fall folgt nach der Lackentwicklung das Aufdampfen von 60 nm Titan und anschließendem *lift-off*, wodurch das Titan als Maske für den nachfolgenden Polyimid-Ätzschritt dient. Dazu wurde reaktives Ionenätzen (RIE) mit einer O_2/CF_4 -Atmosphäre verwendet (Gasflüsse: 44 bzw. 1,6 sccm). Gasflüsse und Plasmaleistungen beeinflussen die gemessenen Ätzraten von 60 bis 700 nm/min und

haben Einfluss auf die erhaltenen Ätzprofile, Homogenität der Abtragung und die Stabilität der Maske. Durch die Verwendung von Plasmaleistungen von 600 W (ICP) und 5 W (RF) konnte ein sehr anisotropes Ätzprofil mit senkrechten Flanken erreicht und bis auf das Substrat (Si) geätzt werden. Anschließend konnte die Titanmaske mit gepufferter Fluorwasserstoffsäure (HF) entfernt werden.

Mit diesem Schritt ist die Probe mit den gewünschten aktiven Flächen für die Abscheidung der weiteren funktionellen Schichten (Organik, Elektroden) vorbereitet. Für die Herstellung von Spiventilen erfolgt nun die Abscheidung des organischen Halbleiters, der ferromagnetischen Elektrode und der Ti/Au-Kontakte. Um mehrere Bauteile elektrisch voneinander zu trennen, wird dabei eine Schattenmaske verwendet, deren Öffnungen deutlich größer als die jeweiligen aktiven Flächen sein können.

Unter Verwendung von Polyimid wurden im Rahmen dieser Arbeit nur einige Spiventile fertig prozessiert. Die weitere Optimierungsarbeit beim Aufbringen der funktionellen Schichten ist im darauf aufbauenden Al₂O₃-Prozess erfolgt und im entsprechenden Kapitel 3.4 erläutert. Eine Demonstration für die Tauglichkeit des Polyimidprozesses und das erfolgreiche Zusammenspiel aller Technologieschritte ist in Abb. 3.4a in Form einer Querschnittsabbildung eines fertig prozessierten Bauteils dargestellt (SEM, Rückstreuungselektronen). Diese wurden mit einer unteren Elektrode aus Ti/Au/CoFe, 100 nm H₂Pc und einer oberen Co/Au/Ti/Au-Elektrode hergestellt und 400 nm Polyimid diente für die Definition der aktiven Fläche, deren Rand dargestellt ist. Als Draufsicht ist in Abb. 3.4d ein weiteres, fertig prozessiertes Bauteil in lichtmikroskopischer Aufnahme dargestellt, bei dem als untere Elektrode LSMO verwendet wurde. Weiterhin ist in Abb. 3.4b ein unvollständig geätzter und in (c) ein vollständig geätzter Polyimidgraben abgebildet, bei denen die 60 nm dicke Titanmaske noch nicht entfernt wurde.

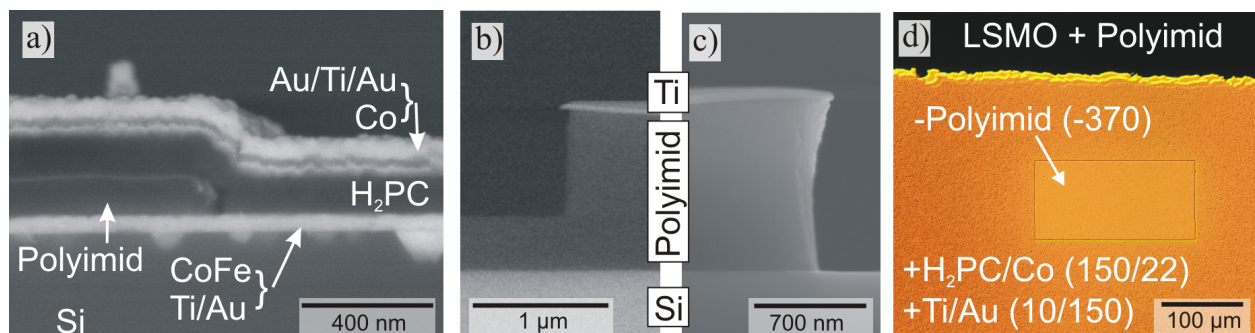


Abbildung 3.4: SEM-Aufnahmen während verschiedener Herstellungsphasen des Polyimid-Prozesses im Querschnitt. **a)** Querschnitt eines fertig prozessierten Bauteils (mit Polyimid und H₂Pc). **b)** Unvollständiges Trockenätzen (O₂/CF₄), sehr anisotrop. **c)** Vollständig durchgeätzte Polyimidschicht (ca. 115 nm). **d)** Lichtmikroskopische Draufsicht eines fertig prozessierten Bauteils mit LSMO als untere Elektrode. Zahlen in Klammern geben die Schichtdicken in Nanometer an.

Während der Optimierung des Polyimidätzens wurden Gräben für die Bewertung der Querschnittsprofile der geätzten Strukturen verwendet und Löcher für den Versuch kleine Strukturen herzustellen und elektrisch zu kontaktieren. Für die elektrische Kontaktierung wurde ein zweiter

Lithografieschritt durchgeführt, der eine großflächige Metallabscheidung um die geätzten Strukturen ermöglicht, die entweder in Form der Ausfüllung des gesamten Lochs mit Ti/Au besteht, oder in dem Versuch nur die Seitenwände mit einer entsprechend leitfähigen Schicht zu belegen. Für den zweiten Ansatz werden ca. 160 nm Ti/Au unter einem Winkel von ca. 45° aufgedampft. Das Ergebnis für eines der kleinsten mit Polyimid hergestellten Strukturen von ca. 800 nm ist in Abb. 3.5a) und b) dargestellt. Deutlich ist die Körnigkeit des Goldfilmes zu erkennen und die Problematik der zuverlässigen Durchkontaktierung der unteren Elektrode am Boden des geätzten Loches kann sehr gut nachvollzogen werden. Hierbei ist zwar sowohl die Polyimidschicht und die untere Fläche des Loches mit einer geschlossenen Goldschicht versehen, der Übergang der seitlichen Wände zur vergoldeten unteren Elektrode ist jedoch trotz der Verkippung beim Aufdampfen nicht optimal ausgebildet. Ob eine elektrische Verbindung vorhanden ist, kann über bildgebende Verfahren nicht zweifelsfrei geklärt werden. Auch wenn einzelne Stellen der Kante keinen Kontakt ausbilden sollten, ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, dass der Kontakt über andere Stellen entlang der gesamten Kante erfolgt. Die gleichen Überlegungen treffen auch für die 150 nm hohe Al₂O₃-Kante im finalen Herstellungsprozess zu, die von einer leitfähigen, 40 nm dicken Co/Ru-Schicht überbrückt wird (s. Abb. 3.13b auf S. 72).

In Abb. 3.5b ist zusätzlich noch ein Schattenwurf zu sehen, der während des unter einem Winkel durchgeführten Goldaufdampfens entstand, da das Aspektverhältnis durch den geringen Durchmesser bei großer Schichtdicke sehr groß ist.

Beim Ätzen mittels RIE existieren viele Prozessparameter, die sich auch gegenseitig beeinflussen. Einstellbare Parameter sind die verwendeten Prozessgase, deren jeweilige Gasflüsse, der Gasdruck in der Prozesskammer, die unabhängig einstellbaren Plasmaleistungen für die ungerichtete (ICP) und die durch eine sich an einer Elektrode einstellenden Vorspannung gerichteten Plasmakomponente (RF). Weiterhin können die Ätzdauer und die Substrattemperatur variiert werden.

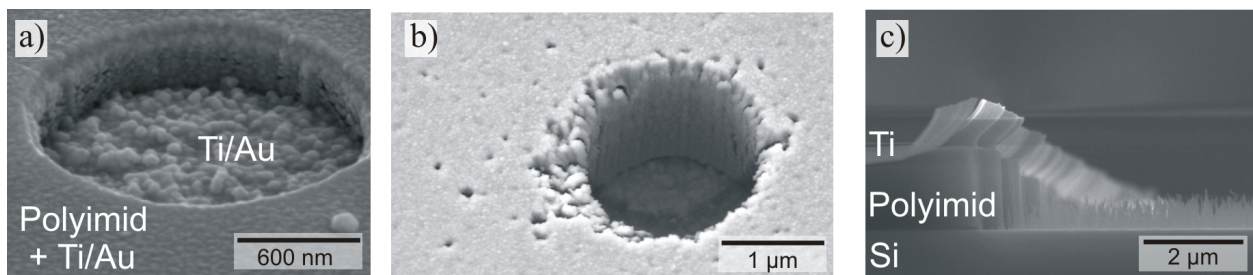


Abbildung 3.5: SEM-Aufnahmen von Testproben des Polyimid-Prozesses. **a)** In Polyimid geätztes Loch. **b)** Geätztes Polyimid mit Goldbelegung und dessen Schattenwurf am Boden. **c)** Ein Ablösung am Rand der Titanmaske kann durch eine Verringerung des ICP-Anteils erreicht werden. Die Bildung von Rückständen beim Polyimidätzen kann durch Zugabe von CF₄-Gas oder eine Erhöhung des ICP-Anteils minimiert werden.

Zwei Merkmale, auf die die Optimierung des Ätzprozesses ausgerichtet wurde, sind in Abb. 3.5c zu sehen. Zum einen wird der Rand der Titanmaske beim Ätzen abgelöst. Nach Auswertung von Experimenten vergrößert die Erhöhung des ICP-Anteils den Ablösebereich. Denn durch die damit einhergehende Begünstigung des isotropen Ätzanteils wird das Unterätzen und Ablösen der Titanmaske verstärkt und die Steilheit des Kantenprofils der geätzten Strukturen verringert. Weiterhin

kann bei einem zu hohen CF_4 -Anteil die Ätzmaske aus Titan ihre Integrität verlieren und selbst geätzt werden, was auch beim Ätzen von Au/Ti-Schichten in Kapitel 3.3.1 genutzt wird.

Als zweites Merkmal können nadelförmige Rückstände in Bereichen von geätztem Polyimid auftreten, welche ebenfalls in Abb. 3.5c zu sehen sind. Statt eines gleichmäßigen Ätzprozesses erfolgt hierbei die Bildung einer rauhen Oberfläche, die möglicherweise durch Mikromaskierung in Folge von Redeposition oder der Bildung von nicht-flüchtigen Bestandteile hervorgerufen wird. Durch Hinzufügen von CF_4 oder die Erhöhung des ICP-Anteils konnte dieser Effekt jedoch minimiert werden.

Bei einer 370 nm dicken Polyimidschicht auf LSMO als Substrat traten keine Probleme beim Drahtbondverfahren auf, welche auf eine zu geringe mechanische Stabilität der Schicht hindeuten würde. In diesem Fall wäre eine Änderung des Aushärtevorgangs zum internen Vernetzen der Polyimidketten ein möglicher Lösungsansatz.

Während der Prozessentwicklung für Polyimid traten einige Probleme auf, welche eine weitere Optimierung dieses Prozesses als nicht lohnend erschienen ließ. Neben Problemen bei der Kontaktierung in geätzten Löchern zu Testzwecken gab es gelegentlich Inhomogenitäten in den aufgeschleuderten Polyimidschichten, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Weiterhin ist mit den eingesetzten Verdünnungen von Polyimid nur eine minimalen Schichtdicke von 60 nm zu erreichen, was für die Abscheidung von sehr dünnen funktionellen Schichten zu dick sein kann. Problematisch ist außerdem die thermische Belastung der Rückelektrode beim Ausheizschritt des Polyimids, welche beispielsweise Ti/Au und CoFe nicht immer unbeschadet überstanden haben. Zudem konnten bis zu einem bestimmten Zeitpunkt der Prozessentwicklung bei auf LSMO-Rückelektroden prozessierten Bauteilen mit H_2Pc keinerlei MR-Effekte gemessen werden. Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die Verwendung einer der Prozessschritte als dessen Ursache in Frage kommt (z.B. der Einfluss des RIE-Ätzens auf die ferromagnetischen Eigenschaften von LSMO), wurde nach Alternativen gesucht und in Form von Al_2O_3 gefunden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der hier entwickelte Prozess die grundsätzliche Machbarkeit für die Herstellung von nanostrukturierten Spinventilen auf Grundlage einer Isolationsschicht erfolgreich demonstriert. Er dient mit wenigen Veränderungen als Ausgangspunkt für den in Kapitel 3.4 beschriebenen, weiterentwickelten Prozess auf Basis von Al_2O_3 als Isolator und stellt somit einen wichtigen Entwicklungsschritt durch die Erprobung der prinzipiellen Idee dar.

3.3.2.2. Verwendung von HSQ-Lack

Als weitere Möglichkeit einer dünnen Isolationsschicht wurde der in der Elektronenstrahlithografie Verwendung findende Negativlack Wasserstoff-Silsesquioxan (HSQ) getestet. Im belichteten und entwickelten Zustand hat HSQ ähnliche Isolationseigenschaften wie SiO_2 . Neben der Eigenschaft der elektrischen Isolation besitzt er außerdem den großen Vorteil der direkten Strukturierbarkeit mittels Elektronenstrahlithografie. Dies bietet die Möglichkeit, das sämtliche Ätzprozesse, denen im Fall von Polyimid einiger Forschungsaufwand gewidmet wurde (s. Kapitel 3.3.2.1), umgangen werden können.

Obwohl die Verwendung von HSQ Vorteile im Prozessablauf bietet, gibt es auch einige Ein-

schränkungen und Herausforderungen, die einer Lösung bedürfen. Dazu gehört die Tatsache, dass HSQ ein Negativlack für Elektronenstrahlbelichtung ist. Somit muss also für eine großflächige Abdeckung der Probe mit HSQ als Isolation die gesamte Probe, mit Ausnahme der aktiven Flächen und Rückkontakte, belichtet werden. Dies kann sehr zeitaufwändig sein und eine zweistufige Belichtung notwendig machen, die jeweils für kleine Strukturen oder für eine großflächige Belichtung geeignet ist. Nach der Lackentwicklung ist auf der Probe quervernetzter HSQ mit einer typischen Schichtdicke von 80–150 nm vorhanden. Diese kann für das Abscheiden von sehr dünnen organischen Schichten (12 nm) zu dick sein und gleichzeitig für ein zuverlässiges Kontaktieren mittels Drahtbonden zu dünn. Es müsste also mindestens ein weiterer Bedampfungsschritt durchgeführt werden, der zusätzliches Lithografieren (mit HSQ) oder die Verwendung eines weiteren Isolators (z.B. aufgebracht mittels Schattenmasken) notwendig macht. Ob die Erzeugung dünnerer HSQ-Schichten tatsächlich notwendig und auch möglich ist, müsste ggf. weiter untersucht werden. Ob die HSQ-Schichten ausreichende mechanische Stabilität für das Drahtbonden aufweisen, wurde nicht getestet.

Unter anderem wegen der dargelegten Einschränkungen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Idee, HSQ als Isolation zu verwenden, nur mit grundlegenden Experimenten verfolgt und in Form der Integration des Lacksystems in die Technologie des zur Verfügung stehenden Reinraums durchgeführt. Es wurden keine darauf basierenden OSV hergestellt, da die dafür notwendige weitere Entwicklungsarbeit zu Gunsten des nachfolgend beschriebenen Al_2O_3 -Prozesses eingestellt wurde.

3.3.2.3. Verwendung von Aluminiumoxid (Al_2O_3)

Für den finalen Herstellungsprozess wurde schließlich lithographisch strukturiertes Al_2O_3 verwendet. Es bietet einige Vorteile zu den bisher vorgestellten und getesteten Isolationsmaterialien, wozu unter anderem die Möglichkeit gehört, sehr dünne Schichten (<10 nm) mit einer sehr geringen Rauigkeit bei hoher Geschlossenheit zu erzeugen. Möglich ist dies beispielsweise durch die Elektronenstrahlverdampfung eines Al_2O_3 -Granulates. Weiterhin bietet Al_2O_3 bei ausreichender Substrathaftung eine sehr hohe mechanische Stabilität und kann dennoch direkt über einen *lift-off*-Prozess (nano-) strukturiert werden.

Der genaue Prozessablauf unter Nutzung von Al_2O_3 ist im folgenden Kapitel 3.4 ausführlich beschrieben. Die grundlegenden Ideen wurden bereits bei der Verwendung von Polyimid entwickelt, getestet und in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben und davon ausgehend für die Verwendung von Al_2O_3 angepasst und weiter optimiert (s. Kapitel 3.4.3 „Lithografie“).

3.4. Finaler Herstellungsprozess (Al_2O_3)

In diesem Kapitel wird der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Herstellungsprozess für (nano- und mikro-) strukturierte Spinventile beschrieben. Dieser beruht zum großen Teil auf einem bereits zuvor entwickelten Ansatz, welcher auf der Strukturierung von Polyimid basiert und in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben ist. Alle experimentellen Daten, die in Kapitel 4 aufgeführt sind, wurden an Bauteilen gemessen, für die der im Folgenden beschriebenen Herstellungsprozess verwendet wurde. Zusätzliche Prozessparameter, Hinweise und Abbildungen für die Durchführung finden sich in Anhang B.

3.4.1. Übersicht

In Abb. 3.6 ist eine schematische Übersicht für den gesamten entwickelten Prozess dargestellt. Auf die einzelnen Prozessschritte in Verbindung mit Besonderheiten und Problemen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen. Abschließend werden alle Vorteile und Einschränkungen dieses Prozesses in Kapitel 3.4.8 zusammenfassend dargelegt.

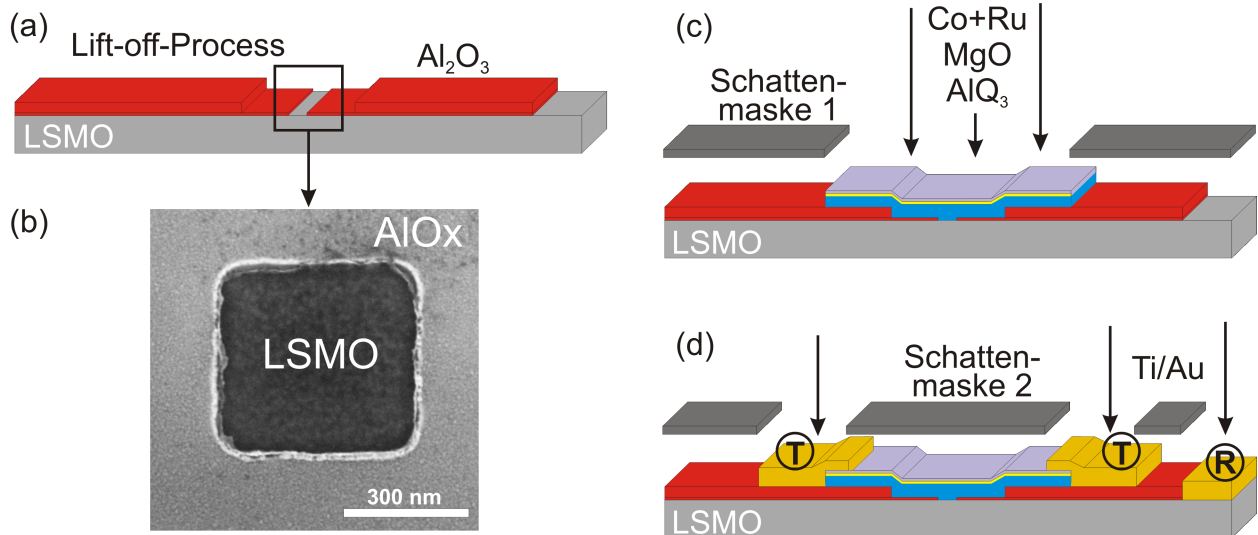


Abbildung 3.6: Schematische Übersicht über den entwickelten Herstellungsprozess für vertikale organische Spinventile. **a)** Strukturierung der aktiven Fläche durch Lithografie und Al_2O_3 -*lift-off*. **b)** SEM-Aufnahme einer aktiven Fläche mit $A = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ nach dem *lift-off* der ersten Al_2O_3 -Schicht (30 nm, helle Fläche), die ein Fenster zur LSMO-Rückelektrode ermöglicht (dunkle Fläche). **c)** Thermisches Aufdampfen von AlQ_3 gefolgt vom Magnetron-Sputtern der funktionellen Schichten ohne Unterbrechung des Vakuums. Die Bauteilseparation wird durch eine großflächige Schattenmaske realisiert. **d)** Abscheidung der Ti/Au-Kontakte mittels Elektronenstrahlverdampfer. Eine weitere Schattenmaske gewährleistet die Abschirmung der aktiven Fläche sowie einen Überlapp zu den zuvor abgeschiedenen Schichten. „T“ und „R“ kennzeichnen den Top- bzw. Rückkontakt.

Das grundlegende Prinzip besteht zunächst aus dem zentralen Schritt die aktive Fläche des Bauteils zu definieren, durch welche später der Stromfluss senkrecht zu den Schichten erfolgt. Dies wird durch eine Öffnung in einer ansonsten geschlossenen Isolationsschicht (Al_2O_3) zur darunter liegenden Elektrode (LSMO) realisiert. Die hierbei strukturierte aktive Fläche kann beliebige Abmessungen zwischen einigen 100 nm und einigen 100 μm aufweisen. Im Anschluss werden durch die Verwendung von großflächigen Schattenmasken alle weiteren funktionellen Schichten ohne Unterbrechung des Vakuums abgeschieden, welche den organischen Halbleiter (AlQ_3 , H_2Pc), mögliche Injektionsbarrieren (MgO), die obere ferromagnetische Elektrode (Co, CoFe), sowie die elektrische Kontaktierung (Ti/Au) umfassen.

3.4.2. Substratvorbereitung (STO) und untere Elektrode (LSMO)

Die Mehrzahl von Forschergruppen verwendet als ferromagnetische untere Elektrode für organische Spinventile LSMO als dünnen Film von 10–100 nm, welches für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben ebenfalls mit einer Dicke von 20 nm verwendet wird. Für das epitaktische Wachstum dieser Schicht wird ein geeignetes Substrat benötigt, welches u. a. ähnliche Gitterparameter wie die aufzuwachsene LSMO-Schicht aufweisen muss.

Für alle Proben wird als Substrat Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) mit einer 001-Oberflächenorientierung verwendet, welches kommerziell erhältlich ist. Die Proben haben eine Größe von $5 \times 10 \text{ mm}^2$ bei einer Dicke von ca. 500 μm , sind einseitig poliert und elektrisch isolierend. Als Vorbereitung für das LSMO-Wachstum werden die Substrate einer speziellen Vorbehandlungsprozedur unterzogen. Diese besteht im Wesentlichen aus einem Ätzschritt in verdünnter Fluorwasserstoffsäure (HF), sowie aus Reinigungsschritten in deionisiertem Wasser, Isopropanol und Ethanol.

Die Proben werden mittels Silberleitlack auf einem speziellen Probenhalter fixiert, bei ca. 300 °C ausgeheizt, in die UHV-Kammer geschleust und für 2 h bei 950 °C in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt. Das Ergebnis ist eine atomar glatte, sauerstoffterminierte Oberfläche, welche atomare Stufen mit einem Abstand von einigen 100 nm aufweist, die auf die Fehlorientierung des Schneidens während der Substratherstellung zurückzuführen sind.

Für das Wachstum von LSMO gibt es verschiedene Techniken. Für die Proben dieser Arbeit wurde die gepulste Laserdeposition (engl.: *pulsed laser deposition*, PLD) verwendet. Hierbei wird mittels eines gepulsten Laserstrahls ($\lambda = 248 \text{ nm}$, KrF-Laser COMPexPro 205 von Coherent) von einem $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_3$ -Target ein Teil des Materials verdampft, welches sich in einer Sauerstoffatmosphäre (0,2 mbar) auf dem auf 800 °C erhitzten STO-Substrat unter Erhaltung der Stöchiometrie abscheidet. Mittels eines oberflächensensitiven RHEED-Systems (engl.: *reflection high-energy electron diffraction*) kann das epitaktische sog. Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Monolage für Monolage) mit einer Genauigkeit von weniger als einer Monolage überwacht und gestoppt werden.

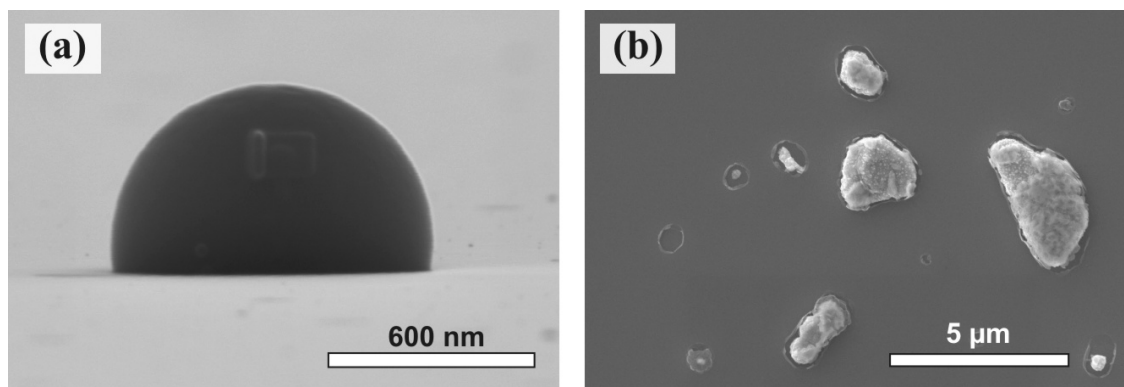


Abbildung 3.7: SEM-Bilder der aufgewachsenen LSMO-Schicht (20 nm). Es treten zwei Arten von Verunreinigungen auf, die sich bei späteren nasschemischen Schritten lösen und an unerwünschten Stellen wieder ablagern können: **a)** Kugeln aus LSMO, die vom *target* abgestoßen wurden, **b)** Reste von Leitsilber, welches beim PLD-Prozess zur Probenfixierung verwendet wird.

Gelegentlich weist die fertige LSMO-Schicht leichte Verunreinigungen auf. Die Beschaffenheit

zweier Arten konnte erst durch eine Materialanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt werden. Demzufolge bereiteten sowohl vom Target abgestoßene (vermutlich flüssige) LSMO-Kugeln, als auch am Probenrand verteilte Silberpartikel als Reste der Substratbefestigung Probleme (siehe Abb. 3.7). Im folgenden konnten abgestoßene Kugeln vermieden werden indem gezielt unbenutzte Bereiche des LSMO-*targets* durch den PLD-Laser angesteuert wurden. Kontaminationen durch Silberlack wurden durch eine gezieltere Verwendung desselben vermieden.

Für die weitere Prozessierung werden die Proben in drei Teile von jeweils ca. $3,3 \times 5 \text{ mm}^2$ geteilt, damit der später für die Transportmessung benötigte Probenhalter (engl.: *chip carrier*) mit Innenmaßen von $4,3 \times 6 \text{ mm}^2$ die Proben aufnehmen kann. Dazu wurde ein geeignetes Vorgehen entwickelt. Zunächst wird die Probenoberseite zum Schutz vor Beschädigungen mit einer dicken Schicht Fotolack bedeckt und ausgebacken (z.B. AR-P 4040 von Allresist ca. 30 min bei 90°C). Zur besseren Handhabung der Probe wurde diese anschließend mit der Lackseite auf einem Wafer-Klebeband fixiert. Durch starkes Anritzen der Probenrückseite (STO) mittels eines Diamantstiftes kann die Probe mit Hilfe einer Spalthilfe in drei Teile gespalten werden, welche allerdings auf Grund der Substrateigenschaften nicht immer eine gerade Spaltkante aufweisen. Klebeband und Schutzlack werden in Aceton (80°C) und ggf. NEP (130°C) unter Einsatz von Ultraschall entfernt. Die einzelnen Probenstücke sind nun für die folgenden Lithografieschritte vorbereitet.

3.4.3. Lithografie der Isolationsschicht (Al_2O_3)

Die Herstellung der eigentlichen Bauteile erfolgt mit Hilfe einer lithografisch strukturierten Al_2O_3 -Schicht und beruht auf den in Kapitel 3.3.2.1 entwickelten Ideen zur Verwendung von Polyimid.

Das Grundprinzip des hier vorgestellten Prozesses ist die Strukturierung einer auf dem LSMO aufgetragenen isolierenden Schicht, wodurch diese definierte Öffnungen zur Rückelektrode aufweist. Diese aktiven Flächen erlauben beim fertiggestellten Bauteil einen Stromfluss von der oberen Elektrode senkrecht zu allen funktionellen Schichten zur LSMO-Elektrode. Form, Größe und Anzahl der aktiven Flächen auf einer Probe können über die Verwendung entsprechender Masken während der Lithografie individuell angepasst werden.

Im Verlauf der Prozessentwicklung hat sich herausgestellt, dass die Verwendung von zwei aufeinander folgenden Lithografieschritten von Vorteil ist. Die späteren aktiven Flächen werden durch Öffnungen in einer dünnen Isolationsschicht in einem ersten Schritt mit Hilfe der Elektronenstrahl-lithografie erzeugt, da die kleinsten Dimensionen von ca. 500 nm unterhalb der Auflösungsgrenze konventioneller optischer Lithografie liegen. Die Schichtdicke des Al_2O_3 ist mit 30 nm dünn genug um auch an deren Kante die Geschlossenheit der beliebig dünnen, später darauf abzuschneidenden funktionellen Schichten zu gewährleisten, dabei aber dennoch eine geschlossene Isolationsschicht zu erzeugen. Der Aspekt bezüglich der Geschlossenheit der dünnen Al_2O_3 -Schicht konnte an einer Kontrollprobe positiv überprüft werden (s. Kapitel 3.4.6 auf S. 70).

Nachdem die maßgeblichen aktiven Flächen nun bereits strukturiert wurden, folgt ein zweiter, optischer Lithografieschritt für den *lift-off* einer deutlich dickeren (150 nm) Al_2O_3 -Schicht. Deren Öffnungen sind einige μm größer als die der ersten Schicht, werden jedoch genau über diese justiert. Die Dicke dieser Schicht ist hinreichend groß, um den mechanischen Belastungen zu widerstehen,

die beim Drahtbonden der später darauf abgeschiedenen Ti/Au-Kontakte entstehen.

3.4.3.1. Elektronenstrahlithografie

Für die zuerst durchgeführte Elektronenstrahlithografie wurde anfänglich der Positivlack AR-P 4060 verwendet (Verdünnungsstufe S1, Allresist). Auf Grund von Problemen beim nachfolgenden *lift-off*-Prozess der kleinsten Strukturen wurde der Prozess für den Großteil der Proben aber dann mit PMMA (Positivlack AR-P 697.03, Allresist) durchgeführt.

Die Lacke wurden mit einer Lackschleuder (WS-400, Laurell) bei hoher Geschwindigkeit (8000 min⁻¹) und hoher Beschleunigung ($ACL = 150$ entspricht in diesem Fall 16 200 min⁻¹/s) aufgeschleudert, um Lacküberhöhungen am Rand der sehr kleinen Proben so gering wie möglich zu halten und ergaben in deren Mitte eine Lackdicke von ca. 120 nm. Am Belichtungssystem Pioneer von Raith wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 2,5 kV, einem Strahlstrom von ca. 59 pA bei einer Blendenöffnung von 20 µm, einem Arbeitsabstand von 7 mm und einer Flächendosis von 35–60 µC/cm² gearbeitet. Die Entwicklung des belichteten PMMA erfolgte für 60 s in Isopropanol, gefolgt von einem Spülgang in destilliertem Wasser.

Die sehr geringe Beschleunigungsspannung von 2,5 kV resultiert in einer vergleichsweise kleinen Eindringtiefe der Elektronen in PMMA. Zusammen mit einer nennenswerten Strahlaufweitung innerhalb der 120 nm dünnen Lackschicht nimmt die eingebrachte Dosis in den untern Bereichen des PMMA zu, was nach dem Entwickeln in Form eines Unterschnittes den nachfolgenden *lift-off*-Prozess begünstigen soll.

Es folgt die Abscheidung von 30 nm Al₂O₃, welches im UHV eines Elektronenstrahlverdampfers durch Aufschmelzen von Al₂O₃-Pellets ermöglicht wird. Anschließend erfolgt der *lift-off*-Prozess in Aceton (80 °C) unter Ultraschalleintrag, bei dem das Al₂O₃ an allen zuvor unbelichteten Bereichen zusammen mit dem darunterliegenden Lack entfernt wird. Um auch letzte Reste des PMMA zu entfernen, wird für ca. 1 h MIBK (120 °C) verwendet.

Bei PMMA handelt es sich um einen Positivlack, wohingegen für den Herstellungsprozess ein Negativprozess notwendig ist. Daher wurden in Form einer Pseudo-Negativbelichtung alle Flächen, in denen nach dem Entwickeln Lack vorhanden sein soll (also bei den Öffnungen der aktiven Flächen), lediglich deren Umrandung belichtet und zusätzlich ein ca. 20 µm breiter Rand erzeugt. Dieser dient anschließend als Überlapp zur zweiten, dickeren Al₂O₃-Schicht. Um die gewünschten Strukturabmessungen von bis zu 200 nm zu erhalten, wurden während der Prozessentwicklung Dosislimits in Verbindung mit einer Kalibrierung der erhaltenen lateralen Abmessungen der Strukturen durchgeführt.

3.4.3.2. Optische Lithografie

Für den zweiten Lithografieschritt wird der Negativlack AZ nLOF 2070 (MicroChemicals) verwendet. Beim Aufschleudern des Lacks wird ebenfalls die hohe Beschleunigung und Rotationsgeschwindigkeit für die Verminderung von Lackrändern verwendet, was in einer Lackdicke von ca. 500 nm resultiert. Es folgt ein Ausbackschritt bei 100 °C (15 min). Mit Hilfe des *mask aliners* MJB3 (Karl Süss) und unter Verwendung von Justiermarken, die beim ersten Lithografieschritt aufgebracht

wurden, wird nun bei einer Belichtungsdauer von 12 s (bei $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$, bezogen auf $\lambda = 365 \text{ nm}$) der zweite Teil der Strukturen belichtet. Diese bestehen aus jeweils größeren Öffnungen als die im ersten Lithografieschritt hergestellten, wobei ein Überlappbereich von einigen μm verwendet wird.

Nach einem *post exposure bake* (60 s bei 110°C) folgt die Entwicklung des Lacks für 55 s in TMAH-haltigem Entwickler (AR 300-44, Allresist). Nach dem Aufdampfen einer zweiten, dickeren Al_2O_3 -Schicht von 150 nm erfolgt abschließend der *lift-off* in Aceton (80°C) unter Ultraschalleintrag.

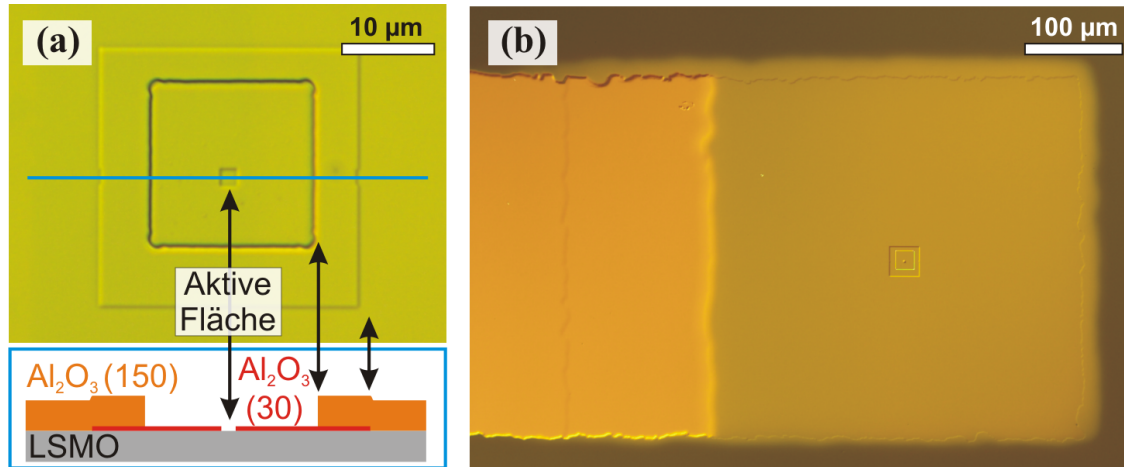


Abbildung 3.8: *a)* Lichtmikroskopische Aufnahme des Bereichs einer $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großen aktiven Fläche (mittig). Die Ursache der verschiedenen Kanten ist aus dem schematischen Querschnitt entlang der blauen Linie ersichtlich (unterer Bildteil). Hierbei sind die zwei Lithografieschritte erkennbar und deren Überlappbereich. *b)* Lichtmikroskopische Aufnahme eines fertig prozessierten AIQ-Bauteils. Die aktive Fläche befindet sich mittig im rechten Teil, der Ti/Au-Kontakt auf der linken Seite.

Das Ergebnis der zahlreichen Lithografieschritte ist in Abb. 3.8a ersichtlich. Der obere Bildteil zeigt den Bereich um eine aktive Fläche von $4 \mu\text{m}^2$ in Form einer lichtmikroskopischen Aufnahme, während der untere Bildteil einen schematischen Querschnitt entlang der eingezeichneten blauen Linie enthält. Die bei den zwei Lithografieschritten entstandenen Überschneidungen der Al_2O_3 -Schichten, sind in Form von mehreren Kanten zu erkennen, deren jeweilige Ursache im schematischen Querschnitt erkennbar sind. Jegliche nicht abgebildete Flächen der Probe sind mit 150 nm Al_2O_3 als mechanische und elektrische Isolation bedeckt, ausgenommen die LSMO-Kontakte, Justiermarken und aktiven Flächen.

Um die spätere Lage der aktiven Fläche besser einschätzen zu können, ist in Abb. 3.8b ein fertig prozessiertes Bauteil dargestellt. Bei diesem wurden bereits alle Herstellungsschritte durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden. Die aktive Fläche ist in der Mitte des rechten Bildteils zu erkennen und wird von den großflächig abgeschiedenen funktionellen Schichten (AlQ_3 , MgO , Co und Ru) umgeben.

Die Vorgehensweise, eine dicke und eine dünne Isolationsschicht zu verwenden, wurde entwickelt, um einen geeigneten Kompromiss zu erreichen. Einerseits sollte die elektrisch isolierende Al_2O_3 -Schicht so dick wie möglich sein, andererseits entstehen an den Innenseiten der Öffnungen entsprechend hohe Kanten, welche der Verwendung von sehr dünnen funktionellen Schichten (Organik) im

Weg stehen. Daher wird die aktive Fläche durch die Strukturierung der dünneren Al₂O₃-Schicht realisiert.

Zur Verhinderung von Problemen beim späteren Drahtbonden wurde direkt vor dem Aufdampfen der dickeren Al₂O₃-Schicht ein zusätzlicher Reinigungsschritt mittels Sauerstoffplasma durchgeführt. Hierfür wird die entwickelte Probe bei einem Druck von 10⁻¹–10⁻² mbar, einem O₂-Fluss von 200 sccm und einer Leistung von 90 W für 1,6–3 min einem Sauerstoffplasma in einem Parallelplattenreaktor (Nano von Diener) ausgesetzt. Dabei sollen alle etwaigen unbelichteten Lackreste entfernt werden. Dadurch konnte die Haftung zwischen Al₂O₃ und der LSMO-Oberfläche für die mechanischen Belastungen beim Drahtbonden erfolgreich erhöht werden.

3.4.3.3. Maskendesign

Für die Strukturierung der Proben sind mehrere aufeinander abgestimmte Masken notwendig. Diese bestimmen an welchen Stellen der Probe Lack belichtet oder Materialien abgeschieden oder abgetragen werden. Für die vollständige Herstellung einer Probe mit Hilfe des hier entwickelten Prozesses sind 5 einzelne Masken notwendig. Deren Herstellung war ein zentraler Punkt bei der Prozessentwicklung im Rahmen dieser Arbeit, da diese die gegenseitige Kompatibilität gewährleisten müssen.

Die Maske für die Elektronenstrahlbelichtung existiert nur virtuell als spezielle CAD-Datei und wird durch Abrasterung des Elektronenstrahls auf die zu beschreibende Bereiche auf die Probe übertragen.

Für die optische Belichtung wurden spezielle Chrom-Masken auf einem Glassubstrat mit Hilfe der Elektronenstrahlithografie auf Basis einer CAD-Datei hergestellt. Diese beiden Masken haben aufeinander abgestimmte Justiermarken für die korrekte Ausrichtung der Masken, die eine Justage mit einer Genauigkeit von weniger als 5 µm gewährleisten.

Für die Aufbringung der funktionellen Schichten werden Schattenmasken verwendet, die durch Laserbearbeitung hergestellt wurden. Diese sind wiederum auf die zuvor erstellten Masken abgestimmt und müssen mechanisch mit einer Genauigkeit von ca. 50 µm unter dem Lichtmikroskop ausgerichtet werden. Dadurch wird die Separation der einzelnen Bauteile gewährleistet, wie auf der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abb. 3.9a zu sehen ist. Außerdem dient eine weitere Maske während des abschließenden Aufdampfens der Ti/Au-Kontakte der Abschirmung der über der aktiven Fläche befindlichen funktionellen Schichten (s. Abb. 3.9b). Die Ausrichtung und Reihenfolge der Schattenmasken ist in Abb. B.1 des Technologieablaufplans in Anhang B ersichtlich.

3.4.4. Deposition der funktionellen Schichten

Nachdem die Strukturierung der Proben abgeschlossen ist, folgt die Abscheidung der weiteren funktionellen Schichten. Hierfür werden ausschließlich großflächige Schattenmasken verwendet, da die Definition der aktiven Fläche bereits durch die lithografischen Schritte erfolgte. Die Schattenmasken müssen jedoch mit Hilfe eines einfachen Lichtmikroskops auf einige 10 µm genau auf die vorhandenen Strukturen ausgerichtet und fixiert werden. Zunächst wird ein organischer Halbleiter auf die Proben aufgebracht, anschließend folgt eine dünne Tunnel- bzw. Injektionsbarriere aus MgO sowie

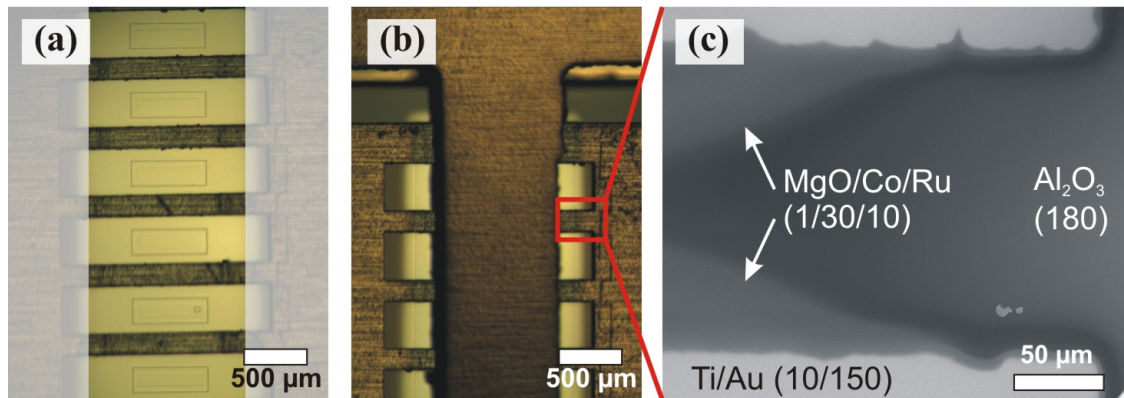


Abbildung 3.9: *a)* Lichtmikroskopische Aufnahme der justierten Schattenmaske über der Probe für die Abscheidung von $\text{AlQ}_3/\text{MgO}/\text{Co}/\text{Ru}$. Schematisch angedeutet ist eine zweite Maske, die den Rand der Strukturen abdeckt um dort die spätere Haftung der Bondkontakte zu gewährleisten. *b)* Während der Aufbringung der Ti/Au -Kontakte schirmt eine weitere Schattenmaske die mittig justierten aktiven Flächen ab. *c)* SEM-Bild vom Zwischenraum zweier Bauteile, der durch Al_2O_3 isoliert sein sollte. Auf Grund eines großen Abstandes zwischen Schattenmaske und Probe während des Co-Sputterns ist jedoch eine elektrische Verbindung entstanden.

die obere ferromagnetische Elektrode aus Cobalt. Im Gegensatz zu Cobalt bleibt die zusätzlich aufbrachte Rutheniumschicht bei einer Oxidation an Luft leitfähig.

3.4.4.1. Organische Zwischenschicht

Als organische Zwischenschicht wurden in dieser Arbeit zwei Klassen von organischen Halbleitern verwendet. Erste Arbeiten wurden mit sog. Phthalocyaninen (Pc) durchgeführt, speziell H_2Pc , CuPc , MnPc . Für später hergestellte Proben wurde das kleine Molekül AlQ_3 (Aluminium-tris(8-hydroxychinolin), s. Kapitel 2.2) verwendet.

Alle hier verwendeten organischen Halbleiter liegen bei Normbedingungen in Pulverform vor und werden thermisch im UHV aus einer Effusionszelle heraus sublimiert. Hierbei werden Verdampfungstemperaturen von ca. 370°C (H_2Pc) bzw. 265°C (AlQ_3) verwendet, wobei die nicht geheizte Probe in einem Abstand von ca. 40 cm über der Effusionszelle auf einen Probenhalter geschraubt ist. Die bei der Abscheidung abgedeckte LSMO-Stelle der Klemmung dient gleichzeitig als spätere Rückelektrode.

Die Schichtdicke wird mit einem kalibrierten Schwingquarz überwacht und bei geöffnetem Shutter werden Abscheideraten von ca. 10–70 nm/h erreicht. Wie Experimente gezeigt haben, weist die Abscheiderate über den gesamten ca. 5 cm großen Probenhalter betrachtet deutliche Unterschiede auf, welche vor allem auf Schwankungen im Füllstand der Effusionszelle in Kombination mit der Geometrie der Vakuumkammer zurück zu führen sind. Deshalb wurden für ein reproduzierbares Erreichen der Zieldicke alle Proben an gleicher Stelle auf den Halter montiert und dieser immer in der gleichen Position in die Anlage eingebaut.

Da die Morphologie der hergestellten Schichten eine wichtige Rolle im Kontext zum Ladungsträgertransport in Spinventilen spielen kann, wurden im Rahmen der anfänglichen Prozessoptimierung

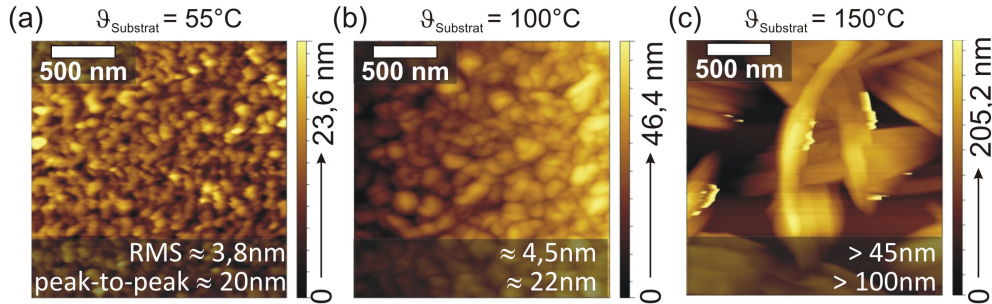


Abbildung 3.10: Topografische AFM-Aufnahmen von H_2Pc -Schichten ($d_{\text{H}_2\text{Pc}} \approx 50 \text{ nm}$ für a und b), aufgebracht bei verschiedenen Temperaturen des Siliziumsubstrats. Kristallitgrößen und Werte für mittlere Rauigkeit (RMS) und *peak-to-peak* nehmen mit der Temperatur zu.

die organischen Schichten mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) charakterisiert.

H_2Pc ist bekannt für eine teilweise kristalline Anordnung der einzelnen Moleküle, was einen positiven Effekt auf die Spindiffusionslänge der Ladungsträger haben kann. Die Änderung der Substrattemperatur während der Abscheidung bietet eine Möglichkeit der Einflussnahme auf die Eigenschaften des Schichtwachstums, und damit möglicherweise auch auf Kristallinität und Kristallitgröße. Daher wurden am Anfang der Prozessentwicklung entsprechende Experimente durchgeführt. In Abb. 3.10a-c ist jeweils die Topografie für Proben dargestellt, die beim Aufdampfen Substrattemperaturen von $55\text{--}150^\circ\text{C}$ aufwiesen. Rauigkeit (RMS) und relative Höhenunterschiede (*peak-to-peak*) sind jeweils angegeben. Deutlich ist eine Zunahme der Strukturgröße mit zunehmender Temperatur visuell erkennbar, was sich auch in der Zunahme der Zahlenwerte widerspiegelt. Vor allem bei $\vartheta = 155^\circ\text{C}$ erreichen einzelne Strukturen laterale Ausdehnungen von einigen μm und erzeugen relative Höhenunterschiede von mehr als 100 nm .

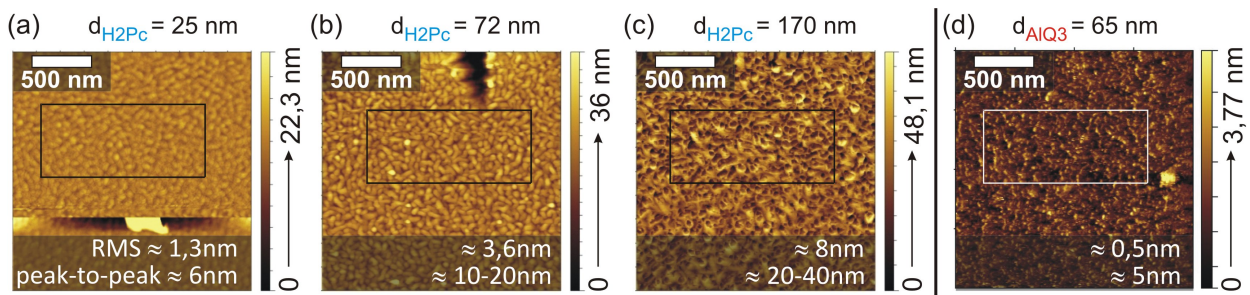


Abbildung 3.11: a-c) Topografische AFM-Aufnahmen von H_2Pc ($\vartheta_{\text{Substrat}} = \text{Raumtemperatur}$) für verschiedene Schichtdicken, aufgebracht auf ein Si-Substrat bei Raumtemperatur. Werte für mittlere Rauigkeit (RMS) und *peak-to-peak* nehmen mit der Schichtdicke zu. d) Im Vergleich dazu zeigt eine AlQ_3 -Schicht mit einer Dicke von 65 nm eine deutlich geringere Rauigkeit.

Die Morphologie ändert sich ebenfalls mit zunehmender Dicke der H_2Pc -Schicht, wie in Abb. 3.11a-c zu erkennen ist. Für $d = 25 \text{ nm}$ beträgt die Rauigkeit nur ca. $1,3 \text{ nm}$ bei einer *peak-to-peak*-Höhe von ca. 6 nm während sich diese Werte für die Schichtdicken 72 bzw. 170 nm jeweils mehr als verdoppeln.

Im Hinblick auf die Verwendung in Spinventilen wird eine möglichst glatte und geschlossene Oberfläche des organischen Halbleiters bevorzugt. Daher kann als Ergebnis dieser Untersuchung für H₂Pc gelten, dass eine Verwendung von möglichst geringen Substrattemperaturen beim Aufdampfen von Vorteil ist, sowie die Vermeidung unnötig großer Schichtdicken.

Um einen direkten Vergleich mit dem im weiteren Verlauf dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzten organischen Halbleiter zu haben, ist in Abb. 3.11d die Topografie einer 65 nm dicken AlQ₃-Schicht dargestellt, welche bei Raumtemperatur aufgedampft wurde. Die Rauigkeit ist mit ca. 0,5 nm deutlich geringer als bei entsprechenden H₂Pc-Proben und es ist keine ausgeprägte Cluster-Bildung zu erkennen. Wie sich auch in später durchgeführten TEM-Analysen bestätigt (s. Kap. 3.4.7), kann mit AlQ₃ eine glatte und geschlossene Schicht aus organischem Halbleiter erzeugt werden. Dies ist u. a. auch der Grund für dessen Verwendung im späteren Verlauf der Probenherstellung und für die häufige Verwendung in veröffentlichten Arbeiten.

3.4.4.2. Injektionsbarriere, Top-Elektrode und Capping-Schicht

Nach Deposition der organischen Schicht wird die Probe ohne Unterbrechung des Vakuums mit Hilfe eines Transferroboters auf einen beweglichen Wagen in der Sputterkammer fixiert, der horizontal unter dem gewünschten Sputtertarget positioniert werden kann.

Direkt auf die Organik erfolgt zunächst die Abscheidung einer dünnen Barriere, die der verbesserten Injektion von Ladungsträger dient und eine Diffusion der Co-Elektrode in die Organik verhindern soll. Hierfür wird MgO mit einer Dicke von 1-3 nm verwendet. Für die Abscheidendauer von 10–25 s bei einer Leistung der Plasmaquelle von 150 W und einem Ar-Druck von ca. 7 mbar und einem Ar-Fluss von 100 sccm wurde zuvor eine Kalibrierung der resultierenden Schichtdicke mittels Ellipsometrie durchgeführt.

Anschließend wird die ferromagnetische Topoelektrode aus 30 nm Co abgeschieden ($P = 25 \text{ W}, p = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}, t = 103 \text{ s}$), sowie eine 10 nm dicke Rutheniumschicht ($P = 25 \text{ W}, p = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}, t = 30 \text{ s}$), die eine Oxidation der Co-Elektrode an Luftsauerstoff verhindert und dabei selbst leitfähig bleibt.

Für die Sputterabscheidung wird die gleiche großflächige Schattenmaske verwendet, wie für das Aufdampfen der Organik. Eine technologische Herausforderung war die Verwendung der gewünschten Schattenmaske für den Abscheideprozess des Cobalts beim Sputtern, da der Abstand zwischen Target und Probe nur ca. 5–7 cm beträgt. Deshalb muss die Schattenmaske möglichst dicht an die Probenoberfläche gebracht werden, um einen entsprechenden Strukturübertrag zu gewährleisten und ein Kurzschließen einzelner Bauteile auf einer Probe durch die leitfähige Co-Schicht zu verhindern. Ein direkter Kontakt zwischen Maske und Probe birgt jedoch das Risiko, die Strukturen und die Oberfläche der Probe zu beschädigen. Durch die Wahl der geeigneten Dicke eines Siliziumstückes als Unterlage, auf das die Probe zu Beginn geklebt wurde, und die Verwendung von mehreren jeweils 100 µm-dicken Abstandshaltern unter der Maskenfixierung konnte der Abstand der Maske auf ca. 50 µm zur Probe eingestellt werden. Dies gewährleistet eine minimale Strukturverbreiterung während des Abscheidens, bei der die einzelnen Bauteile noch hinreichend voneinander elektrisch isoliert bleiben.

Zur Verdeutlichung zeigt Abb. 3.9c den Zwischenraum zweier Bauteile einer Probe, bei der der Abstand zwischen Maske und Probe während der Co-Abscheidung deutlich zu groß gewählt war, woraufhin sich ein leitfähiger Co-Film zwischen den beiden Bauteile gebildet hat.

3.4.5. Herstellung der Kontaktierung

Da alle funktionellen Schichten bereits aufgebracht sind, kann ein Wechsel der Schattenmasken unter Normalbedingungen erfolgen und es werden mittels Elektronenstrahlverdampfen Goldkontakte von 150 nm Dicke mit einer 10 nm dicken Titanhaftschrift aufgebracht. Durch einen Wechsel der Schattenmasken wird gewährleistet, dass die aktiven Flächen der Strukturen während des Abscheidungsprozesses verdeckt sind und der organische Halbleiter an diesen Stellen nicht beschädigt wird, wie es beispielsweise durch Röntgenbremsstrahlung oder Sekundärelektronen geschehen kann [Ryb12].

Dabei wird somit nur der Rand der oberen Elektrode (Co/Ru) jedes Bauteils durch das Gold kontaktiert sowie der angrenzende Bereich des isolierenden Al_2O_3 , auf dem sich keine weiteren Schichten befinden. Diese Fläche dient der späteren Kontaktierung der oberen Elektrode, während die vormalige Klemmkante der Probe beim Al_2O_3 -Aufdampfen als Kontaktierung der LSMO-Rückelektrode genutzt wird.

Die nun fertig prozessierte Probe wird noch mit einem speziellen Tieftemperaturleber (SCBltv von SCB) in den für die Kryostaten geeigneten *chip carrier* geklebt. Als letzter Schritt werden nun alle Goldkontakte der oberen (Co) und unteren (LSMO) Elektrode durch einem 25 μm dicken Golddraht mittels Drahtbonden mit den Kontakten des *chip carriers* verbunden (sog. *ball-wedge-wire*-Bonden), um eine zuverlässige Kontaktierung im Tieftemperaturkryostaten zu gewährleisten.

Als problematisch stellte sich bei einigen Proben die Haftung der Al_2O_3 -Schicht auf dem LSMO-Substrat heraus, was ein Abreißen der Gold- und Al_2O_3 -Schicht durch die Krafteinwirkung des Golddrahtes beim Bondvorgang zur Folge hatte, möglicherweise hervorgerufen durch den notwendigen Ultraschalleintrag. Als Lösung wurde ein Vorgehen erarbeitet, bei dem direkt vor dem Aufdampfen des 150 nm dicken Al_2O_3 ein Reinigungsschritt mittels Sauerstoffplasma eingeführt wurde, wodurch mögliche organische Reste des Lithografieprozesses entfernt werden (s. Kapitel 3.4.3.2). Daraufhin traten keine Probleme beim Bondprozess mehr auf, weshalb diese Plasmareinigung bei weiteren Proben standardmäßig nach Lithografieschritten durchgeführt wurde.

3.4.6. Funktionstest an Kontrollbauteil ohne AIQ_3

Um den Prozess der Al_2O_3 -Strukturierung zu testen, wurde mit Hilfe der optischen Lithografie eine Kontrollprobe hergestellt, die alle funktionellen Schichten außer der AIQ_3 -Schicht enthält. An den 7 Bauteilen mit aktiven Flächen von 100 bis $2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ konnten neben der optischen Bewertung (s. Abb. 3.12a und b) auch elektrische Messungen durchgeführt werden. Der bei einer Spannung von 0,1 V gemessene Widerstand (R) der Bauteile in Abhängigkeit von der aktiven Fläche (A) ist in Abb. 3.12c doppelt-logarithmisch aufgetragen. Dabei ergibt sich eine indirekte Abhängigkeit, die mit einem Anstieg von $-0,99$ sehr gut mit den Erwartungen aus $R \propto 1/A$ übereinstimmt.

Daraus können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden. Zunächst bedeutet dies, dass die erzeugten Fenster in der 30 nm dicken Al_2O_3 -Schicht tatsächlich entsprechend ihrer Größe zum

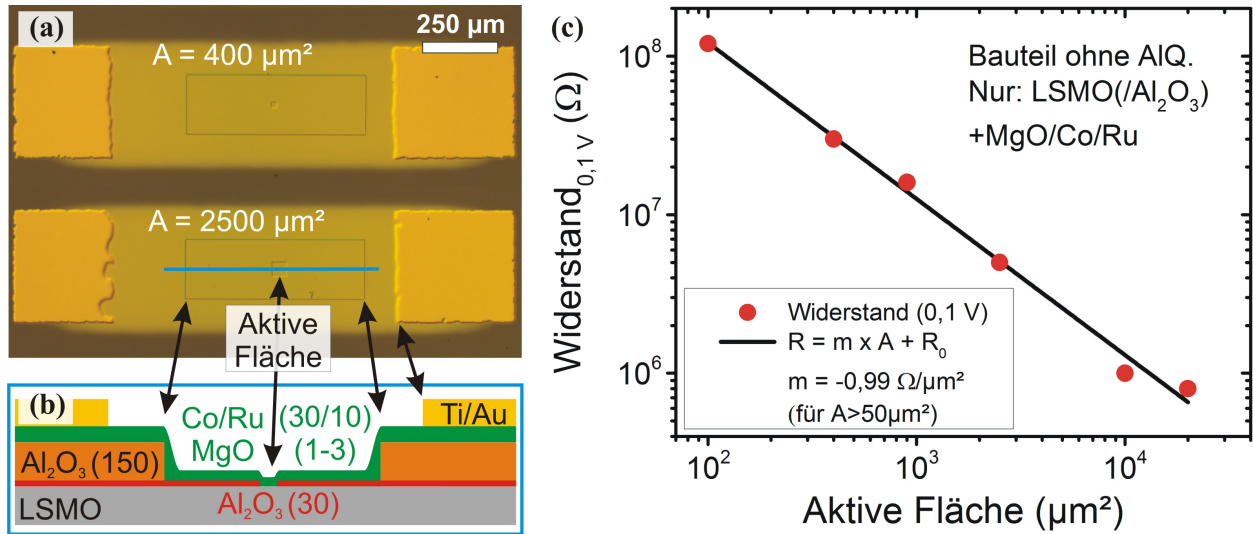


Abbildung 3.12: *a)* Lichtmikroskopische Aufnahme einer Kontrollprobe ohne AlQ_3 mit 7 Bauteilen und aktiven Flächen von $25\text{--}2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ bei einer Schichtfolge von LSMO/MgO/Co/Ru (20/1-3/30/10 nm) und der 30 bzw. 150 nm dicken Al_2O_3 -Schicht und jeweils zwei seitlich aufgedampften Ti/Au-Kontakten. *b)* Schematischer Querschnitt der AlQ_3 -freien Kontrollprobe im Bereich einer aktiven Fläche. *c)* Der elektrische Widerstand in Abhängigkeit der aktiven Fläche entspricht dem erwarteten Verlauf von $R \propto 1/A$.

Stromfluss beitragen. Weiterhin gibt es keine Hinweise auf Kurzschlusspfade (z. B. durch eine zu dünne oder beschädigte Isolationsschicht), die bei jedem Bauteil anders ausfallen und einen Einfluss auf die gemessene Abhängigkeit haben müssten. Zudem gibt es an der Stelle der 150 nm hohen Al_2O_3 -Kante offensichtlich keine Probleme mit der Erzeugung einer leitfähigen Schicht aus nur 40 nm Co/Ru.

Für das Bauteil mit $A = 25 \mu\text{m}^2$ konnte der Widerstand nicht zuverlässig gemessen werden. Möglicherweise verlief die Herstellung hier nicht wie gewünscht, da der verwendete Prozess für die optische Lithografie nicht auf Auflösungen im Bereich von $5 \mu\text{m}$ optimiert wurde. Zu diesem Zweck wurde der für AlQ_3 -Proben entwickelte Prozess für kleine aktive Flächen mit Hilfe der Elektronenstrahlolithografie durchgeführt.

Um das Risiko von Beschädigungen der 30 nm dicken Al_2O_3 -Schicht so gering wie möglich zu halten, wurde deren benötigte Fläche für kleine Strukturen im Laufe der Prozessentwicklung auf nur $20 \cdot 20 \mu\text{m}^2$ verringert, wie in Abb. 3.8a auf S. 65 bereits zu sehen ist.

Mit dieser Kontrollprobe konnte der entwickelte Herstellungsprozess auf seine grundlegende Funktionsfähigkeit erfolgreich getestet und die für flächenbasierten Stromtransport erwartete Abhängigkeit des Widerstandes von der aktiven Fläche experimentell nachgewiesen werden.

3.4.7. TEM-Querschnitt einer AlQ_3 -Probe

Um verschiedenen Aspekte des Herstellungsprozesses bewerten zu können, wurden von einer fertigen AlQ_3 -Probe detaillierte Querschnittsaufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) angefertigt, deren wichtigsten Ergebnisse in Abb. 3.13 gezeigt werden. Zusätzliche

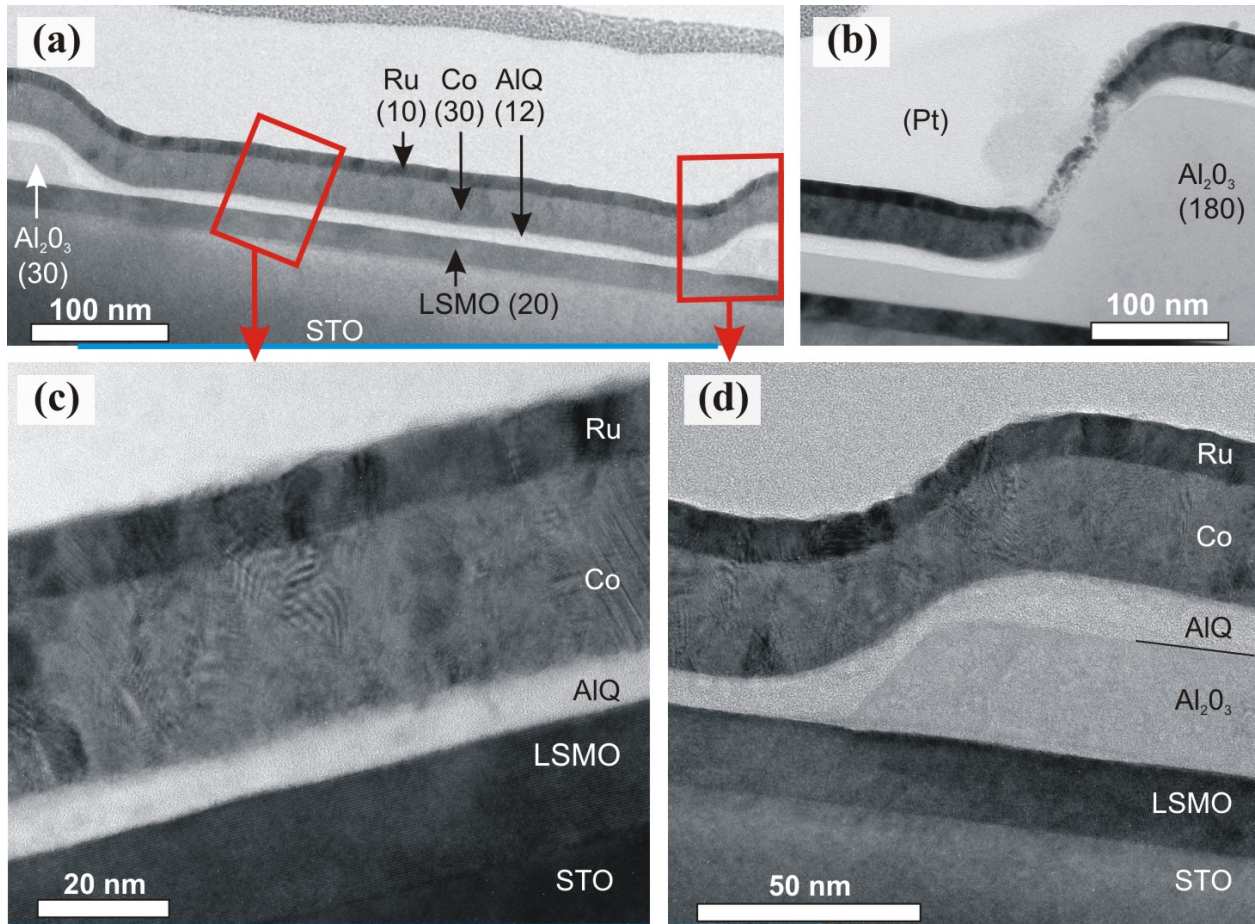


Abbildung 3.13: TEM-Querschnittsaufnahmen eines fertigen AlQ_3 -Bauteils. Zielpräparation der ca. 100 nm dicken Lamelle erfolgte mittels FIB. Zahlen in Klammern geben die Schichtdicken an, die aktive Fläche beträgt ca. $500 \times 500 \text{ nm}^2$. **a)** Aktive Fläche, welche durch die 30 nm dicke Al_2O_3 -Schicht begrenzt wird. **b)** Übergang zur zweiten 150 nm dicken Al_2O_3 -Schicht. Eine Störung der Co-Schicht ist erkennbar. **c)** Detailaufnahme der Schichten innerhalb der aktiven Fläche. **d)** Detailaufnahme des Übergangs zur ersten Al_2O_3 -Schicht. Die Co- und AlQ_3 -Schicht ist nicht unterbrochen.

Detailaufnahmen können Anhang C entnommen werden. Für die Erstellung derartiger TEM-Querschnittsaufnahmen wurde der Bereich der abgebildeten $500 \times 500 \text{ nm}^2$ großen aktiven Fläche mit Hilfe einer Fokussierten-Ionenstrahl-Anlage (FIB) in Form einer ca. 100 nm dünnen und einige μm langen TEM-Lamelle zielgenau aus der Probe herausgeschnitten und in das TEM transferiert.

In Abb. 3.13a ist mittig die gesamte Breite der aktiven Fläche zu erkennen, sowie am seitlichen Bildrand deren Begrenzung durch die 30 nm dicke Al_2O_3 -Schicht. Diese Aufnahme zeigt sehr gut die geschlossene und im zentralen Bereich sehr homogene AlQ_3 -Schicht, welche eine Dicke von ca. 9 nm aufweist, sowie die anschließende homogene Bedeckung mit Co und Ru. Im Randbereich der aktiven Fläche entstehen Bereiche mit einer etwas geringeren AlQ_3 -Dicke von ca. 6 nm. Entlang der aktiven Fläche sind jedoch keine weiteren Unregelmäßigkeiten zu erkennen, die als *pinholes* bezeichnet werden könnten, wobei deren direktes Abbilden statistisch ohnehin sehr unwahrscheinlich ist.

Die mit ca. 1 nm sehr dünne MgO-Barriere ist auch in einer vergrößerten Aufnahme der Schicht-

abfolge innerhalb der aktiven Fläche des Bauteils in Abb. 3.13c nicht nachweisbar. Bei einer näheren Betrachtung (s. auch Anhang C) ist jedoch deutlich die Kristallinität in Form der geordneten Atomstruktur von LSMO und STO erkennbar, sowie unterschiedlich orientierte kristalline Bereiche in der Co/Ru-Elektrode. Innerhalb der AlQ₃-Schicht ist erwartungsgemäß keine kristalline Ordnung zu erkennen.

Der Übergang vom Bereich der aktiven Fläche zur eingrenzenden Al₂O₃-Schicht ist in Abb. 3.13d im Detail dargestellt und zeigt eine durch den lithografischen Prozess definierte Flankensteilheit von ca. 55° (wobei 90° einer idealen Stufe entspricht), die dem unterbrechungsfreien Verlauf des Schichtsystems zu Gute kommt.

Im Vergleich dazu weist die in Abb. 3.13b dargestellte Kante der zweiten Al₂O₃-Schicht bei einer Höhe von ca. 150 nm einen mit ca. 70° wesentlich steileren Winkel auf. Beide Tatsachen haben zur Folge, dass das Schichtsystem an diesem Übergang deutliche Unregelmäßigkeiten aufweist. Es ist wahrscheinlich, dass es Stellen gibt, an denen der Stromfluss innerhalb der Co-Elektrode behindert ist. Allerdings zeigt diese Aufnahme nur einen kleinen Bereich des gesamten Übergangsbereichs (von bei diesem Bauteil 4×500 nm) und für einen zuverlässigen Stromfluss reicht bereits eine elektrisch durchgehende Verbindung aus.

Die Transporteigenschaften des hier präparierten Bauteils wurden zuvor charakterisiert und es konnten deutliche MR-Effekte von ca. -13 % und RS-Effekte zwischen 10⁵ und 10⁶ Ω gemessen werden.

Die Erstellung dieser TEM-Aufnahmen ermöglicht es, die zuvor durchgeführte Prozessentwicklung abschließend zu beurteilen und alle kritischen Details zu überprüfen. Dabei sind die erkennbare Kristallinität, Homogenität, Geschlossenheit und Abmessungen der einzelnen Schichten in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen und mit durch andere Messmethoden gewonnenen Ergebnissen. Es konnte erwartungsgemäß keine als *pinhole* fungierende Struktur identifiziert werden, was jedoch nicht gegen deren Existenz spricht. Weiterhin konnten zwei Beobachtungen gemacht werden, die u. U. Gegenstand weitergehender Untersuchungen sein könnten. Zum einen konnte die bereits zuvor bekannte Problematik der Schichtstörung der oberen Elektrode im Bereich der größeren Al₂O₃-Kante im Querschnittsprofil untersucht werden. Zum anderen ist die leichte Verringerung der AlQ₃-Schichtdicke am Rand der aktiven Fläche als bisher unbekanntes Faktum erkannt worden.

3.4.8. Vorteile des entwickelten Prozesses

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellte finale Herstellungsprozess bietet im Vergleich zu anderen Verfahren eine Reihe von Vorteilen; besonders zu nennen sind alle bereits in Kapitel 3.1 als Bedingungen aufgestellten Punkte, die erfüllt werden konnten:

- aktive Fläche beliebig skalierbar (von ca. 100×100 nm² bis >1 mm²)
- Übertragbar auf andere Materialsysteme für alle verwendeten Schichten
- *In-situ*-Abscheidung der funktionellen Schichten (außer der unteren Elektrode)
- Ausschließliche Verwendung von etablierten technologischen Prozessen

- Schichtdicken der aktiven Materialien sind skalierbar (z.B. Organik zwischen 0 und >100 nm)
- Organik ist gegen Degradation während der Elektronenstrahlbedampfung durch Schattenmasken geschützt
- Integrationsdichte von bisher 14 Bauteilen je $3,3 \times 5 \text{ mm}^2$ -Probe kann weiter erhöht werden

Als einen der wenigen Nachteile dieses Prozesses ist es unvermeidbar, dass die Organik während der Metallabscheidung der oberen Elektrode ungeschützt ist, was jedoch auch auf fast alle alternativen Verfahren zutrifft. Weiterhin werden 2-3 Lithografieschritte pro Probe benötigt, was mit einem recht hohen technologischen Aufwand einhergeht. Die Eigenschaften der funktionellen LSMO-Oberfläche kann durch die lithografischen Schritte beeinflusst werden.

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Ergebnisse vorgestellt, die mit Bauteilen gewonnen wurden, die mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und in Kapitel 3 vorgestellten Herstellungsprozesses angefertigt wurden. Dabei folgt zunächst eine Übersicht aller Effekte, die insgesamt bei den Bauteilen beobachtet und untersucht wurden. Anschließend wird ausführlich auf die Widerstands- und Magnetowiderstandsmessungen eingegangen (Kapitel 4.2 bzw. 4.3), sowie in Kapitel 4.4 die Wechselwirkung der beiden Effekte untersucht. Wegen der großen Anzahl an Bauteilen trägt auch die Nutzung von statistischer Auswertungsverfahren zur Entwicklung eines Transportmodells bei, welches den Messdaten in bestmöglicher Weise gerecht wird. Dabei werden neben Ergebnisse von AlQ₃-Bauteilen auch Experimente mit H₂Pc als verwendeten organischen Halbleiter berücksichtigt. Im Rahmen der Formulierung des Transportmodells (Kapitel 4.7) werden in Kapitel 4.6 Simulationen von I/U-Kennlinien präsentiert, die aussagekräftige Ergebnisse über einen Teil des Ladungsträgertransports liefern.

Der überwiegende Teil der Ergebnisse in diesem Kapitel wurde von Bauteilen erhalten, die mit Hilfe des hier entwickelten Herstellungsprozesses (Kapitel 3) angefertigt wurden und somit eine nano- oder mikrostrukturierte aktive Flächen aufweisen. Die Größe der aktiven Fläche ist jeweils angegeben, wobei hauptsächlich Bauteile mit $A = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ betrachtet werden, während die maximale Fläche der diskutierten Bauteile mit $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ bzw. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ immer noch deutlich unter der üblicherweise in der Literatur zu organischen Spinventilen verwendeten Fläche liegt (ca. $100 \times 200 \mu\text{m}^2$). Die meisten der Messungen können daher als qualitativ neu betrachtet werden, da bezogen auf die aktive Fläche bisher kein derart flexibler Herstellungsprozess verfügbar war. Diese können dann mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen für großflächige Bauteile verglichen werden (siehe Kapitel 2.4).

4.1. Grundlegende Transport-Eigenschaften der hergestellten AlQ₃-Bauteile

Insgesamt wurden mehr als 70 Proben prozessiert, die zusammengerechnet mehr als 500 einzelne Bauteile enthalten. Für die nähere Betrachtung und statistische Zwecke reduziert sich diese Zahl auf ca. 36 Proben mit insgesamt ca. 250 Bauteilen. Viele Bauteile mit zum Teil verschiedenen Herstellungsparametern zeigen ähnliche Transporteigenschaften, die an dieser Stelle für ein exemplarisches Bauteil kurz vorgestellt und deren konkrete Eigenschaften im weiteren Verlauf des Kapitels ausführlich betrachtet werden.

Der elektrische Widerstand eines Bauteils dient als erstes Charakterisierungsmerkmal. Außer bei ohmschen Widerständen hängt dieser von der angelegten Spannung ab und kann direkt aus

einem gemessenen I/U-Wertepaar aus einer Strom-Spannungs- (I/U-) Kennlinie berechnet werden. Die Berechnung der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU bzw. des diff. Widerstands $(dI/dU)^{-1}$ aus der Ableitung der Kennlinie erlaubt eine weitergehende Betrachtung und kann auch negative Werte aufweisen. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Bauteile zeigen typischerweise ein nichtlineares Verhalten.

Typische Widerstandswerte für Bauteile, die als funktionierend eingestuft wurden liegen im Bereich zwischen wenigen k Ω bis zu einigen 100 M Ω . Beträgt der Widerstand weniger als 1 k Ω , kann davon ausgegangen werden, dass dieses Bauteil kurzgeschlossen ist, da dieser Wert bereits in dem Widerstandsbereich liegt, der typischerweise zwischen zwei Kontakten der Rückelektrode (LSMO) gemessen wird. Widerstände von mehr als ≈ 10 G Ω können mit dem Messaufbau nicht zuverlässig vermessen werden, entsprechende Bauteile werden daher als hochohmig bzw. nicht-funktionierend bezeichnet und nicht weiter charakterisiert.

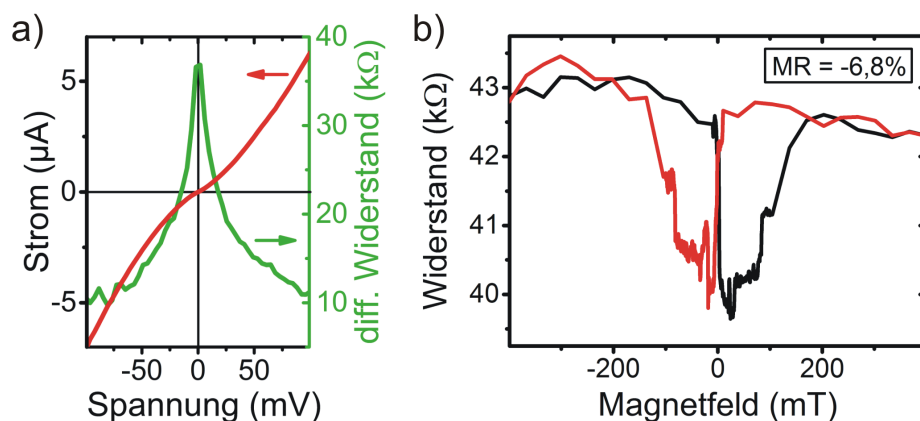


Abbildung 4.1: Beispielhafte Messung der **a)** nicht-linearen I/U-Kennlinie (rot) mit differentiellem Widerstand (grün) und **b)** MR-Effekt eines mikrostrukturierten organischen Spinventils bei $T=4,3$ K mit $d_{AlQ_3} = 15$ nm und $A = 1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

In Abb. 4.1a ist beispielhaft die I/U-Kurve eines mikrostrukturierten Spinventils dargestellt. Der nicht-lineare Verlauf spiegelt sich auch im differentiellen Widerstand (grün) wider.

Ein großer Teil der hergestellten Bauteile zeigt einen ausgeprägten Magnetowiderstand, wie es für organische Spinventile zu erwarten ist. Eine beispielhafte MR-Messung ist in Abb. 4.1b dargestellt und zeigt einen negativen MR-Effekt von ca. -7% . Wurde bei den Bauteilen ein MR-Effekt gemessen, ist dieser bis auf wenige Ausnahmen negativ, wie es auch häufig in der Literatur für großflächige Spinventile auf Basis von AlQ₃ berichtet wird [Xio04; Maj06; Ded08; Vin08; Wan11; Grü13]. Obwohl die in Abb. 4.1 beispielhaft dargestellten Messungen in ähnlicher Weise bei vielen anderen mikrostrukturierten Bauteilen gemessen werden konnten, gibt es eine große Variation abweichender Ergebnisse.

Ein weiterer Effekt, der bei vielen hergestellten Bauteilen gemessen werden konnte, wird als Widerstandsschalten (engl.: *resistive switching* oder RS, siehe Kapitel 2.5) bezeichnet. Hierbei wird der elektrische Widerstand der Probe durch das Anlegen von Spannungspulsen verändert. Bei vielen Proben war es möglich, eine Änderung des elektrischen Widerstandes zwischen einer und bis zu fünf Größenordnungen zu erzeugen. Beispielhaft ist in Abb. 4.2a der sich verändernde Widerstand über

die Höhe der Pulsspannung aufgetragen. Hier ist die für RS-Phänomene charakteristische Hysterese zu erkennen, bei der der Strom, bzw. der Widerstand bei einer Erhöhung der Pulsspannung einen anderen Wert hat, als bei der entsprechenden Rückmessung. Eine ausführliche Betrachtung dieser Eigenschaften erfolgt in Kapitel 4.3.

Ein interessantes Verhalten zeigt sich bei MR-Messungen an verschiedenen Stellen einer RS-Hysteresekurve, wie es in dieser Form bei organischen Spinventilen in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist. Die durch verschiedene Spannungspulse erzeugten Widerstandszustände zeigen zum Teil deutlich unterschiedliche MR-Signale (siehe Abb. 4.2b), worauf ausführlich in Kapitel 4.4 eingegangen wird.

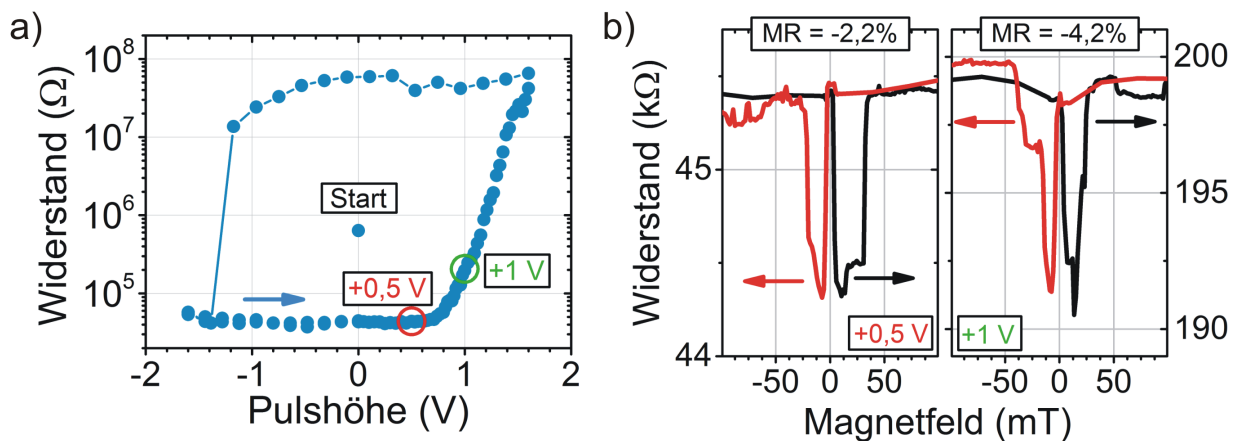


Abbildung 4.2: *a)* Typischer Verlauf der hysteretischen Widerstandsänderung durch hohe angelegte Spannungen. *b)* MR-Messungen an zwei Stellen der RS-Hysteresekurve. Während Verlauf und relativer MR ähnlich sind, unterscheidet sich der absolute Widerstand um nahezu eine Größenordnung.

4.2. Magnetoresistives Verhalten (MR)

Bei vielen hergestellten Bauteilen konnte ein Magnetowiderstand (MR) gemessen werden – eine notwendige Eigenschaft von Spinventilen. Eine typische Messung für die hergestellten AlQ_3 -Bauteile ist bereits in Abb. 4.1 gezeigt und ist im Allgemeinen in Kapitel 2.4 diskutiert. Von den insgesamt 252 hergestellten und charakterisierten Bauteilen konnten MR-Effekte bei 109 Bauteilen verteilt auf 26 Proben gemessen werden. Dies ergibt einen relativen Anteil von ca. 43 %, bzw. ca. 81 %, wenn nur Bauteile berücksichtigt werden, an denen tatsächlich MR-Messungen durchgeführt werden. 134 Bauteile waren entweder zu hochohmig oder wiesen Kontaktierungsprobleme auf. Eine detailliertere statistische Auswertung erfolgt in Kapitel 4.5.

Bei den meisten Bauteilen ist häufig ein klares Schalten des Widerstandes zwischen zwei Werten bei wohldefinierten magnetischen Feldstärken zu beobachten, was neben der erzielbaren Effektgröße als Merkmal der Charakterisierung verwendet wird. Im Folgenden werden an verschiedenen Bauteilen allgemeine Abhängigkeiten der MR-Messungen diskutiert, die auch für andere vermessene Bauteile als repräsentativ angesehen werden können.

Sofern nicht anders angegeben, entstanden alle gezeigten MR-Messungen bei einer Spannung von $U = -10$ mV (angelegt an die obere Co-Elektrode) und bei einer Temperatur von $T = 4,3$ K.

4.2.1. Effektgröße und Koerzitivfelder

Die Größe der gemessenen MR-Effekte, die hier nach $MR = \Delta R_{Schalten}/R_{min}$ berechnet wird, variiert bei den hergestellten Proben deutlich. Typische Werte liegen hierbei zwischen 5 und 30 %, wobei vereinzelt auch deutlich größere Effekte von bis zu 100 % auftreten. Der überwiegende Teil der Bauteile zeigt dabei einen negativen MR-Effekt, bei dem der Widerstand während des Schaltereignisses (markiert mit „I“) kleiner ist, als in der magnetischen Sättigung (markiert mit „II“), wie es beispielhaft für drei verschiedene Bauteile mit einer sehr kleinen aktiven Fläche von 500×500 nm² in Abb. 4.3a-c dargestellt ist. Nur selten konnte ein positiver MR-Effekt beobachtet werden, wie es für die Messung eines Bauteils in Abb. 4.3d zu sehen ist.

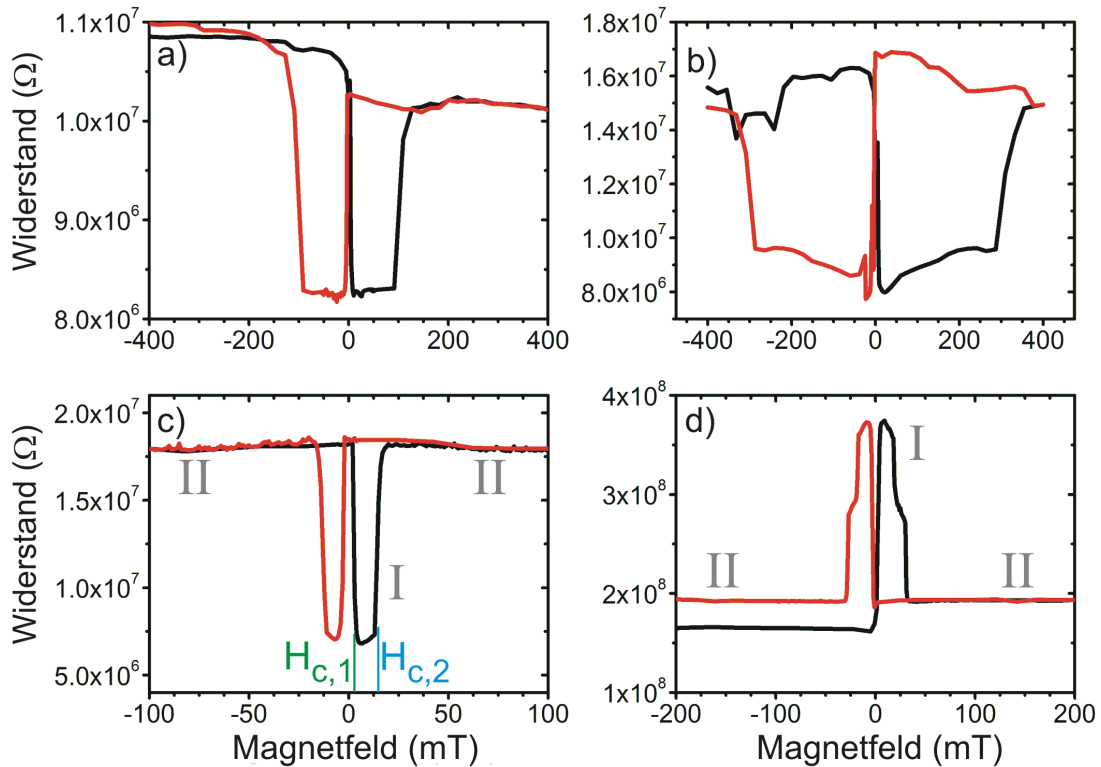


Abbildung 4.3: Vollständige MR-Messungen verschiedener AlQ₃-Spinventile ($U = 10$ mV, $T = 4,3$ K) und vor dem Anlegen von Spannungspulsen mit einer aktiven Fläche von $A = (500 \text{ nm})^2$ und $d_{AlQ_3} = 12$ nm. Die Variation der Größe des relativen MR-Effekts wird deutlich, sowie das konstante ($H_{c,1} < |\pm 10 \text{ mT}|$) und das veränderliche ($H_{c,2} = 10\text{--}300 \text{ mT}$) Koerzitivfeld. „I“ bezeichnet den Bereich des MR-Schaltens, „II“ den Bereich der Sättigung.

Bezüglich der jeweils auftretenden magnetischen Feldstärken, die für die beiden meist deutlichen Änderungen des Widerstands und damit zur Ummagnetisierung von einer der beiden Elektroden benötigt werden (Koerzitivfelder), können zwei Beobachtungen gemacht werden. Zum einen liegen die Felder des bei kleineren Werten auftretenden Schaltens (als $H_{c,1}$ bezeichnet) bei nahezu allen

untersuchten Bauteilen im Bereich zwischen 0 und ± 10 mT, meist sogar nur bei 1–3 mT, ohne dass eine nennenswerte Variation bei verschiedenen Bauteilen auftritt. Messungen in der Arbeitsgruppe zeigen, dass diese Schaltfelder typisch für die 20 nm dicke LSMO-Schicht sind [Grü15]. Dass die Größe des niedrigen Schaltfeldes bei fast allen Proben nahezu identisch ist, erscheint auf Grund der bei allen Proben verwendeten und nominell identisch hergestellten LSMO-Schicht plausibel.

Zum anderen kann als zweiter Punkt ein deutlich breiterer Bereich festgestellt werden, in dem das größere Koerzitivfeld ($H_{c,2}$) liegt. Dieses ist von Probe zu Probe sehr unterschiedlich und kann im Bereich von ca. 10–300 mT liegen; auch deutlich kleinere und größere Werte wurden bei einzelnen Bauteilen beobachtet. Im Vergleich zu den kontrollierten Wachstumsbedingungen der LSMO-Elektrode mittels PLD sind die Eigenschaften der zweiten ferromagnetischen Elektrode weniger reproduzierbar (siehe auch Kapitel 3.4.2). Eine plausible Erklärung bietet die inhomogene Schichtdickenverteilung der darunter liegenden Organik, deren Morphologie sich auch auf die Cobalt-Schicht überträgt (s. a. Kapitel 2.2.2.2, und auf S. 68 Abb. 3.11). Durch diese von der Organik vorgegebene Morphologie ist die Bildung von Korngrenzen innerhalb der Co-Elektrode möglich und wahrscheinlich, die ein über alle Proben gleichartiges Ummagnetisierung der Elektrode verhindern. In Form von *pinning*-Effekten kann die Bewegungen von magnetischen Domänenwänden in jedem Bauteil individuell beeinflusst werden, was jeweils zu unterschiedlichen Koerzitivfeldern führt. Auch ein asymmetrischer Verlauf von Hin- und Rückmessung ist möglich, wenn für entgegengesetzte Magnetfeldrichtungen *pinning*-Zentren in unterschiedlicher Reihenfolge durchlaufen werden. Somit ist eine gewisse Variation der magnetischen Eigenschaften der Co-Elektrode mit hoher Wahrscheinlichkeit zu erwarten und kann in nachvollziehbarer Weise in den verschiedenen Werten des zweiten Koerzitivfeldes wiedergefunden werden.

Größe und Eigenschaften der beobachteten MR-Effekte sind bei jedem untersuchten Bauteil unterschiedlich, wobei die Spanne hier von geringen Abweichungen bis zu einem qualitativ anderen Verlauf reicht. Dass es weiterhin auch eine große Anzahl von Bauteilen gibt, die keinen MR-Effekt zeigen, spricht zusätzlich dafür, die Eigenschaften jedes Bauteils individuell zu betrachten, auch wenn versucht wird möglichst identische Herstellungsbedingungen zu gewährleisten.

Diese Beobachtungen können in Bezug zu möglichen Mechanismen des Ladungsträgertransports gesetzt werden, die in Form von *hopping*-Transport und GMR bzw. Beteiligung von *pinholes* und TMR in Kapitel 2.4 diskutiert wurden. Dabei kann das sehr individuelle Verhalten der Bauteile bei MR-Messungen (Effektgröße, $H_{c,2}$) sehr gut auf die zu erwartenden individuellen Eigenschaften einzelner *pinholes* projiziert werden, während im Gegensatz dazu reproduzierbare MR-Messungen erzielt werden sollten, wenn ein homogener Transport durch die organische Schicht angenommen wird.

Werden Ergebnisse für großflächige Bauteile auf Basis von LSMO/AlQ₃/Co herangezogen, wird häufig ein negativer MR-Effekt berichtet, der bis zu –40 % betragen kann. Zwischen verschiedenen Forschergruppen gibt es jedoch deutliche Unterschiede in Effektgröße und Koerzitivfelder, wobei direkte Vergleiche u. a. auf Grund von unterschiedlichen Herstellungsparametern schwierig sind. Übersichtsartikel zu verschiedenen Ergebnissen finden sich beispielsweise in [Ded09; Sun14; Dev16; Gal].

4.2.2. Winkelabhängigkeit

Die Winkelabhängigkeit eines MR-Effektes kann Hinweise auf die beteiligten Transportmechanismen liefern, wie es in Kapitel 2.3.5 im Zusammenhang zum TAMR diskutiert wurde. Auf Grund der Komplexität der beteiligten Effekte in den verwendeten Materialien (besonders in LSMO) sind die Interpretationen dieser Messungen jedoch nicht eindeutig.

Um die Abhängigkeit der MR-Effekte vom verwendeten *in-plane*-Winkel φ des angelegten Magnetfeldes zu untersuchen, wurde dieser bei MR-Messungen einiger Bauteile variiert. In Abb. 4.4a sind MR-Scans dargestellt, die von $\varphi = 0–180^\circ$ in Schritten von $\Delta\varphi = 15^\circ$ gemessen wurden. Wird das Sättigungsmagnetfeld (in dieser Arbeit wird dafür immer eine Magnetfeldstärke von 400 mT verwendet) angelegt und anschließend der Winkel verändert (hier mit Schritten von $\Delta\varphi = 5^\circ$), kann ein sog. *phiscan* charakteristische Merkmale der magnetischen Elektroden visualisieren und ist für die gezeigten MR-Messungen in Abb. 4.4b dargestellt. Werden die angegebenen relativen Effektgrößen verglichen, entspricht die relative Änderung im *phiscan* (in magnetischer Sättigung) mit 1,5% nur ca. einem Zehntel der aus den MR-Messungen ermittelten $\approx 16\%$. Ausgezeichnete Richtungen sind im *phiscan* bei $15/195^\circ$ und $105/300^\circ$ durch einen erhöhten Widerstand erkennbar. In den MR-Messungen ist jedoch nur im Bereich des ersten Winkelpaares ($15/195^\circ$) eine Änderung des Effekts in Größe und durch einen anderen Verlauf zu erkennen. Eine Erklärung könnte die Überlagerung von zwei verschiedenen Effekten sein, wovon einer TAMR sein könnte (s. Erklärung zu Abb. 4.5 und Kapitel 2.3.5) und sich hier in Form unterschiedlicher Effektgrößen bei Messungen entlang der Vorzugsrichtung (*easy axis*) bemerkbar macht.

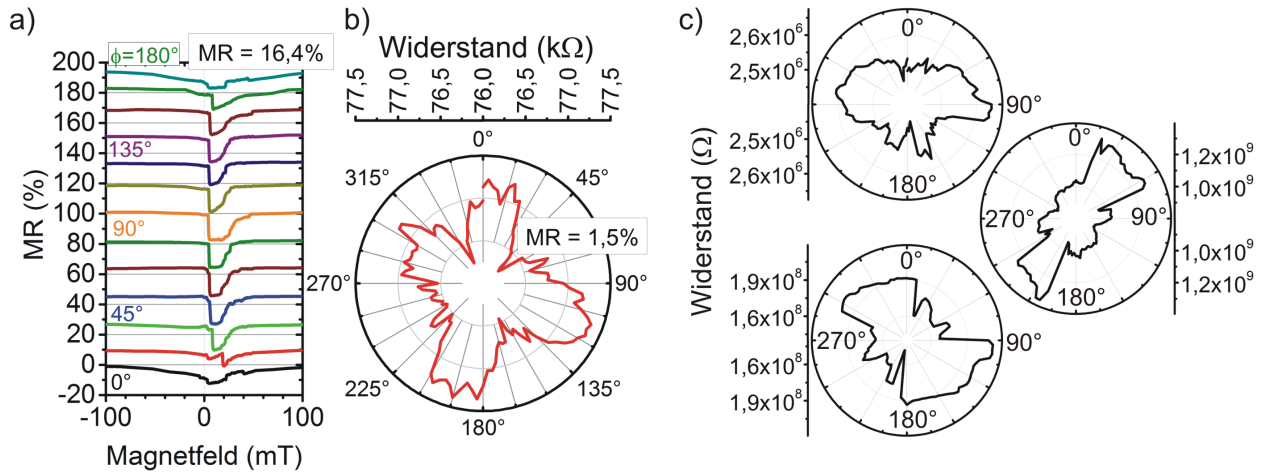


Abbildung 4.4: **a)** MR-Messungen für verschiedene *in-plane*-Winkel von $\varphi = 0–180^\circ$ ($d_{AlQ_3} = 60$ nm, $d_{MgO} = 3$ nm, $A = 20 \times 20 \mu\text{m}^2$) mit $MR \approx 16\%$. Die einzelnen Messungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben dargestellt, sodass sich Maximal- und Minimalwerte benachbarter Messungen gerade nicht überschneiden. **b)** Zugehöriger *phiscan* bei Sättigungsmagnetfeld (400 mT) mit einer Effektgröße von ca. 1,5%. **c)** *Phiscans* für drei weitere AlQ_3 -Bauteile, die sich alle auf der selben Probe befinden ($d_{AlQ_3} = 14$ nm, $A = 500 \times 500 \mu\text{m}^2$) und deutlich unterschiedliche Charakteristika zeigen.

In Abb. 4.4c sind für drei weitere nanostrukturierte Bauteile die entsprechenden *phiscans* abgebildet. Deutlich ist zu erkennen, dass diese sich qualitativ und quantitativ stark voneinander

unterscheiden, was die ausführliche Interpretation dieser Art von Messung auf Grund der Komplexität der verwendeten Proben schwierig gestaltet. Aus allen gezeigten Diagrammen ist jedoch klar erkennbar, dass jeweils eine mehr oder weniger ausgeprägte Winkelabhängigkeit des Widerstandes bei Sättigungsmagnetfeld vorhanden ist. Beachtet werden muss außerdem die Wahl der Skalierung bei dieser Art der Darstellung, weil dadurch deren Aussagekraft beeinträchtigt wird. Sowohl eine sehr starke Betonung der winkelabhängigen Eigenschaften ist durch Anpassung von Maximal- und Minimalwert möglich, als auch die Vortäuschung einer fehlenden Winkelabhängigkeit durch die Wahl eines sehr großen Darstellungsbereichs, wodurch sich beliebig stark einer kreisförmigen Darstellung genähert werden kann. Dadurch sind auch direkte Vergleiche zwischen verschiedenen Messungen schwierig und mit Vorsicht vorzunehmen.

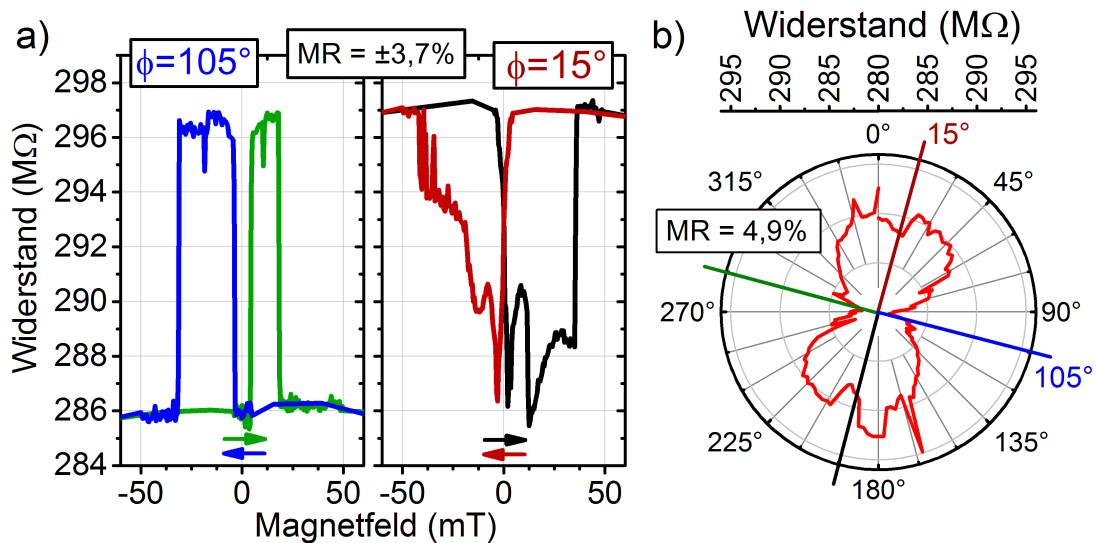


Abbildung 4.5: *a)* MR-Messungen für zwei um 90° versetzte φ -Winkel ($\varphi = 15$ und 105°) mit identischer Skalierung für ein Bauteil mit $A = (500 \text{ nm})^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 20 \text{ nm}$. Werte für R_P und R_{AP} sind vertauscht und das Vorzeichen des spinventilähnlichen Verhaltens ist entgegengesetzt. *b)* Zugehöriger *phiscan* mit einem ähnlichen relativen MR-Effekt, in *a)* verwendete Winkel sind eingezeichnet. Das dargestellte Verhalten entspricht typischem Messungen von Bauteilen mit ausgeprägtem TAMR.

In Abb. 4.5a ist ein sehr charakteristischer Verlauf eines *phiscans* dargestellt, der auch bei anderen Bauteilen in ähnlicher Weise gemessen wurde. Hierbei ist der Widerstand in der Umgebung von zwei gegenüberliegenden Winkeln ($\varphi \approx 20$ und 200°) maximal, während er dazu jeweils um $\Delta\varphi = 90^\circ$ versetzt ein Minimum aufweist. Ein nahezu identischer Verlauf des winkelabhängigen Widerstands ist in der Literatur diskutiert, sowohl für ähnliche Proben [Grü11] als auch für andere Materialsysteme, und wird dort auf das Vorhandensein von TAMR zurückgeführt. Die Voraussetzungen an ein Material für das Auftreten von TAMR (Ummagnetisierung in zwei Schritten und magnetokristalline Anisotropie) sind in den hier verwendeten Proben (analog zu [Grü11]) für die untere ferromagnetische Elektrode (LSMO) erfüllt. Als weiteres Merkmal für TAMR kann der Vergleich zweier MR-Messungen herangezogen werden, die an den beiden im *phiscan* ausgezeichneten und um 90° versetzten Winkeln durchgeführt und in Abb. 4.5b dargestellt sind. Deutlich zu erkennen sind dabei die unterschiedlichen Widerstände bei großen Magnetfeldern. Vor allem ist

jedoch der Wechsel des Vorzeichens bei gleicher Effektgröße eine konkrete Eigenschaft des TAMR. Der relative MR mit ca. 4% weist außerdem nahezu die gleiche Größe auf wie die relative Widerstandsänderung im *phiscan* ($\approx 5\%$), was ebenfalls mit Auftreten von TAMR erklärt werden kann. Damit können die Messungen in Abb. 4.5 plausibel erklärt werden, wenngleich zusätzliche Einflüsse weiterer winkelabhängiger Effekte nicht ausgeschlossen werden können.

Für eine zweifelsfreie Bestätigung des Vorhandenseins von TAMR ist zusätzlich der Nachweis von Tunnelprozessen im Ladungsträgertransport notwendig. Auswertung von I/U-Kennlinien und durchgeführte Simulationen lassen diesen Schluss bei ähnlichen Bauteile zu (s. Kapitel 4.6). Da LSMO in den hier untersuchten Proben das einzige Material ist, welches hinreichende Eigenschaften für das Auftreten von TAMR besitzt, wäre der einzige Ort dieses Effekts, und somit auch der Tunnelprozesse, an der Grenzfläche der 20 nm dünnen LSMO-Schicht zum AlQ_3 lokalisiert.

Die hier gemessenen Effekte (mit ca. 4–5%) sind relativ klein und überdies können nicht bei allen Proben die zu TAMR passenden Eigenschaften derart deutlich gemessen werden. Auf Grund der Ähnlichkeit der Herstellungsparameter aller hier hergestellten Proben ist es jedoch wahrscheinlich, dass TAMR bei allen Proben einen Beitrag zu den gemessenen MR-Effekten liefern kann, auch wenn er nicht immer dominierend in Erscheinung tritt.

Es konnten keine winkelabhängigen MR-Messungen an großflächigen AlQ_3 -SV in der Literatur gefunden werden und das Auftreten von TAMR in OSV wird außer in [Grü11; Gal] kaum berücksichtigt. Daher kann diesbezüglich kein Vergleich zu den hier untersuchten strukturierten Bauteilen erfolgen.

4.2.3. Spannungsabhängigkeit

Als eine der Standard-Charakterisierungsmethoden für organische Spinventile erfolgt die Messung der Spannungsabhängigkeit bei MR-Messungen. In Abb. 4.6a sind die Werte für gemessene MR-Effekte eines AlQ_3 -Bauteiles dargestellt, welche bei verschiedenen Spannungen (zwischen $-0,5$ und $1,5$ V) gemessen wurden. Dabei treten maximale Effekte bei kleinen Spannungen um 0 V auf, was ein typisches Verhalten für organische Spinventile ist [Dev16]. Im hier untersuchten Bauteil besteht bei maximalen MR-Größen von ca. -20% bei kleinen Spannungen bis ca. ± 10 mV keine nennenswerte Spannungsabhängigkeit. Mit zunehmender Spannung wird der MR-Effekt deutlich kleiner. Die Abnahme des MR-Effektes erfolgt hierbei allerdings für beide Vorzeichen der Spannung unterschiedlich schnell, was ein häufig beobachtetes Verhalten bei organischen Spinventilen mit zwei unterschiedlichen Elektroden ist [Dev16]. Werte von weniger als -2% werden für $-0,5$ V bzw. $+1,5$ V erreicht.

In Abb. 4.6b sind mehrere MR-Kurven für ausgewählte Spannungen zwischen -1 und 1000 mV dargestellt. Deutlich kann die Abnahme des MR-Effektes für größere Spannungen beobachtet werden.

Nicht berücksichtigt ist bei der Auswertung dieser Messung ein möglicher Einfluss von RS-Effekten, die den Bauteilwiderstand für unterschiedliche Messungen zusätzlich verändern können. Bei Verwendung von Spannungen bis zu $\pm 1,5$ V kann dieser Einfluss jedoch relevant sein und die berechneten Werte für die MR-Effekte beeinflussen. Messungen bei Spannungen von weniger

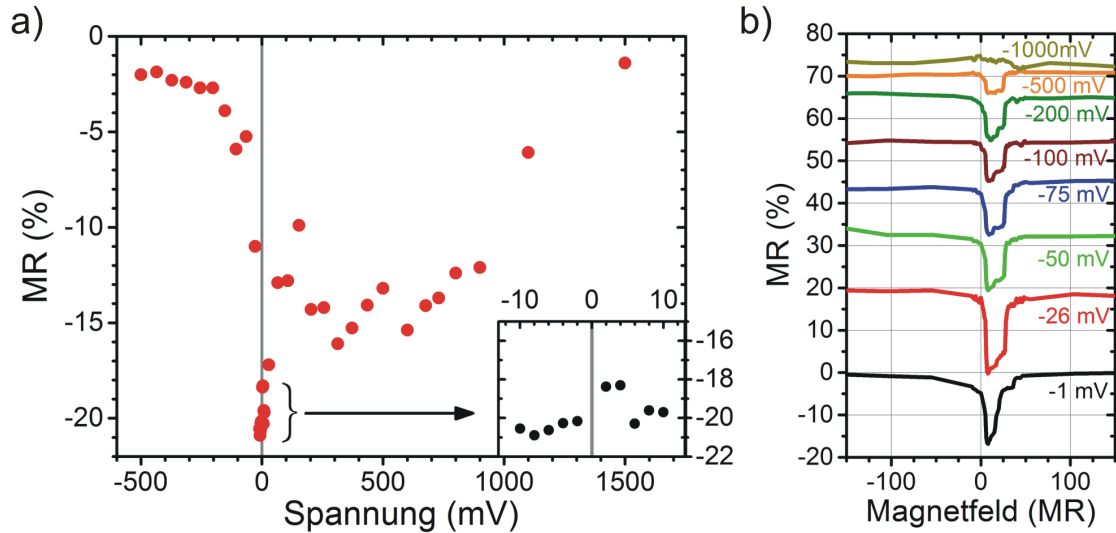


Abbildung 4.6: **a)** Messungen der Spannungsabhängigkeit der MR-Effekte eines Bauteils mit $d_{AlQ_3} = 14 \text{ nm}$ und $A = (500 \text{ nm})^2$. Maximale Werte treten um 0 mV auf, nehmen für beide Vorzeichen der Spannung unterschiedlich stark ab und erreichen bei ca. $-0,5 \text{ V}$ bzw. $+1,5 \text{ V}$ Werte kleiner als -2% . **b)** MR-Messungen für ausgewählte negative Spannungen bis -1 V . Die einzelnen Messungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben dargestellt, so dass sich Maximal- und Minimalwerte benachbarter Messungen gerade nicht überschneiden.

als $\approx \pm 0,5 \text{ V}$ sollten davon unbeeinflusst bleiben, da sie unterhalb der für RS-Effekte relevanten Schwellspannung U_{th1+} liegen (siehe Kapitel 4.3).

Die hier gemessene Spannungsabhängigkeit der MR-Effekte an nanostrukturierten Bauteilen stimmt qualitativ mit veröffentlichten Ergebnissen großflächiger Bauteile überein [Xio04; Jia14b]. Dies betrifft zum einen das Maximum der Effektgröße um 0 V und zum anderen den asymmetrischen Verlauf bezüglich Spannungen unterschiedlicher Polaritäten.

4.2.4. Temperaturabhängigkeit

Das Verhalten des Widerstandes mit der Temperatur spielt eine wichtige Rolle bei der Beurteilung des Transportmechanismus in organischen Spinventilen. Einem auf Tunnelprozessen basierendem Bauteil wird typischerweise eine geringe Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zugeschrieben, während ein diffusiver Stromtransport durch den organischen Halbleiter (z. B. durch Hoppingprozesse) mit abnehmender Temperatur stark verringert wird (s. Kapitel 2.4.3).

In Abb. 4.7a ist der Temperaturverlauf des Widerstandes während des Einkühlens von vier verschiedenen Bauteilen mit $A = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ (Bauteil 1-3) bzw. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (Bauteil 4) und $d_{AlQ_3} = 11\text{--}14 \text{ nm}$ dargestellt. Eine Zunahme des Widerstandes um ca. vier Größenordnungen bei einem bereits relativ hohen Ausgangswiderstand bei Raumtemperatur ($100 \text{ M}\Omega$, schwarz) steht für das typische Verhalten eines Bauteils, welches bei $T = 4,3 \text{ K}$ auf Grund des hohen Widerstandes nicht für MR charakterisiert werden kann. Bauteile, an denen bei dieser Temperatur ein MR-Effekt gemessen wurde, zeigen typischerweise eine deutliche geringere Widerstandsänderung von weniger als einer Größenordnung (Bauteile 2-4). Die gemessenen MR-Effekte dieser Bauteile sind in

Abb. 4.7b in Rahmen einer Grobcharakterisierung dargestellt.

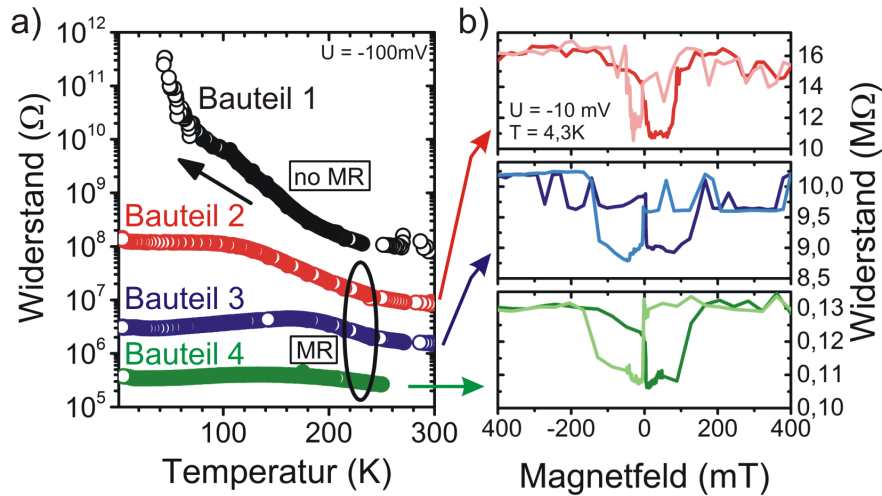


Abbildung 4.7: *a)* Typische Temperaturabhängigkeit des Widerstands für vier strukturierte Bauteile beim Einkühlen ($A = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ für Bauteil 1-3, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ für Bauteil 4 und $d_{\text{AlQ}_3} = 11\text{--}14 \text{ nm}$). *b)* Nur an den Bauteilen 2-4 können bei $T = 4,3\text{K}$ MR-Effekte gemessen werden, während der Anstieg des Widerstands von Bauteil 1 keine MR-Charakterisierung zulässt.

Wird versucht auf die Daten von Bauteil 1 aus Abb. 4.7a die in [BP15] diskutierte Abhängigkeit für Hoppingprozesse von $R \propto T^x$ anzuwenden, werden (abhängig vom verwendeten Temperaturbereich) Koeffizienten von -2 bis -6 erhalten (nicht gezeigt). Eine Übereinstimmung mit Koeffizienten für Hoppingprozesse ($x = -1$ für NNH bzw. $x = -1/4$ für VRH, siehe Kapitel 2.1) kann somit nicht bestätigt werden, was ebenso für die Bauteile 2-4 gilt.

Auf Grund der Widerstandsverläufe ist es dennoch möglich Bauteil 1 einem diffusiven Stromtransport durch die Organik zuzuschreiben (ohne messbaren MR-Effekt), während in den Bauteilen 2-4 Tunnelprozesse dominieren, die das Auftreten von TMR ermöglichen. Da der Aufbau aller Bauteile jedoch miteinander vergleichbar ist, scheint es ebenso plausibel anzunehmen, dass die verschiedenen Ausprägungen der Temperaturabhängigkeit durch statistisch verteilte *pinholes* hervorgerufen werden. Hierdurch entstehen komplexe Strompfade, die nicht eindeutig den bisher hauptsächlich in der Literatur diskutierten Gruppen zuordenbar sind.

Unabhängig von der nachgewiesenen Art des Ladungsträgertransports wird in der Literatur zu großflächigen OSV übereinstimmend von einer Abnahme der relativen MR-Effekte mit zunehmender Temperatur berichtet. Erfolgreiche MR-Messungen bei Raumtemperatur sind für AlQ_3 -Bauteile selten [Ded08; Gal; Dev16]. Die folgenden Experimente an nanostrukturierten Bauteilen zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Gruppen, die von großflächigen Bauteile mit $d_{\text{AlQ}_3} \geq 100 \text{ nm}$ stammen [Xio04; Ded09].

In Abb. 4.8 sind für zwei verschiedene Bauteile sowohl die einzelnen MR-Messungen für verschiedene Temperaturen dargestellt (jeweils links in a) und b)), als auch die Effektgröße in Abhängigkeit von der Temperatur (jeweils rechts). Generell treten die maximalen Effekte bei den kleinsten Temperaturen auf. Für das erste Bauteil in Abb. 4.8a treten bei Temperaturen unterhalb 40 K leichte Schwankungen von -15 bis -25% auf, ab dem maximalen Effekt bei dieser Temperatur erfolgt

jedoch eine stetige Abnahme. Neben der Abnahme des Effektes selbst ändert sich dieser qualitativ nicht wesentlich, außer einer leichten Verschiebung des größeren Koerzitivfeldes zwischen den einzelnen Messungen. Eine Verringerung des relativen MR-Signals mit steigender Temperatur ist auch bei einem zweiten Bauteil zu sehen (Abb. 4.8b). Obwohl bei diesem zuvor schon Experimente mit Spannungspulsen durchgeführt wurden (s. Kapitel 4.3), gibt es keine Änderungen am grundsätzlichen Verlauf der Temperaturabhängigkeit, wobei der Effekt bereits bei Temperaturen ab 160 K deutlich kleiner als 5 % ist.

Die qualitative Übereinstimmung der gezeigten Ergebnisse von nanostrukturierten Bauteilen in Abb. 4.8 mit großflächigen Bauteilen spricht für ähnliche zu Grunde liegende Mechanismen der MR-Entstehung.

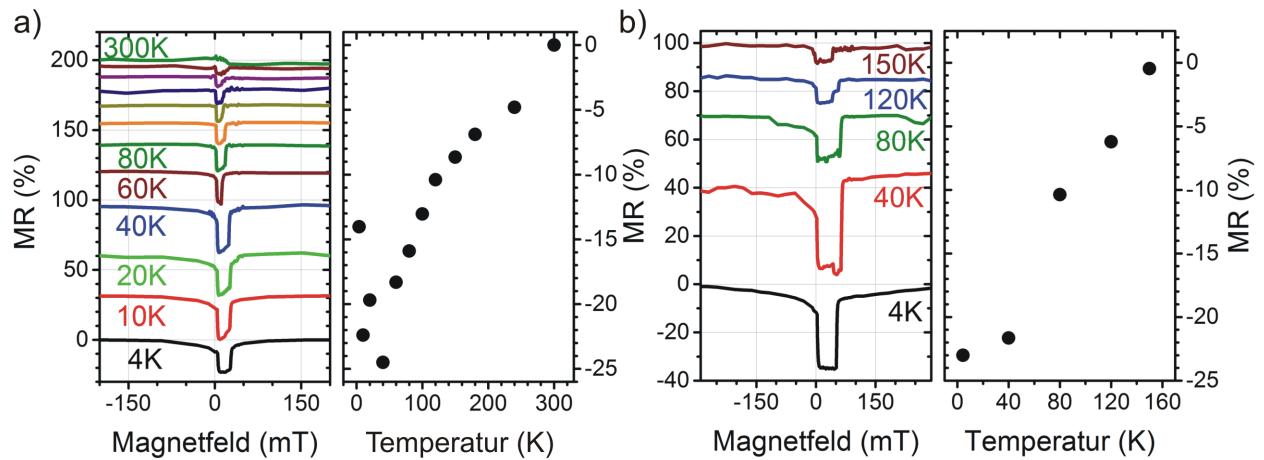


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit gemessener MR-Effekte an zwei verschiedenen Bauteilen mit $A = (500 \text{ nm})^2$ und $d_{AlQ_3} = 12\text{--}14 \text{ nm}$. Die Koerzitivfelder unterliegen leichten Änderungen bei Variation der Temperatur. Die einzelnen Messungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben dargestellt: Abstand Maximal- und Minimalwerte benachbarter Messungen um 5 % für a) bzw. 0 % für b).

a) Für Temperaturen zwischen 4,3 und 40 K liegt der MR-Effekt bei den höchsten Werten von ca. -15 bis -25 %. Für $T > 40$ K ist eine deutliche Abnahme des Effektes zu erkennen, während für $T = 240$ K noch ein MR-Signal von ca. -5 % messbar ist.

b) Bei einem anderen Bauteil verschwindet der MR-Effekt bereits fast vollständig für $T > 150$ K. Die einzelnen Messungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben dargestellt, sodass sich Maximal- und Minimalwerte benachbarter Messungen gerade nicht überschneiden.

4.2.5. Verhalten in senkrechten Magnetfeldern (Hanle-Effekt)

Ein MR-Signal, dessen Schaltverhalten dem eines typischen Spinventils entspricht, ist noch kein ausreichender Nachweis für das wirkliche Vorhandensein eines auf GMR beruhenden Prinzips. Spinventilähnliches Verhalten kann beispielsweise auch auf das Vorhandensein von TAMR (s. Kapitel 4.2.2) oder TMR (s. Kapitel 2.4.3) zurückgeführt werden.

Die Funktionsweise eines Spinventils würde für GMR-Bauteile auf einer Spininjektion, einer Spinextraktion, sowie dem dazwischen liegenden Spintransport beruhen. Nur ein direkter Nachweis

von allen drei Prozessen wird als schlüssiger Beweis angesehen, dass die Funktion des untersuchten Spinventils tatsächlich auf diesen drei Prozessen und somit auf GMR beruht.

Als einziger direkter Nachweis gilt die Beobachtung des sog. Hanle-Effekts, welcher beim Anlegen von einem zu den aktiven Schichten senkrechten Magnetfeld beobachtet werden kann. Wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, präzedieren die Spins unter Annahme von GMR beim Durchqueren der organischen Schicht, wenn ein zu den Schichten senkrechtes Magnetfeld angelegt wird, wodurch eine Änderung des Widerstands in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke einhergeht.

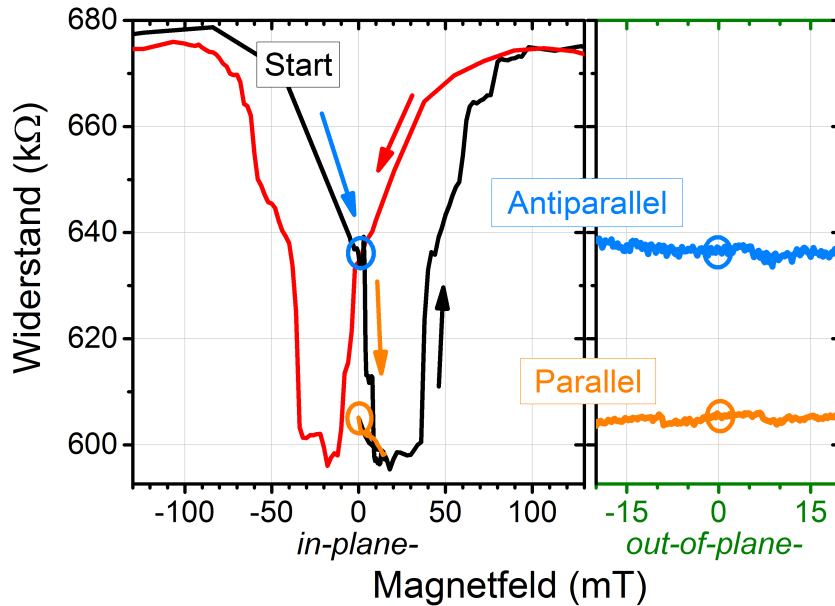


Abbildung 4.9: Präparation von antiparallelem (blauer Kreis) und parallelem (oranger Kreis) Zustand der Elektrodenkonfiguration, sowie die vollständige MR-Messung (schwarz, rot) mit $MR = -6,4\%$ eines Bauteils mit $A = (2\ \mu\text{m})^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 12\ \text{nm}$. Der mit der gleichen Skalierung aufgetragene Widerstand (rechts) zeigt weder für antiparallelen (blau) noch für parallelen Zustand (orange) eine Abhängigkeit vom zu den Schichten senkrecht angelegten Magnetfeld bis $\pm 20\ \text{mT}$, was als Ausschluss des Hanle-Effekts interpretiert werden kann.

Bei mehreren der hergestellten Proben, bei denen ein ausgeprägter spinventilähnlicher MR-Effekt auftrat, wurden stichprobenartig Hanle-Messungen durchgeführt. Bei keinem der insgesamt 14 vermessenen Bauteile konnte der Hanle-Effekt nachgewiesen werden. In Abb. 4.9 ist eine derartige Messung dargestellt. Dazu wird zunächst der antiparallele (blauer Kreis) oder parallele (oranger Kreis) Zustand der Elektrodenkonfiguration präpariert und das *in-plane*-Magnetfeld auf Null reduziert. Anschließend wird ein zu den aktiven Schichten senkrechtes Magnetfeld (*out-of-plane*) von bis zu $\pm 20\ \text{mT}$ angelegt. Wie im rechten Teil von Abb. 4.9 zu erkennen ist, kann für keinen der beiden Zustände eine signifikante Änderung des mit der gleichen Skalierung aufgetragenen Widerstandes in Abhängigkeit der senkrechten Magnetfeldstärke beobachtet werden. Eine Änderung der Magnetisierung der Elektroden durch das Anlegen des senkrechten Magnetfeldes kann ausgeschlossen werden, da der Verlauf der MR-Messung trotz Unterbrechung durch die Hanle-Messung einen geschlossenen Charakter aufweist, wie in Abb. 4.9 ersichtlich ist.

Ausführliche Betrachtungen und Berechnungen auf Grundlage der Gleichungen aus Kapitel 2.4.4

für organische Spinventile ergeben, dass die verwendete Feldstärke des senkrechten Magnetfeldes von ± 20 mT ausreichend ist, um bei Vorhandensein der Spinpräzession in Folge der Spindiffusion den Hanle-Effekt detektieren zu können [Grü13; Grü15].

Die vorgenommenen Messungen in Hanle-Geometrie, die bei allen charakterisierten Proben das gleiche negative Resultat zeigen, schließt somit als Funktionsprinzip der hier diskutierten Spinventile das Vorhandensein des klassischen GMR aus. In der Literatur gibt es für organische Bauteile nur wenige Untersuchungen zum Hanle-Effekt, wobei diese ebenfalls zum selben Ergebnis des fehlenden Hanle-Effekts kommen [Grü13; Rim13; Grü15]. In vielen anderen Veröffentlichungen, in denen GMR als wahrscheinlichster Ladungsträgertransport angegeben wird, gibt es häufig keine Angaben, ob Hanle-Experimenten durchgeführt wurden. Da die MR-Messungen bei diesen Arbeiten jedoch eine große Ähnlichkeit mit den hier beobachteten Effekten aufweisen, ist es wahrscheinlich, dass auch dort nicht GMR als Hauptursache der MR-Effekte angesehen werden kann.

4.2.6. Zusammenfassung

Die Verringerung des MR-Effekts bei zunehmender Temperatur und Spannung der hergestellten mikrostrukturierten Bauteile, sowie der allgemeine Verlauf einer MR-Messung, entspricht in den wesentlichen Punkten dem Verhalten von großflächigen Bauteilen (auch von anderen Forschergruppen, z. B. aus [Ded09; Dev16]). Zusätzlich zeigen sich jedoch ein von Bauteil zu Bauteil individueller Charakter, der sich in Form einer starken Streuung der Größe der MR-Effekte widerspiegelt, und sogar eine Änderung des Vorzeichens beinhaltet. Hinzu kommt der fehlende Nachweis des Hanle-Effekts und eine relativ hohe Anzahl an Bauteilen, die einen sehr hohen Widerstand aufweisen.

Bezogen auf die zu Grunde liegenden Transportmechanismen könnten nur die allgemeinen Eigenschaften (T- und U-Abhängigkeit des MR, allgemeiner Verlauf einer MR-Messung) der mikrostrukturierten Bauteile zufriedenstellend mit Hilfe des in der Literatur für großflächige organische Spinventile häufig verantwortlich gemachten GMR erklärt werden, während dies für alle weiteren diskutierten Beobachtungen, vor allem des individuellen Verhaltens, nicht ohne weiteres möglich ist.

Ein wesentlich konsistenteres Bild aller zuvor diskutierten Effekte ergibt sich, wenn das Vorhandensein der bereits in Kapitel 2.4.5 vorgestellten *pinholes* angenommen wird. Auf Grund ihrer zu erwartenden individuellen Eigenschaften kann hierbei jedes Bauteil andere elektrische und magnetoresistive Eigenschaften aufweisen. Im Zusammenhang mit *pinholes* ist das Auftreten von TMR als relevanter Mechanismus für MR-Effekte sehr wahrscheinlich, wobei dieser die gezeigten Temperatur- und Spannungsabhängigkeiten qualitativ ebenfalls erklären kann [Åke02; Bar10; Jia14a; Grü15]. Die Ausprägung der MR-Effekte kann auf Grund der einzelnen zum Stromtransport beitragenden *pinholes* bei jedem Bauteil unterschiedlich stark ausgeprägt sein, wodurch sich beispielsweise die Messungen aus Abb. 4.3 oder 4.4c auf anschauliche Weise erklären lassen. Ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von Tunnelprozessen ist mit den TAMR-ähnlichen Messungen an einigen Bauteilen gegeben.

Die Überlegungen zum Einfluss der aktiven Fläche beim Vorhandensein von *pinholes* aus den Kapiteln 2.4.5 bis 2.4.7 können auf die beobachteten Messungen angewendet werden. Je größer die

aktive Fläche eines organischen Spinventils ist, desto mehr *pinholes* tragen zum gesamten Stromtransport in diesem Bauteil bei. Daher ist es für große Flächen wahrscheinlich, dass MR-Effekte und Widerstände verschiedener Bauteile ähnliche Größen und Verhalten zeigen, da sich die Bauteileigenschaft aus einer Mittelung aller beteiligten *pinholes* zusammensetzt. Je kleiner die aktive Fläche ist, desto größer ist der Einfluss von einzelnen *pinholes* auf das MR-Verhalten des Bauteils. Im Extremfall trägt nur noch genau ein *pinhole* zum Stromfluss bei. Da bereits kleinste Unterschiede in Schichtdicke oder Materialeigenschaft einen großen Einfluss auf Tunnelwahrscheinlichkeiten und daraus resultierenden TMR-Effekten haben können (siehe Kapitel 2.3.3 und ab 2.4.2), sind große Unterschiede in MR-Effekten von Bauteilen mit sehr kleiner Fläche zu erwarten und in den hier durchgeführten Experimenten beobachtet worden (z. B. Abb. 4.3). Es kann vermutet werden, dass die hierbei minimal verwendete aktive Fläche von $(500\text{ nm})^2$ bereits ausreichend ist, um Bauteile mit nur einem *pinhole* zu erzeugen, was die großen Unterschiede der Messergebnisse zwischen verschiedenen Bauteilen erklären kann. Plausibel kann damit auch die nennenswerte Anzahl an Bauteilen erklärt werden, die einen zu hohen und nicht mehr messbaren Widerstand haben, wenn hierbei angenommen wird, dass die aktive Fläche kein *pinhole* mehr enthält. Die ausschließlich zum Stromtransport beitragende organische Schicht ist in diesem Fall entsprechend hochohmig.

4.3. Resistives Schalten (RS)

Zusätzlich zu magnetoresistiven Effekten zeigt eine große Anzahl der hergestellten Bauteile auch eine Änderung des Widerstandes, wenn eine Spannung im Bereich von wenigen Volt angelegt wird, was als resistives Schalten (RS) oder Widerstandsschalten bezeichnet wird.

Resistives Schalten ist bei anorganischen Materialien ein bereits länger bekanntes Phänomen und besonders für oxidische Verbindungen ausführlich untersucht, wobei es eine Vielzahl von existierenden und konkurrierenden Erklärungsmodellen gibt, die zudem jeweils für unterschiedliche Materialsysteme entwickelt wurden (siehe Kapitel 2.5). In magnetoresistiven Bauteilen, die als zentrale Zwischenschicht einen organische Halbleiter enthalten, wie es bei den hier untersuchten organischen Spinventilen der Fall ist, gibt es bisher nur vereinzelte Arbeiten in Verbindung mit resistivem Schalten [Hue07; Pre11; Pre13; Grü15], die v. a. in Kapitel 2.6 vorgestellt wurden. Speziell die Kombination von MR- und RS-Effekten in organischen Bauteilen ermöglichen ein breites Anwendungsfeld im Bereich von Datenspeicherung und -verarbeitung, wie es bereits von Prezioso u. a. gezeigt wurde [Pre11; Pre13].

Im folgenden Kapitel werden zunächst die allgemeinen Eigenschaften des resistiven Schaltens am Beispiel eines hergestellten Bauteils mit einer aktiven Fläche von $500 \times 500\text{ nm}^2$ vorgestellt. Anschließend folgt eine Betrachtung verschiedener Charakteristika, die sich aus der Analyse der Messungen aller Bauteile ergeben, die RS-Effekte zeigen. Abschließend werden einzelne Aspekte des RS-Effekts an ausgewählten Bauteilen betrachtet, bevor im darauf folgenden Kapitel 4.4 das gleichzeitige Auftreten von RS- und MR-Effekten und deren gegenseitige Beeinflussung untersucht wird.

4.3.1. Allgemeines Verhalten

Während die bei den hergestellten Proben gemessenen MR-Effekte bei kleinen Spannungen von einigen Millivolt am ausgeprägtesten sind (s. Kapitel 4.2), zeigt sich eine permanente und reversible Änderung des Widerstandes beim Anlegen von höheren Spannungen von einigen Volt. Dieser RS-Effekt kann auf zwei unterschiedliche Arten gemessen werden, die im Folgenden an Hand eines Beispielen diskutiert werden. Als erste Möglichkeit kann eine normale I/U-Kennlinie bis in die relevanten Spannungsberiche von wenigen Volt aufgenommen werden (schwarz und rot als Hin- und Rückmessung dargestellt in Abb. 4.10a). Als zweite Variante wird die entsprechende Spannung nur in kurzen Pulsen an das Bauteil angelegt, während die eigentliche Messung des Widerstands nach jedem Puls bei einer geringen Messspannung (hier -10 mV) erfolgt (Abb. 4.11a).

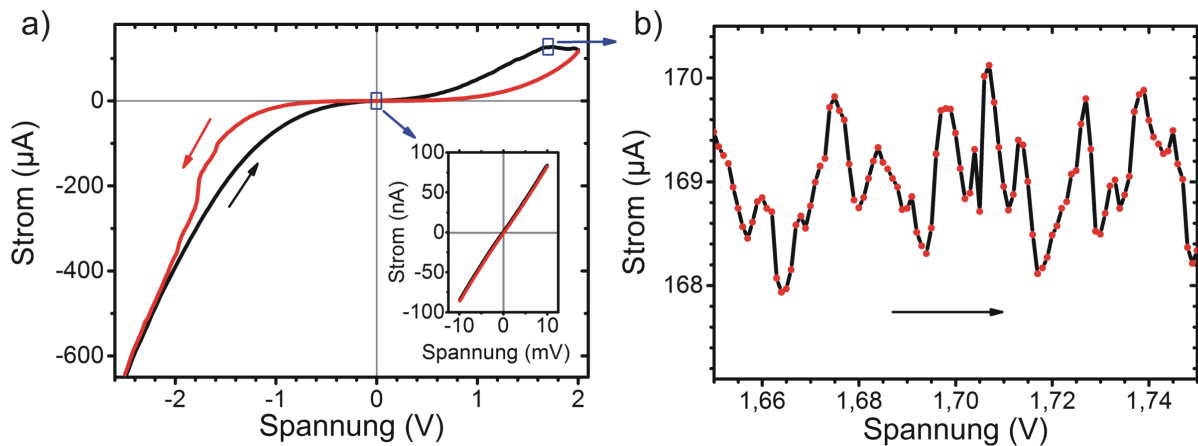


Abbildung 4.10: *a)* Typische I/U-Kennlinie eines AlQ_3 -Bauteils mit $A = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 12 \text{ nm}$ für Spannungen bis $\pm 2 \text{ V}$. Deutlich ist ein hysteretisches Verhalten zwischen beiden Messrichtungen zu erkennen. Eine Widerstandserhöhung und ein negativer differentieller Widerstand (NDR) ab $U > 1 \text{ V}$ (schwarz), sowie eine sprunghafte Stromzunahme ab $U < -1,6 \text{ V}$ (rot) ist zu erkennen. Die klein abgebildete, schwach nicht-lineare I/U-Kennlinie für kleine Spannungen bis $\pm 10 \text{ mV}$ zeigt keine Hysterese. *b)* Hochoaufgelöste Strommessung für den in *a)* blau markierten Bereich der Widerstandszunahme. Deutlich sind sprunghafte Änderungen des Stromes von bis zu $2 \mu\text{A}$ innerhalb von $5\text{--}10 \text{ mV}$ zu erkennen, was zu lokalem NDR führt.

Ein fast linearer Zusammenhang ergibt sich in der I/U-Kennlinie für kleine Spannungen bis $\pm 10 \text{ mV}$ (rechts unten in Abb. 4.10a), während dies für Spannungen bis ca. $\pm 2 \text{ V}$ nicht der Fall ist und zusätzlich mehrere diskussionswürdige Merkmale auftreten. Bei Betrachtung des Stromverlaufs von negativen zu positiven Spannungen (schwarz) ist ab ca. $+1,5 \text{ V}$ zu erkennen, dass sich die Stromstärke bei ansteigender Spannung nicht weiter erhöht und sogar leicht abnimmt, was als negativer differentieller Widerstand (NDR) bezeichnet wird und ein typisches Verhalten beim Auftreten von resistivem Schalten sein kann [Du12]. Als Erklärung kann ein Anstieg des Widerstands gesehen werden, was der zentrale Punkt bei RS-Phänomenen ist, wobei es eine Vielzahl an Erklärungsmodellen zu dessen Ursache gibt (siehe Kapitel 2.5).

Wird die Spannung in der Messung der I/U-Kennlinie nach ihrem maximalen Wert wieder verringert (rot dargestellt), ist der Strom nun deutlich geringer, als er bei der ersten Messung war. Dies

bedeutet, dass die Erhöhung des Widerstandes eine remanente Änderung darstellt. Unterschreitet die angelegte Spannung einen bestimmten negativen Wert (ca. $-1,5\text{ V}$), erhöht sich der Strom wieder deutlich und erreicht schließlich die Werte der ersten Messung, was über mehrere Stufen durch eine stärkere Zunahme des Stromes in einem jeweils sehr engen Spannungsbereich von ca. 100 mV geschieht. Insgesamt ergibt sich somit eine geschlossene Kurve, die einen hysteretischen Verlauf aufweist, bei der der Strom bei Hin- und Rückmessung einen unterschiedlichen Verlauf aufweist. Es ist ein vollständiger, geschlossener Umlauf möglich, womit die Widerstandsänderung als reversibel bezeichnet werden kann.

Eine hochaufgelöste Messung der I/U-Kennlinie (mit einer Schrittweite von 1 mV) im zuvor blau markierten Bereich des Plateaus zeigt in Abb. 4.10b sprunghafte Änderungen des Stromes von ca. $\pm 1\%$ um einen Mittelwert. Obwohl Sprünge im Stromverlauf für RS-Phänomene ein typisches Merkmal darstellen, wurde eine derart detaillierte Darstellung der Messwerte in der Literatur entweder bisher nicht berichtet oder nur in einem sehr speziellen Kontext diskutiert. Die Ursache dieser sprunghaften Änderungen des Stromes auf dieser sehr kleinen Skala kann möglicherweise in einem nicht vollständig kontinuierlichen physikalischen Vorgang gesehen werden.

Die zweite Möglichkeit der Charakterisierung des Widerstandsschaltens ist über das Anlegen von Spannungspulsen möglich. Hierbei werden kurze Pulse mit der Spannung U_{Puls} und der Dauer von $t_{Puls} = 500\text{ ms}$ an das Bauteil angelegt und nach einer Wartezeit von $2\text{--}50\text{ s}$ wird anschließend der Widerstand bei einer Spannung von -10 mV gemessen.

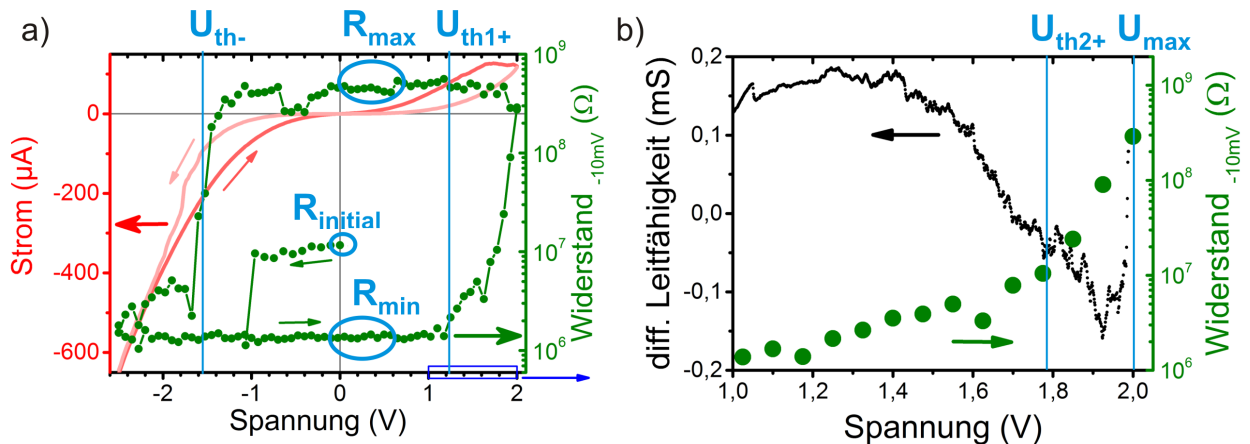


Abbildung 4.11: **a)** Messung des Widerstandes bei -10 mV (grün) nach dem Anlegen von Spannungspulsen der Dauer $t_{Puls} = 500\text{ ms}$ und der aufgetragenen Spannung als zweite Charakterisierungsmethode des resistiven Schaltens. Eine erste Messung nach negativen Spannungen verringert den Widerstand um ca. eine Dekade (Start). Für $U_{Puls} > +1\text{ V}$ nimmt der Widerstand um fast drei Dekaden zu. Erst ab $U_{Puls} < -1,6\text{ V}$ erreicht der Widerstand wieder den um drei Dekaden geringeren minimalen Widerstand, wodurch ein hysteretischer Verlauf entsteht. Die Änderung des Widerstands findet sich auch in der zur Veranschaulichung dargestellten I/U-Kennlinie (grau/rot) verfolgt werden. **b)** Die differentielle Leitfähigkeit (schwarz, berechnet aus der U/I-Kennlinie, gleitender Durchschnitt über 100 Werte) zeigt negative Werte ab $U_{Puls} > 1,7\text{ V}$, was mit dem Beginn der starken Widerstandszunahme aus der Pulsmessung zusammenfällt (grün).

Der Widerstand, den jedes Bauteil vor dem ersten Anlegen relativ hoher Spannungen (also $|U_{Puls}| > 0,1 \text{ V}$) aufweist, wird mit $R_{initial}$ bezeichnet. Von diesem ausgehend ist es für Bauteile, die einen RS-Effekt zeigen, durch negative Spannungspulse möglich, den Widerstand zum Teil um mehrere Größenordnungen zu verringern. Wie in Abb. 4.11a bei $U_{Puls} = -1 \text{ V}$ zu erkennen, erfolgt dies meist innerhalb nur eines Spannungsschrittes von $\Delta U_{Puls} = 100 \text{ mV}$ und in diesem Fall mit einer Widerstandsänderung von einer Dekade auf den minimalen Widerstand R_{min} (auch als LRS für *low resistance state* bezeichnet). Noch negativere Spannungen führen zu keiner signifikanten Änderung des Widerstandes (nicht gezeigt). Beim Anlegen positiver Spannungspulse beginnt der Widerstand ab einem bestimmten Schwellwert (hier $U_{th1+} \gtrsim +1,2 \text{ V}$) um mehrere (hier 3–4) Größenordnungen zu steigen. Wird bei einer beliebigen, maximal positiven Spannung gestoppt, wird der Widerstand R_{max} erreicht (auch als HRS für *high resistance state* bezeichnet). Da dieser von der verwendeten maximalen Spannung abhängt, ist er auch nur für die aktuelle Messung klar definiert. Beim sukzessiven Verringern der Spannung bis zu einer negativen Schwellspannung (hier $U_{th-} \approx -1,6 \text{ V}$), bleibt der Widerstand nahezu konstant. Erst beim Unterschreiten von U_{th-} verringert sich der Widerstand für $U_{Puls} \lesssim -1,6 \text{ V}$ bis zum Erreichen von annähernd R_{min} , was wiederum innerhalb eines schmalen Spannungsintervalls erfolgt. Damit ergibt sich ein geschlossener Verlauf für die Widerstandsmessung, was in dieser Arbeit vereinfachend als Hysterese bezeichnet wird und für ein Bauteil mehrfach gemessen werden kann (siehe auch Kapitel 4.3.5 zur Reproduzierbarkeit).

Wird die beispielhafte Messung aus Abb. 4.11a mit der ebenfalls dargestellten und zuvor diskutierten I/U-Kennlinie verglichen (rot/grau), gibt es eine klare Übereinstimmung der meisten Charakteristika. Das Plateau und der Bereich der NDR bei positiven Spannungen fällt mit der direkt gemessenen Zunahme des Widerstandes (grün) zusammen. Die stufenweise Erhöhung des Stromes bei negativen Spannungen passt zu der dabei gemessenen Abnahme des Widerstandes.

In Abb. 4.11b kann der Bereich des negativen differentiellen Widerstands im Spannungsbereich von $U_{Puls} = 1\text{--}2 \text{ V}$ im Detail betrachtet werden (schwarz). Die hierbei aufgetragenen differentielle Leitfähigkeit (Kehrwert des diff. Widerstandes) zeigt ab einer Spannung von $U_{Puls} \gtrsim +1,75 \text{ V}$ negative Werte. Dies fällt annähernd mit einer stärkeren Zunahme des Widerstandes bei der Messung mittels Spannungspulsen (grün) zusammen und wird hier als U_{th2+} bezeichnet. Für die Berechnung der diff. Leitfähigkeit wurde ein gleitender Durchschnitt über 100 Messwerte verwendet, um das sehr lokale Auftreten von negativen Werten der Ableitung (vgl. Abb. 4.10b) zu eliminieren.

Da die Messung mit Spannungspulsen u. a. eine direktere Aussage in Bezug auf die konkreten Widerstandsänderungen des Bauteils und die auftretenden Schwellspannungen liefert, sowie eine gezieltere Präparation einzelner Zustände erlaubt, wird diese Methode für weitere Messungen im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt angewendet.

Es soll noch auf zwei qualitative Unterschiede zwischen den hier vorgestellten Ergebnissen des RS (Abb. 4.11a) und denen von Grünewald (Abb. 2.13b) hingewiesen werden. Während hier fast immer der Widerstand bei der ersten Messung durch negative Spannungspulse verringert werden kann, steigt dieser bei Grünewald zunächst leicht an. Weiterhin existiert bei Grünewald bei positiven Spannungen ein Maximum des Widerstandes. Wird die RS-Messung vor dem Maximum gestoppt und die Rückmessung gestartet, wird genau die RS-Hysterese erhalten, die in dieser Arbeit ausschließlich gemessen wurde (und dort als *minor loop* bezeichnet wird). Entweder wurden in den hier

gezeigten Experimenten keine ausreichend hohen Spannungen angelegt oder der unterschiedliche Aufbau der OSV verhindert das Auftreten der notwendigen hohen elektrischen Felder. Eine mögliche Erklärung der Unterschiede wird im Zusammenhang des Transportmodells in Kapitel 4.7.2 präsentiert.

Das bis zu dieser Stelle beschriebene Verhalten bei der Charakterisierung der RS-Effekte steht exemplarisch für die allgemeinen Eigenschaften der meisten hergestellten Bauteile, während die jeweils auftretenden Unterschiede im folgenden Kapitel diskutiert werden.

4.3.2. Effektgröße, Anfangswiderstand und Schwellspannungen

Insgesamt gibt es von 122 daraufhin untersuchten Bauteilen 71 die RS-Effekte zeigen und auf 23 Proben verteilt sind, was einem relativen Anteil von fast 60% entspricht. Dabei gibt es neben den zuvor beschriebenen gemeinsamen Eigenschaften (s. Kapitel 4.3.1) auch einige Unterschiede. Diese betreffen vor allem die Höhe der insgesamt erzielten Widerstandsänderung R_{max}/R_{min} , die genaue Lage der Schwellspannungen U_{th+} und U_{th-} , sowie den vor dem ersten Spannungspuls vorliegenden Widerstand $R_{initial}$. Im Folgenden werden an 29 ausgewählten Bauteilen, deren Charakterisierung die Bestimmung dieser Größen erlauben, verschiedene Abhängigkeiten näher diskutiert, wobei deren aktive Fläche und die Dicke der AlQ_3 -Schicht im Bereich von $0,25-10^5 \mu m^2$ bzw. 12–67 nm liegen.

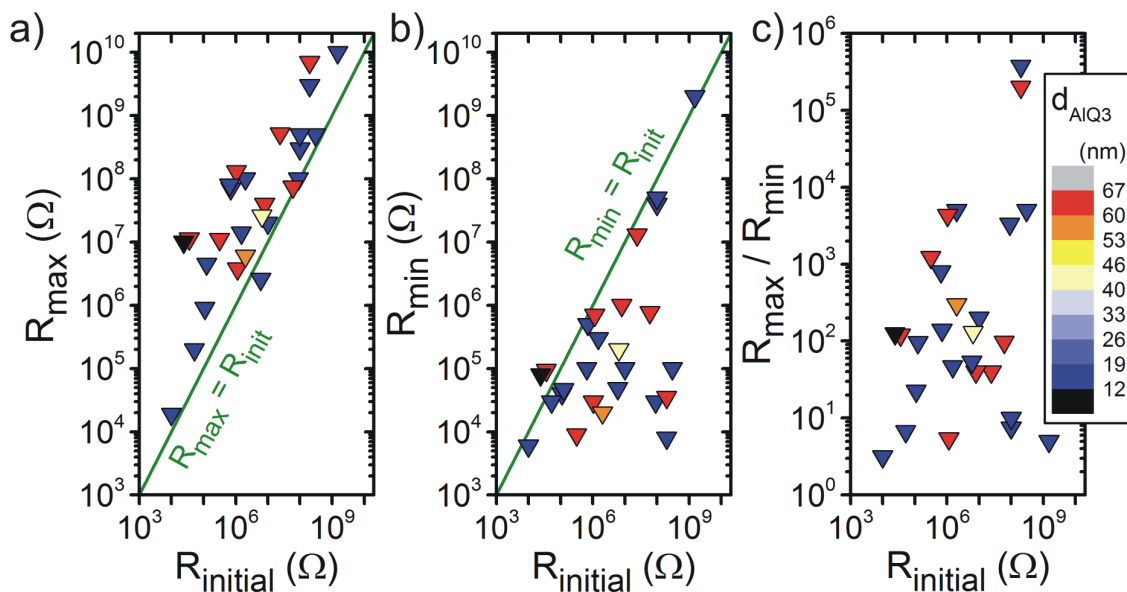


Abbildung 4.12: Charakteristische Widerstände der Hysteresekurven für ausgewählte Bauteile, die RS zeigen. d_{AlQ_3} dient jeweils als Farbkodierung. Der maximale (a) und minimale (b) Widerstand, sowie das Verhältnis beider Werte (c) aufgetragen über den Widerstand zu Beginn der Messung $R_{initial}$. Insgesamt nur vier Bauteile weisen $R_{init} > R_{max}$ oder $R_{init} < R_{min}$ auf. Die eingezeichneten Geraden verlaufen entlang gleicher Werte für beide Widerstände und trennen damit positiven von negativen Änderungen gegenüber $R_{initial}$.

Der Widerstand $R_{initial}$, den die ausgewählten Bauteile vor dem ersten Anlegen relativ hoher Spannungen ($> 0,1 V$) und somit direkt nach dem Herstellungsprozess aufweisen, zeigt eine breite

Streuung von Werten ($R_{initial} = 10^4 - 10^9 \Omega$), wie aus den drei Darstellungen in Abb. 4.12 zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung kann die Existenz von *pinholes* liefern, die auf Grund ihrer Verteilungsstatistik bei jedem Bauteil einen unterschiedlichen Widerstand hervorrufen können, wie es in Kapitel 2.4.5 diskutiert wurde.

Zwischen dem anfänglichen Widerstand $R_{initial}$ und der insgesamt erreichten Widerstandsänderung (R_{max}/R_{min}) konnte bei den hergestellten Bauteilen kein klarer Zusammenhang festgestellt werden, wie in Abb. 4.12c dargestellt ist. Nur die größte und die kleinste Änderung treten auch bei dem größten bzw. kleinsten Wert für $R_{initial}$ auf, während die Verteilung der anderen Werte kein offensichtliches Muster erkennen lassen. Erschwerend kommt bei dieser Betrachtung hinzu, dass nicht bei allen Bauteilen die gleichen Werte für die maximal angelegte Spannung U_{max} verwendet werden konnte, welche direkt den Wert für R_{max} beeinflusst, wie später mit Hilfe von Abb. 4.13a erläutert wird.

Sofern am Bauteil ein RS-Effekt gemessen werden konnte, war es außer bei drei Bauteilen immer möglich, den Widerstand zu Beginn der elektrischen Charakterisierung durch negative Spannungspulse zu verringern ($R_{init} > R_{min}$), was aus Abb. 4.12b bei der Darstellung von R_{min} über $R_{initial}$ ersichtlich wird. Für ein weiteres Bauteile gilt $R_{init} > R_{max}$, was in Abb. 4.12a deutlich wird. Außer für vier Bauteile liegt also der anfängliche Widerstand immer zwischen R_{max} und R_{min} . Alle Grafiken enthalten die Dicke der AlQ₃-Schicht als Farbzuordnung, wobei für keinen der untersuchten Parameter eine offensichtliche Abhängigkeit von dieser erkennbar ist. Eine Abhängigkeit von der aktiven Fläche ist ebenfalls nicht erkennbar (nicht dargestellt). Dies kann auch indirekt aus der Farbskalierung der AlQ₃-Dicke gesehen werden, da für $d_{AlQ_3} = 10 - 20 \text{ nm}$ (blau) nur kleine Flächen von $0,25 - 25 \mu\text{m}^2$ verwendet wurden und für $d_{AlQ_3} = 50 - 67 \text{ nm}$ (orange-rot) nur $10^3 - 10^5 \mu\text{m}^2$, die jeweils eine große Streuung über alle Widerstandswerte aufweisen.

Die Höhe der erreichbaren Widerstandsänderung (R_{max}/R_{min}) ist bei den hergestellten Bauteilen hauptsächlich, aber nicht ausschließlich, von der Höhe der maximal angelegten Spannungspulse (U_{max}) abhängig. Exemplarisch sind dazu in Abb. 4.13a die RS-Hysteresekurven für zwei verschiedene Werte für U_{max} dargestellt. Deutlich ist der Einfluss von U_{max} auf R_{max} und V_{th-} erkennbar, während der Anstieg des Widerstands nahezu identisch verläuft. Um eine Beschädigung der Bauteile durch eine zu große Spannung zu vermeiden, konnte kein Wert für einen größtmöglichen Effekt bestimmt werden. Allgemein ist es möglich mit Pulsen im Spannungsbereich von ca. 1 bis 2 V eine Änderung des bei -10 mV gemessenen Widerstands von bis zu fünf Größenordnungen zu erzeugen (s. Abb. 4.12c).

In Abb. 4.13b ist der Zusammenhang zwischen der für die Widerstandsverringering charakteristischen Schwellspannung U_{th-} und der zuvor maximal angelegten positiven Spannung U_{max} dargestellt. Trotz einer großen Streuung der einzelnen Werte ist ein ansteigender Trend erkennbar. Dabei ist also der Betrag der benötigten negativen Spannung U_{th-} um so größer, je größer zuvor die positive Spannung U_{max} war. Alle Werte erfüllen außerdem die Beziehung $-U_{th-} \lesssim U_{max}$, was durch die eingezeichnete Gerade bei $U_{th-} = -U_{max}$ ersichtlich ist. Um ein Bauteil in den niederohmigen Zustand zu bringen, muss der Betrag der negativen Spannung also in keinem Fall größer sein als die zuvor angelegte maximale Spannung, die den hochohmigen Zustand erzeugt hat, sondern ist nahezu immer deutlich kleiner.

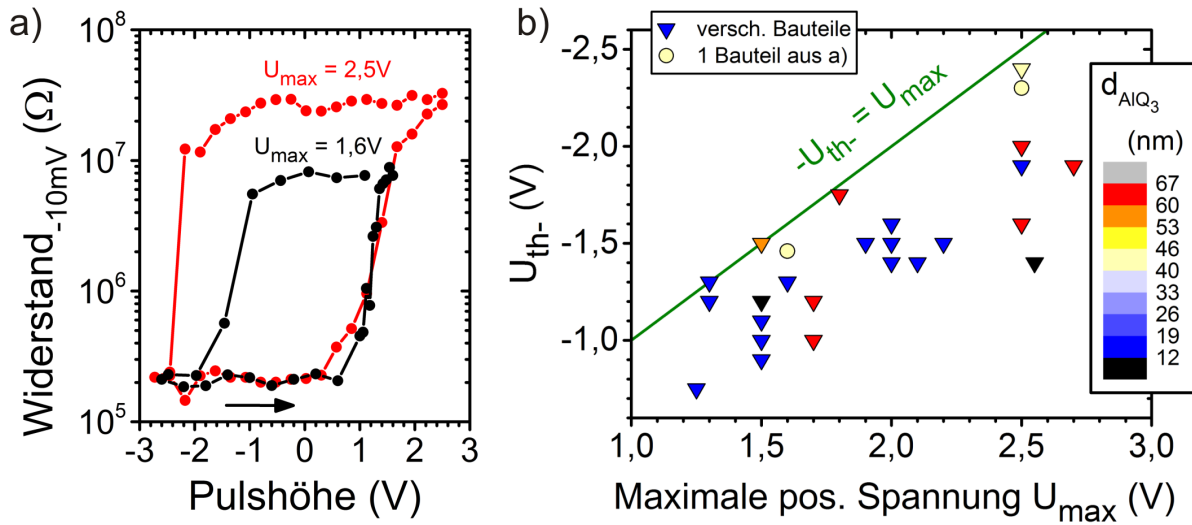


Abbildung 4.13: *a)* RS-Hysterese für $U_{max} = 1,6$ bzw. $2,5$ V für ein Bauteil ($A = 50 \times 50 \mu\text{m}^2$, $d_{AlQ_3} = 41$ nm). R_{max} und U_{th-} sind von U_{max} abhängig. *b)* Negative Schwellspannungen U_{th-} für die Widerstandsverringern in Hysteresekurven in Abhängigkeit von der zuvor maximal angelegten positiven Spannung U_{max} aller Bauteile, die einen RS-Effekt zeigen (invers skaliert, farbkodiert mit d_{AlQ_3}). Für alle Werte gilt $-U_{th-} \lesssim U_{max}$. Werte aus a) sind zusätzlich als Kreise eingezeichnet.

Zusätzlich ist V_{th-} für ein einzelnes Bauteil beispielhaft für zwei verschiedene U_{max} dargestellt (Kreise, Werte aus Abb. 4.13a), für die die gleichen Beobachtungen zutreffen.

Die beobachtete große Streuung der charakteristischen Spannungs- und Widerstandswerte zwischen verschiedenen Bauteilen kann als sehr individuelle Eigenschaft eines jeden Bauteils verstanden werden. Dies wiederum passt gut mit dem Vorhandensein von *pinholes*, deren individuellen Eigenschaften, sowie deren dabei zu Grunde liegender Verteilungsstatistik zusammen.

4.3.3. Temperaturabhängigkeit

Die Untersuchung der thermischen Stabilität der beim Durchlaufen der RS-Hysterese erzeugten Zustände kann Hinweise auf die Entstehungsursache der Effekte geben. Vor allem für thermisch aktivierte Vorgänge, wie Diffusions- oder auch Hoppingprozesse, sollte eine Temperaturabhängigkeit gemessen werden können, im Gegensatz zu Prozessen die beispielsweise ausschließlich auf Tunneln beruhen.

Grünwald u. a. haben gezeigt, dass sich verschiedene Zustände entlang einer RS-Hysteresekurve in LSMO/ AlQ_3 /Co in ihrer thermischen Stabilität unterscheiden können [Grü14; Grü15]. Bei diesen Experimenten ist der anfängliche Zustand $R_{initial}$ und der durch negative Spannungen erzeugte Zustand bei R_{min} thermisch stabil, während der durch positive Spannungen erzeugter hochohmiger Zustand bei R_{max} nach einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung einen erniedrigten Widerstand aufweist. Dieses Temperaturverhalten war ein zentraler Punkt bei der Entwicklung und Überprüfung des dort aufgestellten Transportmodells, welches die beobachteten Ergebnisse durch einen thermisch aktivierten Diffusionsprozess von Sauerstoffleerstellen erklärt, welche eine Tunnelbarriere an

der LSMO-Grenzfläche zum AlQ_3 bilden. Dieses Modell kann auf die hier untersuchten Bauteile übertragen werden, wenn übereinstimmende Ergebnisse bei gleichartigen Experimenten auftreten. Dies soll im Folgenden überprüft werden.

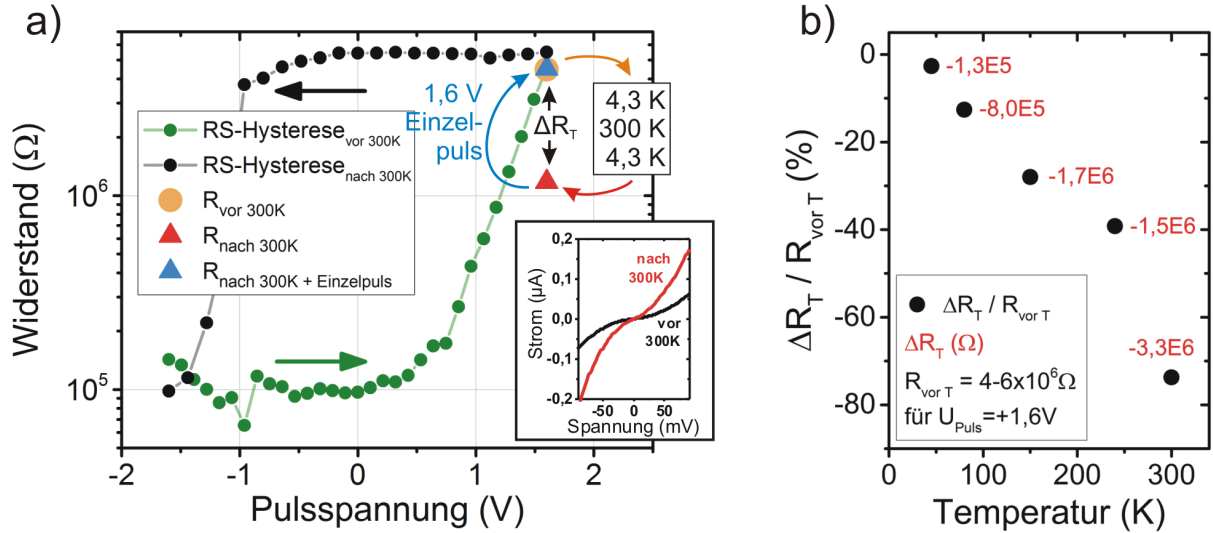


Abbildung 4.14: Für die Messung der thermischen Stabilität eines Zustandes wird bei 4,3 K die Hysterese bis zu einer bestimmten Spannung durchlaufen, der Widerstand $R_{\text{vor } T}$ gemessen, die Heizsequenz 4,3 K \rightarrow T \rightarrow 4,3 K durchlaufen, der Widerstand $R_{\text{nach } T}$ gemessen und die Änderung ΔR_T berechnet. **a)** Entsprechende Messung für $U_{\text{Puls}} = +1,6\text{V}$ und $T = 300\text{K}$ für ein Bauteil mit $A = 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 12\text{nm}$. Dargestellt ist die RS-Hysterese (grün), der Widerstand vor der Heizsequenz (orange) und danach (rot) und nach einem abschließenden Spannungspuls von +1,6 V (blau). **b)** Relative Änderung $\Delta R_T / R_{\text{vor } T}$ für Heiztemperaturen im Bereich $T = 300\text{--}45\text{K}$ bei $U_{\text{Puls}} = +1,6\text{V}$.

Um für die hier hergestellten Bauteile die thermische Stabilität der einzelnen durch Spannungspulse bei 4,3 K präparierten Zustände zu untersuchen, wurde eine Probe mit $A = 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 12\text{nm}$ kurzzeitig auf eine bestimmte Temperatur T geheizt, und die nach Abkühlen entstandene Widerstandsänderung nach $\Delta R_T = R_{\text{nach } T} - R_{\text{vor } T}$ berechnet, wobei Messspannungen von -10mV verwendet wurden.

In Abb. 4.14a ist ein solcher Messdurchlauf für $T = 300\text{K}$ dargestellt. Das Bauteil befindet sich im niederohmigen Zustand und es wird bei einer Temperatur von 4,3 K die RS-Hysterese von negativen Spannungen bis zu $U_{\text{Puls}} = +1,6\text{V}$ durchlaufen (grün) und anschließend der Widerstand $R_{\text{vor } 300\text{K}}$ gemessen (oranger Kreis). Es folgt der Temperaturzyklus (4,3 K \rightarrow 4,3 K \rightarrow 4,3 K) und die Messung des Widerstands $R_{\text{nach } 300\text{K}}$, woraus sich die Widerstandsänderung $\Delta R_{300\text{K}}$ berechnen lässt. Zusätzlich sind die I/U-Kennlinien dargestellt, die vor (schwarz) und nach (rot) der Temperaturerhöhung auf 300 K gemessen wurden.

Für den hier abgebildeten Fall ändert sich der Widerstand um $\Delta R_{300\text{K}} = -3,3 \cdot 10^6 \Omega$, was bezogen auf $R_{\text{vor } 300\text{K}}$ einer relativen Änderung von ca. 74 % entspricht und in Abb. 4.14b aufgetragen ist. Ebenfalls sind die Werte für gleichartige Experimente weiterer Temperaturen im Bereich von $T = 300\text{--}45\text{K}$ zu sehen. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der relativen Wider-

standsänderung mit abnehmender Temperatur. Vor jedem einzelnen Temperaturzyklus wurde die RS-Hysteresekurve erneut vollständig durchlaufen und anschließend der entsprechende Zustand präpariert (hier immer $U_{Puls} = +1,6\text{ V}$).

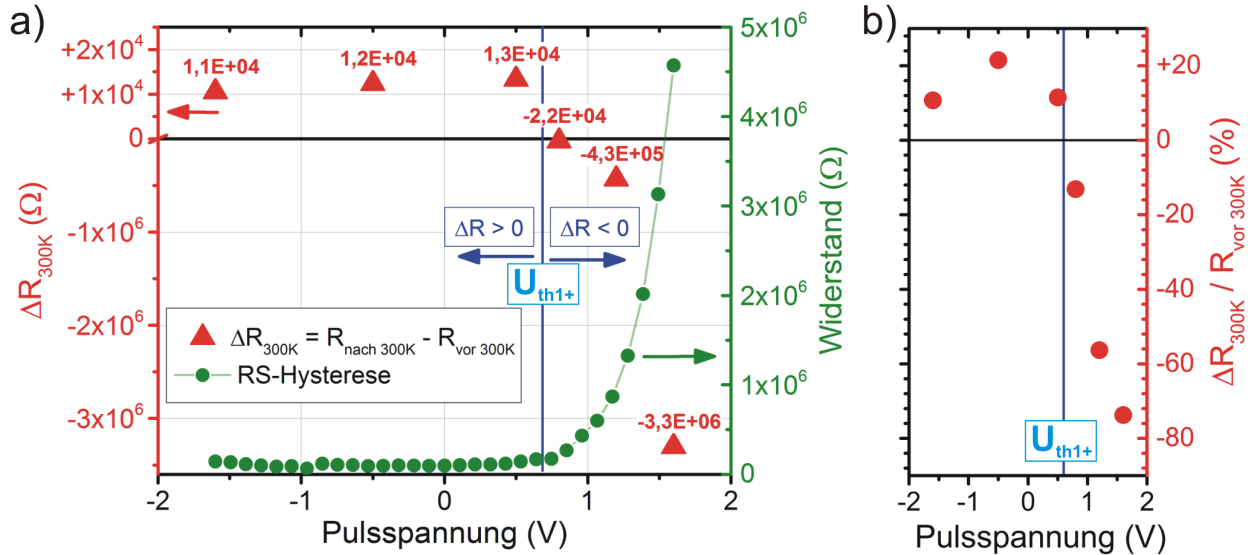


Abbildung 4.15: Thermische Stabilität von Zuständen, die durch eine bei verschiedenen Werten angehaltene RS-Hysteresis präpariert wurden und anschließend die Heizsequenz $4,3\text{ K} \rightarrow 300\text{ K} \rightarrow 4,3\text{ K}$ durchliefen. **a)** Widerstandsänderung $\Delta R_{300\text{ K}} = R_{\text{nach } 300\text{ K}} - R_{\text{vor } 300\text{ K}}$ (rot). Es zeigt sich $\Delta R > 0$ für $U_{Puls} < +0,6\text{ V}$ und $\Delta R < 0$ für $U_{Puls} > +0,6\text{ V}$. Die Spannung für den Vorzeichenwechsel ($U_{Puls} \approx +0,6\text{ V}$) fällt mit dem Beginn der Widerstandszunahme in der linear dargestellten RS-Hysteresis (grün) zusammen. **b)** Die relative Änderung des Widerstandes (bezogen auf $R_{\text{vor } 300\text{ K}}$) zeigt eine deutliche Zunahme für $U_{Puls} > +0,6\text{ V}$.

Vergleichbare Experimente sind weiterhin für verschiedene Pulsspannungen durchgeführt worden, bei denen die RS-Hysteresis jeweils beendet und anschließend der erläuterte Heizzyklus mit $T = 300\text{ K}$ durchgeführt wurde. In Abb. 4.15a sind für sechs verschiedene Endwerte der Hysteresis die sich dafür ergebende Widerstandsänderung $\Delta R_{300\text{ K}}$ über die zuletzt angelegte Pulsspannung aufgetragen (rot). Bei der Betrachtung fällt auf, dass die Widerstandsänderung positive Werte annimmt für $U_{Puls} < +0,6\text{ V}$, während diese für $U_{Puls} > +0,6\text{ V}$ negativ sind. Weiterhin ergeben sich mit $|\Delta R_{U_{Puls} < 0,6\text{ V}}| \approx 10\text{ k}\Omega$ für die positive Änderung des Widerstands deutlich kleinere absolute Werte als dies für die negative Widerstandsänderung mit Werten bis in den $\text{M}\Omega$ -Bereich der Fall ist. Wird wiederum die relative Änderung des Widerstandes in Abhängigkeit von U_{Puls} betrachtet (Abb. 4.15b), liegen alle drei positiven Werte in einem schmalen Bereich von $10\text{--}20\%$, während die negativen Werte mit der Höhe der Spannung größer werden und für $T = 300\text{ K}$ und $U_{Puls} = +1,6\text{ V}$ den maximal gemessenen Wert von -74% erreichen. Die in beiden Grafiken eingezeichnete Spannung $U_{Puls} = +0,6\text{ V}$ (blau), die die positiven von den negativen Werten der Widerstandsänderung abgrenzt, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Beginn der in der linear aufgetragenen RS-Hysteresis (grün) deutlich erkennbaren Widerstandszunahme und damit U_{th1+} . Die Spannung $U_{Puls} = U_{th1+} = +0,6\text{ V}$ markiert somit den Wechsel des Vorzeichens der Widerstandsänderung und

kann in dieser Hinsicht als thermisch stabilster Punkt entlang der RS-Hysteresekurve angesehen werden. Dies bedeutet jedoch nicht, dass bei Temperaturänderungen die Werte der Widerstände nach verschiedenen Spannungspulsen diesen Wert auch erreichen, da hierfür die jeweilige absolute Änderung zu gering ist, wie es für die in Abb. 4.14a größte gemessene Widerstandsänderung ersichtlich ist.

Es lässt sich zusammenfassen, dass bei dem hier untersuchten Bauteil die thermische Stabilität des Widerstands eine Abhängigkeit von der Höhe des zuletzt angelegten Spannungspulses entlang der RS-Hysteresekurve zeigt. Dabei sind Zustände weniger thermisch stabil und verringern ihren Widerstand nach einer Erwärmung umso mehr, je höher der letzte positive Spannungspuls war, mit dem dieser präpariert wurde, wenn dieser größer als die Schwellspannung für die Widerstandszunahme in der Hysteresekurve ist (hier $U_{th1+} = +0,6 \text{ V}$). Unterhalb dieser Schwelle konnte nach dem Erwärmen zwar bei allen drei Messungen eine positive Widerstandsänderung beobachtet werden, diese zeigt jedoch keine signifikante Abhängigkeit von der Höhe der Spannungspulse.

Die maximal gemessene Änderung tritt bei der höchsten verwendeten Temperatur (300 K) und Spannung (+1,6 V) auf und ändert den Widerstand des Bauteils um 74 %, was im Vergleich zu der durch die RS-Hysteresekurve hervorgerufenen Widerstandsänderung von fast zwei Größenordnungen relativ gering ist. Der Unterschied zwischen thermischer (meV-Bereich) und elektrischer Energie (eV-Bereich) beträgt allerdings auch drei Größenordnungen.

Werden die hier diskutierten Ergebnisse mit denen von Grünwald verglichen [Grü14] ergibt sich eine gute Übereinstimmung in mehreren Aspekten. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der relativen Widerstandsänderung aus Abb. 4.14b und auch die Werte der relativen Änderung von 0–80 % sowie das negative Vorzeichen (Verringerung des Widerstandes) entsprechen in hohem Maße denen aus [Grü14]. Während der mit negativen Spannungspulsen präparierte Zustand bei Grünwald jedoch keine Widerstandsänderung zeigte, konnte bei dem hier untersuchten Bauteil eine geringe Widerstandserhöhung festgestellt und darüber hinaus das Vorhandensein einer Schwellspannung für den Vorzeichenwechsel von ΔR_T gefunden werden.

Die durchgeführten temperaturabhängigen Messungen geben auf Grund der guten Übereinstimmung mit [Grü14; Grü15] Anlass dazu, das dort entwickelte Modell für resistives Schalten in organischen Spinventilen auch auf die hier untersuchten Bauteile anwenden zu können. Dieses wird in Kapitel 2.6 allgemein und in Kapitel 4.7 im Zusammenhang mit den vorliegenden Ergebnissen diskutiert und beruht auf der thermisch aktivierten Diffusion von Sauerstoffleerstellen und deren Einfluss auf eine Tunnelbarriere an der LSMO-Grenzfläche zum AlQ_3 .

4.3.4. Abhängigkeit von der Pulslänge

Eine weitere Größe zur Überprüfung des zu Grunde liegenden Modells des Ladungsträgertransports ist die Länge der einzelnen Spannungspulse. Bei Experimenten von Grünwald [Grü14; Grü15] (Modell siehe Kapitel 2.6) zeigte sich ein deutlicher Zusammenhang der erreichbaren Widerstandsänderung innerhalb einer Hysteresekurve von der verwendeten Pulsdauer. Dies wird als Bestätigung für die relativ ungestörte Bewegung von Ladungsträgern in einem elektrischen Feld unter Berücksichtigung einer Rückstellkraft angesehen, durch die die Breite der im Ladungsträgertransport beteiligten

Tunnelbarriere bestimmt wird.

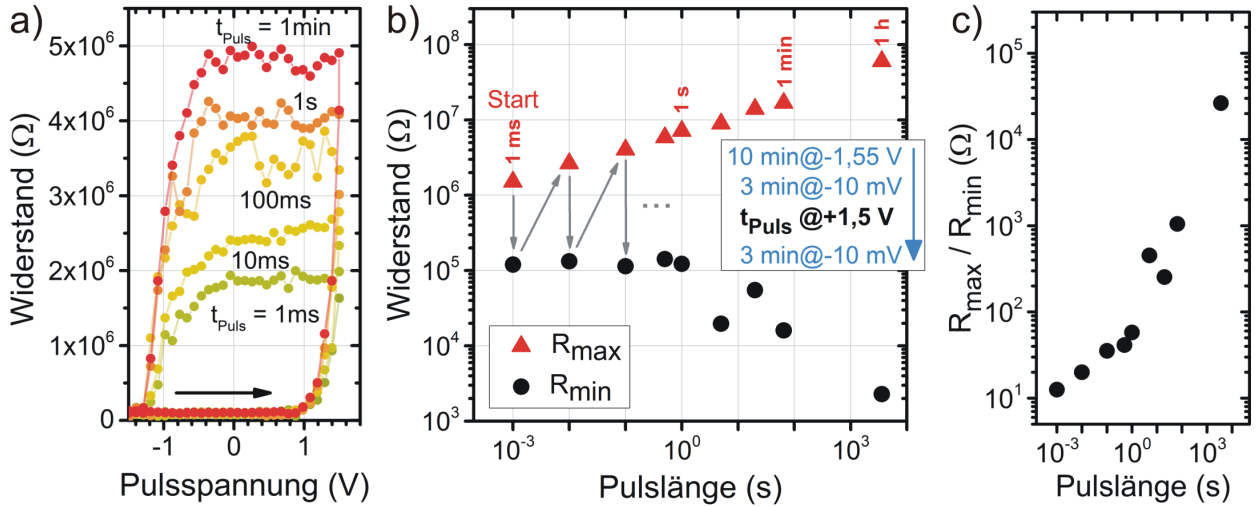


Abbildung 4.16: Einfluss der Dauer der Spannungspulse auf verschiedene Größen für ein Bauteil mit $A = 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und $d_{AlQ_3} = 12$ nm. **a)** RS-Hysteresen für verschiedene Pulslängen erreichen unterschiedliche maximale Widerstände. **b)** Minimaler und maximaler Widerstand der RS-Hysterese曲ven verschiedener Pulslängen (1 ms-1 h) und $U_{Puls} = +1,5$ V. Die Pfeile deuten die Reihenfolge der Messungen an. Messsequenz: $-1,55$ V für 10 min $\rightarrow -10$ mV für 3 min \rightarrow Messung R_{min} $\rightarrow -10$ mV für $t_{Puls} = 1$ ms-1 h $\rightarrow -10$ mV für 3 min \rightarrow Messung R_{max} . **c)** Verhältnis von R_{max}/R_{min} aus **b)** aufgetragen über die Pulslänge.

Für dasselbe Bauteil, welches für die temperaturabhängigen Experimente verwendet wurde, wurde daher die Abhängigkeit des resistiven Schaltens von der verwendeten Dauer der Spannungspulse untersucht. In Abb. 4.16a sind dazu fünf Hysterese曲ven dargestellt, die jeweils mit Pulslängen von 1 ms bis 1 min bei $T = 4,3$ K präpariert wurden. Deutlich ist erkennbar, dass der maximal erreichbare Widerstand R_{max} mit zunehmender Pulslänge größer wird. Diese Beobachtung steht im Zusammenhang mit dem Verlauf der Widerstandszunahme im Bereich von $U_{Puls} \gtrsim +1$ V. Hier erfolgt mit zunehmender Pulslänge eine geringfügige Verschiebung von U_{th1+} zu kleineren Werten, was bei gleichbleibender maximaler Spannung $U_{max} = +1,5$ V und Schrittweite $\Delta U_{Puls} \approx 100$ mV in einem größeren Wert für R_{max} resultiert.

Für eine detailliertere Analyse wird der folgende Messablauf für verschiedene Pulslängen durchgeführt. Der niedrige Widerstand R_{min} wird zunächst präpariert, indem für 10 Minuten eine Spannung von $-1,55$ V, anschließend die Messspannung -10 mV für drei weitere Minuten angelegt und am Ende R_{min} bestimmt wird. Es folgte jeweils ein Spannungspuls definierter Länge von 1 ms bis zu 1 Stunde und immer mit der Höhe von $+1,5$ V, sowie erneut die 3-minütige Messsequenz bei -10 mV für R_{max} . In Abb. 4.16b ist R_{max} (rot) und R_{min} (schwarz) über die jeweils verwendete Pulslänge aufgetragen, wobei die Pfeile die Reihenfolge der Messsequenz angeben und bei der Präparation des Zustandes bei der kürzesten Pulslänge begonnen wurde.

Deutlich ist für R_{max} (rot) erkennbar, dass dieser in der doppelt-logarithmischen Darstellung direkt mit der Pulslänge um fast zwei Größenordnungen zunimmt. Für R_{min} (schwarz) ist für $t_{Puls} < 1$ s kein Einfluss von der Pulslänge ersichtlich, während dieser für $t_{Puls} > 1$ s um fast zwei

Größenordnungen abnimmt.

Wird das Verhältnis R_{max}/R_{min} gebildet, ergeben sich in der doppelt-logarithmischen Darstellung 4.16c zwei Bereiche, die einen unterschiedlich starken Anstieg der Werte zeigen. Der größere Anstieg für $t_{Puls} > 1$ s wird dabei durch die einsetzende Verringerung von R_{min} hervorgerufen.

Werden die Ergebnisse wieder mit denen von Grünewald verglichen, ergibt sich für den ersten Bereich mit $t_{Puls} < 1$ s eine sehr gute qualitative Übereinstimmung, welche die direkte Zunahme des Widerstandes mit der Pulsdauer darstellt. Quantitativ unterscheiden sich die Ergebnisse deutlich, da die absoluten und relativen Widerstandsänderungen bei den Experimenten von Grünewald mit $0,7\text{ k}\Omega$ bzw. 70 % über den gesamten untersuchten Bereich der Pulslänge von 0,1 ms bis 1 s wesentlich kleiner sind als bei den hier gezeigten mit einer Änderung von zwei Größenordnungen im Bereich von einigen $\text{M}\Omega$. Die quantitativen Unterschiede erscheinen plausibel, da die aktive Fläche der Bauteile von Grünewald um drei Größenordnungen größer ist.

Als Erklärung der beobachteten Messungen kann mit guter Übereinstimmung das von Grünewald entwickelte Modell angewendet werden. Dies beinhaltet die Annahme, dass der Widerstand des Bauteils durch eine Tunnelbarriere veränderlicher Breite und Höhe dominiert wird. Die Breite der Barriere selbst wird durch die Drift von Ladungsträgern (v. a. Sauerstoffleerstellen) bestimmt, die auf Größe und Dauer des durch die Spannungspulse hervorgerufenen elektrischen Feldes reagieren und dadurch die Größe der Widerstandsänderung zwischen R_{max} (HRS) und R_{min} (LRS) bestimmen. Der kontinuierliche Verlauf von R_{max} über den gesamten Messbereich der Pulslänge lässt auf eine relativ ungestörte Ladungsträgerdrift schließen, die durch eine zunehmende Gegenkraft gebremst wird.

Die Verringerung des Widerstandes R_{min} für $t_{Puls} > 1$ s stellt eine interessante Eigenschaft dar, die bei Experimenten von Grünewald so nicht beobachtet wurde. Dabei ist hervorzuheben, dass es zu den hierbei relevanten Pulslängen von mehr als einer Sekunde bei Grünewald keine Messwerte gibt, die einen Vergleich ermöglichen würden. Eine plausible Erklärung kann jedoch im Rahmen des dort entwickelten Modells in folgender Weise gefunden werden.

Ab einer bestimmten Pulsdauer (in diesem Fall $t_{Puls}^{Grenz} = 1$ s) der positiven Spannung reicht die räumliche Ausdehnung der Sauerstoffleerstellen so weit in die LSMO-Schicht hinein, dass diese mit den negativen Zwischengitterplätzen rekombinieren können. Dabei ist für R_{max} keine signifikante Änderung des Anstiegs ab dieser Pulslänge zu erkennen, was möglicherweise durch den ohnehin sehr großen Widerstand auf Grund der großen Ausdehnung der Barriere begründet werden kann. Wird jedoch anschließend für die Vervollständigung der Messsequenz durch die für 10 min angelegte Spannung von $-1,55$ V der niederohmige Zustand erzeugt, fehlen die zuvor rekombinierten Ladungsträger bei der Bildung der schmalen Barriere, deren Ausdehnung dadurch nun entsprechend geringer ist als beim vorherigen Durchlauf mit $t_{Puls} < t_{Puls}^{Grenz}$. Das Ergebnis ist ein entsprechend geringerer erreichbarer Wert für R_{min} im LRS. Durch weiteres Erhöhen der Pulslänge kann dieser Vorgang wiederholt werden.

Dies sollte jedoch nicht für beliebig lange Pulslängen gelten, denn diesem Erklärungsansatz zu Folge wird die Anzahl der verbleibenden Leerstellen durch diesen Rekombinationsvorgang stetig kleiner. Für die hier verwendeten Messparameter kann davon ausgegangen werden, dass in der Tat keine Bildung von neuen Leerstellen erfolgt. Dies wird später durch das Fehlen des Widerstandma-

ximums in der RS-Hysterese im Vergleich zu Grünwald begründet, da bei den hier verwendeten Bauteilen die dafür benötigten elektrischer Felder im LSMO nicht erreicht werden. Bis zu dem höchsten hier verwendeten Wert von $t_{Puls} = 1$ h wurde der Zustand von zu vielen Rekombinationsvorgängen jedoch offensichtlich noch nicht erreicht. Unter den genannten Voraussetzungen kann ab einer bestimmten Pulslänge (bei diesem Bauteil 1 s) der gesamte Prozess der RS-Hysterese nur als reversibel betrachtet werden, wenn auch eine Möglichkeit der Leerstellenerzeugung existiert.

Um eine praktikable Messzeit bei Hysteresekurven zu gewährleisten, wurde für alle weiteren Messungen standardmäßig $t_{Puls} = 0,5$ s verwendet.

Abschließend soll noch angemerkt werden, dass beim Anlegen eines Spannungspulses die Erhöhung der Pulslänge ein qualitativ ähnliches Resultat in Form einer Erhöhung von R_{max} hat, wie eine Erhöhung der Spannung. Die quantitativen Unterschiede der Abhängigkeiten wurden vergleichend nicht analysiert.

4.3.5. Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit einer Hysteresekurve und die damit verbundene Zuverlässigkeit der Präparation von Widerstandszuständen abschätzen zu können, wurden sechs aufeinander folgende Hysteresekurven ohne Veränderung der Parameter bei 4,3 K aufgenommen. Wie in Abb. 4.17 deutlich wird, sind zwischen den identisch durchgeführten Messungen der Hysteresekurven Unterschiede zu erkennen. Für die maximal und minimal erreichbaren Widerstandswerte sind relative Abweichungen von $\Delta R_{HRS}/R_{HRS} = 37\%$ und $\Delta R_{LRS}/R_{LRS} = 31\text{--}65\%$ erreichbar. Während der Übergänge zwischen den beiden Widerständen beträgt die relative Abweichung des dabei auftretenden Spannungsbereiches weniger als 10%. Diese Betrachtung stellt nur eine grobe Abschätzung für die Reproduzierbarkeit dar und steht auch im Zusammenhang mit der im vorigen Kapitel dargelegten Abhängigkeiten von der Pulsdauer.

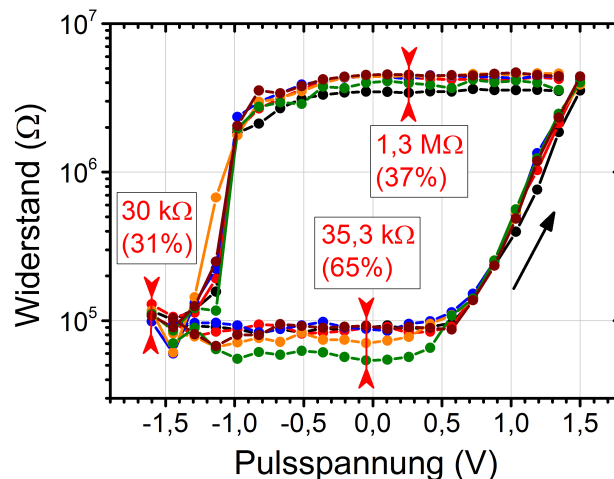


Abbildung 4.17: Sechs aufeinander folgende Hysteresemessungen mit identischen Einstellungen für eine Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Widerstandszustände. Eine relative Reproduzierbarkeit von 31–65 % ist erreichbar.

Für die Diskussion über die Reproduzierbarkeit bei der Präparation von RS-Zuständen kann die Detailaufnahme der I/U-Kennlinie für hohe Spannungen aus Abb. 4.10b hilfreich sein. Dort sind die sprunghaften Schwankungen des Stromes in jeweils sehr kleinen Spannungsbereichen zu sehen, die in Zusammenhang mit der Zunahme des Widerstandes stehen und in kleinen Spannungsintervallen im mV-Bereich einen negativen differentiellen Widerstand zeigen. Sie treten im Bereich relativ großer positiver Spannungen in den RS-Hysteresekurven auf, in denen sich der Widerstand signifikant erhöht. Wird die Änderung der Stromstärke aus diesem Bereich der I/U-Kennlinie im Verhältnis zur Spannungsänderung ermittelt, ergibt sich für die dargestellten Daten ein Wert von $(\Delta I/I)/\Delta U = (1,5 \mu\text{A}/170 \mu\text{A})/5 \text{ mV}$, was eine relative Änderung der Stromstärke von ca. 0,2 % pro mV entspricht. Da für die Messung der Hysteresekurven häufig Spannungsschritte von 200 mV verwendet werden, kann hierbei die relative Änderung des Stromes auf ca. 40 % abgeschätzt werden, was auch im Bereich der aus Abb. 4.17 ermittelten Werte liegt.

Aufgrund der eingeschränkten Reproduzierbarkeit der Hysteresekurven ist die Präparation der einzelnen Zustände entlang der RS-Hysteresen ebenfalls begrenzt. Dieser Tatsache kommt in Kapitel 4.4.3 Bedeutung zu, wenn die schwierige Reproduzierbarkeit von MR-Ergebnissen bei verschiedenen Widerstandszuständen diskutiert wird.

4.4. Wechselwirkung zwischen MR und RS

In den vorangegangenen Abschnitten 4.2 und 4.3 wurden die gemessenen MR- und RS-Effekte der hergestellten Bauteile im Detail unabhängig voneinander analysiert. Darüber hinaus führt jedoch die Kombination beider Mess- und Präparationsmethoden zu interessanten Ergebnissen, die einen großen Teil der Bauteilcharakterisierung darstellen und im Folgenden betrachtet werden.

4.4.1. MR-Messungen entlang einer RS-Hysterese

Werden innerhalb einer Hysteresekurve, wie sie für die Charakterisierung der RS-Effekte aufgenommen wurden, an ausgewählten Punkten jeweils MR-Messungen durchgeführt, zeigen sich außerordentlich interessante Ergebnisse. Es gibt wenige ähnliche Experimente [Pre11; Pre13; Grü15] (siehe auch Kapitel 2.6), deren Ergebnisse sich jedoch an einigen Stellen signifikant von den hier erhaltenen unterscheiden.

In Abb. 4.18a sind zunächst zwei typische RS-Hysteresekurven dargestellt, wie sie für zwei gleichartig hergestellte Bauteile mit $A = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ und $d_{AlQ_3} = 12 \text{ nm}$ gemessen wurden. Im Folgenden werden die Ergebnisse von Bauteil A diskutiert, während diese für Bauteil B qualitativ ähnlich sind und vergleichend anhand der Grafik nachvollzogen werden können.

Mit Hilfe der Spannungspulse zwischen $-1,6 \text{ V}$ und $+1,3 \text{ V}$ konnte bei Bauteil A eine Änderung des Widerstands in einem Bereich von 3 - 4 Größenordnungen erreicht werden, während der anfängliche Widerstand $R_{initial}$ zwischen R_{max} und R_{min} liegt. Nach jedem der farblich unterschiedlich gekennzeichneten Abschnitten entlang der RS-Hysterese wurden nun einzelne MR-Messungen durchgeführt, die in Abb. 4.18b zusammenfassend dargestellt sind. Dabei wird für eine bessere Vergleichbarkeit der relative MR mit $\Delta R/R$ verwendet (s. Kapitel 2.3.4) und die einzelnen Kurven

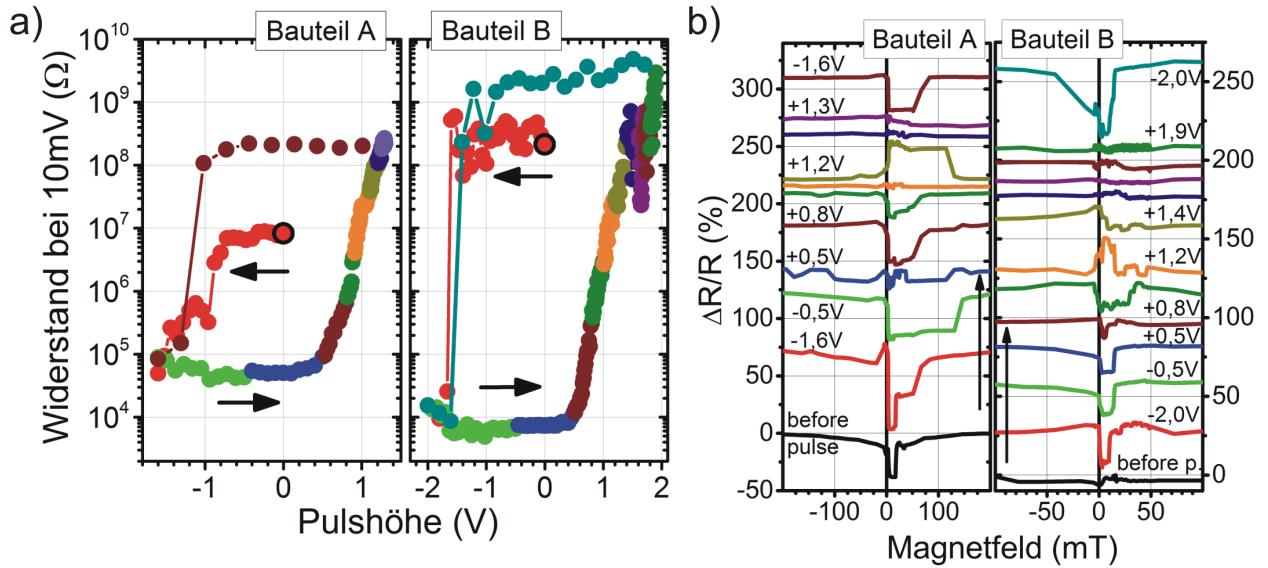


Abbildung 4.18: *a)* Hystereskurven von zwei nanostrukturierten AlQ_3 -Bauteilen (je $A = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 12 \text{ nm}$). Nach jedem farbigen Abschnitt wurden die im rechten Bildteil dargestellten MR-Messungen mit identischen Einstellungen durchgeführt. *b)* MR-Messungen, die an verschiedenen Stellen der Hysteresekurve durchgeführt wurden. Deutlich ist eine Änderung der Koerzitivfelder, der Effektgröße und ein Vorzeichenwechsel des relativen MR in Abhängigkeit der Position auf der Hysteresekurve zu sehen. Durch Farben gekennzeichnete Messungen gehören für jedes Bauteil in a) und b) jeweils zusammen.

sind so gegeneinander verschoben dargestellt, dass sie sich gerade nicht überschneiden.

Beginnend bei der untersten MR-Messung (schwarz) zeigt diese den bei -10 mV gemessenen MR bevor der erste Spannungspuls an das Bauteil angelegt wurde (also mit R_{initial} als schwarzer Kreis in der Darstellung der Hysterese markiert). Es ist ein deutlicher MR von ca. $-19,8\%$ zu erkennen, sowie die zwei Koerzitivfelder des Schaltvorgangs. Nachdem die ersten Spannungspulse bis $-1,6 \text{ V}$ für den Beginn der Hysteresekurve an die Probe angelegt wurden, zeigen sich Änderungen des erneut gemessenen MR-Effekts (rot). Zunächst hat sich die Größe des Effektes auf ca. -70% vergrößert. Weiterhin sind zwar beide Koerzitivfelder noch bei gleichen Magnetfeldern lokalisiert, jedoch erscheint nun zusätzlich ein weiteres Schaltereignis, was bei einem deutlich größeren Koerzitivfeld von ca. 50 mT liegt. Wird die Hysteresekurve nun bis $U_{\text{Puls}} = -0,5 \text{ V}$ durchlaufen (grün), liegt die Effektgröße bei ca. -14% , jedoch hat sich das Koerzitivfeld des wieder einfachen Schaltvorgangs im Vergleich zu Beginn deutlich auf ca. 130 mT verschoben. Weitere Veränderungen von Effektgröße und Lage der Schaltfelder sind auch bei weiteren Pulsen zu beobachten.

Von besonderer Bedeutung sind des weiteren die folgenden Beobachtungen. **1.)** Auch wenn die Höhe des angelegten Pulses nicht zu einer signifikanten Änderung des Widerstandes führt ($U_{\text{Puls}} < U_{\text{th+}}$), kann eine Änderung der anschließenden MR-Messung beobachtet werden (z. B. bei $U_{\text{Puls}} = -1,6 \text{ V}$ (rot) und $-0,5 \text{ V}$ (grün) für Bauteil A) **2.)** Für $U_{\text{Puls}} \geq 1,1 \text{ V}$ (orange, blau, violett) bei einem Widerstand von mehr als $3 \cdot 10^7 \Omega$ kommt es zu einem nahezu vollständigen

U_{Puls}	Farbliche Darstellung	Widerstand	Relativer MR	$R_{AP}-R_P$
-0,5 V	hellgrün	$4,3 \cdot 10^4 \Omega$	-30,5 %	$-1,3 \cdot 10^4 \Omega$
+0,8 V	braun	$6,5 \cdot 10^5 \Omega$	-23,9 %	$-1,5 \cdot 10^5 \Omega$
vor 1. Puls	schwarz	$8,1 \cdot 10^6 \Omega$	-19,8 %	$-1,6 \cdot 10^6 \Omega$

Tabelle 4.1: Werte für Widerstand, Magnetowiderstand und für $R_{AP} - R_P$ für Bauteil A aus Abb. 4.18 für drei ausgewählte Pulsspannungen. Der absolute Widerstand R unterscheidet sich dabei um mehr als drei Größenordnungen. Da der relative MR nahezu konstant ist, ändert sich damit der absolute MR $R_{AP} - R_P$ entsprechend. RS- und MR-Ursache sind daher am gleichen Ort lokalisiert.

Verschwinden des MR-Effekts. **3.)** Bemerkenswert ist weiterhin die MR-Messung bei $U_{Puls} = 1,2 \text{ V}$ (beige), bei der eine Umkehr des Vorzeichens hin zu einem positiven MR-Effekt von ca. 23,5 % zu beobachten ist. Dies ist einerseits beachtenswert, da die vorherige und die beiden nachfolgenden Messungen entlang der Hysteresekurve keinen MR-Effekt zeigen. Andererseits ist die Tatsache, dass bei ein und dem selben Bauteil verschiedene Vorzeichen des relativen MR-Effekts auftreten an sich ungewöhnlich und selten dokumentiert [Pan12].

Nachdem abschließend durch $U_{Puls} = -1,6 \text{ V}$ wieder der Anfangswert der Hysteresekurve mit $R \approx 8 \cdot 10^5 \Omega$ erreicht wurde, ist auch der Magnetowiderstand mit -28,4 % wieder ähnlich zu anfänglichen Messungen, das Koerzitivfeld beträgt jedoch weiterhin ca. 50 mT.

Über eine Veränderung der Größe von MR-Effekten in Abhängigkeit der Höhe der zuvor angelegten Spannungspulse bei ähnlichen Bauteilen wurde bereits u. a. in [Pre11; Pre13] berichtet. Zur Umkehr des Vorzeichens des MR-Effekts bei einem organischen Spinventil in Verbindung mit zuvor angelegten Spannungen gibt es bisher keine Veröffentlichungen und diese Beobachtung ist somit qualitativ neu.

In Tabelle 4.1 sind weiterhin konkrete Zahlenwerte aus Abb. 4.18 für Bauteil A zusammengefasst, deren Interpretation eine wichtige Schlussfolgerung zulassen. Hierfür werden für drei ausgewählte Zustände auf der Hysteresekurve MR-Messungen betrachtet (jeweils dargestellt in schwarz, hellgrün und braun), bei denen ein qualitativ und quantitativ vergleichbarer negativer MR-Effekt zwischen 20–30 % gemessen wurde. Der absolute Widerstand R unterscheidet sich dabei um mehr als drei Größenordnungen. Da der relative MR nahezu konstant ist, ändert sich damit der absolute MR $R_{AP} - R_P$ entsprechend.

Dies steht in direktem Kontrast zu den Ergebnissen von Prezioso u. a. [Pre11; Pre13] (siehe auch Kapitel 2.6), bei denen die RS-Spannungspulse zwar genauso die schrittweise Erhöhung des Bauteilwiderstandes R bewirken, jedoch für jeden dieser RS-Zustand in MR-Messungen die gleiche magnetfeldabhängige Änderung $R_{AP} - R_P \approx 3 \cdot 10^3 \Omega$ gemessen wird. Dadurch kann das Verschwinden des MR nach $MR = (R_{AP} - R_P)/R$ allein auf die Erhöhung des Hintergrundwiderstandes ($10^4 - 10^6 \Omega$) zurückgeführt werden. Eine Beeinflussung der RS-Experimente auf die Mechanismen der MR-Effekte kann damit ausgeschlossen werden und eine einfache Reihenschaltung der Orte beider Effekte ist wahrscheinlich.

Die hier erzielten Ergebnisse lassen eindeutig die Schlussfolgerung zu, dass jeder einzelne RS-

Spannungspuls über die reine Änderung des Widerstandes hinaus auch die Ursache der MR-Effekte beeinflusst. Diese Ansicht wird zusätzlich unterstützt durch das Auftreten von positivem und negativem MR-Effekt in einem Bauteil. Eine Erklärung nur durch Parallel- oder Reihenschaltung der Widerstandsanteile von RS- und MR-Effekt ist für die beobachteten Werte nicht möglich, weshalb die Ursache beider Effekte am gleichen Ort lokalisiert sein muss.

Einen zu dem hier diskutierten ähnlichen Zusammenhang konnte Grünwald zwischen der Größe des TAMR-Effektes und dem Widerstand im hochohmigen RS-Zustand (R_{max}) zeigen [Grü14; Grü15]. Dies wird dort als Resultat einer direkten Beeinflussung des RS auf den MR-Effekt gesehen, welches über die Änderung der Eigenschaften der im Ladungsträgertransport involvierten Tunnelbarriere erfolgt, die an der Grenzfläche vom LSMO zum AlQ₃ lokalisiert sein muss und durch die Spannungspulse beeinflusst wird. Auch für die hier vorliegenden Ergebnisse kann dies eine sehr wahrscheinliche Erklärung darstellen. In Kapitel 4.7 werden diese Erkenntnisse in die Formulierung des angenommenen Transportmodells einbezogen.

4.4.2. MR-Winkelabhängigkeit entlang einer RS-Hysterese

Wie bereits in Kapitel 4.2.2 erwähnt, können aus winkelabhängigen MR-Messungen in Form von *phiscans* begrenzte Aussagen über die Entstehungsursache der MR-Effekte gezogen werden. In Abb. 4.19 sind dazu entlang einer Hystereseurve, die über mehr als zwei Widerstandsdekaden verläuft, für sechs verschiedene Pulsspannungen *phiscans* durchgeführt worden (nummeriert mit 1–6). Ohne auf einzelne Details eingehen zu müssen, ist deutlich erkennbar, dass sich der Verlauf einzelner Messung zum Teil deutlich unterscheidet. Dabei ist zwar außer für $U_{Puls} = -1$ V die charakteristische Form aller Messungen ähnlich, jedoch liegen jeweils unterschiedliche Werte der Winkel für maximalen und minimalen Widerstand vor und auch die jeweils angegebene Größe des relativen Effekts ändert sich in einem Bereich von 2,3–17,5 %. Die entsprechenden MR-Messungen entlang ausgewählter Winkel (0, 45, 90 und 135°, nicht gezeigt) weisen sowohl positive als auch negative MR-Effekte von bis zu ± 10 % auf.

Werden die *phiscans* mit denen aus Kapitel 4.2.2 verglichen, kann außer für $U_{Puls} = -1$ V eine gute Übereinstimmung mit dem aus Abb. 4.5b gefunden werden, welcher einem typischen Verlauf für Bauteile mit einem großen TAMR-Anteil entspricht. Zusammen mit dem Auftreten von positiven und negativen MR-Effekten ist für die hier gezeigten *phiscans* ebenfalls ein durch TAMR dominierter Ladungsträgertransport anzunehmen, der mit hoher Wahrscheinlichkeit in Form von Tunnelprozessen an der Grenzfläche des LSMO zum AlQ₃ lokalisiert ist. Zusätzlich wird dieser offensichtlich durch Spannungspulse verschiedener Höhe beeinflusst, was aus der Drehung der Winkel für minimalen und maximalen Widerstand geschlussfolgert wird. Die Drehung der Winkel kann in einer Änderung der winkelabhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit gesucht werden, wenn die Spannungspulse die für TAMR verantwortliche Grenzfläche (LSMO/AlQ₃) verändern. Diese Beobachtungen werden bei der Formulierung des für die hergestellten Bauteile vermuteten Transportmodells in Kapitel 4.7 berücksichtigt.

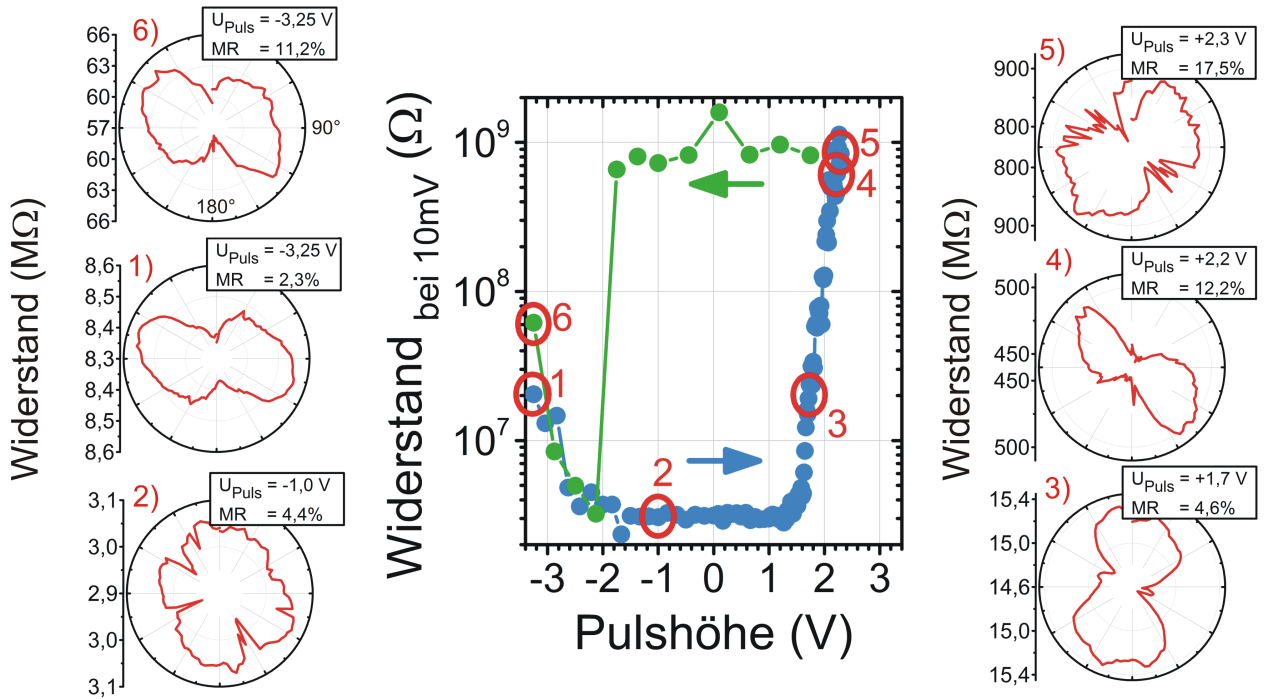


Abbildung 4.19: *Mitte:* RS-Hysteresekurve für ein mikrostrukturiertes Bauteil ($A = 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 61 \text{ nm}$). *Außen:* Phiscans für die sechs markierten Stellen entlang der Hysteresekurve am gleichen Bauteil, aufgetragen über den *in-plane*-Winkel des angelegten Magnetfeldes von 400 mT. Es sind deutliche Änderungen in Form und Winkel für maximalen und minimalen Widerstand erkennbar, sowie in der Größe des relativen Effekts.

4.4.3. Reproduzierbarkeit

Werden die gesamten Messungen (bestehend aus kombinierter Hysteresekurve und MR-Messungen) ein weiteres Mal wiederholt, ergibt sich ein qualitativ gleiches Bild in Form von Änderungen der Größe des MR-Effekts und der Verschiebung der Koerzitivfelder. Jedoch ist es nicht möglich die Ergebnisse in exakter Weise zu reproduzieren. Unter anderem ist das Auftreten des positiven MR-Effekts beispielsweise an anderen Stellen der Hysteresekurve möglich, oder bleibt ganz aus. Für die schwierige Reproduzierbarkeit kommen mehrere Ursachen in Frage.

Zum einen wird jeder Zustand durch das Durchlaufen einer Vielzahl von vorherigen Zuständen präpariert, wobei jeder Zwischenzustand bereits einer limitierten Reproduzierbarkeit unterliegt (vgl. Abschnitt 4.3.5). Zum anderen wurden die MR-Messungen selbst nur in relativ großen Abständen von ca. $\Delta U_{\text{Puls}} \gtrsim 300 \text{ mV}$ aufgenommen um die Gesamtmesszeit pro Durchlauf (oft mehr als 24 Stunden) in einem vertretbaren Rahmen zu halten, wodurch sich die Ergebnisse zweier MR-Messungen nach einem vollständig neuen Durchlauf der RS-Hysteresekurve deutlich unterscheiden können.

Weiterhin ist zu bedenken, dass die Eigenschaften des präparierten Widerstandszustandes auch von der verwendeten Pulsdauer abhängt (vgl. Abschnitt 4.3.4), oder verallgemeinert ausgedrückt von der Zeitdauer, mit der eine bestimmte Mindestspannung angelegt wird. Das heißt auch, dass eine Verkleinerung der Schrittweite ΔU_{Puls} eine effektive Verlängerung der Zeitdauer für ein festes

Spannungsintervall bedeutet und somit keine geeignete Maßnahme für die Erhöhung der Reproduzierbarkeit darstellt. Allgemeiner formuliert können die Ergebnisse der Messungen von der exakten Vorgeschichte der an dieser Probe durchgeführten Messungen abhängen.

Da die Eigenschaften des MR-Signals offensichtlich sehr empfindlich auf die Eigenschaften der angelegten Spannungspulse (Dauer, Schrittweite und Höhe) reagieren, ist bei den hier durchgeführten Messungen auch nur eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit zu erwarten.

Eine alternative Formulierung wäre wie folgt: Die schlechte Reproduzierbarkeit der MR-Messungen entlang einer Hysteresekurve steht im direkten Zusammenhang mit der sehr empfindlichen Reaktion einzelner Eigenschaften der MR-Messungen, die wiederum durch geringe Abweichungen der Spannungspulseigenschaften hervorgerufen werden. Als plausible Erklärung dient hierbei die Annahme von Tunnelprozessen, die sehr empfindlich auf kleinste Änderungen der Materialeigenschaften von Elektroden oder Barrieren reagieren. Die starke Beeinflussung von darauf beruhenden MR-Effekten ist in diesem Fall nicht verwunderlich und ermöglicht Einsichten in die zu Grunde liegenden Prozesse.

4.4.4. Zusammenfassung

Als wichtiges Ergebnis der vorhergehenden Betrachtungen ergibt sich, dass das Auftreten von RS und MR in den hergestellten Bauteilen keine voneinander unabhängigen Phänomene sind. Das Anlegen von Spannungspulsen ändert die resultierenden MR-Messungen zum Teil erheblich in Größe, Vorzeichen und Koerzitivfeldern. Bei MR-Messungen wurde dabei bereits ein Einfluss beobachtet, ohne dass sich der Widerstand selbst deutlich ändert (also $U_{Puls} < U_{th+}$). Umgekehrt wurde jedoch kein signifikanter Einfluss der MR-Messungen auf den Widerstandszustand des Bauteils über den jeweiligen relativen MR-Effekt hinaus beobachtet.

Die Änderung der Größe des MR-Effekts in Verbindung mit einem Vorzeichenwechsel entlang der RS-Hysterese ist ein bemerkenswertes Verhalten für organische Spinventile und in dieser Form in der Literatur noch nicht beschrieben. Hinzu kommt, dass die Änderung des absoluten Magnetowiderstands für ausgewählte Werte mit dem Widerstand des Bauteils über mehrere Dekaden skaliert und keinen festen Wert für verschiedene Zustände entlang der RS-Hysterese aufweist.

Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen RS- und MR-Effekten. In Kombination mit der Ähnlichkeit zu Experimenten von Grünewald (auch bereits in Kapitel 4.3) ist zu erwarten, dass das dort entwickelte Modell für den Ladungsträgertransport auch auf die hier vorliegenden Messungen angewendet werden kann. Dieses nennt als den Ort der zentralen Entstehungsursache beider Effekte die Grenzfläche der LSMO-Elektrode zur AlQ₃-Schicht und basiert auf Tunnelprozessen durch eine sich dort bildende Barriere, die durch die Spannungspulse verändert werden kann. Eine ausführliche Betrachtung über die Anwendung dieses Transportmodells auf die diskutierten Ergebnisse folgt in Kapitel 4.7.

4.5. Statistische Auswertung AIQ₃-Bauteile

Eines der Ziele der Entwicklung des hier vorgestellten Herstellungsprozesses betrifft die Auswertung des Bauteilverhaltens in Abhängigkeit verschiedener Bauteilparameter.

Hierbei können Informationen über die zugrunde liegenden Transportmechanismen gewonnen werden. Dabei werden die folgenden Auswertungen jeweils unter den Gesichtspunkten eingeordnet, ob diese für das Vorhandensein von großflächigen Effekten sprechen, wie sie für GMR erwartet werden, oder für lokale, für *pinholes* basierende Phänomene, wie es für Tunnelprozesse und TMR zu erwarten ist.

Einflussgrößen, die im Folgenden näher untersucht werden, umfassen u. a. die Größe der aktiven Fläche und die Dicke der AIQ₃-Zwischenschicht und beziehen sich jeweils auf die Anzahl der Bauteile, die RS-, MR- oder beide Effekte zeigen, sowie auf den Anteil hochohmiger und somit nicht messbarer Bauteile.

Zuvor sollen jedoch einige theoretische Betrachtungen stehen, die sich mit dem Einfluss von *pinholes* auf Widerstand und MR-Effekte von OSV beschäftigen und die Einordnung der nachfolgend präsentierten statistischen Betrachtung der Messwerte erleichtern sollen.

4.5.1. Theoretische Betrachtung: Einfluss von *pinholes* auf R- und MR-Messungen

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie sich die Anzahl von *pinholes* auf Widerstand und MR eines OSV auswirken kann, werden im folgenden Kapitel einige Berechnungen auf Basis folgenden stark vereinfachenden Annahmen diskutiert.

Genau wie in Kapitel 2.4.5 wird eine Parallelschaltung des organischen Halbleiters (R_{OHL}) mit einer bestimmten Anzahl (N_{ph}) von *pinholes* (ph) gleichen Widerstands angenommen (Abb. 4.20a, aber ohne R^{ph1}). Es ergibt sich somit ein Gesamtwiderstand für ein Bauteil von $R_{Bauteil} = 1/(N_{ph}/R_{ph} + 1/R_{OHL})$ aufweisen. Weiterhin wird angenommen, dass sich der Widerstand des OHL nach $R_{OHL} = \rho_{OHL} \cdot d_{OHL}/A$ aus der aktiven Fläche, der Dicke und dem spezifischen Widerstand berechnet. Weiterhin ist eine plausible Annahme, dass die *pinhole*-Dichte pro Flächenelement konstant bleibt.

Besitzen alle *pinholes* identische Eigenschaften, ergibt sich für eine konstanten *pinhole*-Dichte für den Widerstand des gesamten Bauteils zunächst die gleiche reziproke Abhängigkeit von der aktiven Fläche, wie es ohne die Annahme von *pinholes* für einen großflächigen Transport der Fall ist ($R_{Bauteil} \propto A^{-1}$). Wird zusätzlich angenommen, dass der MR-Effekt des Bauteils allein durch die Widerstandsänderung der parallel geschalteten *pinholes* hervorgerufen wird, ergibt sich ein von der aktiven Fläche unabhängiger Magnetowiderstand des Bauteils. Experimente von Barraud [Bar10] ergeben für ein einzelnes durch Nanoindentation erzeugtes *pinhole* relative Magnetowiderstände von bis zu $MR_{ph} = +300\%$ bei einem Widerstand von bis zu einigen GΩ. Für die folgenden Abschätzungen werden ähnliche Werte für einzelne *pinholes* angenommen.

Ein für die Diskussion der Flächenskalierung interessanter Punkt ist der Beitrag, den ein einzelnes *pinhole* auf den (Magneto-) Widerstand des gesamten Bauteils haben kann, wenn es einen von allen anderen *pinholes* abweichenden Widerstand hat, wie es in realen Bauteilen mit hoher Wahrscheinlichkeit der Fall ist. Für das Ersatzschaltbild aus Abb. 4.20a können Ergebnisse der Berechnung in

Abb. 4.20b betrachtet werden, die sich aus der Parallelschaltung von $(N_{ph} - 1)$ *pinholes* mit einem angenommenen Widerstand von $R_{ph} = 100 \text{ M}\Omega$ und genau einem *pinhole* mit einem abweichenden Widerstand von $R^{ph1} = 0,1 \dots 200 \text{ M}\Omega$ ergibt. Der positiv angenommene relative Magnetowiderstand jedes einzelnen *pinholes* beträgt $MR_{ph} = MR^{ph1} = 300 \%$ und wird durch die relative Widerstandserhöhung ΔR_{ph} bzw. ΔR^{ph1} hervorgerufen. In allen folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass der organische Halbleiter selbst in keiner Weise zum Magnetowiderstand beiträgt ($MR_{OHL} = 0$).

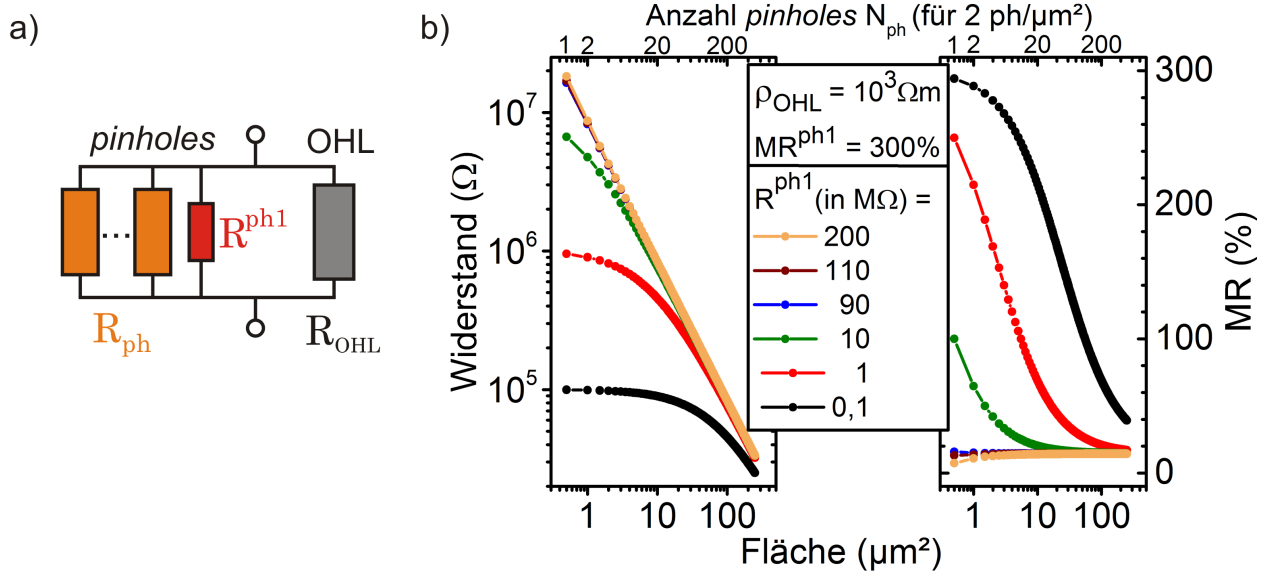


Abbildung 4.20: a) Ersatzschaltbild für das angenommene Modell: Parallelschaltung von organischem Halbleiter (grau) und den für die MR-Effekte verantwortlichen *pinholes*. Genau ein *pinhole* (rot) hat mit R^{ph1} einen von den sonst identisch angenommenen *pinholes* (orange) abweichenden Widerstand. b) Berechneter Widerstand (links) und Magnetowiderstand (rechts) für die gezeigte Parallelschaltung mit $R_{ph} = 100 \text{ M}\Omega$ und Variation von R^{ph1} . Nur durch das Vorhandensein eines *pinholes* mit dem abweichenden Widerstand R^{ph1} unterscheidet sich die Flächenskalierung von einem Bauteil mit nur identischen bzw. ohne *pinholes*. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.

Dargestellt ist der Widerstand $R_{Bauteil}$ (links) und Magnetowiderstand $MR_{Bauteil}$ (rechts) für das gesamte Bauteil in Abhängigkeit von der aktiven Fläche, welche sich jeweils wie folgt berechnen:

$$R_{Bauteil} = \left(\frac{N_{ph} - 1}{R_{ph}} + \frac{1}{R^{ph1}} + \frac{1}{R_{OHL}} \right)^{-1} \quad \text{mit } R_{OHL} = \rho_{OHL} \cdot d_{OHL}/A, \quad (4.1)$$

$$MR_{Bauteil} = \frac{R_{MR} - R_{Bauteil}}{R_{Bauteil}}, \quad \text{mit } R_{Bauteil} \text{ als niederohmigen MR-Zustand und } (4.2)$$

$$R_{MR} = \left(\frac{N_{ph} - 1}{R_{ph} + \Delta R_{ph}} + \frac{1}{R^{ph1} + \Delta R^{ph1}} + \frac{1}{R_{OHL}} \right)^{-1} \quad \text{als hochohmigen. } (4.3)$$

Die Angabe von N_{ph} (obere Achse) bezieht sich auf eine konstante *ph*-Dichte. Es wurde der Wert $2 \text{ ph}/\mu\text{m}^2$ gewählt, um der kleinsten berechneten Fläche von $0,5 \mu\text{m}^2$ genau ein *pinhole* zuzuordnen

zu können. Für die Berechnung des parallel geschalteten Widerstands der Organik werden für deren spezifischen Widerstand und Schichtdicke die Werte von $\rho_{OHL} = 10^5 \Omega \text{ m}$ bzw. $d_{OHL} = 10 \text{ nm}$ verwendet. Für den spezifischen Widerstand wird dieser Zahlenwert im folgenden Kapitel für AlQ₃ als untere Abschätzung aus experimentellen Ergebnissen erhalten.

Zunächst soll in Abb. 4.20b der Fall betrachtet werden, bei dem der Widerstand des abweichenden *pinholes* mit $R^{ph1} = 200 \text{ M}\Omega$ den doppelten Wert der anderen *pinholes* mit $R_{ph} = 100 \text{ M}\Omega$ aufweist (orange). Mit dem durch die doppelt-logarithmische Darstellung deutlich erkennbaren reziproken Verlauf des Widerstands zeigt sich, dass sich dieser nahezu wie für ein Bauteil verhält, in dem keine oder nur identische *pinholes* enthalten sind ($R_{Bauteil} \propto A^{-1}$). Erwartungsgemäß ist auch der resultierende Magnetowiderstand mit ca. 14 % sehr klein und nahezu unabhängig von der aktiven Fläche. Dieser verringert sich sogar für wenige *pinholes* von 14 auf 1,5 % auf Grund des parallelen und magnetfeldunabhängigen Strompfades durch den OHL, und liegt damit im Bereich, der für normale Spinventile in der Literatur angegeben wird. Der für reale Bauteile unwahrscheinliche Fall, dass alle *pinholes* identisch sind ($R_{ph} = R^{ph1} = 100 \text{ M}\Omega$, nicht dargestellt, zwischen braun und blau), ergibt eine fast unveränderte Abhängigkeit des Widerstands und ein über die Fläche konstanten MR von ca. 14 %. Existiert im Gegensatz dazu genau ein *pinhole* mit einem sehr geringen Widerstand (bspw. $1 \text{ M}\Omega$, rot), weicht der Gesamtwiderstand bereits bei großen Flächen deutlich vom idealisierten Verlauf ab und strebt für kleine Flächen genau dem Wert des abweichenden Widerstands zu. Der Verlauf des Magnetowiderstands des gesamten Bauteils wird dabei ebenfalls stark von diesem einen abweichenden *pinhole* dominiert und strebt für $N_{ph} = 1$ gegen den für ein einzelnes *pinhole* maximal erreichbaren Wert von $MR = 300 \%$. Für die MR-Eigenschaften spielt also das Verhältnis der Widerstände eines einzelnen *pinholes* im Vergleich zu weiteren *pinholes* sowie des OHL eine wichtige Rolle.

Eine interessante Tatsache, die mit diesen Berechnungen überprüft werden kann, bezieht sich auf den Fall, bei dem sich die Anzahl der *pinholes* in einem Bauteil bis auf null verringert hat, beispielsweise durch eine stetige Verkleinerung der aktiven Fläche oder einer Verringerung der *pinhole*-Dichte. Hierbei erhöht sich der Widerstand auf den Wert, der sich für ein Bauteil mit keinen bzw. nur identischen *pinholes* entsprechender Fläche ergibt. Dies können unter bestimmten Voraussetzungen mehrere Größenordnungen sein (z. B. für $A = 0,5 \mu\text{m}^2$ von $10^5 \Omega$ (schwarz) auf $\approx 2 \cdot 10^7 \Omega$ (zwischen braun und blau) in Abb. 4.20b). Genau diese Tatsache wurde zuvor in qualitativen Überlegungen vermutet (s. Kapitel 2.4.5, 2.4.6 und 4.2.6), in den folgenden beiden Kapiteln zur statistischen Auswertung von experimentellen Ergebnissen in Form einer Vielzahl von Bauteilen mit einem sehr großen Widerstand experimentell gezeigt und konnte an dieser Stelle nun auch rechnerisch bestätigt werden.

Als ein weiterer Parameter wird der spezifische Widerstand des organischen Halbleiters verändert, was in Abb. 4.21 dargestellt ist. Hierbei wird der zuvor betrachtete Fall gewählt, bei dem das abweichende *pinhole* den geringen Widerstand von $R^{ph1} = 0,1 \text{ M}\Omega$ hat (s. Abb. 4.20b, schwarz). Für den kleinsten Wert von ρ_{OHL} (schwarz in Abb. 4.21) nähert sich der Verlauf des Bauteilwiderstandes wieder dem eines Bauteils mit identischen oder ohne *pinholes* an und der relativ geringe Magnetowiderstand ändert sich flächenabhängig zwischen 14–1,5 %. Besitzt die Organik hingegen einen sehr großen spezifischen Widerstand ($\rho_{OHL} = 10^5 \Omega \text{ m}$, orange), wird der Bauteil-

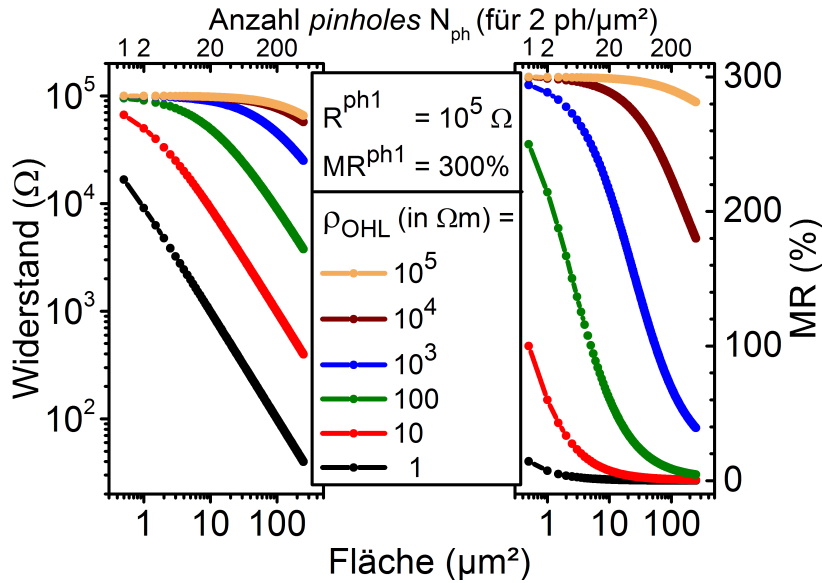


Abbildung 4.21: Variation des spezifischen Widerstandes des organischen Halbleiters ρ_{OHL} . Modell und Beschreibung sind identisch zu den in Abb. 4.20 gezeigten. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.

widerstand für kleine Flächen von dem Widerstand des abweichenden *pinholes* vorgegeben. Der Magnetowiderstand des Bauteils wird in diesem Fall durch diese eine *pinhole* dominiert und ist mit ca. $MR = 300\%$ nahezu unabhängig von der Fläche. Weitere Werte für ρ_{OHL} ergeben einen Verlauf von R und MR, welcher zwischen diesen beiden Extremfällen (orange, schwarz) liegt.

Durch diese vereinfachenden Betrachtungen wird deutlich, dass in einem OSV, dessen Ladungsträgertransport mit Hilfe von *pinholes* erfolgt, bereits durch eine geringfügige Abweichung des Widerstandes eines einzelnen *pinholes* den Widerstand und den Magnetowiderstand des gesamten Bauteils stark beeinflussen kann. Dabei ist die Dominanz der Eigenschaften dieses *pinholes* umso größer, je kleiner die aktive Fläche (bzw. die Anzahl der beteiligten *pinholes*) ist, je größer der spezifische Widerstand des organischen Halbleiters ist, und je kleiner der Widerstand dieses einen *pinholes* ist.

In einem realen Bauteil ist es weiterhin sehr wahrscheinlich, dass kein *pinhole* mit einem anderen identische Eigenschaften aufweist, sondern eine statistische Verteilung vorliegt. Große OSV können dann einen untereinander vergleichbaren R und MR besitzen, während die Werte für kleine OSV statistisch verteilt sind und stark von diesen abweichen können.

Darüber hinaus sollte in dem Modell die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von *pinholes* umso kleiner sein, je dicker die OHL-Schicht ist, was in den zuvor gezeigten Berechnungen nicht berücksichtigt wurde. Mit zunehmender Dicke sollte daher auch der MR abnehmen, was in anderen Transportmodellen (z. B. auf Basis von GMR) als Auswirkung einer vorhandenen Spindiffusionslänge im OHL ausgelegt werden kann. Dass außerdem bei großen Spinventilen auch sehr große *pinholes* (mit sehr kleinem Widerstand) auftreten können, ist wesentlich wahrscheinlicher, als bei kleinen Bauteile, v. a. bei geringen Schichtdicken. Daher wird das Verhalten der hergestellten Bauteile in Abhängigkeit von der Fläche und Dicke im folgenden Kapitel untersucht.

4.5.2. Abhängigkeit des Widerstands von aktiver Fläche und AlQ₃-Dicke

Die Betrachtung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der aktiven Fläche des Bauteils ermöglicht es, Aussagen über den zu Grunde liegenden Mechanismus des Ladungsträgertransportes zu treffen. Wie in Kapitel 2.4.3 und der Einleitung von Kapitel 4.5 bereits dargelegt, beinhaltet diese Diskussion auf der einen Seite einen großflächigen Transport innerhalb der aktiven Fläche des Bauteils und wird auf der anderen Seite einem sehr lokalen und nur ein Bruchteil der aktiven Fläche nutzenden Transport (z. B. über *pinholes*, s. u. a. Kapitel 2.4.5 und 4.5.1) gegenüber gestellt.

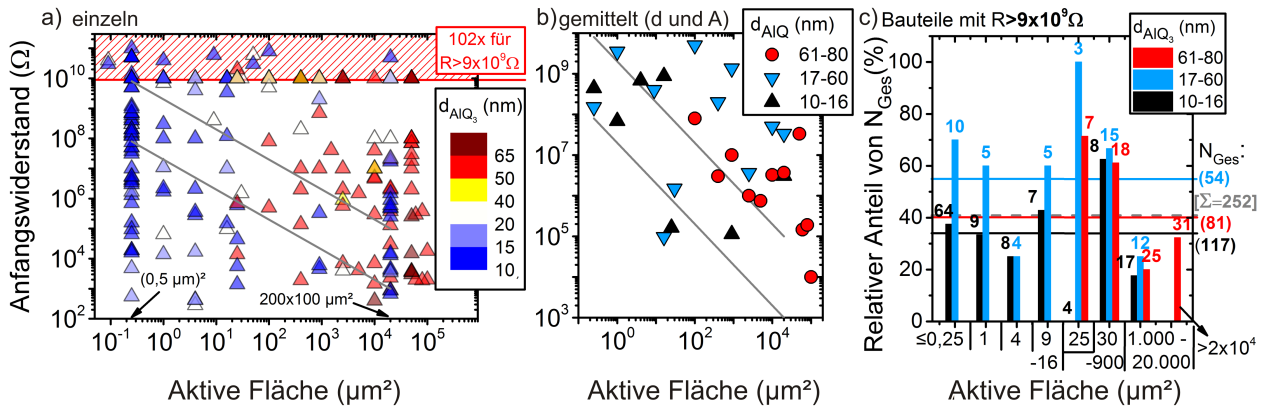


Abbildung 4.22: *a)* Der anfänglich gemessene Widerstand aller im Rahmen dieser Arbeit gemessenen AlQ₃-Bauteile in Abhängigkeit von der verwendeten aktiven Fläche. Die Dicke der jeweils verwendeten AlQ₃-Schicht ist in sechs Stufen farblich codiert. Der rot schraffierte Bereich enthält insgesamt 102 Bauteile mit einem Widerstand von mehr als $9 \cdot 10^9 \Omega$, wobei sich viele Datenpunkte überlagern. Graue Linien entsprechen einem berechneten Transport ohne oder mit identischen *pinholes* (s. Text und Kap. 4.5.1). *b)* Anfangswiderstand, gemittelt über alle Bauteile mit identischer aktiver Fläche, nach AlQ₃-Dicke gruppiert (für $R < 9 \cdot 10^9 \Omega$). *c)* Relativer Anteil an Bauteilen mit $R > 9 \cdot 10^9 \Omega$ aus a), nach AlQ₃-Dicke und aktiver Fläche gruppiert. Zahlen (in Klammern) geben die Anzahl der jeweils (bzw. insgesamt) gemessenen Bauteile wieder, die zur Berechnung des Anteils verwendet werden. Ist keine Zahl angegeben, waren für diese Parameter keine Bauteile charakterisierbar (nicht hergestellt oder $R > 9 \cdot 10^9 \Omega$). Horizontale Linien bezeichnen den Mittelwert für einen bestimmten Schichtdickenbereich (farbcodiert) bzw. über alle Bauteile (grau).

Der im Folgenden betrachtete Widerstand wurde jeweils aus den ersten bei 4,3 K durchgeführten Messungen bestimmt und als Anfangswiderstand (bzw. $R_{initial}$) bezeichnet.

Unter dem Gesichtspunkt der Transportmechanismen ist in Abb. 4.22a der elektrische Widerstand aller 260 im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Bauteile in Abhängigkeit von der aktiven Fläche doppelt-logarithmisch dargestellt. Als zusätzliche Farbkodierung wird die jeweilige Dicke der AlQ₃-Schicht verwendet. Zu beachten ist, dass sich an bestimmten Stellen eine Vielzahl von Datenpunkten überlagern, die daher im weiteren Verlauf des Kapitels nochmals in separaten Diagrammen dargestellt werden.

Als erste Aussage zu den dargestellten Daten in Abb. 4.22a lässt sich feststellen, dass sich die Werte für den Widerstand aller hergestellten Bauteile über einen Bereich von mehr als acht Größenordnungen erstrecken. Die zweite Feststellung betrifft das Vorhandensein von insgesamt 102

Bauteilen, die einen Widerstand von mehr als $9 \cdot 10^9 \Omega$ aufweisen (rot schraffierte Bereich). Diese ca. 40 % der insgesamt hergestellten Bauteile können auf Grund ihres hohen Widerstands nicht weiter charakterisiert werden und werden deshalb als nicht-funktionierend betrachtet.

In Abb. 4.22c ist der relative Anteil dieser zu hochohmigen Bauteile an den insgesamt gemessenen dargestellt und nach der AlQ₃-Schichtdicke und aktiver Fläche gruppiert. Es fällt auf, dass für alle verwendeten aktiven Flächen nicht-funktionierende Bauteile ($R > 9 \cdot 10^9 \Omega$) enthalten sind. Auch für die fast maximale verwendete Fläche ($1-20 \text{ e}3\mu\text{m}^2$) besitzen ca. 20 % der Bauteile aller drei Schichtdickengruppen einen zu großen Widerstand, was ein verhältnismäßig geringen Wert darstellt. Werden hingegen die einzelnen Werte für die drei kleinsten Flächen ($4 \mu\text{m}^2$ bis $0,25 \mu\text{m}^2$) betrachtet, nimmt der Anteil für die verwendeten Schichtdicken (10–16 nm, 17–60 nm) zwar jeweils zu, die aktive Fläche verkleinert sich dabei jedoch um mehr als eine Größenordnung. Die horizontalen Linien bezeichnen den Mittelwert für den relativen Anteil der hochohmigen Bauteile über den gesamten Bereich der aktiven Fläche für die drei Bereiche der AlQ₃-Dicke. Für die dünnste AlQ₃-Schichtdicke (10–16 nm, schwarz) ergibt sich der geringste relative Anteil an hochohmigen Bauteilen. Die sich daraus ergebende verhältnismäßig gute Ausbeute an funktionierenden Bauteilen (77 %) ist auch der Grund für deren hauptsächliche Verwendung bei mikrostrukturierten Bauteilen.

Um zu prüfen, ob die Messdaten des Anfangswiderstandes aus Abb. 4.22a Merkmale eines homogenen Stromtransports (z. B. ohne *pinholes*) aufweisen, sind zusätzlich zu den Datenpunkten auch berechnete Werte der für diesen Fall zu erwartenden Widerstände eingetragen (graue Linien). Hierbei wird für zwei beispielhaft gewählte Widerstände von 10^3 bzw. $10^5 \Omega$ von einer aktiven Fläche von $2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ ausgehend die Skalierung des Widerstandes für eine Verkleinerung der Fläche gemäß $R = \rho \cdot d/A$ berechnet ($d_{OHL}, \rho_{OHL} = \text{const.}$). Die reziproke Abhängigkeit in Form einer Geraden negativen Anstiegs bei doppel-logarithmischer Auftragung war bereits in Kapitel 4.5.1 von Bedeutung. Bei der eingezeichneten Abhängigkeit zeigt sich, dass deren qualitativer Verlauf für keine der drei AlQ₃-Dicken eine erkennbare Ähnlichkeit zu den Messdaten aufweist und aus dieser Sicht keine Bestätigung eines großflächigen Transports erfolgen kann. Auch wenn statt der einzelnen Messwerte aller Bauteile jeweils nur die Mittelwerte des Widerstands der Bauteile berechnet wird, die eine identische Fläche aufweisen (Abb. 4.22b, gruppiert für drei Bereiche der AlQ₃-Dicke) kann auf Grund der großen Streuung der Werte keine Übereinstimmung mit der berechneten Abhängigkeit gefunden werden. Eine fehlende Abhängigkeit kann bei einer Annahme von *pinholes* durch die Streuung von deren Eigenschaften erklärt werden, wie es in Form von theoretischen Betrachtungen in Kapitel 4.5.1 plausibel gemacht wurde.

Um die anfänglich zu Abb. 4.22a gemachte Aussage bezüglich der sehr großen Streuung der Anfangswiderstände besser zu visualisieren, sind diese in Abb. 4.23a für die beiden aktiven Flächen $A = 0,25 \mu\text{m}^2$ und $A = 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ separat über eine fortlaufende Bauteilnummer dargestellt und nach der jeweils verwendeten AlQ₃-Schichtdicke sortiert und farbcodiert. Es fällt auf, dass für beide Flächen Bauteile aus fast allen Größenordnungen des Widerstandes vertreten sind, auch unter Berücksichtigung der verschiedenen Dickenbereiche (Farbskala). Weiterhin weist der mittlere Widerstand (horizontale Linie) für $A = 0,25 \mu\text{m}^2$ (links) mit $4,2 \cdot 10^8 \Omega$ einen deutlich größeren Wert auf, als für $A = 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ (rechts) mit $7 \cdot 10^6 \Omega$. Bei dessen Berechnung wurden jeweils nur die funktionierenden Bauteile mit $R < 9 \cdot 10^9 \Omega$ ohne Unterscheidung der AlQ₃-Schichtdicke berück-

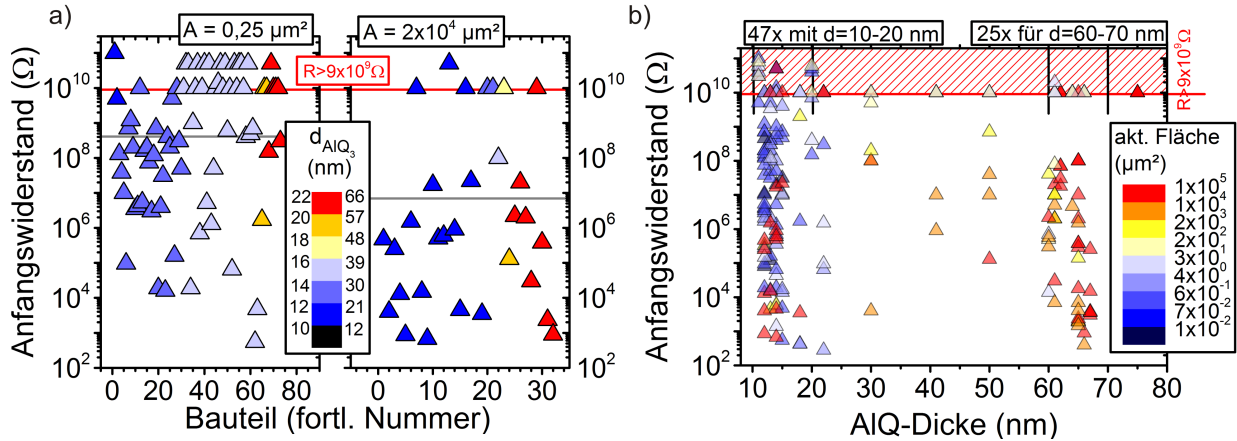


Abbildung 4.23: *a)* Der anfänglich gemessene Widerstand aller gemessenen Bauteile der kleinsten ($0,25 \mu\text{m}^2$, links) und fast größten ($2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$, rechts) verwendeten aktiven Fläche mit unterschiedlich farbcodierter AlQ₃-Schichtdicke und sortiert nach der AlQ₃-Dicke. Die graue Linie zeigt den Mittelwert aller dargestellter Werte; Datenpunkte oberhalb der roten Linie bedeuten einen für die weitere Charakterisierung zu hohen Widerstand ($R > 9 \cdot 10^9 \Omega$). *b)* Der Anfangswiderstand aufgetragen über die Dicke der verwendeten AlQ₃-Schicht, farbcodiert mit der Größe der aktiven Fläche. Schwarze Intervalle markieren die beiden am häufigsten verwendeten Schichtdickenbereiche (10–20 nm und 60–70 nm) und Zahlen geben dabei die Anzahl der darin enthaltenen zu hochohmigen Bauteile an.

sichtigt.

Man kann außerdem in Abb. 4.22a erkennen, dass für dünne Schichten ($d_{\text{AlQ}_3} < 20 \text{ nm}$) bei großen Spinventilen häufiger sehr kleine Widerstände (z. B. $R < 10^4 \Omega$) auftreten, als dies bei kleinen Bauteilen der Fall ist. Dieses Verhalten konnte am Ende des vorigen Kapitels 4.5.1 mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von sehr großen *pinholes* mit einem sehr kleinen Widerstand erklärt werden. Das kann somit als Grund angesehen werden, warum einige große Bauteilen als kurzgeschlossen betrachtet werden müssen, während dies bei kleinen Bauteilen nur sehr selten auftrat.

Die bei $R > 9 \cdot 10^9 \Omega$ eingezeichneten und damit nicht-funktionierenden Bauteile machen für $A = 0,25 \mu\text{m}^2$ bei insgesamt 72 Bauteilen 44% aus und für $A = 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ bei 32 Bauteilen 25%, obwohl bei der größeren Fläche auch deutlich größere AlQ₃-Dicken Verwendung finden (unterschiedliche Farbskalierung beachten). Dies kann gut mit den in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Betrachtungen zu *pinholes* in Einklang gebracht werden.

Wie im vorherigen Kapitel plausibel gemacht, können Bauteile, die kein *pinhole* in ihrer aktiven Fläche enthalten, einen sehr hohen Widerstand aufweisen. Damit kann aus dem maximal messbaren Widerständen von $10^{10} \Omega$ eine untere Grenze für den spezifischen Widerstand des Halbleiters nach $\rho_{\text{AlQ}_3} = R_{\text{Bauteil}} \cdot A / d_{\text{AlQ}_3}$ abgeschätzt werden. Dafür werden aus Abb. 4.23a die Parameter des kleinsten Bauteils mit der größten Schichtdicke verwendet ($A = 0,25 \mu\text{m}^2$, $d_{\text{AlQ}_3} \approx 20 \text{ nm}$) und es ergibt sich als untere Grenze für den spezifischen Widerstand $\rho_{\text{AlQ}_3} \gtrsim 1,25 \cdot 10^5 \Omega \text{ m}$. Mit der gleichen Argumentation kann diese Rechnung für ein Bauteil mit einer sehr großen Fläche durchgeführt werden, wenn angenommen wird, dass dieses bei $R = 10^{10} \Omega$ ebenfalls kein *pinhole* enthält.

Es ergibt sich $\rho_{AlQ_3} \gtrsim 3,3 \cdot 10^9 \Omega m$ (für $A = 2 \cdot 10^4 \mu m^2$, $d_{AlQ_3} \approx 60 \text{ nm}$).

Eine weitere Möglichkeit der Datendarstellung zeigt Abb. 4.23b. Es ist der anfängliche Widerstand der Bauteile über die verwendete AlQ₃-Schichtdicke aufgetragen und mit der aktiven Fläche des Bauteils farblich codiert. Vor allem für die am häufigsten verwendeten Bereiche von 10–20 nm und 60–70 nm ist die große Streuung der Widerstandswerte deutlich ersichtlich.

4.5.3. Abhängigkeit von MR- und RS-Effekten von aktiver Fläche und AlQ₃-Dicke

Ähnlich wie für den Anfangswiderstand werden im folgenden Kapitel Ergebnisse zu MR- und RS-Effekten der Bauteile mit $R < 9 \cdot 10^9 \Omega$ auf Abhängigkeiten von aktiver Fläche und AlQ₃-Dicke überprüft.

Die Grenze, wann dabei ein MR- und RS-Effekt vorhanden ist, kann auf Grund der Vielzahl der verschiedenen Ausprägung der beobachteten Effekte nicht scharf definiert werden. Für das Vorhandensein von RS-Effekten wird die Widerstandsänderung von mind. ca. 10 % herangezogen, wobei dies in wenigen Fällen auch in einer nicht geschlossenen RS-Hysteresekurve erfolgte. Bezüglich des MR-Effektes ist vor allem die Ähnlichkeit qualitativer Merkmale von Hin- und Rückmessung entlang einer Richtung des externen Magnetfeldes entscheidend.

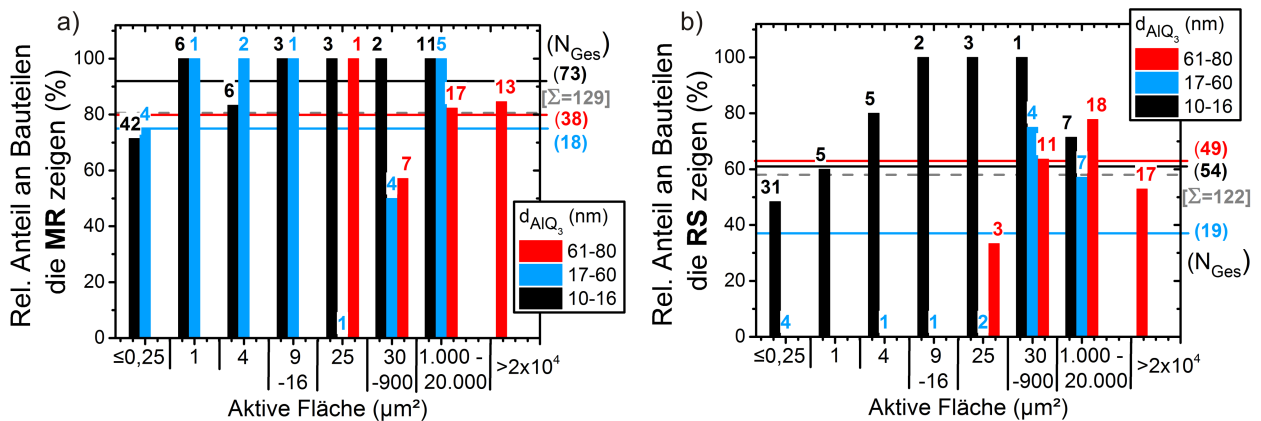


Abbildung 4.24: Relativer Anteil der Bauteile, die MR- (a) bzw. RS-Effekte (b) zeigen, aufgetragen über diskrete Bereiche der aktiven Fläche und gruppiert in je drei verschiedene Bereiche der AlQ₃-Dicke (schwarz, blau, rot). Zahlen (in Klammern) geben an, auf welche Anzahl an jeweils (insgesamt) untersuchten Bauteilen sich die Prozentangabe bezieht. Ist keine Zahl angegeben, waren für diese Parameter keine Bauteile charakterisierbar (nicht hergestellt oder $R > 9 \cdot 10^9 \Omega$) Horizontale Linien zeigen den Mittelwert für jeden der Dickenbereiche (farbig) bzw. für alle Bauteile (grau gestrichelt).

In Abb. 4.24 ist für drei verschiedene Bereiche der AlQ₃-Schichtdicken (jeweils schwarz, blau, rot) der relative Anteil der Bauteile dargestellt, der MR- (a) bzw. RS-Effekte (b) zeigt. Die Anzahl der jeweils (insgesamt) charakterisierten Bauteile, auf die sich die relativen Angaben beziehen, sind mit Zahlen (in Klammern) angegeben.

Für das Vorhandensein von MR-Effekten (Abb. 4.24a) wird sowohl für fast alle Parameterbereiche einzeln betrachtet, als auch für die Mittelwerte (horizontale Linien) aller Dickenbereiche ein

Anteil von 70–100 % erreicht. Nur drei Datenpunkte haben einen Wert von weniger als 60 %. Beachtet werden sollte die für jeden Datenpunkt eingehende Anzahl an Bauelementen (Zahlen). Mit 42 Bauteilen gibt es für eine aktive Fläche von $A = 0,25 \mu\text{m}^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 10\text{--}16 \text{ nm}$ die aussagekräftigste Datengrundlage und ca. 70 % dieser Bauteile besitzen einen MR-Effekt. Für $A \geq 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ existieren mit mehr als zehn Bauteilen ebenfalls eine ausreichende Anzahl an Messungen für die Bereiche $d_{\text{AlQ}_3} = 60\text{--}80 \text{ nm}$ und $10\text{--}16 \text{ nm}$ von denen mehr als 80 % einen MR-Effekt zeigen. Die Bereiche der aktiven Fläche, die 100 oder 0 % MR-Anteil zeigen, beruhen meist auf Daten mit deutlich weniger als zehn gemessenen Bauteilen und sind nur eingeschränkt für eine weitere Betrachtung geeignet.

Werden davon unabhängig nur Bauteile betrachtet, die einen RS-Effekt zeigen (Abb. 4.24b), ist der entsprechende Anteil mit ca. 40–80 % deutlich kleiner. Nur eine geringe Anzahl an Bauteilen liegt außerhalb dieses Bereichs und u. a. bei 0 und 100 %. Für die Aussage bezüglich der ausreichenden Anzahl der gemessenen Bauteile gilt Ähnliches wie für die vorangegangene Auswertung des MR-Anteils.

Auf Grund der z. T. geringen Anzahl an vermessenen Bauteilen für einzelne Parameterkombinationen aus aktiver Fläche und AlQ₃-Dicke werden keine expliziten Abhängigkeiten von MR- und RS-Effekten analysiert.

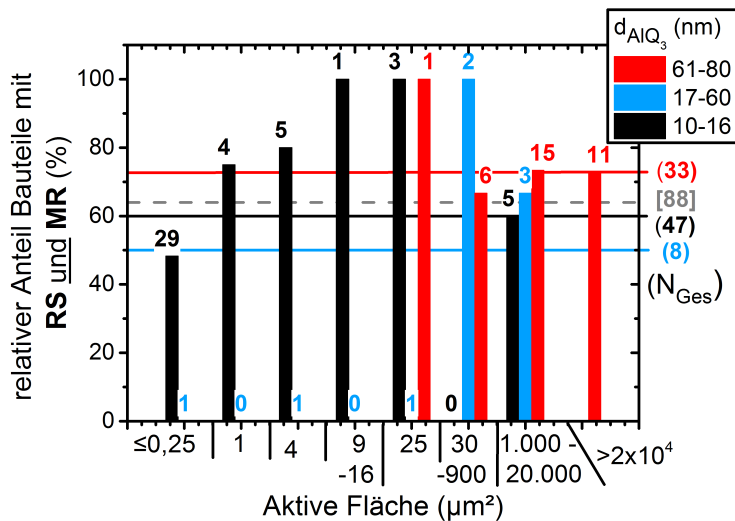


Abbildung 4.25: Relativer Anteil der Bauteile, die sowohl RS- als auch MR-Effekte zeigen, aufgetragen über diskrete Bereiche der aktiven Fläche und gruppiert in je drei verschiedene Bereiche der AlQ₃-Dicke (schwarz, blau, rot). Zahlen (in Klammern) geben an, auf welche Anzahl an jeweils (insgesamt) untersuchten Bauteilen sich die Prozentangabe bezieht. Ist keine Zahl angegeben, waren für diese Parameter keine Bauteile charakterisierbar (nicht hergestellt oder $R > 9 \cdot 10^9 \Omega$). Horizontale Linien zeigen den Mittelwert für jeden der Dickenbereiche (farbig) bzw. für alle Bauteile (grau gestrichelt).

Wird abschließend in Abb. 4.25 der Anteil an Bauteilen betrachtet, die gleichzeitig MR- und RS-Effekte zeigen, ergibt sich insgesamt ein Mittelwert von 64 % bei 88 Bauteilen (grau), die auch auf beide Effekte untersucht wurden. Es ist ebenfalls die genaue Verteilung auf die einzelnen Bereich der AlQ₃-Schichtdicke in Abhängigkeit von der aktiven Fläche dargestellt, wobei die Datenbeschriftung

wieder die jeweilige Anzahl der untersuchten Bauteile als Bezugsgröße angibt, und die horizontalen Linien mit der entsprechenden Beschriftung in Klammern sich auf die Mittelwerte über den gesamten Bereich der aktiven Fläche bezieht.

Aus der Darstellung nicht ersichtlich ist die Tatsache, dass nahezu alle Bauteile (96 %), die einen MR-Effekt zeigen auch einen RS-Effekt aufweisen, während dies umgekehrt nur auf 77 % der Bauteile zutrifft.

Eine mögliche Interpretation dieser Beobachtung ist, dass die physikalische Ursache des RS-Effekts zwar immer vorhanden ist, wenn am Bauteil auch ein MR-Effekt gemessen wird, diese Ursache jedoch nicht auch direkt das Vorhandensein von MR-Effekten hervorruft und daher beide Effekte auf verschiedenen Mechanismen beruhen. Diese Vermutung wird direkt davon unterstützt, dass die Änderung des RS-Effekts den vorhandenen MR-Effekt beeinflussen kann (s. Kapitel 4.4.1). Der MR-Effekt würde dabei auf einem Mechanismus beruhen, der unabhängig vom RS-Effekt ist und seltener oder nur unter bestimmten Bedingungen auftritt, jedoch von diesem beeinflusst werden kann. Diese Überlegungen fließen in die Entwicklung eines Transportmodells in Kapitel 4.7 ein.

4.5.4. Zusammenfassung

Wie die Auswertung für alle hergestellten Bauteile bezüglich der durchgeführten Widerstands-, MR- und RS-Messung in den vorangegangenen beiden Kapiteln zeigt, ist es nicht möglich konkrete Abhängigkeiten dieser Effekte von den Parametern *aktive Fläche* und *AlQ₃-Dicke* zu erhalten. Dennoch lassen sich einige wichtige Punkte in folgender Weise formulieren:

- Es existiert eine große Streuung des Anfangswiderstands; auch für gleiche Werte von aktiver Fläche und AlQ₃-Dicke.
- Es kann keine Skalierung des Widerstands nach $R = \rho \cdot d/A$ gefunden werden.
- Es existieren für alle Parameterbereiche Bauteile mit einem nicht mehr messbaren Widerstand ($R > 9 \cdot 10^9 \Omega$).
- 96 % aller Bauteile mit MR-Effekt zeigen auch einen RS-Effekt. Umgekehrt sind dies nur 77 %.

Alle diese Beobachtungen können mit Hilfe der in Kapitel 4.5.1 durchgeführten Betrachtungen zu *pinholes* erklärt werden. Das Modell geht von einer Parallelschaltung des Halbleiters mit einer bestimmten Anzahl von *pinholes* aus. Ausschließlich *pinholes* tragen dabei zu einem MR-Effekt des Bauteils bei. Im Folgenden sind die Kernaussagen der Berechnungen zusammengefasst:

- Die klassische Flächenskalierung eines homogenen Stromtransports kann ebenfalls beobachtet werden, wenn ausschließlich identische *pinholes* bei einer konstanten *pinhole*-Dichte angenommen werden.
- Bereits ein *pinhole* kann Widerstand und MR-Effekt eines Bauteils dominieren, wenn es einen von allen anderen *pinholes* abweichend geringeren Widerstand hat.
- Die Dominanz des einen *pinholes* ist umso größer, je kleiner die aktive Fläche ist.
- Spinventile mit einer großen aktiven Fläche sollten daher einen untereinander vergleichbaren R und MR aufweisen; kleine OSV werden zunehmend durch die statistischen Verteilungen geprägt und R und MR können sowohl stark von denen großer Bauteile abweichen, als auch untereinander starke Unterschiede aufweisen.

- Genaue Abhängigkeiten aller gemessenen Größen (R , MR) von Bauteilparametern (A , d) sind von den relativen Verhältnissen der beteiligten Widerstände (R_{OHL} , R_{ph} , R^{ph1}) abhängig.
- Befindet sich kein *pinhole* im aktiven Bereich, kann der Bauteilwiderstand sehr groß sein.
- Aus den experimentellen Daten kann für diesen Fall der spezifische Widerstand des OHL auf einen Bereich von $\rho_{AlQ_3} \gtrsim 1,25 \cdot 10^5 - 3,3 \cdot 10^9 \Omega \text{ m}$ als untere Grenze abgeschätzt werden.

In einem realen Bauteil werden Ort und Eigenschaften von *pinholes* statistisch verteilt sein. Deshalb ist ebenfalls zu erwarten, dass Messwerte zu Widerstand und MR besonders für kleine Flächen ebenfalls statistisch verteilt sind und eine große Streuung aufweisen, genau wie es in den vorangegangenen beiden Kapiteln auch gesehen werden konnte. Die Beobachtung von Bauteilen mit sehr großen Widerständen bei allen Parameterbereichen kann gut durch das Nichtvorhandensein eines *pinholes* in diesem Bauteil erklärt werden. Diese Ergebnisse gehen als wichtige Punkte in die Entwicklung des Transportmodells in Kapitel 4.7 ein.

4.6. Modellierung von I/U-Kennlinien

An verschiedenen Stellen der Hysteresekurven (s. Kapitel 4.3) wurden zusätzlich zu den MR -Messungen auch I/U-Kennlinien für eine weitere Analyse der Transportmechanismen aufgenommen. Um den zuvor durch U_{Puls} präparierten Zustand nicht zu beeinflussen wurden dazu kleine Spannungen verwendet ($|U| < 10 \text{ mV}$). Ziel der Arbeiten dieses Kapitels ist es, durch ein geeignetes Modell des Stromtransportes die Messwerte der I/U-Kennlinien mittels einer Kurvenanpassung zu simulieren. Daraus soll zum einen die Anwendbarkeit des betrachteten Modells auf die vorliegenden Daten bewertet werden und zum anderen bestimmte Parameter mit Hilfe der Fit-Prozedur bestimmt werden. Auf Grund der Form der im folgenden Kapitel 4.6.1 gezeigten I/U-Kennlinien, sowie durch eine Vielzahl weiterer Hinweise aus vorhergehenden Messungen (RS , MR , statistische Auswertung), wird von einem durch Tunnelprozesse dominierten Transportmechanismus ausgegangen. Für die Kurvenanpassung der Daten in Kapitel 4.6.2 wird daher sowohl das klassische Simmons-Modell verwendet, als auch ein um eine zweite rechteckige Tunnelbarriere erweiterte Variante davon.

4.6.1. I/U-Kennlinien entlang einer RS-Hysteresekurve

In Abb. 4.26b-d sind beispielhaft drei I/U-Kennlinien für kleine Spannungen von $|U| < 10 \text{ mV}$ dargestellt, die nach den in der RS-Hysteresekurve (Abb. 4.26a) markierten Pulsspannungen gemessen wurden. Es wurde mit einer Mittelung über fünf Werte gearbeitet und es die differentielle Leitfähigkeit (dI/dU , rot) der I/U-Kennlinien ist jeweils dargestellt. Für alle Kurven ist hierbei bereits ein quadratischer Verlauf zu erkennen, der typisch für das Vorhandensein von Tunnelprozessen ist. Werden weitere dI/dU -Kurven für verschiedene Widerstandszustände entlang der Hysteresekurve betrachtet (nicht gezeigt), ist die quadratische Abhängigkeit unterschiedlich stark ausgeprägt.

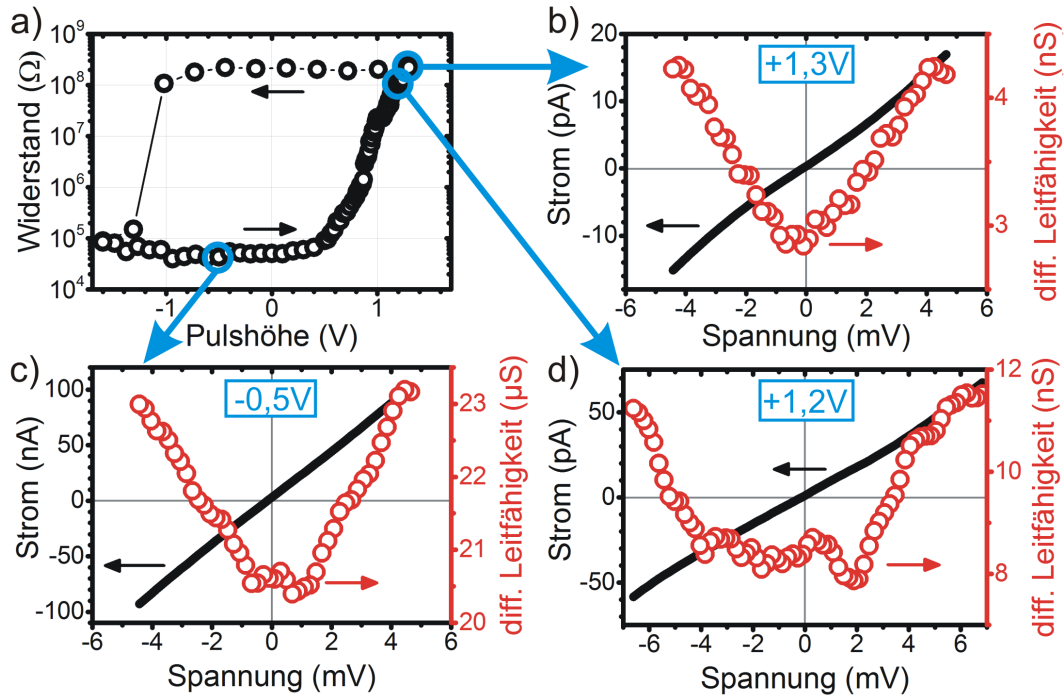


Abbildung 4.26: *a)* RS-Hysteresekurve eines Bauteils mit $A = (500 \text{ nm})^2$ und $d_{\text{AlQ}_3} = 12 \text{ nm}$. Für drei verschiedene Pulsspannungen (blau markiert) sind exemplarisch *b-d)* I/U-Kennlinien (schwarz) und daraus berechnete differentielle Leitfähigkeit dI/dU (rot) dargestellt, die für die Kurvenanpassung genutzt werden (jeweils über fünf Messwerte gemittelt).

4.6.2. Anwendung von einfachem und erweitertem *Simmons*-Modell

Grundgedanke für ein erstes, einfaches Simulationsmodell stellt eine dünne, rechteckige Barriere dar, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Für die Berechnung eines Tunnelstromes durch die Barriere eignet sich die Verwendung des etablierten *Simmons*-Modells [Sim63]. Für kleine Spannungen ($U < \Phi/e$) ergibt sich die in Kapitel 2.3.3 angegebene Gleichung 2.3, welche für eine Kurvenanpassung der gemessenen I/U-Kennlinien verwendet wird. Dabei ergibt sich der für Tunnelprozesse typische Kurvenverlauf von $I \propto U^3$ bzw. $dI/dU \propto U^2$. Unter Verwendung eines einfachen *Simmons*-Modells kann für die meisten der gemessenen I/U-Kennlinien bereits eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Daten erhalten werden. Dabei kann die berechnete differentielle Leitfähigkeit dI/dU bereits zur Beurteilung der Güte der Kurvenanpassung dienen, da Abweichungen im Kurvenverlauf deutlich hervortreten. Unter Berücksichtigung beider Darstellungsarten hat sich gezeigt, dass für bestimmte gemessene Daten die Verwendung eines einfachen *Simmons*-Modells keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Vor allem eine teilweise auftretende Asymmetrie des Stromes zwischen positiven und negativen Spannungen kann damit nicht beschrieben werden.

Daher wurde dieses Modell um eine zweite Tunnelbarriere erweitert, um zu überprüfen, ob die I/U-Kennlinien dadurch besser nachgebildet werden können. Hierfür wird auf ein auf beliebig viele Barrieren erweiterbares *Simmons*-Modells zurückgegriffen [Cha07] (s. Anhang A). Von praktischer Bedeutung ist vor allem, dass es hierdurch möglich ist, einen asymmetrischen Verlauf der

I/U-Kennlinien zu berücksichtigen. Die verwendete Gleichung $J(U)$ für die Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung ist in Anhang A enthalten, wobei in der Originalveröffentlichung zuvor ein Vorzeichenfehler gefunden und berücksichtigt werden musste. Das hierbei verwendete Modell besteht aus zwei unabhängigen aber aneinander grenzenden Tunnelbarrieren zwischen zwei Elektroden. In Abb. 4.27a ist die Lage der Barrieren in vereinfachter Weise skizziert. Während das Modell für eine Barriere mit vier freien Parametern auskommt, benötigt das erweiterte Modell für zwei Barrieren ($i = [1, 2]$) neun Parameter (jeweils Barrierenbreite (d_i) und -höhe (Φ_i), effektive Ladungsträgermasse (m_i^*), relative Permittivität (ϵ_i), sowie I_{offset}).

Es hat sich gezeigt, dass die berechneten Werte für Parameter bei unterschiedlichen Kombinationen von Startwerten und Grenzen zwar verschieden sind, die angepassten I/U- und dI/dU -Kurven sich jedoch untereinander nicht unterscheiden. Da es somit nicht möglich ist, zuverlässig ein globales Optimum für alle neun Parameter zu erhalten, werden die vier Parameter der einen Barriere auf feste Werte gesetzt, die sich sowohl physikalisch als auch in ersten Simulationen als sinnvoll erwiesen hatten. Dadurch ist es für alle weiteren Untersuchungen auch nicht angebracht die absoluten Werte der ermittelten Parameter im Detail zu beurteilen, sondern lediglich die relativen Änderungen zu betrachten. Für die hier gezeigten Kurvenanpassungen wurden die Parameter der zweiten Barriere festgelegt auf $d_2 = 0,89$ nm, $\Phi_2 = 21,9$ meV, $\epsilon_2 = 50$, $m_2^* = 3,5$. Die Parameter der anderen Barriere waren für die Kurvenanpassung in bestimmten Grenzen frei ($d_1 = 0,1-20$ nm, $\Phi_1 = 9,4$ meV – 4,4 eV, $\epsilon_1 = 10 - 100$, $m_1^* = 3 - 4$ und $I_{offset} = \pm 0,1$ mA). Die in *Mathematica* verwendete Fit-Prozedur *NonlinearModelFit* wurde auf 10^6 Iterationen begrenzt. Aufgrund der Vorgabe von Parametergrenzen war es dabei nicht möglich eine zuverlässige Fehlerangabe zu erhalten. In Abb. 4.27a ist die angenommene Lage der beiden Barrieren bezüglich der Modellvorstellung des Probenaufbaus dargestellt. Auf Details wird in Kapitel 4.7 eingegangen.

4.6.3. Simulationsergebnisse

In Abb. 4.27b sind für eine I/U- und die daraus berechnete dI/dU -Kurve beispielhaft die Ergebnisse der Kurvenanpassung der Modelle gezeigt. Für beide Modelle ist es möglich, die I/U-Kennlinie sehr gut nachzubilden und es sind kaum Unterschiede zwischen beiden Modellen zu erkennen. Diese sind erst durch eine Betrachtung der differentiellen Leitfähigkeiten deutlich zu erkennen. Durch die Verwendung des erweiterten 2-Barrieren-Modells (rot, schwarz) ist eine bessere Nachbildung der Daten erkennbar, als es mit dem einfachen *Simmons*-Modell (grau, hellrot) möglich ist. Die Unterschiede zwischen 1- und 2-Barrierenmodell fallen für verschiedene untersuchte Kennlinien unterschiedlich deutlich aus.

Um die Güte der beiden Modelle direkt vergleichen zu können ist in Abb. 4.28 das für Kurvenanpassungen üblicherweise verwendete Bestimmtheitsmaß R^2 dargestellt. Dabei können die Werte für beide Modelle für die untersuchten I/U-Kennlinien mit Werten von $R^2 > 0.999$ als sehr gut bezeichnet werden. Die Werte für das erweiterte Modell sind dabei sowohl im Mittelwert (rote Linie) als auch für jeden einzelnen Wert (rot) größer als die entsprechenden Werte für das einfache Modell (schwarz). Vor allem für höhere Pulsspannungen und damit größeren Widerständen liefert das Simmons-Modell etwas schlechtere Ergebnisse.

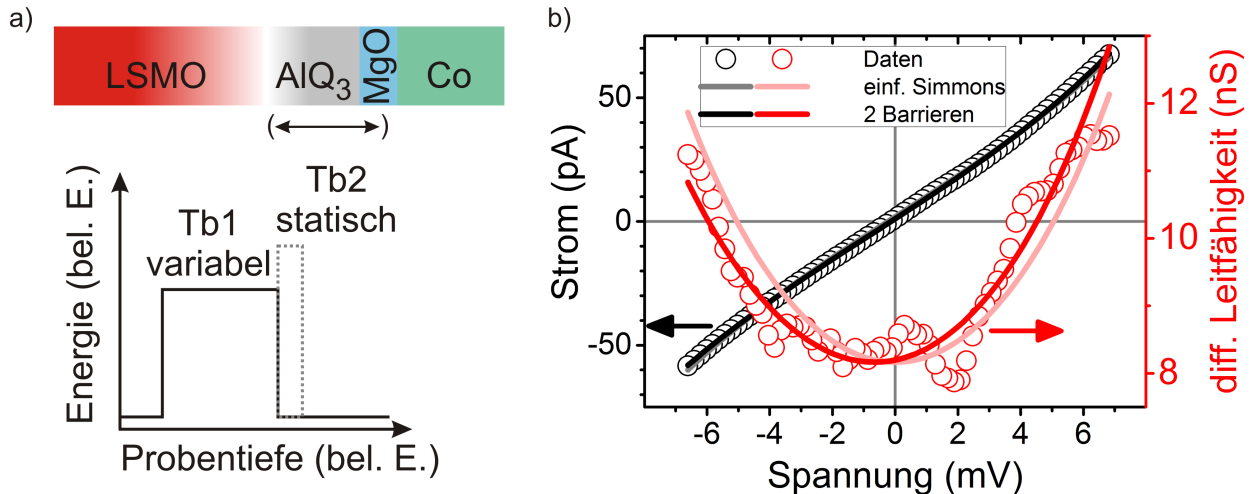


Abbildung 4.27: **a)** Skizzierung der Lage der variabel angenommenen Tunnelbarriere (Tb1) in der LSMO/ AlQ_3 -Grenzfläche für das angenommene Modell bezüglich des Probenquerschnitts. Beschaffenheit des AlQ_3/MgO -Bereichs bestimmt die Lage der statisch angenommenen Barriere (Tb2, Position mit Klammern angedeutet) und ist z. B. von möglichen *pinholes* abhängig. **b)** I/U-Kennlinie (schwarze Kreise) und zugehörige differentielle Leitfähigkeit dI/dU (rote Kreise) für den Widerstandszustand nach $U_{Puls} = 1,2 \text{ V}$. Für alle Messwerte sind zusätzlich für das einfache (hellere Linien) und erweiterte (dunklere Linien) *Simmons*-Modell die Ergebnisse der Kurvenanpassung dargestellt, wobei eine bessere Anpassung mit dem erweiterten Modell erreicht wird.

Im Folgenden wird als direktes Ergebnis der Kurvenanpassung fast ausschließlich der relative Verlauf der entsprechenden Fitparameter betrachtet. Auf die absoluten Werte, die aus den jeweiligen Kurvenanpassungen erhalten wurden, wird nicht näher eingegangen (s. Abschnitt 4.6.2).

Als wichtigste aus den einzelnen Kurvenanpassungen extrahierte Parameter sind in Abb. 4.28b die Werte für Barrierendicke d und -höhe Φ über die entsprechende Pulsspannung aufgetragen. Deutlich erkennbar ist ein Anstieg der Barrierendicke mit größer werdender Pulsspannung. Dabei beginnt die Zunahme der Dicke im gleichen Spannungsbereich wie der Widerstandsanstieg in der Hysteresekurve (ab $U_{Puls} \gtrsim 0,5 \text{ V}$, s. Abb. 4.26). Nach dem Erreichen der maximalen Barrierendicke fällt diese nach negativen Puls wieder auf den anfänglichen Wert zurück. Im Gegensatz dazu kann bei der entsprechenden Barrierenhöhe keine eindeutige Abhängigkeit von der Spannung gesehen werden. Eine anschauliche Erklärung dieser Tatsache ist möglich, wenn beachtet wird, dass die Höhe der Barriere mit 20–180 meV deutlich größer als die der angelegten Spannung äquivalenten Energie ($E_{10 \text{ mV}} = 10 \text{ meV}$) ist. Daher wird der Tunnelstrom auch weniger stark von der Barrierenhöhe beeinflusst und es kann sich umgekehrt auch keine eindeutige Abhängigkeit in den Fit-Parametern wiederfinden. Die Barrierenhöhe vor dem Anlegen des ersten Pulses (mit „Start bezeichnet) weist einen ca. fünffach größeren Wert auf, als alle weiteren Zustände entlang der RS-Hysteresekurve.

Obwohl die errechneten Werte für die Barrierendicke zwischen 1,5 und 6 nm und damit in einem für Tunnelbarrieren durchaus realistischen, wenn auch recht hohem Bereich liegen, sollte Ihnen auf Grund möglicher Ungenauigkeiten keine zu große Bedeutung beigemessen werden. Infolge dessen wird an dieser Stelle auf eine genauere Betrachtung verzichtet.

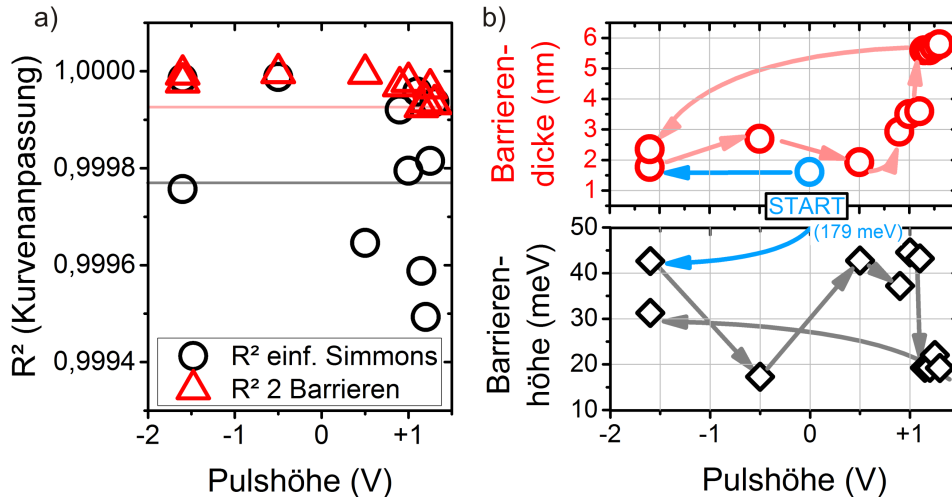


Abbildung 4.28: *a)* Das Bestimmtheitsmaß (R^2) ist für beide Kurvenanpassungen (einfacher Simmons-Fit und erweiterter Ansatz mit zwei Tunnelbarrieren) sehr gut ($R^2 > 0,999$). Mittelwert (Linien) und Werte bei größeren Pulsspannungen sind für den Simmons-Fit etwas niedriger. *b)* Breite (d) und Höhe (Φ) der zweiten Barriere, deren Parameter in Grenzen frei waren, dargestellt in Abhängigkeit von der Höhe der Spannungspulse U_{Puls} . Pfeile geben die zeitliche Reihenfolge der angelegten Pulsspannungen an, beginnend bei „Start“ (blau).

4.6.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend ist es erfolgreich gelungen bereits mit Hilfe eines einfachen *Simmons*-Fit die experimentellen I/U-Kennlinien anzupassen und damit eine weitere Bestätigung für das Vorhandensein von Tunnelprozessen zu erhalten. Durch die Verwendung eines erweiterten *Simmons*-Modells mit zwei Tunnelbarrieren ist eine weitere Verbesserung der Kurvenanpassung gelungen. Erhaltene Werte zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen zunehmender Barrierendicke und Widerstandserhöhung nach verschiedenen Spannungspulsen entlang einer Hysteresekurve. Im folgenden Kapitel wird ein geeignetes Transportmodell entwickelt, bei dem das Vorhandensein von mehr als einer Tunnelbarriere sehr plausibel ist.

4.7. Transportmodell

Das folgende Kapitel hat die Entwicklung eines Modells für den Ladungsträgertransport für die hier hergestellten Bauteile als Zielstellung. Dieses soll in der Lage sein alle qualitativ wichtigen und in den vorangegangenen Kapiteln (4.1 – 4.6) detailliert erläuterten Ergebnisse hinreichend nachzuvollziehen. Nach der Formulierung des Modells in Kapitel 4.7.1, werden die wichtigsten experimentellen Ergebnisse damit in kurzer Weise erklärt.

4.7.1. Formulierung eines Transportmodells

Im Folgenden soll ein mögliches Modell für den Ladungsträgertransport in den hergestellten Bauteilen phänomenologisch skizziert werden, das alle aus den Messwerten gefolgerten Kernaussagen

erfüllt. Im anschließenden Kapitel wird die Anwendbarkeit des Modells auf einzelne Punkte der experimentellen Ergebnisse überprüft, wodurch sich die Plausibilität des vorgeschlagenen Modells ableiten lässt.

Als erste Näherung können die Ursachen für RS- und MR-Effekte im vorgeschlagenen Modell separat betrachtet werden. Anschließend soll die gegenseitige Beeinflussung untersucht werden.

Ursache der RS-Effekte. Es gibt eine Vielzahl von experimentellen Ergebnissen für die hergestellten Bauteile, die nahe legen, dass die beobachteten RS-Effekte auf dem gleichen Mechanismus beruhen, wie er von Grünewald für ähnlich aufgebaute Bauteile vorgeschlagen wurde (Details in Kapitel 2.6 und in [Grü15]). Dabei handelt es sich bei den beobachteten RS-Effekten um ein großflächiges Phänomen, welches in der 20 nm dünnen LSMO-Schicht an der Grenzfläche zum organischen Halbleiter auftritt und in Abb. 4.29a skizziert ist. Im LSMO enthaltene Sauerstoffleerstellen und -ionen unterschiedlicher Mobilität werden durch elektrische Felder verschoben. Diese bilden an der Grenzfläche einen Bereich erhöhten Widerstandes, der für Ladungsträger zwischen Organik und unverändertem LSMO als Tunnelbarriere wirkt. Angelegte Spannungen verändern deren Verteilung, und damit auch Breite und Höhe dieser variablen Barriere, wodurch über einen geänderten Tunnelstrom auch der Widerstand des Bauteils beeinflusst wird. Die Erzeugung einer geschlossenen RS-Hysteresekurve wird hierbei durch die Änderung von Polarität und Höhe der Spannungspulse hervorgerufen. Zusätzlich konnte eine statische Tunnelbarriere identifiziert werden, welche durch die Organik oder die MgO-Schicht verursacht wird und letztendlich auf der Existenz eines *pinholes* beruht.

Ursache der MR-Effekte. Es wird davon ausgegangen, dass die beobachteten MR-Effekte im Gegensatz zu den RS-Effekten eine stark lokalisierte und prinzipiell andere Ursache haben. Diese kann z. B. in Form von *pinholes* gefunden werden, bei denen der organische Halbleiter derart dünn ist, dass spinpolarisierte Ladungsträger von der oberen Cobaltelektrode (ggf. durch die MgO-Barriere) in die LSMO-Elektrode gelangen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dies durch Tunnelprozesse geschieht, was entweder durch direktes Tunneln oder in Form von *multistep tunneling* erfolgen kann und in Abb. 4.29b skizziert ist. Die dabei entstehenden TMR-Effekte sind stark von verschiedenen Parametern abhängig (Barrierendicke und -höhe, elektrische Zustände der Elektroden, Eigenschaften der Grenzflächen, etc.), was sich in Form von verschiedenen Koerzitivfeldern, Effektgrößen oder Vorzeichen in den MR-Messungen widerspiegelt. Die laterale Verteilung und die Eigenschaften der *pinholes* folgen einer eigenen Statistik. Dadurch unterliegen auch die dadurch hervorgerufenen Effekte einer statistischen Streuung. Der MR-Effekt wäre ebenfalls von der Anzahl der *pinholes* abhängig. Es sollte kein MR-Effekt messbar sein, wenn ein Bauteil kein *pinhole* enthält, oder vorhandene *pinholes* dafür ungünstige Eigenschaften aufweisen.

Der Begriff der *pinholes* steht im hier relevanten Kontext allgemein für eine deutliche lokale Verringerung der Schichtdicke des OHL. Ist die Filmdicke jedoch ohnehin schon sehr dünn, können bereits kleinste Änderungen von dieser als *pinholes* fungieren, ohne dass diese als solche bezeichnet werden können. Liegt die Dicke der Zwischenschicht bereits im Tunnelregime, können TMR-Effekte auch ohne das zusätzliche Vorhandensein von *pinholes* auftreten.

Da die MR-Effekte auf Tunnelprozessen beruhen, können die gemessenen Effekte auf Grund der Eigenschaften der LSMO-Elektrode immer auch einen Anteil von TAMR enthalten, der stark vom Bauteil oder Zustand der LSMO-Elektrode abhängig sein und kleiner oder größer ausfallen kann.

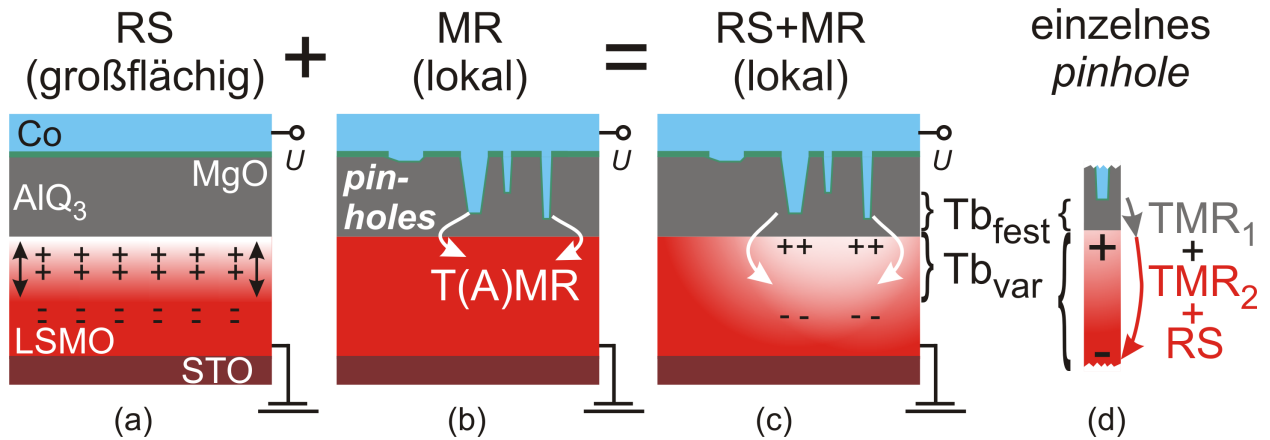


Abbildung 4.29: Vorgeschlagenes Transportmodell für die Entstehung der einzelnen Effekte. **a)** RS entsteht großflächig im LSMO durch Ladungsträgerverschiebung (Leitfähigkeit: weiß=gering, rot=hoch). Die Breite der Zone kann durch die Höhe der Spannungspulse verändert werden [Grü15]. **b)** MR entsteht lokal durch Tunneleffekte (TMR oder TAMR) zwischen *pinholes* und der LSMO-Elektrode. **c)** In Kombination erzeugen *pinholes* beide Effekte nur lokal. Existieren keine für MR geeigneten *pinholes*, kann bei ausreichendem Stromfluss dennoch RS auftreten. **d)** Vergrößerte Darstellung des Bereichs eines *pinholes*. Die statische Tunnelbarriere trägt zum TMR bei, während die variable Barriere neben TMR zusätzlich den RS-Effekt hervorruft.

Kombination von RS- und MR-Effekten. Ein Stromfluss innerhalb des Bauteils erfolgt immer entlang des geringsten elektrischen Widerstandes. Bei dem vorgeschlagenem Modell besteht dieser entlang der *pinholes*, die für die MR-Effekte verantwortlich sind. Bei kleinen Messspannungen können Ladungsträger entlang des *pinholes* durch Tunnelprozesse in die LSMO-Schicht gelangen. Das selbe *pinhole* stellt bei höheren Spannungspulsen während der RS-Hysterese auch gleichzeitig den Ort dar, an dem durch die minimale Organikdicke ein maximales elektrisches Feld im LSMO entsteht. Durch dieses nun stark lokalisierte Feld können die für die RS-Phänomene wahrscheinlich verantwortlichen Prozesse in Gang gesetzt werden: Erzeugung, Verschiebung und Vernichtung von Ladungsträgern. Dadurch erfolgt ein sehr lokale Veränderung der Eigenschaften der grenzflächennahen LSMO-Schichten direkt unterhalb eines sich in der Organik befindlichen *pinholes*. Der eigentlich durch ein großflächiges Phänomen hervorgerufene RS-Effekt wird also mit dem lokalen Phänomen des MR-Effekts kombiniert, wie es in Abb. 4.29c skizziert ist.

Das vorgeschlagene Modell schreibt der LSMO-Schicht zwei verschiedene Funktionen zu.

- Zum einen bildet sich innerhalb des LSMO in der Nähe der Grenzfläche eine Zone aus, welche durch eine stark verringerte Leitfähigkeit als Tunnelbarriere fungiert (weiß in Abb. 4.29). Deren Eigenschaften können durch Spannungspulse der RS-Hysterese verändert werden.
- Zum anderen fungiert der daran angrenzende leitfähigere Teil der LSMO-Schicht als zweite

(Tunnel-) Elektrode mit einer hohen Spinpolarisation (rot in Abb. 4.29), welche mit den Ti/Au-Kontakten für die Rückelektrode verbunden ist.

Das entwickelte Modell beruht auf dem Auftreten von Tunnelvorgängen, die zwischen den beiden Elektroden auf direkte oder indirekte Weise erfolgen. Handelt es sich um ein *pinhole*, ist die Dicke der Organik für Tunnelprozesse hinreichend dünn. Für das Modell spielt eine zusätzliche variable Tunnelbarriere in der LSMO-Schicht eine entscheidende Rolle. Der durch die OHL- oder MgO-Schicht erfolgende Tunnelvorgang wird hingegen in Form einer statischen Barriere berücksichtigt, die sich durch Spannungspulse nicht verändert. Diese kann jedoch bei jedem Bauteil in Bezug auf Position, Größe und Zusammensetzung anders ausgeprägt sein, was schematisch bereits in Abb. 4.27b angedeutet ist. Die *statische* Barriere kann wesentlich zum Widerstand und TMR des Bauteils beitragen. Auf Grund der Ladungsträgerverschiebung ändern sich aber durch angelegte Spannungspulse nur Höhe und Breite der angrenzenden *variablen* Barriere im LSMO. Dies ist die Ursache der durch Spannungspulse hervorgerufenen Änderungen des Widerstandes und der MR-Effekte des Bauteils. Das LSMO weist dabei die genannte Doppelfunktion von Barriere und Elektrode auf.

Die konkrete Wahl des OHL hat für dieses Modell nur eine geringe Bedeutung, was durch qualitativ vergleichbare Messungen an AlQ₃- und H₂Pc-Bauteilen bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 4.8). Die Bildung einer speziellen und für die beobachteten Effekte notwendigen LSMO/OHL-Grenzfläche wird dabei nicht ausgeschlossen.

In diesem Modell sollte weiterhin die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von *pinholes* umso kleiner sein, je dicker die OHL-Schicht ist. Mit zunehmender Dicke sollte daher auch der MR-Effekt abnehmen, was in anderen Transportmodellen (z. B. auf Basis von GMR) als Auswirkung einer vorhandenen Spindiffusionslänge im OHL ausgelegt werden könnte.

4.7.2. Überprüfung des Transportmodells

Durch das im vorangegangenen Kapitel phänomenologisch entwickelte Transportmodell auf Basis der zuvor durchgeführten experimentellen Arbeiten kann eine Vielzahl der Beobachtungen erklärt werden, die in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich diskutiert wurden. Im Folgenden sollen die wichtigsten Punkte heraus gegriffen werden, die durch das Modell phänomenologisch anschaulich erklärt werden können.

- „Entlang einer RS-Hysterese ändern sich Größe und Vorzeichen des MR-Effekts.“ Die angelegten Spannungspulse während der RS-Hysterese bewirken eine lokale Änderung der Eigenschaften eines grenzflächennahen Bereichs im LSMO. Dieser dient als Tunnelbarriere, während der angrenzende LSMO-Bereich als Elektrode fungiert. Die Änderung der Eigenschaften von Barriere und/oder Elektrode beeinflusst die Ausprägung des TMR-Effektes. Bereits sehr geringe Änderungen der Tunnelbarriere (z. B. Dicke und Höhe) oder die Eigenschaften der elektronischen Zustände der Elektrode können einen starken Einfluss auf die resultierenden TMR-Effekte haben.
- „Es konnten Tunnelkennlinien mittels Simmons-Fit nachgewiesen werden.“ Zusammen mit Ergebnissen anderer Arbeiten [Grü11] kann die Ursache der MR-Effekte auf Tunnelprozesse zurückgeführt werden. Der durch RS-Spannungspulse veränderte Teil des LSMO fungiert als

variable Tunnelbarriere. Für eine durch Spannungspulse unveränderliche zweite Tunnelbarriere kommt der OHL, die MgO-Schicht oder eine Kombination aus beiden in Frage.

- „*Es gibt Bauteile mit zu TAMR ähnlichen Messergebnissen.*“ Der elektrisch leitfähigere Teil des LSMO fungiert bei den Tunnelvorgängen als Elektrode. LSMO besitzt alle Voraussetzungen für das Auftreten von TAMR.
- „*Die phiscans (winkelabhängige MR-Messungen) entlang einer RS-Hysterese ändern sich.*“ Die MR-Effekte werden durch Tunnelprozesse in die LSMO-Elektrode hervorgerufen. Zusätzlich zu einem winkelunabhängigen TMR-Effekt kann sich über die Änderung der Eigenschaften von Tunnelbarriere- und elektrode der Anteil des winkelabhängigen TAMR zum Gesamteffekt ändern.
- „*Fast alle Bauteile mit MR-Effekt zeigen auch ein RS-Effekt; umgekehrt deutlich weniger.*“ Kann ein MR-Effekt gemessen werden, muss mindestens ein *pinhole* existieren, unter dem in der LSMO-Elektrode prinzipiell immer lokal ein RS-Effekt erzeugt werden kann. Existiert hingegen kein *pinhole*, welches für MR-Effekte geeignete Eigenschaften besitzt, kann es dennoch in der LSMO-Elektrode lokal oder sogar großflächig zu einem RS-Effekt kommen.
- „*Es existiert eine große Streuung des Anfangswiderstandes, sowie der MR- und der RS-Eigenschaften bei vergleichbaren Bauteilen.*“ Die Eigenschaften von *pinholes* sind statistisch verteilt und trotz möglichst identischer Herstellungsverfahren in jedem Bauteil anders. Bereits geringe Unterschiede der Eigenschaften einzelner *pinholes* können das Verhalten des Bauteils sehr stark beeinflussen.
- „*Es gibt eine starke Ähnlichkeit der experimentellen Ergebnisse bezüglich MR- und RS-Effekte zwischen Bauteilen auf Basis von AlQ_3 und H_2Pc (s. Kapitel 4.8).*“ Die RS-Effekte werden durch die LSMO-Elektrode hervorgerufen und sind nahezu unabhängig von der darauf befindlichen Organik. Die MR-Effekte treten am Ort des *pinholes* in Form von TMR auf, wobei der organische Halbleiter als ein Teil der Tunnelbarriere fungieren kann. Es ist wahrscheinlich, dass die genauen Eigenschaften der zusätzlich zum LSMO als Tunnelbarriere fungierenden organischen Schichten keinen großen Beitrag liefern bzw. für beide OHL-Arten hinreichend gleich sind.
- „*Es ist keine Abhängigkeit von RS- und MR-Effekten von der aktiven Fläche oder AlQ_3 -Dicke erkennbar.*“ Im Modell wird das kombinierte Auftreten von MR- und RS-Effekten auf lokale Ursachen in Form von *pinholes* zurückgeführt. Bei einer statistischen Verteilung der *pinholes* ist keine klassische Flächenabhängigkeit zu erwarten (s. Kapitel 4.5.1).
- „*Es treten sehr große MR-Effekte auf (>100 %).*“ Wenn sich nur wenige *pinholes* im aktiven Bereich des Bauteils befinden, kann bereits ein *pinhole* die Eigenschaften des Bauteils dominieren und dies umso stärker, je kleiner die aktive Fläche ist.
- „*Für die erste RS-Messung bei negativen Pulsspannungen ist $R_{init} > R_{min}$; bei Grünwald erhöht sich der Widerstand dabei. (s. Kap. 4.3.1)*“ Grünwald erklärt den Anstieg des Widerstands durch den notwendigen Vorgang einer initialen Ladungstrennung in Form der Bildung von Sauerstoffleerstellen (und -ionen) im LSMO und einer damit verbundenen Ausbildung der Tunnelbarriere. Dass dieser Vorgang bei den hier charakterisierten Bauteilen nicht beobachtet wird, könnte darauf zurückgeführt werden, dass zu Beginn der RS-Messungen bereits eine ausreichende Anzahl an Leerstellen vorhanden ist und es folglich nur zu einer Änderung der bereits vorhandenen Barrierendicke kommt. Grund dafür könnten Unterschiede in der Bauteilherstellung sein. Im hier entwickelten Prozess kommen nasschemische Prozesse während der Lithografie zum Einsatz, die zu Veränderungen der LSMO Oberfläche führen können.

- „Im Vergleich zu Grünewald existiert bei RS-Hysteresen kein Maximum bei positiven Spannungen (s. Kap. 4.3.1).“ Die hier beobachteten RS-Hysteresen entsprechen ausschließlich den bei Grünewald als *minor loops* bezeichneten Messungen (s. Abb. 2.13). Die dort benötigten Spannungen ($U_{Puls} \gtrsim 2\text{ V}$) werden hier u. U. nicht erreicht und eine Rekombination von Leerstellen und Ionen auf Zwischengitterplätzen bleibt aus. Grund dafür kann die durch *pinholes* oder der zweiten Tunnelbarriere erzeugte abweichende Verteilung des elektrischen Feldes sein.

Jeder vorgenannte Kernpunkt, der auf experimentellen Beobachtungen beruht, kann mit dem aufgestellten Modell in qualitativer Form sehr gut erklärt werden.

4.7.3. Anwendung auf Experimente anderer Gruppen

In Kapitel 2.6 wurden Experimente und zugehörige Erklärungen der Veröffentlichungen [Pre11; Pre13] (=A) und [Gar10; Pan12] (=B) in kurzer Form erläutert. Darin wird von einer Kombination aus RS- und MR-Effekten berichtet, die der hier ausführlich diskutierten sehr ähnlich ist. Die Ursache der Effekte wird in diesen Arbeiten in den Eigenschaften der jeweils zwischen den Elektroden befindlichen Schichten gesucht (AlQ_3 für (A), ferroelektrisches BTO bzw. PZT für (B)).

Wird jedoch die Tatsache beachtet, dass in allen der zitierten Veröffentlichungen eine LSMO-Schicht als untere Elektrode verwendet wird, ist es ebenso möglich die genannten Ergebnisse qualitativ vollständig mit Hilfe des in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten Transportmodells zu erklären. Zumindest für (B) ist dies in umgekehrter Richtung nicht möglich, da in den hier hergestellten Proben keinerlei ferroelektrische Materialien Verwendung finden.

Das Modell dieser Arbeit kann auch zur Erklärung der Ergebnisse von (B) herangezogen werden. Hierzu dient in zuvor erklärter Weise ein Teil der auch in jenen Proben verwendeten LSMO-Schicht als Tunnelbarriere, während der tieferliegende Teil des LSMO als Elektrode fungiert. Der erste Bereich kann durch Polarisierung und Höhe der angelegten Spannungen durch Ladungsträgerverschiebung in seinen Eigenschaften verändert werden, was sich in Größe und Vorzeichen des auftretenden TMR-Effekts widerspiegeln kann. Dabei kann die PZT- bzw. BTO-Schicht zwar mit einer Dicke von wenigen nm als zusätzliche Tunnelbarriere dienen. Eine Erklärung der beobachteten RS- und MR-Effekte ist jedoch auch vollständig ohne die Annahme möglich, dass die Effekte durch PZT oder BTO direkt erzeugt oder beeinflusst werden müssten. Eine Annahme von *pinholes* (als lokale Verringerung der Schichtdicke) ist dabei nicht zwingend notwendig, wenn die Dicke der Zwischenschicht bereits im Tunnelregime liegt (hier 1 bzw. 3,2 nm).

Der Probenaufbau in (A) ist zu den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben nahezu identisch. Daher gelingt eine plausible Erklärung in gleicher Weise wie für die eigenen Experimente und kommt folglich ohne die Beachtung von spezifischen Eigenschaften von AlQ_3 aus.

Abschließend sollen die Experimente von Grünewald [Grü15] bewertet werden. Auf Grund der sehr guten Übereinstimmung der experimentellen Daten beider Arbeiten konnte davon ausgegangen werden, dass das dort entwickelte Transportmodell zur Entstehung der RS-Effekte vollständig auf die hier hergestellten Proben übertragen werden kann. Während bei Grünewald die in diesem Zusammenhang diskutierten MR-Effekte jedoch ausschließlich auf TAMR zurückgeführt werden konnten, wurde in der vorliegenden Arbeit dieses Modell durch das Vorhandensein einer zweiten

ferromagnetischen Elektrode und damit durch das allgemeine Auftreten von TMR-Effekten erweitert. Dabei kommt dem Auftreten von *pinholes* eine entscheidende Bedeutung zu.

4.7.4. Zusammenfassung

Das auf Basis der experimentellen Daten und Ergebnisse der Kennlinienmodellierung entwickelte Transportmodell für die hergestellten Bauteile wird nach Ursache für RS und MR getrennt. Aufbauend auf Arbeiten von [Grü15] wird die Entstehungsursache von RS-Effekten in einem Bereich der LSMO-Elektrode lokalisiert, der auf Grund der spannungsabhängigen Verschiebung von Sauerstoffleerstellen eine veränderliche Tunnelbarriere darstellt, die den Bauteilwiderstand verändert. Das LSMO stellt sowohl Elektrode als auch Tunnelbarriere dar. MR-Effekte treten mittels TMR an *pinholes* auf. Der TMR entsteht bei Tunnelvorgängen, die sowohl von einer statischen Tunnelbarriere (Organik, MgO) bestimmt werden, als auch von der veränderlichen Barriere im LSMO. Eine Beeinflussung des MR durch den RS erfolgt nur durch den veränderlichen Teil der Tunnelbarriere im LSMO. Ein statistisches Auftreten von Bauteileigenschaften wird über die statistische Verteilung von *pinholes* erklärt. Neben der qualitativen Erklärung einer Vielzahl von eigenen Ergebnissen ist dieses Modells ebenfalls in der Lage auf Experimente anderer Gruppen angewendet zu werden, die als Gemeinsamkeit die Verwendung einer LSMO-Elektrode haben. Die durch die Erklärungen des Modells abgedeckten RS- und MR-Effekte sind relativ unabhängig vom verwendeten organischen Halbleiter, was mit experimentellen Ergebnissen des folgenden Kapitels bestätigt werden kann.

4.8. Spinventile auf Basis von H₂Pc

Metallfreies Phthalocyanin (H₂Pc) wird häufig in Experimenten verwendet, in denen nur einzelne Moleküle als Zwischenschicht zweier Elektroden gewünscht ist (molekulare Elektronik). Durch die Verwendung eines H₂Pc-Moleküls in Verbindung mit einer STM-Spitze konnten MR-Effekte bis zu 60 % gemessen werden [Sch11; Bag12]. Darüber hinaus existieren keine Veröffentlichungen über Spinventile auf Basis von H₂Pc. Um dies zu ändern wurde diese Arbeit chronologisch gesehen mit H₂Pc als Zwischenschicht für die hergestellten Spinventile begonnen.

Die Entwicklung des in Kapitel 2 beschriebenen Herstellungsprozesses wurde zum größten Teil mit Bauteilen auf Basis von H₂Pc durchgeführt. Erst in einem fortgeschrittenen Stadium wurde dieser auf AlQ₃-Bauteile übertragen und es konnten die in den vorherigen Abschnitten diskutierten Ergebnisse erzielt werden, die in dem in Kapitel 4.7 entwickelten Transportmodell für diese Art von Bauteilen resultiert.

In der frühen Phase der Prozessentwicklung konnten mit den dabei hergestellten H₂Pc-Bauteilen nahezu keine wissenschaftlich verwertbaren Ergebnisse bezüglich MR-Messungen erhalten werden, was rückblickend auf mehrere Faktoren zurück geführt werden kann. Zunächst muss festgestellt werden, dass bei einer Vielzahl von H₂Pc-Bauteilen ungeeignete Parameter für die ersten Transportmessungen verwendet wurden (v.a. $U > 0,5$ V, siehe Abschnitt 4.8.1). Erst bei späterem Vergleich mit funktionierenden Bauteilen stellte sich heraus, dass der gesuchte MR-Effekt bei diesen Einstellungen normalerweise nicht messbar ist. Weiterhin führte erst die stetige Verbesserung des

Herstellungsprozesses zu Bauteilen mit gewünschten Eigenschaften, wodurch anfänglich auch eine große Zahl nicht funktionsfähiger H₂Pc-Bauteile hergestellt wurde. Nachdem zahlreiche AlQ₃-Bauteile erfolgreich charakterisiert wurden und häufig MR- und RS-Effekte zeigten, wurde eine 2,5 Jahre zuvor hergestellte H₂Pc-Probe mit dem bis dahin erfolgreich etabliertem Messparametern erneut vermessen. Eine Auswahl dieser Ergebnissen ist in Abschnitt 4.8.2 dargestellt. Hierbei zeigte sich bereits nach wenigen Messungen, dass sich das untersuchte H₂Pc-Bauteil in den wesentlichen Punkten nahezu identisch zu den hergestellten AlQ₃-Bauteilen verhält. Die Ergebnisse fügen sich damit nachträglich sehr gut in das zuvor in Abschnitt 4.7 entwickelte Transportmodell für OSVs ein.

4.8.1. MR bei hohen Spannungen (OMAR)

Von den im Rahmen dieser Arbeit anfänglich hergestellten Bauteile auf Basis von H₂Pc haben bei den anfänglich verwendeten Messparametern zunächst nur zwei einen Magnetowiderstand gezeigt. In Abb. 4.30 sind diese MR-Messungen für zwei verschiedene, relativ hohe Messspannungen von $U = -2,4\text{ V}$ und $-3,5\text{ V}$ gezeigt.

Es wurde der gleiche Aufbau wie für AlQ₃-Bauteile verwendet (LSMO und Co als Elektroden) und H₂Pc mit einer Dicke von 80 nm und einer aktiven Fläche von $500 \times 100\ \mu\text{m}^2$.

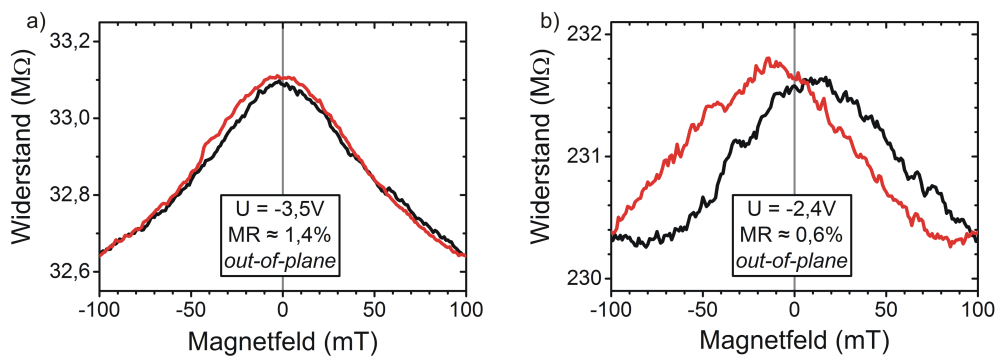


Abbildung 4.30: Magnetowiderstand von weniger als 2 % bei einem H₂Pc-Bauteils bei hohen Spannungen für **a)** $U = -3,5\text{ V}$ und **b)** $U = -2,4\text{ V}$ und mit dem Magnetfeld senkrecht zur Probenebene ($d_{H_2Pc} = 80\text{ nm}$, $A = 500 \times 100\ \mu\text{m}^2$). Die Maxima des Widerstandes treten bei ca. 0 mT auf, für höhere Spannungen verschieben sich diese jeweils zu höheren Magnetfeldern.

Ein klarer positiver MR-Effekt von ca. +1,4 % bei einem Widerstand von ca. $3,3 \cdot 10^7\ \Omega$ ist in Abb. 4.30a zu erkennen. Bei einer verhältnismäßig sehr hohen Messspannung von ca. $-3,5\text{ V}$ tritt das Maximum des Widerstandes bei 0 mT auf und ist nahezu unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes, was auch die Richtung außerhalb der Probenebene (*out-of-plane*) einschließt. Eine Besonderheit der Probe ist, dass sich das Maximum des Widerstandes für kleinere Spannungen verschiebt, und zwar zu Werten des Magnetfeldes, die nach dem Nulldurchgang liegen. Dies ist in Abb. 4.30b zu sehen, welche die MR-Messung bei $-2,2\text{ V}$ zeigt und eine Verschiebung der Maxima um ca. $\pm 10\text{ mT}$, während die Effektgröße auf +0,6 % abnimmt. Vor allem die Unabhängigkeit des Effektes von der Richtung des externen Magnetfeldes spricht dafür, dass es sich bei dem beobachteten Magnetowiderstand um sog. OMAR handelt (s. Kapitel 2.4.8).

Die Zielstellung dieser Arbeit war die Herstellung von organischen Spinventilen. Das Auftreten von OMAR ist im Gegensatz zu MR-Effekten in Spinventilen nicht an das Vorhandensein von ferromagnetischen Elektroden gebunden und wird im organischen Halbleiter selbst erzeugt. Der beobachtete Effekt soll deshalb hier nur der Vollständigkeit halber gezeigt werden, ohne im Detail weiter darauf einzugehen. Über die physikalischen Prozesse für das Auftreten von OMAR gibt es noch keine vollständige Modellbeschreibung.

Als bemerkenswertes neues Phänomen kann allerdings die spannungsabhängige Verschiebung der Maxima angesehen werden, über dessen Auftreten keine Veröffentlichungen gefunden werden konnte. Ein möglicher Erklärungsansatz ist der Einfluss von magnetischen Streufeldern [Wan12a], die durch die ferromagnetischen Elektroden entstehen können und die die für das Auftreten von OMAR wahrscheinlich mit verantwortliche Spin-Orbit-Kopplung im Halbleiter verändert.

Da es sich bei den hier gezeigten Messungen von OMAR nicht um die für Spinventile relevanten Effekte handelt, werden weitergehende Messungen an dieser Stelle nicht näher diskutiert.

4.8.2. MR- & RS-Effekte

Nachdem bei einer Vielzahl von AlQ₃-Proben routinemäßig RS- und MR-Effekte nachgewiesen werden konnte, wurde eine 2,5 Jahre zuvor hergestellte H₂Pc-Probe mit den in dieser Zeit erfolgreich angewendeten Messprozeduren erneut gemessen. Durch das Anlegen von Spannungspulsen ist es in analoger Weise wie bei vielen AlQ₃-Proben möglich, eine Widerstandsänderung von mehreren Größenordnungen hervor zu rufen, was in Abb. 4.31a für ein Bauteil mit $d_{H_2Pc} = 60$ nm und einer aktiven Fläche von $500 \times 100 \mu\text{m}^2$ gezeigt ist (grün). Die entsprechende I/U-Kennlinie (schwarz, rot) zeigt das dazu entsprechende und von AlQ₃-Bauteilen bekannte Verhalten (wie negativer differentieller Widerstand bei positiven Spannungen und sprunghafte Widerstandsverringering bei negativen Spannungen).

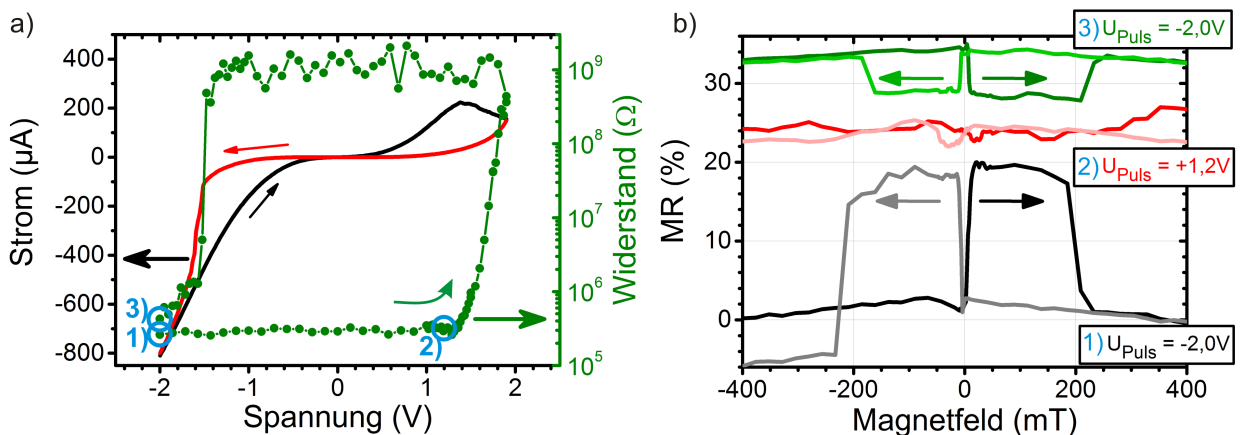


Abbildung 4.31: *a)* RS-Hysterese eines OSV mit $d_{H_2Pc} = 60$ nm und $500 \times 100 \mu\text{m}^2$, für I/U-Kennlinie (rot/schwarz) und Spannungspulse (grün). *b)* MR-Messungen des gleichen H₂Pc-Bauteils, gemessen vor dem Anlegen eines Spannungspulses (schwarz), sowie an verschiedenen Stellen der Hysterese-Kurve mit Effektgrößen bis zu 20 %, sowie Vorzeichenwechsel.

Für beide Messmethoden ist deutlich eine Erhöhung des Widerstandes für $U \gtrsim 1,2$ V zu erkennen.

Die Widerstandszunahme beträgt ca. 3,5 Größenordnungen und kann mit negativen Spannungen wieder auf den Anfangswert zurückgesetzt werden. Damit ergibt sich ein nahezu identisches Verhalten bei Spannungspulsen zwischen diesem H₂Pc- und einer Vielzahl von AlQ₃-Bauteilen (siehe Abschnitt 4.3). Die Ursache für das resistive Schalten wurde für die AlQ₃-Bauteile auf durch elektrische Felder hervorgerufene Ionen- und Leerstellenverschiebende Vorgänge in der LSMO-Elektrode zurückgeführt, welche die Parameter der dabei beteiligten Tunnelbarriere verändern. Die hier betrachteten H₂Pc-Bauteile besitzen eine identische LSMO-Elektrode, weshalb es sehr wahrscheinlich ist, dass die Entstehungsursache des RS auf identischen Vorgängen basiert. Da dieses Erklärungsmodell ohne die Einbeziehung spezieller Eigenschaften der Organik auskommt, kann die Beobachtung identischer RS-Effekte bei dem hier untersuchten zweiten Materialsystem (H₂Pc) umgekehrt als eine gute Bestätigung dieser Annahmen angesehen werden.

Das gleiche Bauteil zeigt außerdem einen ausgeprägten Magnetowiderstand, wenn im Gegensatz zu OMAR-Messungen (s. 4.8.1) eine wesentlich kleinere Spannung von 10 mV verwendet wird. In Abb. 4.31b sind MR-Messungen dargestellt, die nach verschiedenen Spannungspulsen entlang der RS-Hysteresekurve aufgenommen wurden (blau markiert). Nach $U_{Puls} = -2\text{ V}$ zeigt sich ein ausgeprägter positiver MR von fast +20 % (schwarz), während dieser nach $U_{Puls} = +1,2\text{ V}$ nicht mehr messbar ist (rot), obwohl sich der Widerstand des Bauteils kaum verändert hat. Nach dem vollständigen Durchlaufen der RS-Hysterese zurück zu $U_{Puls} = -2\text{ V}$ kann ein negativer MR-Effekt von ca. -6 % (grün) beobachtet werden. Mit diesem Messzyklus kann sehr gut nachvollzogen werden, dass sich dieses großflächige OSV auf Basis von H₂Pc nahezu identisch zu den zuvor untersuchten AlQ₃-Bauteilen verhält, inkl. des ungewöhnlichen Vorzeichenwechsels des MR-Effekts. Genau wie die Messung des RS-Effekts lassen auch diese Ergebnisse der MR-Messungen auf Grund des sehr ähnlichen Verhaltens die Schlussfolgerung zu, dass die hier vorliegenden Ursachen der Effekte die selben sind, wie bei den AlQ₃-Bauteilen (s. Kapitel 4.7).

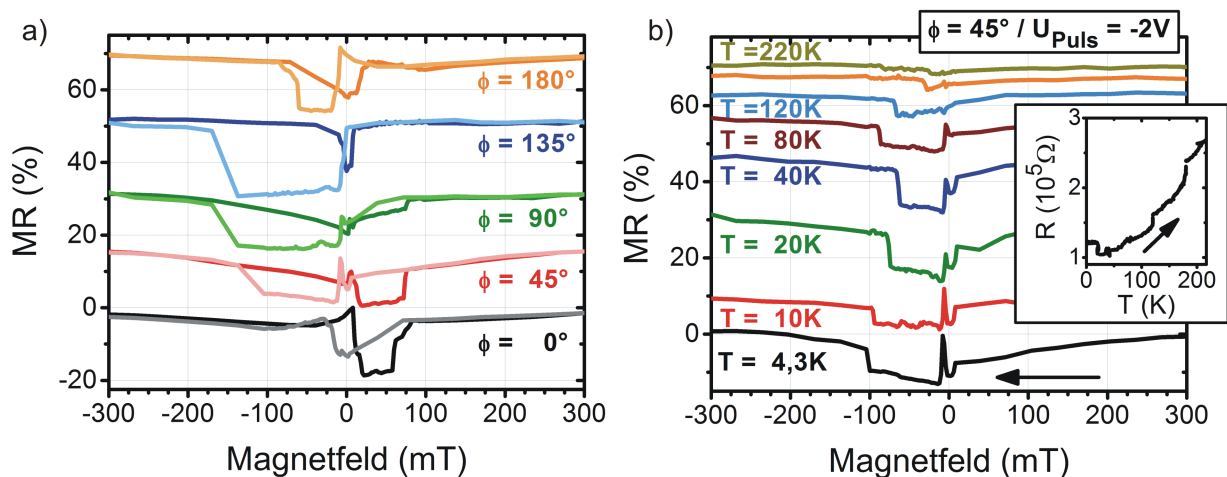


Abbildung 4.32: a) MR-Messungen für verschiedenen *in-plane*-Winkel und b) Temperaturverlauf für R- und MR-Messung des H₂Pc-Bauteils.

Zur Vervollständigung der Charakterisierung wurden weiterhin winkel- und temperaturabhängige Messungen des MR-Effekts durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 4.32 dargestellt sind, die an

dieser Stelle nur kurz besprochen werden. In Abhängigkeit des *in-plane*-Winkels des Magnetfeldes zeigen sich bei den MR-Messungen verschiedene Koerzitivfelder und Effektgrößen, sowie bei allen Messung ein asymmetrischer Verlauf für Hin- und Rückmessung. Bis zu einer Temperatur von ca. 120 K kann ein MR-Effekt von bis zu -4% gemessen werden. Dabei kann eine untypische Verdreifachung des Widerstands im Temperaturbereich von 4,3→200 K beobachtet werden.

Ebenfalls wurden an diesem Bauteil Hanle-Messungen durchgeführt (nicht gezeigt, Details s. Kapitel 2.4.4 und 4.2.5). In analoger Weise zu den entsprechenden Experimenten an AlQ₃-Bauteilen, konnte auch für offensichtlich funktionierende Spinventile auf Basis von H₂Pc kein Hanle-Effekt und somit auch kein Vorhandensein von GMR nachgewiesen werden.

4.8.3. Zusammenfassung OSV mit H₂Pc

Die Ergebnisse der hier abschließend durchgeführten Messung an H₂Pc-Bauteile fügt sich in allen Details sehr gut zum bereits zuvor entwickelten Transportmodell für AlQ₃-OSVs ein (Kapitel 4.7).

Im direkten Vergleich zu AlQ₃-Bauteilen wurden nahezu identische RS- und MR-Effekte und deren Kombination nachgewiesen. Zum einen kann dies als direkter Nachweis angesehen werden, dass die zugrunde liegende *pinhole*-Theorie sehr plausibel ist, da sie das Auftreten der MR-Effekte prinzipiell unabhängig von materialspezifischen Eigenschaften der verwendeten organischen Zwischenschicht erklären kann. Zum anderen unterstützt das Auftreten von RS bei beiden Probenarten in nahezu identischer Weise die Schlussfolgerung, dass die Ursache in der LSMO-Elektrode zu suchen ist, die für alle untersuchten Proben identisch ist.

5. Zusammenfassung

Als zentrales Ergebnis dieser Arbeit steht die erfolgreiche Entwicklung, Erprobung und Anwendung eines neuartigen Herstellungsprozesses für vertikale organische Spinventile. Dieser integriert die Vorteile anderer Verfahren und bietet zusätzlich die bisher fehlende Möglichkeit der flexiblen Skalierung der aktiven Fläche des Bauteils im nm^2 - bis mm^2 -Bereich.

Mit Hilfe dieses Prozesses war es möglich eine Vielzahl von Erkenntnissen auf dem Gebiet der organischen Spinventile zu gewinnen und damit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis deren Funktionsweise zu leisten. Erstmals für kleinflächige ($A = 0,25\text{--}100 \mu\text{m}^2$) OSV wurde die Wechselwirkung zwischen Widerstandsschalten (RS) und magnetoresistiven (MR-) Effekten untersucht. Durch die Verwendung verschiedener Bauteilparameter (v. a. aktive Fläche, Schichtdicke und Art des organischen Halbleiters) und einer großen Gesamtzahl hergestellter und charakterisierter Bauteile wurden Aussagen zur statistischen Verteilung von Widerstands-, RS- und MR-Charakteristika gewonnen, die eine Zuordnung zu beteiligten Transportmechanismen ermöglichen. Die in der wissenschaftlichen Gemeinde geführte Debatte, ob GMR oder TMR in OSV die Ursache der MR-Effekte ist, konnte für die hier betrachteten Bauteile zu Gunsten von TMR beantwortet werden. Dabei kann die Hypothese, dass dieser mit dem Auftreten von die Organik durchbrechenden *pinholes* verknüpft ist, aus der Tatsache gewonnen werden, dass es nicht möglich war für Widerstand oder MR der Bauteile klare Abhängigkeiten von Schichtdicke und aktiver Fläche zu erhalten. Dies geht einher mit der großen Streuung der betrachteten Messwerte über viele Größenordnungen trotz gleichbleibender Herstellungsbedingungen, wobei die statistische Verteilung der Ergebnisse zur Modellvorstellung von *pinholes* passt. Bestätigt wurde die Annahme von *pinholes* mit den durchgeführten theoretischen Berechnungen auf Basis eines vereinfachenden Modelles, welches von mit der Organik und untereinander parallel geschalteten *pinholes* ausgeht. Dieses ist in der Lage die über einfache Skalierungsmodelle hinausgehenden Abhängigkeiten anschaulich zu visualisieren. Dabei wurde unter anderem auch in Abhängigkeit der relativen Verhältnisse aller beteiligten Widerstandsbeiträge die intuitiv verständliche Annahme bestätigt, dass mit abnehmender Bauteilgröße die Widerstands- und MR-Eigenschaften eines OSV bereits von einem einzelnen *pinhole* geringeren Widerstandes dominiert werden können. Damit einher geht die Erkenntnis, dass der organische Halbleiter selbst für die Funktionsweise der OSV in Form einer Tunnelbarriere eine wesentlich geringere Rolle spielt, als bisher weitgehend angenommen.

Experimente zu den dabei ebenfalls vorhandenen RS-Effekten ergeben eine sehr gute Übereinstimmung zu Ergebnissen von Grünewald [Grü15] und dem dort entwickelten Transportmodell. Dieses schreibt der LSMO/OHL-Grenzfläche die Ursache der Widerstandsänderung eines Bauteils nach angelegten Spannungspulsen zu. Dabei wird im grenzflächennahen LSMO-Bereich eine zu durchtunnelnde Barriere variabler Breite und Höhe durch bewegliche Sauerstoffleerstellen (und

-ionen) gebildet. Durch die vorliegenden RS-Experimente konnte dieses Modell mit Hilfe von Kurvenanpassungen der I/U-Kennlinien auf Basis eines erweiterten Simmons-Modells bestätigt werden, mit dem es möglich war das Vorhandensein einer zusätzlichen zweiten Tunnelbarriere nachzuweisen.

In Kombination mit dem zuvor vorgeschlagenen *pinhole*-Modell erklärt sich die beobachtete Beeinflussung der ebenfalls durch Tunnelprozesse hervorgerufenen MR-Effekte (TMR). Aus der Verknüpfung des *pinhole*-unterstützten Tunnelmagnetowiderstandes und den dadurch im LSMO nur lokal auftretenden RS-Effekten lässt sich ein zu den hier dargelegten Ergebnissen konsistentes Transportmodell ableiten, das auf einer statischen Barriere im OHL und einer variablen im LSMO basiert. Die Änderung der Barriere im LSMO kommt durch die Verschiebung von Sauerstoffleerstellen zustande.

Darüber hinaus ist dieses Modell in der Lage ähnliche RS- und MR-Messergebnisse anderer Gruppen zu erklären [Gar10; Pre11; Pan12; Pre13], die in den entsprechenden Veröffentlichungen auf gänzlich andere Mechanismen oder verwendete funktionelle Materialien zurückgeführt werden. Wird jedoch das bei allen zitierten Arbeiten verwendete, dort kaum berücksichtigte LSMO mit Hilfe des hier vorgestellten Modells einbezogen, ergibt sich eine über alle Gruppen einheitliche, bisher jedoch nicht beachtete Erklärungsmöglichkeit der Effekte.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich organische Spinventile mit einer besonders kleinen aktiven Fläche untersucht, wohingegen in der Literatur bisher überwiegend deutlich größere Bauteile charakterisiert wurden. Zwischen diesen und den hier gezeigten Messergebnissen gibt es qualitativ einige grundlegende Übereinstimmungen. Dies legt den Schluss nahe, dass die hier entwickelten Transportmodelle (Tunnelprozesse durch *pinholes*) auch auf die in der Literatur bisher hauptsächlich untersuchten großflächigen Bauteile angewendet werden können.

Mit Hilfe des entwickelten Herstellungsprozesses gelang es wichtige Beiträge für das Verständnis von OSV zu leisten, die jedoch auch über das Gebiet der organischen Spintronik hinaus angewendet werden können.

Literaturverzeichnis

- [Åke02] J. J. ÅKERMAN, R. ESCUDERO, C. LEIGHTON, S. KIM, D. RABSON u. a. „Criteria for ferromagnetic–insulator–ferromagnetic tunneling“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 240.1-3 (2002), S. 86–91.
- [Alf05] Y. ALFREDSSON, B. BRENA, K. NILSON, J. ÅHLUND, L. KJELDGAARD u. a. „Electronic structure of a vapor-deposited metal-free phthalocyanine thin film“. In: *The Journal of Chemical Physics* 122.21 (2005), S. 214723.
- [Azi98] H. AZIZ, Z. POPOVIC, S. XIE, A.-M. HOR, N.-X. HU u. a. „Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices“. In: *Applied Physics Letters* 72.7 (1998), S. 756.
- [Bag12] A. BAGRETS, S. SCHMAUS, A. JAAFAR, D. KRAMCZYNSKI, T. K. YAMADA u. a. „Single Molecule Magnetoresistance with Combined Antiferromagnetic and Ferromagnetic Electrodes“. In: *Nano Letters* 12.10 (2012), S. 5131–5136.
- [Bai88] M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. N. van DAU, F. PETROFF u. a. „Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices“. In: *Physical Review Letters* 61.21 (1988), S. 2472–2475.
- [Bar14] S. D. BARANOVSKII. „Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors“. In: *physica status solidi (b)* 251.3 (2014), S. 487–525.
- [Bar10] C. BARRAUD, P. SENEOR, R. MATTANA, S. FUSIL, K. BOUZEHOANE u. a. „Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors“. In: *Nature Physics* 6.8 (2010), S. 615–620.
- [Bäs93] H. BÄSSLER. „Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study“. In: *physica status solidi (b)* 175.1 (1993), S. 15–56.
- [Bay99] S. M. BAYLISS, S. HEUTZ, G. RUMBLES und T. S. JONES. „Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.15 (1999), S. 3673–3676.
- [Béa06] H. BÉA, M. BIBES, M. SIRENA, G. HERRANZ, K. BOUZEHOANE u. a. „Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics“. In: *Applied Physics Letters* 88.6 (2006), S. 062502.
- [BP15] A. BEDOYA-PINTO, H. PRIMA-GARCÍA, F. CASANOVA, E. CORONADO und L. E. HUESO. „Spin-Polarized Hopping Transport in Magnetically Tunable Rare-Earth Quinolines“. In: *Advanced Electronic Materials* 1.6 (2015), n/a.
- [Ber07] I. BERGENTI, A. RIMINUCCI, E. ARISI, M. MURGIA, M. CAVALLINI u. a. „Magnetic properties of Cobalt thin films deposited on soft organic layers“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316.2 (2007), e987–e989.
- [Ber00] L. M. BERNDT, V. BALBARIN und Y. SUZUKI. „Magnetic anisotropy and strain states of (001) and (110) colossal magnetoresistance thin films“. In: *Applied Physics Letters* 77.18 (2000), S. 2903.
- [Bin89] G. BINASCH, P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH und W. ZINN. „Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange“. In: *Physical Review B* 39.7 (1989), S. 4828–4830.
- [Bis07] I. BISWAS, H. PEISERT, M. NAGEL, M. B. CASU, S. SCHUPPLER u. a. „Buried interfacial layer of highly oriented molecules in copper phthalocyanine thin films on polycrystalline gold“. In: *The Journal of Chemical Physics* 126.17 (2007), S. 174704.
- [Bog08] L. BOGANI und W. WERNSDORFER. „Molecular spintronics using single-molecule magnets“. In: *Nature Materials* 7.3 (2008), S. 179–186.

- [Bou07] S. BOUKARI, A. GHADDAR, Y. HENRY, J. ARABSKI, V. DA COSTA u. a. „Electrical transport across a structurally ordered phthalocyanine film: Role of defect states“. In: *Physical Review B* 76.3 (2007).
- [Bow03] M. BOWEN, M. BIBES, A. BARTHÉLÉMY, J.-P. CONTOUR, A. ANANE u. a. „Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments“. In: *Applied Physics Letters* 82.2 (2003), S. 233.
- [Bru10] R. BRUCHHAUS und R. WASER. „Bipolar Resistive Switching in Oxides for Memory Applications“. In: *Thin Film Metal-Oxides*. Hrsg. von S. RAMANATHAN. Springer US, 2010, S. 131–167.
- [Brü05] W. BRÜTTING. *Physics of organic semiconductors*. Weinheim: Wiley-VCH, ©2005.
- [But01] W. H. BUTLER, X.-G. ZHANG, T. C. SCHULTHESS und J. M. MACLAREN. „Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches“. In: *Physical Review B* 63.5 (2001).
- [Cha16] Y.-F. CHANG, H.-F. MENG, G.-L. FAN, K.-T. WONG, H.-W. ZAN u. a. „Blade coating of Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum as the electron-transport layer for all-solution blue fluorescent organic light-emitting diodes“. In: *Organic Electronics* 29 (2016), S. 99–106.
- [Cha07] M. G. CHAPLINE und S. X. WANG. „Analytical formula for the tunneling current versus voltage for multilayer barrier structures“. In: *Journal of Applied Physics* 101.8 (2007), S. 083706.
- [Cin08] M. CINCHETTI, K. HEIMER, J.-P. WÜSTENBERG, O. ANDREYEV, M. BAUER u. a. „Determination of spin injection and transport in a ferromagnet/organic semiconductor heterojunction by two-photon photoemission“. In: *Nature Materials* 8.2 (2008), S. 115–119.
- [Coe99] J. M. D. COEY, M. VIRET und S. v. MOLNÁR. „Mixed-valence manganites“. In: *Advances in Physics* 48.2 (1999), S. 167–293.
- [Coe10] J. M. D. COEY. *Magnetism and magnetic materials*. 1. Aufl. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [Cor07] V. COROPCEANU, J. CORNIL, D. A. da SILVA FILHO, Y. OLIVIER, R. SILBEY u. a. „Charge Transport in Organic Semiconductors“. In: *Chemical Reviews* 107.4 (2007), S. 926–952.
- [Cow95] R. P. COWBURN, S. J. GRAY, J. FERRÉ, J. A. C. BLAND und J. MILTAT. „Magnetic switching and in-plane uniaxial anisotropy in ultrathin Ag/Fe/Ag(100) epitaxial films“. In: *Journal of Applied Physics* 78.12 (1995), S. 7210.
- [Cra55] J. CRANGLE. „The magnetic moments of cobalt-copper alloys“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 46.376 (1955), S. 499–513.
- [Cur08] M. J. CURRIE, J. K. MAPEL, T. D. HEIDEL, S. GOFFRI und M. A. BALDO. „High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics“. In: *Science* 321.5886 (2008), S. 226–228.
- [Ded09] V. A. DEDIU, L. E. HUESO, I. BERGENTI und C. TALIANI. „Spin routes in organic semiconductors“. In: *Nature Materials* 8.9 (2009), S. 707–716.
- [Ded02] V. DEDIU, M. MURGIA, F. MATA COTTA, C. TALIANI und S. BARBANERA. „Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor“. In: *Solid State Communications* 122.3-4 (2002), S. 181–184.
- [Ded08] V. DEDIU, L. HUESO, I. BERGENTI, A. RIMINUCCI, F. BORGATTI u. a. „Room-temperature spintronic effects in Alq₃-based hybrid devices“. In: *Physical Review B* 78.11 (2008), S. 115203.
- [Dev16] J. DEVKOTA, R. GENG, R. C. SUBEDI und T. D. NGUYEN. „Organic Spin Valves: A Review“. In: *Advanced Functional Materials* (2016), n/a.
- [Dre08] A. J. DREW, J. HOPPLER, L. SCHULZ, F. L. PRATT, P. DESAI u. a. „Direct measurement of the electronic spin diffusion length in a fully functional organic spin valve by low-energy muon spin rotation“. In: *Nature Materials* 8.2 (2008), S. 109–114.

- [Du12] Y. DU, H. PAN, S. WANG, T. WU, Y. P. FENG u. a. „Symmetrical Negative Differential Resistance Behavior of a Resistive Switching Device“. In: *ACS Nano* 6.3 (2012), S. 2517–2523.
- [Dür03] A. C. DÜRR, F. SCHREIBER, M. KELSCH, H. D. CARSTANJEN, H. DOSCH u. a. „Morphology and interdiffusion behavior of evaporated metal films on crystalline diindenoperylene thin films“. In: *Journal of Applied Physics* 93.9 (2003), S. 5201.
- [Egi11] M. EGILMEZ, K. CHOW und J. JUNG. „Anisotropic magnetoresistance in perovskite manganites“. In: *Modern Physics Letters B* 25.10 (2011), S. 697–722.
- [Egi90] F. D. EGITTO. „Plasma etching and modification of organic polymers“. In: *Pure and Applied Chemistry* 62.9 (1990).
- [Fon05] H. H. FONG und S. K. SO. „Effects of nitrogen, oxygen, and moisture on the electron transport in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum“. In: *Journal of Applied Physics* 98.2 (2005), S. 023711.
- [Fra04] T. L. FRANCIS, Ö. MERMER, G. VEERARAGHAVAN und M. WOHLGENANNT. „Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices“. In: *New Journal of Physics* 6 (2004), S. 185.
- [Fuj98] H. FUJISHIRO, T. FUKASE und M. IKEBE. „Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$)“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 67.8 (1998), S. 2582–2585.
- [Gad10] A. GADALLA, O. CRÉGUT, M. GALLART, B. HOÑNERLAGE, J.-B. BEAUFRAND u. a. „Ultrafast Optical Dynamics of Metal-Free and Cobalt Phthalocyanine Thin Films“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.9 (2010), S. 4086–4092.
- [Gal] M. GALBIATI. *Molecular spintronics: From organic semiconductors to self-assembled monolayers*. Springer theses.
- [Gal15] M. GALBIATI, S. TATAY, S. DELPRAT, H. LE KHANH, B. SERVET u. a. „Is spin transport through molecules really occurring in organic spin valves? A combined magnetoresistance and inelastic electron tunnelling spectroscopy study“. In: *Applied Physics Letters* 106.8 (2015), S. 082408.
- [Gar10] V. GARCIA, M. BIBES, L. BOCHER, S. VALENCIA, F. KRONAST u. a. „Ferroelectric Control of Spin Polarization“. In: *Science* 327.5969 (2010), S. 1106–1110.
- [Gos12] A. GOSWAMI, M. YUNUS, P. P. RUDEN und D. L. SMITH. „Magneto-resistance of organic spin valves due to spin-polarized tunnel injection and extraction of charge carriers“. In: *Journal of Applied Physics* 111.3 (2012), S. 034505.
- [Gou04] C. GOULD, C. RÜSTER, T. JUNGWIRTH, E. GIRGIS, G. SCHOTT u. a. „Tunneling Anisotropic Magnetoresistance: A Spin-Valve-Like Tunnel Magnetoresistance Using a Single Magnetic Layer“. In: *Physical Review Letters* 93.11 (2004), S. 117203.
- [Gou96] R. GOULD. „Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 156 (1996), S. 237–274.
- [Goy97] A. GOYAL, M. RAJESWARI, R. SHREEKALA, S. E. LOFLAND, S. M. BHAGAT u. a. „Material characteristics of perovskite manganese oxide thin films for bolometric applications“. In: *Applied Physics Letters* 71.17 (1997), S. 2535.
- [Gra13] P. GRAZIOSI, M. PREZIOSO, A. GAMBARDELLA, C. KITTS, R. RAKSHIT u. a. „Conditions for the growth of smooth $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films by pulsed electron ablation“. In: *Thin Solid Films* 534 (2013), S. 83–89.
- [Grü11] M. GRÜNEWALD, M. WAHLER, F. SCHUMANN, M. MICHELFEIT, C. GOULD u. a. „Tunneling anisotropic magnetoresistance in organic spin valves“. In: *Physical Review B* 84.12 (2011), S. 125208.
- [Grü13] M. GRÜNEWALD, R. GÖCKERITZ, N. HOMONNAY, F. WÜRTHNER, L. W. MOLENKAMP u. a. „Vertical organic spin valves in perpendicular magnetic fields“. In: *Physical Review B* 88.8 (2013), S. 085319.
- [Grü14] M. GRÜNEWALD, N. HOMONNAY, J. KLEINLEIN und G. SCHMIDT. „Voltage-controlled oxide barriers in organic/hybrid spin valves based on tunneling anisotropic magnetoresistance“. In: *Physical Review B* 90.20 (2014), S. 205208.

- [Grü15] M. GRÜNEWALD. „On the origin of magnetoresistance in organic spin valves“. Dissertation, Halle (Saale): Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015.
- [Haa13] N. HAAG, S. STEIL, N. GROSSMANN, R. FETZER, M. CINCHETTI u. a. „Tailoring the energy level alignment at the Co/Alq₃ interface by controlled cobalt oxidation“. In: *Applied Physics Letters* 103.25 (2013), S. 251603.
- [Har13] N. J. HARMON und M. E. FLATTÉ. „Distinguishing Spin Relaxation Mechanisms in Organic Semiconductors“. In: *Physical Review Letters* 110.17 (2013).
- [Hic62] T. W. HICKMOTT. „Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films“. In: *Journal of Applied Physics* 33.9 (1962), S. 2669.
- [Hue07] L. HUESO, I. BERGENTI, A. RIMINUCCI, Y. ZHAN, V. DEDIU u. a. „Multipurpose Magnetic Organic Hybrid Devices“. In: *Advanced Materials* 19.18 (2007), S. 2639–2642.
- [Ima98] M. IMADA, A. FUJIMORI und Y. TOKURA. „Metal-insulator transitions“. In: *Reviews of Modern Physics* 70.4 (1998), S. 1039–1263.
- [Jan98] R. JANSEN und J. S. MOODERA. „Influence of barrier impurities on the magnetoresistance in ferromagnetic tunnel junctions“. In: *Journal of Applied Physics* 83.11 (1998), S. 6682.
- [Jia08] J. S. JIANG, J. E. PEARSON und S. D. BADER. „Absence of spin transport in the organic semiconductor Alq₃“. In: *Physical Review B* 77.3 (2008).
- [Jia14a] S. W. JIANG, D. J. SHU, L. LIN, Y. J. SHI, J. SHI u. a. „Strong asymmetrical bias dependence of magnetoresistance in organic spin valves: the role of ferromagnetic/organic interfaces“. In: *New Journal of Physics* 16.1 (2014), S. 013028.
- [Jia14b] S. W. JIANG, B. B. CHEN, P. WANG, Y. ZHOU, Y. J. SHI u. a. „Voltage polarity manipulation of the magnetoresistance sign in organic spin valve devices“. In: *Applied Physics Letters* 104.26 (2014), S. 262402.
- [Jin94] S. JIN, T. H. TIEFEL, M. MCCORMACK, R. A. FASTNACHT, R. RAMESH u. a. „Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films“. In: *Science* 264.5157 (1994), S. 413–415.
- [Joh85] M. JOHNSON und R. H. SILSBEE. „Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals“. In: *Physical Review Letters* 55.17 (1985), S. 1790–1793.
- [Joh88] M. JOHNSON und R. H. SILSBEE. „Spin-injection experiment“. In: *Physical Review B* 37.10 (1988), S. 5326–5335.
- [Jon05] M. P. d. JONG, I. BERGENTI, V. A. DEDIU, M. FAHLMAN, M. MARSÌ u. a. „Evidence for Mn²⁺ ions at surfaces of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films“. In: *Physical Review B* 71.1 (2005).
- [Jul75] M. JULLIÈRE. „Tunneling between ferromagnetic films“. In: *Physics Letters A* 54.3 (1975), S. 225–226.
- [Kal03] J. KALINOWSKI, M. COCCHI, D. VIRGILI, P. DI MARCO und V. FATTORI. „Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes“. In: *Chemical Physics Letters* 380.5-6 (2003), S. 710–715.
- [Kan12] H. KANG, I.-J. LEE und C. SUP YOON. „Sign change in the organic magnetoresistance of tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum upon annealing“. In: *Applied Physics Letters* 100.7 (2012), S. 073302.
- [Kat12] K. KATO, H. ISSHIKI, T. KOMEDA und M. YAMASHITA. „Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets Composed of Multiple-Decker Phthalocyaninato Terbium(III) Complex“. In: *Chemistry - An Asian Journal* 7.6 (2012), S. 1154–1169.
- [Kil15] M. KILGOUR und D. SEGAL. „Charge transport in molecular junctions: From tunneling to hopping with the probe technique“. In: *The Journal of Chemical Physics* 143.2 (2015), S. 024111.

- [Kim06] D. S. KIM, Y. H. KIM, C. E. LEE und Y. T. KIM. „Colossal electroresistance mechanism in a Au/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt sandwich structure: Evidence for a Mott transition“. In: *Physical Review B* 74.17 (2006).
- [Kla12] H. KLAUK. *Organic electronics // Organic Electronics II: More materials and applications : II*. Weinheim und Germany: Wiley-VCH, 2012.
- [Koo96] J. KOOLS. „Exchange-biased spin-valves for magnetic storage“. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 32.4 (1996), S. 3165–3184.
- [Kwo05] C. KWONG, A. DJURISIC, W. CHOY, D. LI, M. XIE u. a. „Efficiency and stability of different tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq₃) derivatives in OLED applications“. In: *Materials Science and Engineering: B* 116.1 (2005), S. 75–81.
- [LT07] G. d. LA TORRE, C. G. CLAESSENS und T. TORRES. „Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology“. In: *Chem. Commun.* 20 (2007), S. 2000–2015.
- [Lac12] S. LACH, A. ALTENHOF, K. TARAFDER, F. SCHMITT, M. E. ALI u. a. „Metal-Organic Hybrid Interface States of A Ferromagnet/Organic Semiconductor Hybrid Junction as Basis For Engineering Spin Injection in Organic Spintronics“. In: *Advanced Functional Materials* 22.5 (2012), S. 989–997.
- [Li06] W. LI, R. JONES, S. ALLEN, J. HEIKENFELD und A. STECKL. „Maximizing Alq₃ OLED Internal and External Efficiencies: Charge Balanced Device Structure and Color Conversion Outcoupling Lenses“. In: *Journal of Display Technology* 2.2 (2006), S. 143–152.
- [Lin05] B. C. LIN, C. P. CHENG, Z.-Q. YOU und C.-P. HSU. „Charge Transport Properties of Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III): Why It Is an Electron Transporter“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.1 (2005), S. 66–67.
- [Lin09] L. LIN, Z. PANG, F. WANG, M. LV, T. YANG u. a. „The origination of ill-defined layer in organic spin valves“. In: *Applied Surface Science* 255.11 (2009), S. 5682–5685.
- [Lin10] R. LIN, F. WANG, J. RYBICKI, M. WOHLGENANT und K. A. HUTCHINSON. „Distinguishing between tunneling and injection regimes of ferromagnet/organic semiconductor/ferromagnet junctions“. In: *Physical Review B* 81.19 (2010), S. 195214.
- [Lin34] R. P. LINSTEAD. „212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters“. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1934), S. 1016–1017.
- [Liu08] G. LIU, T. GREDIG und I. K. SCHULLER. „Origin of the anomalous X-ray diffraction in phthalocyanine films“. In: *EPL (Europhysics Letters)* 83.5 (2008), S. 56001.
- [Liu09a] Y. LIU, S. M. WATSON, T. LEE, J. M. GORHAM, H. E. KATZ u. a. „Correlation between microstructure and magnetotransport in organic semiconductor spin-valve structures“. In: *Physical Review B* 79.7 (2009).
- [Liu09b] Y. LIU, T. LEE, H. E. KATZ und D. H. REICH. „Effects of carrier mobility and morphology in organic semiconductor spin valves“. In: *Journal of Applied Physics* 105.7 (2009), S. 07C708.
- [Maj06] S. MAJUMDAR, H. S. MAJUMDAR, R. LAIHO und R. ÖSTERBACKA. „Comparing small molecules and polymer for future organic spin-valves“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 423.1-2 (2006), S. 169–171.
- [Maj14] S. MAJUMDAR, S. DEY, H. HUHTINEN, J. DAHL, M. TUOMINEN u. a. „Comparative study of spin injection and transport in Alq₃ and Co-Phthalocyanine based organic spin valves“. In: *SPIN* 04.02 (2014), S. 1440009.
- [Man12] S. MANDAL und R. PATI. „What Determines the Sign Reversal of Magnetoresistance in a Molecular Tunnel Junction?“. In: *ACS Nano* 6.4 (2012), S. 3580–3588.
- [Mat05] M. MATHEWS, F. M. POSTMA, J. C. LODDER, R. JANSEN, G. RIJNDERS u. a. „Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films“. In: *Applied Physics Letters* 87.24 (2005), S. 242507.

- [Mat08] T. MATSUSHIMA und C. ADACHI. „Evaluating Origin of Electron Traps in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum Thin Films using Thermally Stimulated Current Technique“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47.3 (2008), S. 1748–1752.
- [Mei56] W. H. MEIKLEJOHN und C. P. BEAN. „New Magnetic Anisotropy“. In: *Physical Review* 102.5 (1956), S. 1413–1414.
- [Mot36] N. F. MOTT. „The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 156.888 (1936), S. 368–382.
- [Nak00] S. NAKA, H. OKADA, H. ONNAGAWA, Y. YAMAGUCHI und T. TSUTSUI. „Carrier transport properties of organic materials for EL device operation“. In: *Synthetic Metals* 111-112 (2000), S. 331–333.
- [Ngu12] T. D. NGUYEN, E. EHRENFREUND und Z. V. VARDENY. „Spin-Polarized Light-Emitting Diode Based on an Organic Bipolar Spin Valve“. In: *Science* 337.6091 (2012), S. 204–209.
- [Nil07] K. NILSON, J. ÅHLUND, B. BRENA, E. GÖTHELID, J. SCHIESSLING u. a. „Scanning tunneling microscopy study of metal-free phthalocyanine monolayer structures on graphite“. In: *The Journal of Chemical Physics* 127.11 (2007), S. 114702.
- [Pan12] D. PANTEL, S. GOETZE, D. HESSE und M. ALEXE. „Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions“. In: *Nature Materials* 11.4 (2012), S. 289–293.
- [Pap96] F. PAPANIMITRAKOPOULOS, X.-M ZHANG, D. L. THOMSEN und K. A. HIGGINSON. „A Chemical Failure Mechanism for Aluminum(III) 8-Hydroxyquinoline Light-Emitting Devices“. In: *Chemistry of Materials* 8.7 (1996), S. 1363–1365.
- [Par98] J.-H PARK, E. VESCOVO, H.-J KIM, C. KWON, R. RAMESH u. a. „Direct evidence for a half-metallic ferromagnet“. In: *Nature* 392.6678 (1998), S. 794–796.
- [Per11] Y. V. PERSHIN und M. DI VENTRA. „Memory effects in complex materials and nanoscale systems“. In: *Advances in Physics* 60.2 (2011), S. 145–227.
- [Pra07] S. PRAMANIK, C.-G STEFANITA, S. PATIBANDLA, S. BANDYOPADHYAY, K. GARRE u. a. „Observation of extremely long spin relaxation times in an organic nanowire spin valve“. In: *Nature Nanotechnology* 2.4 (2007), S. 216–219.
- [Pre11] M. PREZIOSO, A. RIMINUCCI, I. BERGENTI, P. GRAZIOSI, D. BRUNEL u. a. „Electrically Programmable Magnetoresistance in Multifunctional Organic-Based Spin Valve Devices“. In: *Advanced Materials* 23.11 (2011), S. 1371–1375.
- [Pre13] M. PREZIOSO, A. RIMINUCCI, P. GRAZIOSI, I. BERGENTI, R. RAKSHIT u. a. „A Single-Device Universal Logic Gate Based on a Magnetically Enhanced Memristor“. In: *Advanced Materials* 25.4 (2013), S. 534–538.
- [Raj09] M. RAJESWARAN, T. N. BLANTON, C. W. TANG, W. C. LENHART, S. C. SWITALSKI u. a. „Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq₃, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology“. In: *Polyhedron* 28.4 (2009), S. 835–843.
- [Raj98] M. RAJESWARI, R. SHREEKALA, A. GOYAL, S. E. LOFLAND, S. M. BHAGAT u. a. „Correlation between magnetic homogeneity, oxygen content, and electrical and magnetic properties of perovskite manganite thin films“. In: *Applied Physics Letters* 73.18 (1998), S. 2672.
- [Rim13] A. RIMINUCCI, M. PREZIOSO, C. PERNECHELE, P. GRAZIOSI, I. BERGENTI u. a. „Hanle effect missing in a prototypical organic spintronic device“. In: *Applied Physics Letters* 102.9 (2013), S. 092407.
- [Rob35] J. M. ROBERTSON. „136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds“. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1935), S. 615.
- [Roz04] M. J. ROZENBERG, I. H. INOUE und M. J. SÁNCHEZ. „Nonvolatile Memory with Multilevel Switching: A Basic Model“. In: *Physical Review Letters* 92.17 (2004).

- [Roz06] M. J. ROZENBERG, I. H. INOUE und M. J. SÁNCHEZ. „Strong electron correlation effects in nonvolatile electronic memory devices“. In: *Applied Physics Letters* 88.3 (2006), S. 033510.
- [Ryb12] J. RYBICKI, R. LIN, F. WANG, M. WOHLGENANT, C. HE u. a. „Tuning the Performance of Organic Spintronic Devices Using X-Ray Generated Traps“. In: *Physical Review Letters* 109.7 (2012), S. 076603.
- [San07] T. SANTOS, J. LEE, P. MIGDAL, I. LEKSHMI, B. SATPATI u. a. „Room-Temperature Tunnel Magnetoresistance and Spin-Polarized Tunneling through an Organic Semiconductor Barrier“. In: *Physical Review Letters* 98.1 (2007), S. 016601.
- [Sch11] S. SCHMAUS, A. BAGRETS, Y. NAHAS, T. K. YAMADA, A. BORK u. a. „Giant magnetoresistance through a single molecule“. In: *Nature Nanotechnology* 6.3 (2011), S. 185–189.
- [Sch00] G. SCHMIDT, D. FERRAND, L. MOLENKAMP, A. FILIP und B. van WEES. „Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor“. In: *Physical Review B* 62.8 (2000), R4790–R4793.
- [Sch15] S. SCHOLZ, D. KONDAKOV, B. LÜSSEM und K. LEO. „Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices“. In: *Chemical Reviews* 115.16 (2015), S. 8449–8503.
- [Sch09] J. J. H. M. SCHOONUS, P. G. E. LUMENS, W. WAGEMANS, J. T. KOHLHEPP, P. A. BOBBERT u. a. „Magnetoresistance in Hybrid Organic Spin Valves at the Onset of Multiple-Step Tunneling“. In: *Physical Review Letters* 103.14 (2009).
- [Sch10] L. SCHULZ, L. NUCCIO, M. WILLIS, P. DESAI, P. SHAKYA u. a. „Engineering spin propagation across a hybrid organic/inorganic interface using a polar layer“. In: *Nature Materials* 10.1 (2010), S. 39–44.
- [Sco07] J. C. SCOTT und L. D. BOZANO. „Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials“. In: *Advanced Materials* 19.11 (2007), S. 1452–1463.
- [Shu14] Z. SHUAI, H. GENG, W. XU, Y. LIAO und J.-M. ANDRÉ. „From charge transport parameters to charge mobility in organic semiconductors through multiscale simulation“. In: *Chemical Society Reviews* 43.8 (2014), S. 2662.
- [Shu15] A. V. SHUMILIN, V. V. KABANOV und V. A. DEDIU. „Magnetoresistance in organic spintronic devices: the role of nonlinear effects“. In: *New Journal of Physics* 17.2 (2015), S. 023019.
- [Sim63] J. G. SIMMONS. „Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film“. In: *Journal of Applied Physics* 34.6 (1963), S. 1793.
- [Siw08] P. K. SIWACH, H. K. SINGH und O. N. SRIVASTAVA. „Low field magnetotransport in manganites“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.27 (2008), S. 273201.
- [Son05] Q. SONG, F. LI, H. YANG, H. WU, X. WANG u. a. „Small-molecule organic solar cells with improved stability“. In: *Chemical Physics Letters* 416.1-3 (2005), S. 42–46.
- [SJ98] R. J. SOULEN JR. „Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact“. In: *Science* 282.5386 (1998), S. 85–88.
- [Stö06] J. STÖHR und H. C. SIEGMANN. „Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics“. In: *Springer-Verlag* 152 (2006).
- [Str01] G. J. STRIJKERS, Y. JI, F. Y. YANG, C. L. CHIEN und J. M. BYERS. „Andreev reflections at metal/superconductor point contacts: Measurement and analysis“. In: *Physical Review B* 63.10 (2001).
- [Suc54] W. SUCKSMITH und J. E. THOMPSON. „The Magnetic Anisotropy of Cobalt“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 225.1162 (1954), S. 362–375.
- [Sun14] D. SUN, E. EHRENFREUND und Z. VALY VARDENY. „The first decade of organic spintronics research“. In: *Chemical Communications* 50.15 (2014), S. 1781.

- [Szu09] G. SZULCZEWSKI, S. SANVITO und M. COEY. „A spin of their own“. In: *Nature Materials* 8.9 (2009), S. 693–695.
- [Ted73] P. M. TEDROW und R. MESERVEY. „Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd“. In: *Physical Review B* 7.1 (1973), S. 318–326.
- [Tok11] H. TOKUC, K. OGUZ, F. BURKE und J. M. D. COEY. „Magnetoresistance in CuPc Based Organic Magnetic Tunnel Junctions“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 303 (2011), S. 012097.
- [Tra96] Z. TRAJANOVIC, C. KWON, M. C. ROBSON, K.-C KIM, M. RAJESWARI u. a. „Growth of colossal magnetoresistance thin films on silicon“. In: *Applied Physics Letters* 69.7 (1996), S. 1005.
- [Tra12] T. L. A. TRAN, T. Q. LE, J. G. M. SANDERINK, W. G. van der WIEL und M. P. d. JONG. „The Multistep Tunneling Analogue of Conductivity Mismatch in Organic Spin Valves“. In: *Advanced Functional Materials* 22.6 (2012), S. 1180–1189.
- [Tyr11] A. M. TYRYSHKIN, S. TOJO, J. J. L. MORTON, H. RIEMANN, N. V. ABROSIMOV u. a. „Electron spin coherence exceeding seconds in high-purity silicon“. In: *Nature Materials* 11.2 (2011), S. 143–147.
- [Uru95] A. URUSHIBARA, Y. MORITOMO, T. ARIMA, A. ASAMITSU, G. KIDO u. a. „Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ “. In: *Physical Review B* 51.20 (1995), S. 14103–14109.
- [Val93] T. VALET und A. FERT. „Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers“. In: *Physical Review B* 48.10 (1993), S. 7099–7113.
- [Vin12] R. VINCENT, S. KLYATSKAYA, M. RUBEN, W. WERNSDORFER und F. BALESTRO. „Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor“. In: *Nature* 488.7411 (2012), S. 357–360.
- [Vin08] H. VINZELBERG, J. SCHUMANN, D. ELEFANT, R. B. GANGINENI, J. THOMAS u. a. „Low temperature tunneling magnetoresistance on (La,Sr)MnO₃ / Co junctions with organic spacer layers“. In: *Journal of Applied Physics* 103.9 (2008), S. 093720.
- [Wag11] W. WAGEMANS und B. KOOPMANS. „Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors“. In: *physica status solidi (b)* 248.5 (2011), S. 1029–1041.
- [Wan12a] F. WANG, F. MACIÀ, M. WOHLGENANNT, A. D. KENT und M. E. FLATTÉ. „Magnetic Fringe-Field Control of Electronic Transport in an Organic Film“. In: *Physical Review X* 2.2 (2012), S. 021013.
- [Wan04] L. M. WANG. „Room-temperature tunneling magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ step-edge junctions“. In: *Journal of Applied Physics* 95.9 (2004), S. 4928.
- [Wan11] S. WANG, Y. SHI, L. LIN, B. CHEN, F. YUE u. a. „Room-temperature spin valve effects in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Alq}_3/\text{Co}$ devices“. In: *Synthetic Metals* 161.15-16 (2011), S. 1738–1741.
- [Wan12b] Y. WANG, K. WU, J. KRÖGER und R. BERNDT. „Review Article: Structures of phthalocyanine molecules on surfaces studied by STM“. In: *AIP Advances* 2.4 (2012), S. 041402.
- [Was07] R. WASER und M. AONO. „Nanoionics-based resistive switching memories“. In: *Nature Materials* 6.11 (2007), S. 833–840.
- [Woh12] M. WOHLGENANNT. „Organic magnetoresistance and spin diffusion in organic semiconductor thin film devices“. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 6.6 (2012), S. 229–242.
- [Won12] H.-S. P. WONG, H.-Y. LEE, S. YU, Y.-S. CHEN, Y. WU u. a. „Metal-Oxide RRAM“. In: *Proceedings of the IEEE* 100.6 (2012), S. 1951–1970.
- [Wu05] D. WU, Z. XIONG, X. LI, Z. VARDENY und J. SHI. „Magnetic-Field-Dependent Carrier Injection at $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/$ and Organic Semiconductors Interfaces“. In: *Physical Review Letters* 95.1 (2005).
- [Xio04] Z. H. XIONG, D. WU, Z. VARDENY, J. SHI, D. WU u. a. „Giant magnetoresistance in organic spin-valves“. In: *Nature* 427.6977 (2004), S. 821–824.

- [Xu07] W. XU, G. J. SZULCZEWSKI, P. LECLAIR, I. NAVARRETE, R. SCHAD u. a. „Tunneling magnetoresistance observed in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ /organic molecule/Co junctions“. In: *Applied Physics Letters* 90.7 (2007), S. 072506.
- [Yoo09] J.-W. YOO, H. W. JANG, V. N. PRIGODIN, C. KAO, C. B. EOM u. a. „Giant magnetoresistance in ferromagnet/organic semiconductor/ferromagnet heterojunctions“. In: *Physical Review B* 80.20 (2009), S. 205207.
- [Yu13] Z. G. YU. „Suppression of the Hanle Effect in Organic Spintronic Devices“. In: *Physical Review Letters* 111.1 (2013), S. 016601.
- [Zha12] Y. ZHAN und M. FAHLMAN. „The study of organic semiconductor/ferromagnet interfaces in organic spintronics: A short review of recent progress“. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 50.21 (2012), S. 1453–1462.
- [Zho13] Y.-H. ZHOU, J. ZENG, L.-M. TANG, K.-Q. CHEN und W. HU. „Giant magnetoresistance effect and spin filters in phthalocyanine-based molecular devices“. In: *Organic Electronics* 14.11 (2013), S. 2940–2947.

Abkürzungsverzeichnis

Wissenschaftliche Abkürzungen:

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <i>atomic force microscopy</i>)
DOS	Zustandsdichte (engl.: <i>density of states</i>)
FM	Ferromagnet, ferromagnetisch
FIB	Fokussierter-Ionenstrahl-Anlage (engl.: <i>focused ion beam</i>)
GMR	Riesenmagnetowiderstand (engl.: <i>giant magnetoresistance</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecule orbital</i>)
HRS, LRS	hoher/niedriger Widerstandszustand (engl.: <i>high/low resistance state</i>)
I	Isolator
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecule orbital</i>)
MR	Magnetowiderstand (engl.: <i>magnetoresistance</i>)
NDR	negativer differentieller Widerstand (engl.: <i>negative differential resistance</i>)
NM	Nichtmagnet, nichtmagnetisch
NNH, VRH, MTR .	engl.: nearest neighbor hopping, variable range hopping, multi-trapping-and-release
OMBD	organische Molekularstrahldeposition (engl.: <i>organic molecular beam deposition</i>)
(O)HL	(organischer) Halbleiter
(O)SV	(organisches) Spinventil
OMAR	organischer Magnetowiderstand (engl.: <i>organic magnetoresistance</i>)
P / AP	parallele / antiparallele Ausrichtung zweier Elektroden
ph	engl.: <i>pinhole</i> (deu.: „Nadellöcher“, Stelle minimaler Schichtdicke oder mit Materialeinschlüssen (z. B. in organischen Schichten)
PLD	Laserstrahlverdampfen, gepulste Laserdeposition (engl.: <i>pulsed laser deposition</i>)
REM, SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: <i>scanning electron microscope</i>)
RIE	Reaktives-Ionen-Ätzen (engl.: <i>reactive ion etching</i>)
RMS	Quadratische Mittel, mittlere Rauigkeit (engl.: <i>root mean square</i>)
RS	Resistives Schalten, Widerstandsschalten (engl.: <i>resistive switching</i>)
T(A)MR	(Anisotroper) Tunnelmagnetowiderstand (engl.: <i>tunneling (anisotropic) magnetoresistance</i>)
Tb	Tunnelbarriere
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum (10^{-7} – 10^{-12} mbar)
XRD	Röntgenbeugung (engl.: <i>X-ray diffraction</i>)

Materialbezeichnungen:

AlQ ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin), organischer Halbleiter
DI-H ₂ O	Deionisiertes-Wasser
H ₂ PC / CuPC	Wasserstoff-/Kupfer-Phthalocyanin, organische Halbleiter
HSQ	Wasserstoff-Silsesquioxan, Negativlack
LSMO	Lanthan-Strontium-Manganat, La _{1-x} Sr _x MnO ₃ , ferromagnetisches Halbmetall
NMP, NEP	N-Methyl-2-pyrrolidon bzw. N-Ethyl-2-pyrrolidon, organische Lösungsmittel
PMMA	Polymethylmethacrylat, Positivlack
STO	Strontium-Titanat, SrTiO ₃ , als Substrat für LSMO genutzt
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid

Symbole:

↑ / ↓	Spinrichtung eines Elektrons (up / down)
A	aktive Fläche eines Bauteils
$d, d_{Material}$	Abstand oder Schichtdicke eines Materials oder einer Tunnelbarriere
e	Elementarladung
E, E_F	Energie, Fermienergie
Φ	energetische Höhe einer Tunnelbarriere
φ	Winkel in der Probenebene (<i>in-plane</i> , Gegenteil: <i>out-of-plane</i>)
h	Planck'sches Wirkungsquantum
H_c	Koerzitivfeld einer magnetischen Schicht
I	elektrische Stromstärke
J	elektrische Stromdichte
μ_0	Vakuumpermeabilität
m^*	effektive Masse eines Ladungsträgers
N	Anzahl (z. B. an Elektronen)
P	Spinpolarisation
R	elektrischer Widerstand
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
R^2	Bestimmtheitsmaß bei Kurvenanpassungen
T, ϑ	absolute bzw. relative Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
t_{Puls}	Länge eines Spannungspulses, Pulsdauer
U	elektrische Spannung
U_{Puls}	elektrische Spannung eines Spannungspulses, Pulsspannung
U_{th}	Schwellschwellspannung (von engl.: <i>threshold</i>)

A. Simmons-Modell

Verwendete Formel für die Stromdichte J des **erweiterten** Simmonsmodells für zwei rechteckige Tunnelbarrieren nach [Cha07]:

$$\begin{aligned}
 J = J_0 \cdot (e \cdot U)^2 / 4 \cdot & \left\{ \left(\epsilon_1 \cdot \sqrt{m_1^*} \cdot \left(\Phi_1^{1/2} - (\Phi_1 - e \cdot \Delta U_1)^{1/2} \right) \right. \right. \\
 & + \epsilon_2 \cdot \sqrt{m_2^*} \cdot \left((\Phi_2 - e \cdot \Delta U_1)^{1/2} - (\Phi_2 - e \cdot U)^{1/2} \right) \Big)^{-2} \\
 & \cdot \exp \left[\frac{-2 \cdot A}{3 \cdot e \cdot U} \cdot \left(\epsilon_1 \cdot \sqrt{m_1^*} \cdot \left(\Phi_1^{3/2} - (\Phi_1 - e \cdot \Delta U_1)^{3/2} \right) \right. \right. \\
 & + \epsilon_2 \cdot \sqrt{m_2^*} \cdot \left((\Phi_2 - e \cdot \Delta U_1)^{3/2} - (\Phi_2 - e \cdot U)^{3/2} \right) \Big) \Big] \\
 & - \left(\epsilon_1 \cdot \sqrt{m_1^*} \cdot \left((\Phi_1 + e \cdot U)^{1/2} - (\Phi_1 + e \cdot \Delta U_2)^{1/2} \right) \right. \\
 (A.1) \quad & + \left. \left(\epsilon_2 \cdot \sqrt{m_2^*} \cdot \left((\Phi_2 + e \cdot \Delta U_2)^{1/2} - \Phi_2^{1/2} \right) \right) \Big)^{-2} \\
 & \cdot \exp \left[\frac{-2 \cdot A}{3 \cdot e \cdot U} \cdot \left(\epsilon_1 \cdot \sqrt{m_1^*} \cdot \left((\Phi_1 + e \cdot U)^{3/2} - \diamond (\Phi_1 + e \cdot \Delta U_2)^{3/2} \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \epsilon_2 \cdot \sqrt{m_2^*} \cdot \left((\Phi_2 + e \cdot \Delta U_2)^{3/2} - \Phi_2^{3/2} \right) \right) \right] \Big\} \\
 \text{mit } J_0 = & \frac{e}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar} \cdot \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right)^{-2}, \quad A = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot m} / \hbar \cdot \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right) \\
 \Delta U_1 = & U \cdot \frac{d_1}{\epsilon_1} \cdot \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right)^{-1}, \quad \Delta U_2 = U \cdot \frac{d_2}{\epsilon_2} \cdot \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right)^{-1}
 \end{aligned}$$

Mit den Symbolen: angelegte Spannung U , Elementarladung e , Planck'sches Wirkungsquantum $\hbar = h/(2\pi)$ und Parameter der Tunnelbarrieren: Dielektrizitätskonstanten ϵ_i , Barrierenhöhe Φ_i und -breite d_i , anteiliger Spannungsabfall ΔU_i , Effektive Ladungsträgermasse m_i^* .

Die Gleichung aus der Originalveröffentlichung von [Cha07] enthält einen Vorzeichenfehler, der ermittelt und in der vorletzten Zeile in korrigierter Weise rot hervorgehoben wurde (\diamond). Es gab keine Reaktion der Autoren auf eine entsprechende E-Mail.

Grundstruktur des verwendeten **Mathematica-Quelltextes**:

$$\text{dat} = \text{MovingAverage}[\text{Messwerte}, 5] \quad (* \text{ Mittelung über 5 Messwerte } *) \quad (A.2a)$$

$$I = F \cdot \text{Gleichung A.1} \quad (* \text{ Grundgleichung mit Fläche F } *) \quad (A.2b)$$

$$\begin{aligned}
 nlm = & \text{NonlinearModelFit}[\text{dat}, \text{off} + I, \text{Limits}, \text{Startwerte}, U, \\
 & \text{AccuracyGoal} \rightarrow 20, \text{PrecisionGoal} \rightarrow 20, \text{Gradient} \rightarrow \text{"FiniteDifference"}, \quad (A.2c) \\
 & \text{Method} \rightarrow \text{NMinimize}, \text{MaxIterations} \rightarrow 1e6]; \quad (* \text{ Fitprozedur, Offset } *)
 \end{aligned}$$

B. Technologieablaufplan

Die folgende Auflistung gibt eine Übersicht des in Kapitel 3.4 entwickelten Prozesses zur Herstellung von nano- und mikrostrukturierten vertikalen organischen Spinventilen und zusätzlich Hinweise zur Durchführung der einzelnen Prozessschritte. Der Herstellungsprozess basiert auf Geräten, die im Reinraum des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften (IZM) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zur Verfügung standen.

1) Substratvorbereitung: 20 nm LSMO auf STO-Substrat, Spaltung der Probe.

1. Verwendung von **STO-Substrat** (001), einseitig poliert, Probengröße $5 \times 10 \text{ mm}^2$
2. **STO-Reinigung**: Aceton, Ethanol, Isopropanol, DI-H₂O (30 min Ultraschall), Ätzschritt in bHF 30 s, DI-H₂O, Isopropanol, 2 h bei 960 °C in Sauerstoffatmosphäre.
3. Fixierung des STO auf **Probenhalter**, möglichst wenig Leitsilber, 30 min bei 350 °C
4. **PLD**: 20 nm LSMO ($\vartheta_{\text{Substrat}} = 700 \text{ °C}$, $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ mbar}$, $3,3 \text{ J/cm}^2$ Laser-Leistungsdichte (bei $\lambda_{\text{KrF-Laser}} = 248 \text{ nm}$), 5 Hz Laserwiederholungsrate).
Hinweise:
 - a) Ein (auch geringfügiges) Benetzen der STO-Oberfläche mit Silberleitlack muss beim Fixieren des Substrates auf den Probenhalter verhindert werden (sonst leitfähige Partikel auf Oberfläche).
 - b) Der Laser sollte nur auf einen bisher unbenutzten Bereich des LSMO-Targets gerichtet werden (sonst Gefahr von LSMO-Kugeln auf Oberfläche).
5. **Ablösen** der Probe vom PLD-Probenhalter durch Verdrehen (Verwendung von Schutzlack möglich). Partikel auf Oberfläche vermeiden.
6. Vor oder nach Ablösen der Probe: **Schutzlack** (z. B. AR-P 4040, $\vartheta < 180 \text{ °C}$ um Quervernetzung zu verhindern)
7. Fixieren der Probe mit Oberfläche (*face-down*) auf **Klebeband** (z. B. Wafertape von Nitto) für bessere Handhabung und Schutz
8. Rückseitige **Sollbruchkante** erzeugen (Diamantstift, $20 \times$ starkes Aufdrücken, deutliche Vertiefung erzeugen), übliche Probengröße ist $3,3 \times 5 \text{ mm}^2$, Verwendung der Spalthilfe
9. **Reinigung**: 10 min Aceton bei 50 °C + mind. 10 min Isopropanol, ggf. zusätzlich NEP bei 110 °C (u. U. über Nacht oder mit Reinigungsstäbchen) + DI-Wasser und Isopropanol spülen

Alle nachfolgenden Schritte werden mit einer Probengröße von $3,3 \times 5 \text{ mm}^2$ durchgeführt.

2a) Erste Isolationsschicht: 30 nm Al₂O₃ (Strukturierung der aktiven Fläche)

- Variante A: mittels **optischer Lithografie** (für $A > 5 \times 5 \mu\text{m}^2$):
-

1. **Belackung:** „AZ nLOF-2070“, 45 s bei 5000 rpm mit $ACL = 150 + 1$ min bei 100 °C (Lackdicke ca. 450–490 nm, am Probenrand ca. 50–100 nm höher)
2. **Belichtung** an Mask-Aligner MJB-3: 12 s, ohne UV-Filter (55 mJ/cm²) mit Maske „SVIns-A“, nach jeder Belichtung mit Aceton und Isopropanol mit Tuch reinigen!
3. **Post Exposure Bake:** 1 min bei 110 °C (als Umkehrschritt)
4. **Entwickeln:** 55 s in AR 300-44 (unverdünnt) + Spülen in DI-Wasser
5. **O₂-Plasma:** Ätzer „Diner“, 1,5 min bei $P = 33\%$, O₂-Fluss = 0,5 Entfernt Lackreste, erhöht Haftung des Al₂O₃ auf LSMO und damit die Stabilität der Bondpads
6. **Al₂O₃:** Elektronenstrahlverdampfer, $d = 30$ nm, keine Verkippung
7. **Lift-off:** NEP bei 80–120 °C für ca. 5–30 min + 10 min Ultraschall, ggf. auch über Nacht.

2b) Erste Isolationsschicht: 30 nm Al₂O₃ (Strukturierung der aktiven Fläche)

- Variante B: mittels **Elektronenstrahlithografie** (für $A > 100 \times 100 \text{ nm}^2$):
-

1. **Belackung:** „PMMA 950k (3%)“ 45 s bei 8000 rpm $ACL = 150 +$ mind. 1 h bei 200 °C ausbacken (Lackdicke ca. 130 nm + Randerhöhung), **Hinweise:** Ziel ist ein Negativprozess, d. h. es müssen alle Bereiche, wo später *kein* Al₂O₃ sein darf, *nicht* belichtet werden. Maske in GDSII muss ein „Loch“ für die aktive Fläche enthalten. Verwendete Datei bspw. *SV@Ins_08c_PMMA_eBeam25(forOptMask4b).csf*
2. **Elektronenstrahlithografie** (Raith Pioneer):
Arbeitsabstand = 7 mm, U = 2,5 kV, Blende = 20 μm, Strahlstrom ≈ 59 pA
 - **Flächendosis**, wenn Lack mit 6500 rpm aufgebracht wurde:
115 μC/cm² für $A > 500 \times 500 \text{ nm}^2$ (entspricht 1,65 x bezogen auf $D_0 = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$),
80 μC/cm² für $A = 200 \times 200 \text{ nm}^2$ (entspricht 1,15 x bezogen auf $D_0 = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$),
58 μC/cm² für $A = 100 \times 100 \text{ nm}^2$ (entspricht 0,83 x bezogen auf $D_0 = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$),
 - **Flächendosis**, wenn Lack mit 8000 rpm aufgebracht wurde (empfohlen!):
55–60 μC/cm² für $A > 500 \times 500 \text{ nm}^2$ (0,8–0,85 x bezogen auf $D_0 = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$),
<35 μC/cm² für $A = 200 \times 200 \text{ nm}^2$ (entspricht <0,5 x bezogen auf $D_0 = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)
3. **Entwickeln:** 60 s in Isopropanol + 60 s in DI-Wasser spülen (Lackdicke ca. 120 nm)
4. **Al₂O₃:** Elektronenstrahlverdampfer, $d = 30$ nm, keine Verkippung
5. **Lift-off:** mind. 1 h in 80 °C Aceton + mind. 10 min Ultraschall
6. **Stripping:** mind. 1 h in 120 °C MIBK + mind. 10 min Ultraschall

3) Zweite Isolationsschicht: 150 nm Al₂O₃ (Bauteiltrennung, Träger der bondpads)

- mittels **optischer Lithografie**
-

Ziel: elektrische Trennung der Bauteile; für *bondpads* mechanisch stabile Isolationsschicht; Überlappbereich mit 1. Isolationsschicht mind. ca. 5 μm, zentriert um die bereits strukturierte aktive Fläche (siehe auch Abb. 3.8 aus S. 65); Erzeugung der LSMO-Kontaktierung:

- identischer Ablauf wie für **2a) 1.–7.** (mit „AZ nLOF-2070“), **abweichende** Punkte sind:
- 2. **Belichtung:** 12 s, ohne UV-Filter (55 mJ/cm²), **Maske** „SVIns-C“ bzw. „für e-Beam“, passende Version auswählen, die einen Überlapp zur 1. Belichtung gewährleistet, nach jeder Belichtung Maske mit Aceton und Isopropanol mit Tuch reinigen!
- 6. **Al₂O₃:** Elektronenstrahlverdampfer, $d = 150$ nm, keine Verkippung
Hinweis: am oberen Ende angebrachte Halteklammer schützt einen Bereich des LSMO vor Al₂O₃-Bedampfung, der später als Rückelektrode kontaktiert wird (ca. 0,5–1 mm).

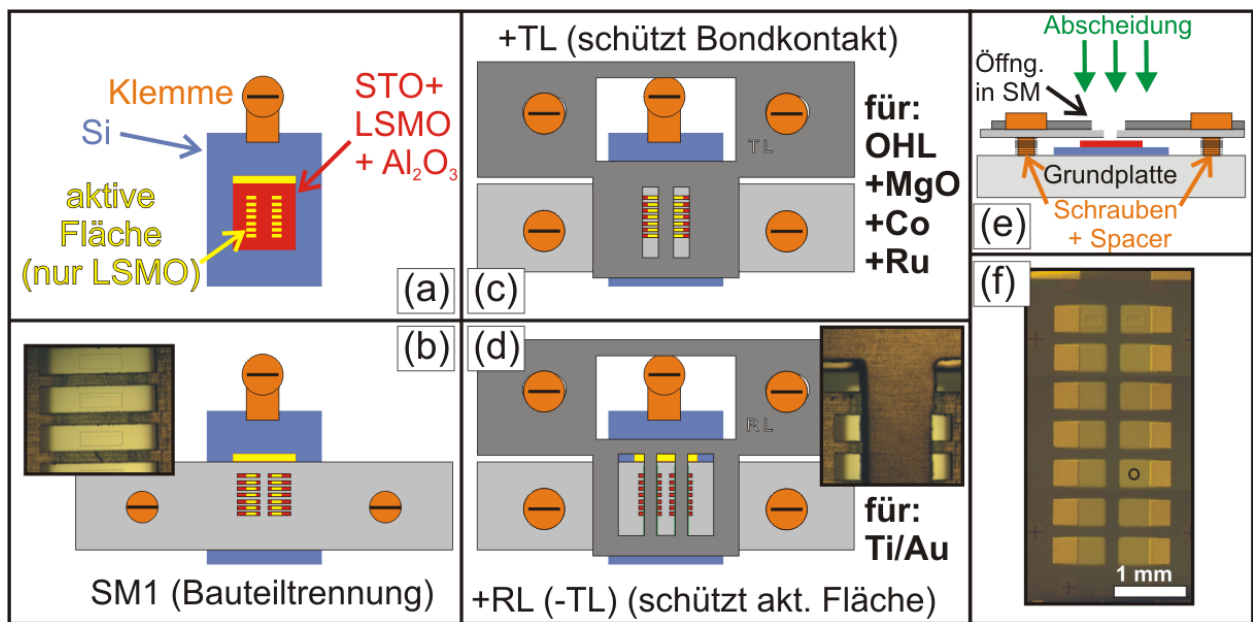


Abbildung B.1: Nutzung der Schattenmasken (SM): **a)** Aufkleben der strukturierten Probe auf Si-Halter + Schraubklemmung auf Grundplatte des Probenhalters (nicht dargestellt), **b)** Fixierung der SM-1 zur Bauteiltrennung (mit optischer Abb.), **c)** zusätzliche Fixierung der SM-TL zum Schutz der Kontaktierung + Abscheidung von OHL/MgO/Co/Ru, **d)** Wechsel der SM-TL→SM-RL zum Schutz der aktiven Fläche bei Abscheidung der Ti/Au-Kontakte (mit optischer Abb.). **e)** Querschnitt von Si-Halter, Probe und SM1 (mit Schrauben) und SM-TL (ohne Schrauben). **f)** Opt. Mikroskopbild der fertigen Probe mit 14 Bauteilen und LSMO-Kontakt (oben), der Kreis markiert eine aktive Fläche.

4) - **Funktionelle Schichten:** (OHL/MgO/Co/Ti+Au) mittels Aufdampfen durch Schattenmasken

Ziel: *in-situ*-Abscheidung von OHL/MgO/Co/Ru durch Schattenmaske „SM1“ und „SM-TL“, Aufbringung von Ti/Au-Bondkontakten mittels Schattenmaske „SM1“ und „SM-RL“, Visualisiert in Abb. B.1:

1. **Probenfixierung (Abb. B.1a):** Probe auf Si-Abstandshalter aufbringen, mittels „Silberleitlack“: 10 min bei 80 °C (Abb. B.1a). **Hinweis:** Dient der besseren und v. a. berührungslosen Fixierung und Ausrichtung der Probe (geeignete Größe und Dicke des Si wählen, z. B. Si mit 200 nm SiO₂, Gesamtdicke STO-Probe+Si-Halter ca. 865 µm).
2. **Justage Schattenmasken:**
 - „SM-1“ (Abb. B.1b): enthält Öffnungen von 2x 400×1700 µm²; Verwendung eines Stapels von 9 Spacern (Blechklammern) mit einer Dicke von je 100 µm für korrekten Abstand zwischen Probe (inkl. Si-Halter) und Schattenmaske von ca. 60 µm (Abb. B.1e). Ein größerer Abstand führt zur Aufweitung des zu sputternden Materials (MgO/Co); zu geringer Abstand kann Probe zerkratzen.
 - „SM-TL“ (Abb. B.1c): Dient als Abschirmung der später als Bondpads genutzten Randbereiche eines jeden Bauteils (es darf dort kein OHL abgeschieden werden). Wird später vor Ti/Au-Aufdampfung durch eine größere Maske („SM-RL“) ausgetauscht, ermöglicht einen Überlapp zur Co-Elektrode. Nutzung von 2 Unterlegscheiben mit je 0,5 mm Dicke.
3. **Feinjustage der Probe (mit Si-Halter):** Positionierung der strukturierten Al₂O₃-Bereiche direkt mittig unterhalb der Öffnungen der Schattenmasken. Bereich der LSMO-Rücelektrode muss verdeckt sein. Für Nutzung der gleichbleibenden Kalibrierung der OHL-Schichtdicke bei jedem Aufdampfvorgang die gleiche Position auf dem Metall-Probenhalter wählen.
4. **OMBD - AlQ₃ (oder H₂Pc):** $d = 12-100$ nm, Verkippung ca. 7° (für senkrechte Abscheidung), verwendete Position der Positionierstange: 115 mm (H₂Pc: 210 mm), keine Substratheizung, $\vartheta_{AlQ_3-Zelle} = 265$ °C (bzw. $\vartheta_{H_2Pc-Zelle} = 370$ °C)
5. **Magnetron-Sputtern:** *in-situ*, d. h. keine Unterbrechung des Vakuums.
 - a) **MgO:** $d = 1-3$ nm, 10–25 s, $P_{Plasma} = 150$ W, $p_{Ar} = 7$ mBar, 100 sccm
 - b) **Co:** $d = 30$ nm, $P_{Plasma} = 25$ W, $p_{Ar} = 7 \cdot 10^{-4}$ mbar
 - c) **Ru:** $d = 10$ nm, $P_{Plasma} = 25$ W, $p = 7 \cdot 10^{-3}$ mbar, verhindert Co-Oxidation
6. **Wechsel der Schattenmaske (Abb. B.1d):** „SM-TL“ entfernen, fixieren von „SM-RL“ (ebenfalls auf 2 Unterlegscheiben)
7. **Metallisierung:** 30/150nm **Ti/Au** (Unterbrechung des Vakuums)
8. Einkleben der Probe in *chip carrier* mittels *low temperature varnish* von SCB (ca. 10 min bei 50–80 °C)
9. **Drahtbonden:** Verwendete Parameter für einen 25 µm-Golddraht am Gerät HB05 von tpt auf das Ti/Au-Bondpad (10+150 nm) auf 150 nm Al₂O₃:
Bond₁ (Ball auf Probe): 140/500/50; Bond₂ (Wedge auf *chip carrier*): 220/400/45 (jeweils „US“/„Time“/„Force“); „Tail“=500; „Feed“=20, $\vartheta = 25$ °C

C. HR-TEM-Charakterisierung

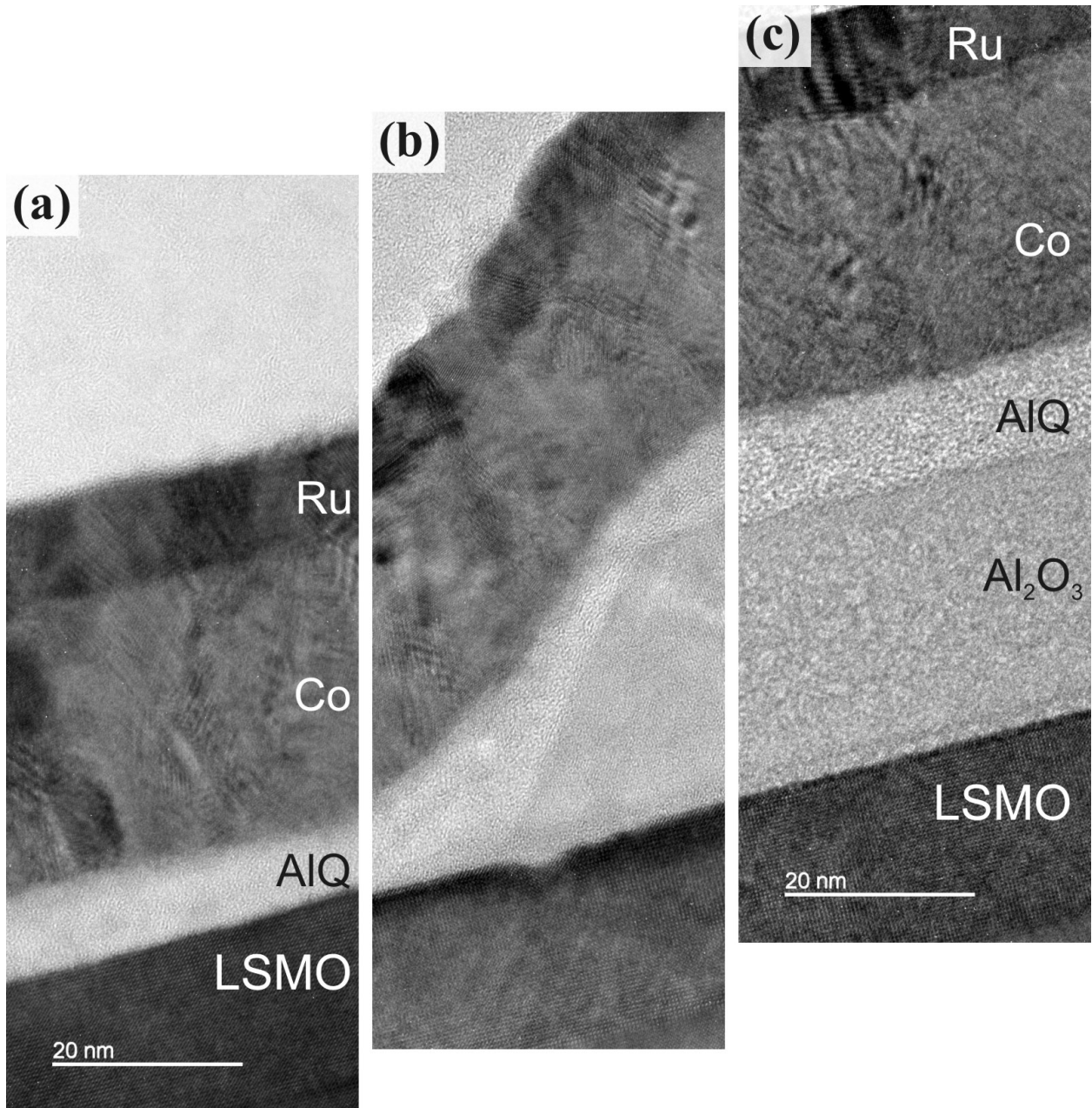


Abbildung C.1: Detaillierte HR-TEM-Aufnahmen des Querschnittes des funktionierenden Bauteils aus Abb. 3.13 (120.000-fache Vergrößerung). Atomare Strukturen sind erkennbar. *a)* Aktive Fläche. *b)* Rechte Begrenzung der aktiven Fläche. *c)* erste Isolationsschicht (Al₂O₃).

Danksagung

Für die Möglichkeit in der Fachgruppe „Nanostrukturierte Materialien“ meine Dissertation anfertigen zu können danke ich Herrn Prof. Dr. GEORG SCHMIDT, der sich immer wieder Zeit genommen hat, meine Ideen für die Probenherstellung und dabei auftretende Probleme sowie Messergebnisse zu diskutieren.

Dem gesamten Team des IZM danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit zu allen Themen der Probenherstellung und Charakterisierung im Reinraum: allen voran Dr. BODO FUHRMANN nicht nur für die Herstellung zahlreicher LSMO-Proben; die Geduld und Hilfe von Dr. FRANK HEYROTH in unzähligen Belangen weit über die Elektronenstrahlithografie hinaus und sprichwörtlich mit dem Wissen zu fast jedem Gerät im Reinraum und SVEN SCHLENKER für viele kleinere Hilfen.

Herrn Dr. PETER WERNER vom MPI für Mikrostrukturphysik danke ich für die Ermöglichung der Nutzung des TEM durch Frank Heyroth.

Herrn Dr. REINHOLD GODEHARD sowie ROBERT ROTH und MATTHIAS FISCHER bin ich dankbar das AFM der Arbeitsgruppe „Allgemeine Werkstoffwissenschaften“ nutzen zu dürfen.

Aus der eigenen Fachgruppe gebührt Dr. CHRISTIAN EISENSCHMIDT für jeden der vielen verwendeten Litern flüssigen Heliums meinen Dank, sowie für die ein oder andere Röntgenmessung. KATHRIN LEHMANN half mir bei der Vorbereitung so einiger Proben.

Außerdem möchte ich allen Mitdoktoranden der Fachgruppe für die nette Zeit danken und vor allem Dr. MATTHIAS GRÜNEWALD, der mir mit seinem Wissen jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Von Herzen möchte ich außerdem Dr. BASTIAN BÜTTNER meinen Dank aussprechen, da er mir trotz besonderer Umstände mit wirklich hilfreichen Korrekturen zur Seite stand und mich auf so mancher Seite mit ermutigenden Kommentaren erfreut hat.

Meiner Familie und vor allem meiner Freundin Helgard danke ich sehr für die Geduld, wenn ich wieder einmal dem Motto nicht gefolgt bin, „wissenschaftliche Ergebnisse nicht persönlich zu nehmen“.

Publikationsliste

Veröffentlichungen

R. GÖCKERITZ, N. HOMONNAY, A. MÜLLER, B. FUHRMANN, UND G. SCHMIDT:
„Resistive switching and voltage induced modulation of tunneling magnetoresistance in nanosized perpendicular organic spin valves“, AIP Advances **6**, 45003 (2016).

R. GÖCKERITZ, N. HOMONNAY, A. MÜLLER, T. RICHTER, B. FUHRMANN UND G. SCHMIDT:
„Nanosized perpendicular organic spin-valves“, Appl. Phys. Lett. **106**, 102403 (2015).

M. GRÜNEWALD, R. GÖCKERITZ, N. HOMONNAY, F. WÜRTHNER, L.W. MOLENKAMP UND G. SCHMIDT:
„Vertical organic spin valves in perpendicular magnetic fields“, Phys. Rev. B **88**, 85319 (2013).

Konferenzbeiträge

R. GÖCKERITZ, N. HOMONNAY, T. RICHTER, A. MÜLLER, B. FUHRMANN UND G. SCHMIDT:
„Peculiar Transport Properties of Nanosized Vertical Organic Spin-Valves“, Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 2015.

R. GÖCKERITZ, B. FUHRMANN, N. HOMONNAY, T. RICHTER, A. MÜLLER UND G. SCHMIDT:
„Vertical organic spin-valves with sub-micrometer lateral dimensions“, Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 2014.

R. GÖCKERITZ, M. GRÜNEWALD, N. HOMONNAY UND G. SCHMIDT:
„Vertical Organic Spin-Valves based on H_2 -Phthalocyanine“, Poster, SpinOS, London, 2012.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Göckeritz
Vorname: Robert
Geburtsdatum: 16.12.1984
Geburtsort: Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule

09/1991 – 03/1996 Besuch der Waldorfschule Halle (Saale)
03/1996 – 07/2004 Besuch des Thomas-Müntzer-Gymnasiums Halle (Saale)
06.07.2004 Abitur am Thomas-Müntzer-Gymnasium / Trotha-Gymnasium „Hanns Eisler“ in Halle (Saale), Note: 1,3

Zivildienst

08/2004 – 05/2005 Institut für Humangenetik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Studium

10/2005 – 10/2008 Bachelor-Studium „Technische Physik“ an der Technischen Universität Ilmenau mit Abschluss als B.Sc., Note: 1,9
01.10.2008 Bachelorarbeit angefertigt am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik (IWMH) in Halle (Saale) zum Thema „Präparation von Multi-Chipmodulen zur Charakterisierung der Lokalisation von Kurzschlussdefekten mittels Lock-In Thermografie“
10/2008 – 01/2011 Master-Studium „Technische Physik“ an der Technischen Universität Ilmenau mit Abschluss als M.Sc., Note: 1,1
20.12.2010 Masterarbeit angefertigt am Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien (ZMN) der Technischen Universität Ilmenau zum Thema „Three-Terminal Junctions in Graphen und AlGa_N/Ga_N-Heterostrukturen“

Weiterhin

03/2011 – 12/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im FG „Nanostrukturierte Materialien“ von Prof. G. Schmidt am Institut für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Seit 05/2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Umweltbundesamt in Dessau-Roßlau

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Ausführungen aus anderen Quellen sind als solche gekennzeichnet und genannt. Diese Arbeit wurde weder in derselben noch in einer ähnlichen Fassung an einer anderen Fakultät oder einem anderen Fachbereich zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht.

Robert Göckeritz
Halle (Saale), den 14. Dezember 2016