

Tunnelmagnetowiderstand
zwischen Übergangsmetallclustern
getrennt durch isolierende Moleküle

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Hamid Zare Kolsaraki
aus Roudbar/Iran

Köln 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Micklitz
Prof. Dr. P. Grünberg

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Cluster	5
2.1	Definition von Clustern	5
2.2	Herstellung von Clustern	5
2.3	Magnetische Eigenschaften von Clustern	7
3	Elektrischer Transport in granularen Systemen	11
3.1	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	12
4	Spinabhängiges Tunneln und Tunnelmagnetowiderstand (TMR)	15
4.1	Der Tunneleffekt	16
4.2	Spinpolarisiertes Tunneln	18
4.3	Modelle zum Tunnelmagnetowiderstand (TMR)	24
4.3.1	Das Jullière-Modell	24
4.3.2	Modell von Slonczewski	26
4.3.3	Linear-Response-Theorie	28
4.4	TMR in granularen Systemen	33
4.4.1	Temperaturabhängigkeit des TMR	34
5	Experimenteller Aufbau	41
5.1	Die Clusterquelle	42
5.1.1	Die Stoßgaszufuhr	42
5.1.2	Die Ofenkammer	43
5.1.3	Kryopumpe	44
5.1.4	TEM-Catcher	44
5.2	Quelle für die isolierende Komponente	45
5.3	Aufbau der Kryostaten	45
5.3.1	Der Verdampferkryostat	46
5.3.2	Der Magnetkryostat	46
5.4	Der Probenkopf	48
5.5	Das Substrat	48
5.5.1	Bestimmung der Aufdampfraten	50
5.6	Das Messprinzip	51
5.7	Bestimmung der Clustergrößen	52

6	Messergebnisse	53
6.1	Systeme mit Co-Clustern und isolierenden Materialien	53
6.1.1	Das System Co-Cluster/Kohlenmonoxid (CO)	54
6.1.2	Die Systeme Co-Cluster/Kohlenwasserstoffe (C_nH_m)	70
6.1.3	Das System Co-Cluster/Fulleren (C_{60})	82
6.2	Systeme mit Ni-Clustern und isolierenden Materialien	87
6.2.1	Das System Ni-Cluster/Kr(Xe)	88
6.2.2	Das System Ni-Cluster/Kohlenmonoxid (CO)	92
7	Diskussion	97
7.1	Systeme mit Co-Clustern und isolierenden Materialien	97
7.2	Erklärung der erhöhten Spinpolarisation	98
7.2.1	Die Systeme Co/CO, C_2H_2 und Co/ C_6H_6	98
7.2.2	Die Systeme Co/ C_2H_4 und Co/ C_{60}	102
7.3	Systeme mit Ni-Clustern und isolierenden Materialien	106
7.3.1	Das System Ni-Cluster/Kr(Xe)	107
7.3.2	Das System Ni-Cluster/Kohlenmonoxid(CO)	108
8	Zusammenfassung	111
	Literaturverzeichnis	115
	Teilpublikationen	119
	Erklärung	121
	Danksagung	123
	Abstract	125
	Kurzzusammenfassung	127
	Lebenslauf	129

Kapitel 1

Einleitung

Tunnelmagnetowiderstand (TMR) ist die Konsequenz eines spinabhängigen Transports und tritt an Strukturen auf, die aus zwei ferromagnetischen Elektroden bestehen, welche durch eine dünne isolierende Barriere getrennt sind. Der Effekt beruht auf den unterschiedlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten bei paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung der beiden Elektroden. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kann man die Magnetisierungsrichtung der Elektroden und damit den Tunnelwiderstand des Systems variieren. Der Widerstand eines TMR-Elementes hängt dabei von der relativen Magnetisierung der Schichten zueinander ab.

Die ersten experimentellen Ergebnisse zum TMR in Schichtsystemen und ein erstes Modell zur Beschreibung des Effekts wurden bereits im Jahre 1975 von Jullière vorgestellt [1]. Trotz dieser frühen Entdeckung und der vielen unternommenen Experimente in den darauf folgenden Jahren wurden nur wenige Erfolge gemeldet. Dies lag zum größten Teil an technischen Schwierigkeiten bei der Probenpräparation. Mit der Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandseffekts (GMR: Giant-Magneto-Resistance) gegen Ende der 80er Jahre [2] wurde der spinabhängige Transport und die darauf basierenden Magnetowiderstandseffekte wieder intensiv und verstärkt untersucht. Der Grund dafür waren die vielversprechenden, potentiellen Anwendungsmöglichkeiten des Effektes in der Sensortechnik und der magnetischen Datenspeicherung. In Festplatten werden bereits die auf dem GMR-Effekt basierenden Leseköpfe eingesetzt, da sie im Vergleich zu den früher üblichen AMR-Leseköpfen (AMR: anisotroper Magnetowiderstand) eine wesentlich kleinere Breite der Datenspur und damit eine höhere Datendichte ermöglichen. Ein großes Problem bei den TMR-Untersuchungen bestand darin, dass der TMR von tiefen Temperaturen hin zu Raumtemperatur stark abnahm. Erst Mitte der 90er Jahre gelang zwei Gruppen der experimentelle Durchbruch durch verbesserte Technik in der Probenpräparation [3, 4]. In Tunnelkontakten aus ferromagnetischen Metallen und isolierender Al_2O_3 -Schicht wurden hohe TMR-Werte auch bei Raumtemperatur gemessen, wodurch dieser Effekt für die Anwendung interessant wurde. Dabei ist eines der wichtigsten Anwendungsbeispiele für den TMR der Aufbau eines sogenannten MRAMs (magnetic random access memory). Diese Speicherbausteine haben im Vergleich zu den heutigen DRAMs (dynamic random access memory) den Vorteil, nicht-flüchtig zu sein.

Granulare Systeme sind eine Alternative zu den Schichtsystemen. Bereits 1972 haben Gittleman *et al.* den TMR in einem granularen Ni/SiO₂-System gemessen [5]. Erst die Entdeckung des GMR in granularen Systemen [6, 7] gab den nötigen Impuls zu intensiven Untersuchungen an granularen TMR-Systemen. Granulare Systeme sind künstlich strukturierte, magnetisch inhomogene Systeme, in denen die magnetischen Cluster in nicht-magnetischen Matrizen eingebettet sind. Ist die Matrix metallisch, so handelt es sich um die sogenannten GMR-Systeme. Ist die Matrix dagegen isolierend, spricht man von einem TMR-System. Diese Systeme haben im Vergleich zu den Schichtsystemen den Vorteil, dass sie wesentlich einfacher hergestellt werden können. Probleme wie „pin holes“, die zu Kurzschlüssen führen, die Grenzflächenrauigkeit und die Qualität der Grenzfläche zwischen dem Ferromagneten und dem nicht-magnetischen Material, die bei den Schichtsystemen einen wesentlichen Einfluss auf den TMR haben, tauchen bei granularen Systemen nicht auf oder sind zumindest einfacher zu kontrollieren. Ist der Volumenanteil der Metallcluster v_{Cl} in einem granularen TMR-System genügend klein ($v_{Cl} < v_C$, mit v_C , dem kritischen Volumenanteil), so sind die magnetischen Metallcluster völlig mit der isolierenden Komponente umgeben. Es gibt in diesem Fall keinen durchgehenden, metallischen Pfad in der Probe, und der Ladungstransport erfolgt ausschließlich durch das Tunneln von Elektronen zwischen den Clustern durch die isolierende Barriere. Durch ein äußeres Magnetfeld können die magnetischen Momente der Cluster zwar parallel ausgerichtet werden, eine antiparallele Ausrichtung der Momente durch das Magnetfeld, wie man sie in Schichtsystemen erreicht, ist jedoch nicht möglich. Man erreicht nur eine zufällige Verteilung der magnetischen Momente. Daher ist der TMR in granularen Systemen um einen Faktor zwei kleiner als in Schichtsystemen.

Die übliche Methode zur Herstellung der granularen TMR-Systeme ist die atomare co-Deposition der beiden Komponenten auf einem Substrat. Durch thermisch induzierte Oberflächendiffusion kommt es zu einer Phasenseparation auf dem Substrat. Die Metallatome sammeln sich zu Metallclustern, während die isolierende Komponente die Matrix bildet und die Zwischenräume füllt. Diese Methode hat viele Nachteile. Die Clustergröße ist an den Clustervolumenanteil gekoppelt, und es liegt eine relativ breite Clustergrößenverteilung vor. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass die einzelnen Metallatome, die sich nicht an einem Cluster anlagern können, als Streuzentren in der Matrix zurückbleiben und so zu Spin-Flip-Prozessen führen, die den TMR beeinflussen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden durch das gleichzeitige Aufdampfen von im Strahl vorgefertigten Clustern und dem isolierenden Material hergestellt. Die Erzeugung der Cluster erfolgt durch eine Gasaggregationsquelle. Sie ermöglicht die Herstellung von Clustern wohldefinierter Größe mit einer relativ schmalen Clustergrößenverteilung. Damit ist man in der Lage, die mittlere Clustergröße konstant zu halten und einen Einfluss der Clustergröße auf den TMR zu vermeiden. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Clustergröße nicht mehr an den Clustervolumenanteil gekoppelt ist. Man kann Proben beliebiger Konzentration herstellen und den TMR-Effekt abhängig von dem Clustervolumenanteil, d.h. abhängig von der Barrierendicke, untersuchen. Zudem wird mit dieser Methode vermieden, dass einzelne Metallatome in der Matrix vorhanden sind und

als Streuzentren für Spin-Flip-Prozesse dienen.

Die Wechselwirkung zwischen Elektroden- und Barrierenmaterial und deren Einfluss auf den TMR ist ein zur Zeit stark diskutiertes Thema in TMR-Systemen [8, 9]. In einem granularen System, bestehend aus Co-Clustern und den isolierenden CO₂-Molekülen, wurde ein starker TMR-Effekt beobachtet, der als Folge der Wechselwirkung zwischen den Co-Oberflächenatomen und den isolierenden CO₂-Molekülen interpretiert wurde [10]. Ziel dieser Arbeit ist, den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallclustern (Tm: transition metal) und verschiedenen isolierenden Materialien auf den TMR in granularen Systemen zu untersuchen. Hinzu kommt die Suche nach neuen granularen Systemen mit großem TMR, die auch als Modellsystem für die theoretische Berechnung des TMR in granularen Systemen dienen können. Hierzu wurde eine Reihe von neuen TMR-Systemen hergestellt und untersucht. Als magnetische Cluster wurden die Übergangsmetallcluster Co und Ni eingesetzt. Fünf verschiedene Systeme, bestehend aus Co-Clustern mit jeweils dem isolierenden Kohlenmonoxid (CO), C₆₀-Fulleren und den drei Kohlenwasserstoffen Acetylen (C₂H₂), Ethen (C₂H₄) und Benzol (C₆H₆), wurden hergestellt und untersucht. Durch den Vergleich der TMR-Ergebnisse in verschiedenen Systemen ist dann festzustellen, welche Rolle C-, H- und O-Atome in diesen Systemen spielen und welche Bindung für die Wechselwirkung entscheidend ist und den wesentlichen Einfluss auf den TMR hat. Als Referenzsystem für die aus Co-Clustern bestehenden Systeme dienen granulare Co/Kr(Xe)-Systeme, in denen eine Wechselwirkung zwischen Co-Clustern und den isolierenden Matrizen ausgeschlossen ist [11, 12, 13].

In drei weiteren Systemen wurden Ni-Cluster mit jeweils dem isolierenden Kohlenmonoxid, Krypton und Xenon untersucht. Dabei ist es von besonderem Interesse, nicht nur den Einfluss der Wechselwirkung auf den TMR zu untersuchen, sondern auch die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen zu bestimmen und mit der von Bulk-Nickel zu vergleichen. Trotz der zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten ist immer noch vieles über die Spinpolarisation von Ni ungeklärt. Die Untersuchungen an Systemen, bestehend aus Ni-Clustern und isolierenden Materialien, können daher wertvolle Informationen über die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen im ferromagnetischen Ni liefern.

Zusätzlich wird in dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit des TMR untersucht. Das TMR(*T*)-Verhalten in granularen Systemen ist bisher nicht verstanden, und es gibt noch kein allgemeingültiges Modell, das dieses Verhalten in verschiedenen Systemen erklären kann.

Kapitel 2

Cluster

2.1 Definition von Clustern

„A collection of things of the same kind“, so bezeichnet „Oxford English Dictionary“ den Begriff „Cluster“. Diese allgemeine, in vielen Bereichen verwendete Formulierung wird erst dann eindeutig, wenn man sich auf ein konkretes Gebiet beschränkt. Speziell in der Festkörperphysik, aber auch in der Chemie werden Zusammenballungen von einigen wenigen bis zu einigen Millionen Atomen oder Molekülen in Form eines dreidimensionalen Teilchens als „Cluster“ bezeichnet. Ein Cluster stellt daher das Übergangsgebiet zwischen einem Atom bzw. Molekül und dem Festkörper dar. Nicht nur wegen der geringen Größe der Cluster (1-100 nm), sondern auch weil sich eine große Anzahl der Atome auf der Clusteroberfläche befindet, weichen ihre physikalischen Eigenschaften von denen des Festkörpers gleicher Zusammensetzung stark ab [14, 15]. Die Anzahl der Oberflächenatome N_S eines Clusters wird durch die Beziehung $N_S = 4N^{2/3}$ gegeben, wobei N für die Gesamtzahl der Atome im Cluster steht. Die physikalischen Eigenschaften der kleinen Cluster reagieren sehr empfindlich auf die Anzahl der Atome im Cluster. Im Extremfall kann das Hinzufügen oder Wegnehmen eines einzigen Atoms eine drastische Änderung in der Struktur, den elektrischen oder magnetischen Eigenschaften oder anderen physikalischen Eigenschaften hervorrufen [16].

Dieser Bereich der Physik hat große technologische Bedeutung, da die untersuchten Strukturen auch Forschungsgegenstand in der Nanotechnologie sind. Cluster sind Grundbausteine der nanostrukturierten Materie, und ihre Stellung zwischen Atomen und Festkörpern macht sie für die Forschung interessant, da sich hier der Übergang von Atom- zu Festkörpereigenschaften untersuchen lässt.

2.2 Herstellung von Clustern

Es gibt verschiedene Methoden zur Clusterherstellung. Eine der wichtigsten, die hier diskutiert wird, ist die sogenannte Gasaggregationsmethode [17, 18, 19, 20]. Sie ist zur Herstellung freier Cluster geeignet und hat im Vergleich zu den anderen Methoden einige Vorteile. Diese Vorteile sind darin begründet, dass Cluster wohldefinierter Größe hergestellt werden können. Man kann entweder die Größen-

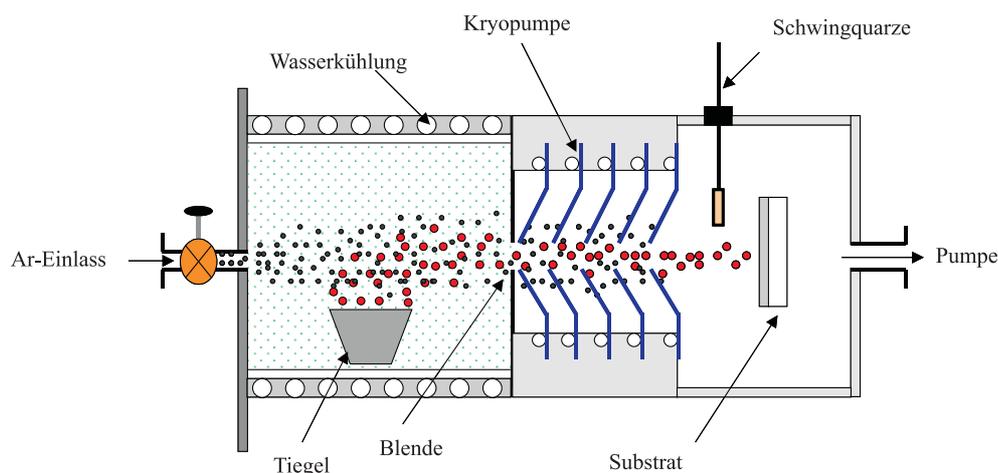
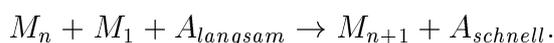


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Gasaggregationsquelle nach Schulze *et al.* [17].

abhängigkeit ihrer chemischen oder physikalischen Eigenschaften untersuchen oder sie gezielt als wohldefinierte Komponente eines granularen Systems einsetzen. Zur Herstellung der Cluster wird das massive Material aus einem Ofen in ein strömendes Edelgas (Aggregationsgas) verdampft. Eine schematische Darstellung der Gasaggregationstechnik ist in Abb. 2.1 zu sehen. Das Aggregationsgas (Gasdruck zwischen 0.1 und 1 mbar) strömt durch den Gaseinlass über den Ofen. In der Gasatmosphäre kommt es durch Zweierstöße zwischen Metall- und Inertgasatomen zur sofortigen Abkühlung und Übersättigung des Metaldampfes. Daraus resultiert eine spontane Keimbildung mit anschließendem Clusterwachstum. Das Clusterwachstum wird durch das folgende Schema beschrieben:



Die beim Clusterwachstum freiwerdende Kondensationsenergie wird durch Dreierstöße an das Aggregationsgas (A) abgeführt. Zusammen mit dem Aggregationsgas verlassen die Cluster den Ofenraum, der durch eine Blende geschlossen wird. Hinter der Blende wird das Stoßgas wieder abgefangen. Dazu dient eine sogenannte Krypumppe, die bei einer Temperatur von 10 K arbeitet. Während die viel beweglicheren Stoßgasatome an den Kaltflächen der Pumpe ausfrieren, können die verbleibenden Cluster auf einem Substrat aufgefangen und anschließend untersucht werden. Die Aufdampfprate kann durch die Schwingquarze kontrolliert werden. Nach einem Modell von Granqvist und Buhrman [21] zur Beschreibung der Keimbildung und des Clusterwachstums geben die Metallatome nach dem Verdampfen ihre Energie schnell durch Kollision an das Gas ab. Durch die effiziente Abkühlung des Metaldampfes kommt es zur Übersättigung des selben, die zu einer homogenen Keimbildung führt. Der kritische Durchmesser d_{krit} für die Stabilität der Keime ist gegeben durch:

$$d_{\text{krit}} = 4 \cdot \xi \cdot \left(\rho \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_D}{p_0} \right)^{-1}. \quad (2.1)$$

Dabei ist ξ die spezifische freie Oberflächenenergie des Materials, ρ die Dichte des

Metалldampfes, R die Gaskonstante und T die Temperatur. p_D bzw. p_0 repräsentieren den Dampfdruck bei einer gegebenen Tiegeltemperatur bzw. den Gleichgewichtsdampfdruck. Das Verhältnis p_D/p_0 gibt den Grad der Übersättigung an. Aufgrund der schnellen Abkühlung des Metалldampfes ist zu erwarten, dass d_{krit} extrem klein ist. Er erreicht die Größenordnung atomarer Dimension. In diesem Fall beginnt eine stabilisierte Keimbildung mit anschließendem Clusterwachstum durch Anlagerung von weiteren Atomen.

Die Bedingungen, die bei diesem Modell vorausgesetzt werden, sind in der Realität nicht gegeben. Außerdem sind Effekte wie Konvektion und Temperaturgradient vernachlässigt worden. Aus diesen Gründen ist man bei der Clusterherstellung im wesentlichen auf empirische Ergebnisse angewiesen.

Entscheidend für die Clustergröße sind Ofentemperatur und Ofendruck. Eine höhere Ofentemperatur hat einen höheren Metалldampfdruck und dadurch mehr Stöße, also größere Cluster, zur Folge. Der Ofendruck beeinflusst die Zahl der Stöße und damit auch direkt die Clustergröße. Er ergibt sich aus dem Blendendurchmesser und dem Durchlass des Aggregationsgases.

2.3 Magnetische Eigenschaften von Clustern

Ende der vierziger Jahre hatte Néel mit seiner wegbereitenden Arbeit das Interesse an magnetischen Nanoclustern erweckt. Seitdem sind die Untersuchungen an magnetischen Teilchen nicht zuletzt wegen ihrer potentiellen Anwendungsmöglichkeiten ein fester Bestandteil der Forschung. Aufgrund ihrer geringen Größe und des großen Anteils der Oberflächenatome (bis zu 40% der Gesamtatome) zeigen Cluster aus ferromagnetischen Materialien Eigenschaften, die sich von denen des Festkörpers unterscheiden. Das magnetische Moment eines ferromagnetischen Materials kann durch die Änderung seiner Dimension geändert werden. Die magnetischen Momente in Drähten aus magnetischen Materialien (1D) z.B. sind größer als die in dünnen Filmen (2D) desselben Materials und die in dünnen Filmen größer als die im Bulkmaterial (3D). Aus demselben Grund haben die Oberflächenatome von Clustern größere Momente als die im Inneren, d.h. das mittlere Moment pro Atom hängt von der Atomzahl pro Cluster ab. Eisen-Cluster z.B. besitzen ein relativ konstantes magnetisches Moment von ca. $3\mu_B$ bis zu einer Clustergröße von ca. 100 Atomen. Danach fällt das magnetische Moment im wesentlichen kontinuierlich ab, bis der Bulk-Wert von $2,2\mu_B$ bei etwa 500 Atomen erreicht ist [16]. Das Auftreten von ungewöhnlich hohen Koerzitivfeldern ist ebenfalls typisch für kleine Cluster.

Reduziert man die Clustergröße, so bilden sich unterhalb einer kritischen Größe Eindomänenteilchen aus. Dieser kritische Durchmesser liegt nach Kittel [22] bei ca. 30 nm. Das magnetische Verhalten eines solchen Teilchens kann durch einen „Super“-Spin mit einem magnetischen Moment \mathbf{M} beschrieben werden. Ein Teilchen, das nur aus einer einzelnen Domäne besteht, kann nur dadurch ummagnetisiert werden, dass die Richtung des „Super“-Spin, d.h. die Richtung der Magnetisierung, gedreht wird. Wandverschiebungen, für die in der Regel nur relativ schwache Felder benötigt werden, sind nicht möglich.

Eindomänenteilchen sind aufgrund von Gitterfehlern und ihrer Form nie vollkommen isotrop. Ein anisotropes Teilchen besitzt so genannte leichte Achsen. Die Anisotropie sorgt in einem ferromagnetischen Kristall dafür, dass sich die Magnetisierung in Richtung einer genau definierten kristallographischen Achse, der Richtung der leichten Achse ausbildet. Um die Magnetisierung aus der leichten Achse herauszudrehen, muss Arbeit geleistet werden. Die Anisotropie ist also ein Maß für die Arbeit, die beim Ummagnetisieren von magnetischen Systemen geleistet werden muss. Die Anisotropieenergie ist proportional zum Volumen V des Teilchens und in Falle der uniaxialen Symmetrie gegeben durch:

$$E_K = KV\sin^2\Theta. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet K die magnetische Anisotropiekonstante und Θ den Winkel zwischen dem magnetischen Moment des Teilchens und der Richtung der leichten Magnetisierbarkeit.

Abhängig von der Teilchengröße und der Temperatur kann die Magnetisierungsrichtung thermisch fluktuieren. Dafür muss die Energiebarriere $K.V$ überwunden werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional zu $\exp(-KV/k_B T)$. T ist die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante. Die thermische Fluktuation der Magnetisierung in den einzelnen Teilchen führt nach der Sättigung zu einem exponentiellen Abfall der Magnetisierung des Ensembles mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ . Für die remanente Magnetisierung M_r gilt dann:

$$M_r = M_s \exp(-t/\tau), \quad (2.3)$$

mit M_s , der Sättigungsmagnetisierung. τ wird als superparamagnetische Relaxationszeit bezeichnet und ist durch den Néel-Brown-Ausdruck gegeben [23, 24]:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T), \quad (2.4)$$

mit k_B , der Boltzmannkonstante und τ_0 , einer Zeitkonstante der Größenordnung $10^{-9} - 10^{-13}$ s [23, 24, 25]. Die Temperatur, bei der der Übergang vom ferromagnetisch geordneten zum superparamagnetisch relaxierten Zustand stattfindet, wird als Blocking-Temperatur T_B bezeichnet. Die Gleichung 2.4 zeigt, dass dieser Übergang streng genommen in Verbindung mit einer bestimmten Zeitkonstante, z.B. einer experimentellen Messzeit, definiert werden muss. Hierbei geht man im Allgemeinen von $\tau = 100$ s aus. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Verhältnis der magnetischen Anisotropieenergie zur thermischen Energie ist jedoch der resultierende Wert für die Blocking-Temperatur nur relativ schwach von der genauen Zeitkonstante, mit der der Übergang in Verbindung gebracht wird, abhängig. Diese Betrachtung gilt analog auch für τ_0 . Die Blocking-Temperatur ist nur sehr schwach abhängig vom genauen τ_0 -Wert. Setzt man für τ_0 eine Zeit von 10^{-9} s ein, so ist das System stabil, wenn die Temperatur niedriger ist als [26, 27]:

$$T_B = KV/25k_B. \quad (2.5)$$

Oberhalb dieser Temperatur befindet sich das System im superparamagnetischen Zustand. Die magnetischen Momente relaxieren während der Messung und die Remanenz und Koerzitivfeldstärke sind Null. Bezüglich der beiden Parameter T_B und

V stellt Superparamagnetismus ein Problem bei den magnetischen Speicherelementen dar. Unterschreitet die Größe der magnetischen Partikel eines magnetischen Speichers einen bestimmten Wert oder überschreitet die Temperatur die Blocking-Temperatur, so verlieren diese Systeme ihre ferromagnetischen Eigenschaften.

Das magnetische Verhalten von Übergangsmetallclustern im superparamagnetischen Zustand lässt sich durch die Theorie des klassischen Paramagnetismus beschreiben. Man misst ein gemittelttes Moment des Clusters, das durch die Langevin-Funktion gegeben ist [28, 29]:

$$\langle \mu \rangle = \mu_{Cl} \cdot \left[\coth \left(\frac{\mu_{Cl} B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_{Cl} B} \right]. \quad (2.6)$$

Für $T < T_B$ ist die Magnetisierung in Richtung der leichtesten Magnetisierbarkeit eingefroren und das System besitzt endliche remanente Magnetisierung. Damit ist eine Koerzitivfeldstärke verbunden. Für ein dreidimensionales System magnetischer Teilchen mit uniaxialer Anisotropie und zufälliger Verteilung der magnetischen Momente ist die Koerzitivfeldstärke von $T = 0$ bis zur T_B folgendermaßen definiert [30]:

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{0,77} \right]. \quad (2.7)$$

$H_c(0)$ ist die Koerzitivfeldstärke bei $T = 0$ und ist gegeben durch [31]:

$$H_c(0) = 0,48 \frac{2KV}{\mu_{Cl}}. \quad (2.8)$$

Bettet man die magnetischen Cluster in eine Matrix ein, so sind die magnetischen Momente \mathbf{M} der einzelnen Cluster im System zufällig orientiert, falls es keine magnetische Wechselwirkung zwischen den Teilchen gibt.

Die Remanenzmagnetisierung M_r eines Ensembles zufällig verteilter nicht-wechselwirkender Teilchen ist nach Stoner und Wohlfarth [31] gegeben durch:

$$M_r = \frac{1}{2} \cdot M_s, \quad (2.9)$$

mit M_s , der Sättigungsmagnetisierung des Systems. Mittels der relativen Magnetisierung des Systems [definiert als $m(H) = M(H)/M(H_s)$] kann man feststellen, ob zwischen den Clustern eine Wechselwirkung existiert oder nicht. Die relative Remanenzmagnetisierung m_r ist ein Maß für die Art der Wechselwirkungen im System. Ist $m_r > 0.5$, so sind die Teilchen ferromagnetisch gekoppelt. Für $m_r < 0.5$ erwartet man antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Eindomänenteilchen.

Kapitel 3

Elektrischer Transport in granularen Systemen

Granulare Systeme sind künstlich strukturierte, magnetisch inhomogene Systeme, die aus einem zweikomponentigen Gemisch bestehen, wobei die Komponenten nicht mischbar sind. In der Regel handelt es sich bei den Komponenten um ein Metall und einen Isolator, aber auch Kombinationen aus zwei verschiedenen Metallen oder Normalleiter/Supraleiter-Systeme sind möglich. Wir beschränken uns auf die Transporteigenschaften in solchen Systemen, die aus Metallclustern und isolierenden Atomen oder Molekülen bestehen.

Mit Hilfe der im Kapitel 2 erwähnten Methode (Gasaggregationsmethode) werden die hergestellten Cluster gleichzeitig mit dem isolierenden Material auf ein Substrat deponiert. Auf diese Weise verfügt man über ein System, bestehend aus einer elektrisch leitenden und einer elektrisch isolierenden Komponente. Die Metallcluster können dabei entweder in die isolierende Matrix eingebettet werden oder sie können mit isolierenden Atomen oder Molekülen chemische Bindungen eingehen, so dass eine Umhüllung der Cluster mit isolierenden Atomen oder Molekülen stattfindet.

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der Transporteigenschaften in Abhängigkeit des Metallvolumenanteils. Strukturell gibt es drei verschiedene Bereiche in granularen Systemen, die durch den Metallvolumenanteil v_m im System bestimmt werden:

(i) Metallischer Bereich: In diesem Bereich ist der Metallvolumenanteil v_m groß. Die Metallcluster kommen in Berührung und formen ein metallisches Kontinuum mit isolierenden Einschlüssen. Aufgrund der starken Elektronenstreuung durch die isolierenden Einschlüsse werden viele Eigenschaften des Systems (im Vergleich zum Bulkmetall) modifiziert. Die elektrische Leitfähigkeit z.B., nimmt mehrere Größenordnungen ab und der Temperaturkoeffizient des Widerstandes (TCR), obwohl noch positiv, ist viel kleiner als der von reinen Metallen.

(ii) Übergangsbereich: In diesem Bereich findet eine strukturelle Umkehrung zwischen metallischem und dielektrischem Bereich statt. Die isolierenden Einschlüsse werden zusammengebunden und formen eine Art Labyrinthstruktur, welche mit weiterer Abnahme von v_m fortschreitend die Form eines Systems annimmt, in dem die isolierenden Metallcluster in einem dielektrischen Medium verteilt sind. Die

elektrische Leitfähigkeit in dem Übergangsbereich erfolgt aufgrund der Perkolation entlang des metallischen Labyrinthes und des Tunnelns der Elektronen zwischen den isolierenden Clustern. Bei einer Zusammensetzung und einer Temperatur, bei der der Beitrag des thermisch aktivierten Tunnelns und der der Perkolation zur Leitfähigkeit vergleichbar wird, ändert sich das Vorzeichen des TCR (wird negativ). Der Übergang in den dielektrischen Bereich geschieht bei der Perkolationsschwelle v_c . Man beobachtet in diesem Bereich einen Metall-Isolator-Übergang (MIT).

(iii) Dielektrischer Bereich: Der Metallvolumenanteil v_m liegt unterhalb von einem kritischen Wert v_c . Hier geschieht der Übergang in den dielektrischen Bereich. In diesem Bereich sind die kleinen, isolierten Metallcluster in einem dielektrischen Medium verteilt und die Leitfähigkeit erfolgt ausschließlich durch das Tunneln von Elektronen zwischen den benachbarten Clustern. Im folgenden wollen wir über das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit in granularen Systemen diskutieren, die sich in dielektrischem Bereich befinden.

3.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in ungeordneten dielektrischen Systemen ist vielfach diskutiert worden. Im Allgemeinen wird für die Leitfähigkeit eine Temperaturabhängigkeit gemäß folgender Gleichung vorgeschlagen [32]:

$$\sigma \propto \exp(-b/T)^n. \quad (3.1)$$

Abhängig von dem System kann der Exponent n unterschiedliche Werte annehmen. In amorphen Halbleiter und halbleitenden Gläsern stellt man für n einen Wert von $n = 1/4$ fest. Dieses Temperaturverhalten ist unter dem Namen „Variable Range Hopping“ (das Hüpfen mit veränderlicher Reichweite, VRH) bekannt. Nach Mott [33] erfolgt der Leitungsmechanismus durch Hüpfen von Ladungsträgern zwischen den lokalisierten Zuständen. In granularen Systemen, in denen die Metallcluster eingebettet in einer isolierenden Matrix vorliegen, wird hingegen in dem isolierenden Zustand ein anderes Verhalten beobachtet. Das am besten bekannte Modell zur Erklärung des Temperaturverhaltens in solchen Systemen wurde 1973 von Sheng *et al.* [32] vorgestellt. Wie im folgenden erläutert wird, erhielten sie bei kleinen Spannungen einen Exponenten $n = 1/2$, wobei die Annahme eines konstanten Verhältnisses von Clustergröße zu Clusterabstand gemacht wurde. Sind die Metallcluster im System durch chemische Bindung mit einer homogenen, isolierenden Schicht umhüllt, d.h., dass der Clusterabstand unabhängig von der Clustergröße ist, so erhält man wiederum einen anderen Wert für den Exponenten n , nämlich $n = 1$ [34].

Elektrischer Transport in granularen Systemen, in denen der Metallanteil unterhalb der Perkolationsschwelle v_c liegt, resultiert von dem Transport von Elektronen und Löchern durch Tunneln von einem isolierenden Metallcluster zu dem anderen. Um einen Ladungsträger zu erzeugen, muss ein Elektron von einem neutralen Cluster entfernt und auf einem benachbarten, ebenfalls neutralen Cluster plaziert werden. Dabei entsteht ein Paar von positiv und negativ geladenen Clustern. Aufgrund der Tatsache, dass jeder Cluster eine bestimmte Kapazität C besitzt, benötigt

man für einen solchen Prozess die sogenannte „charging energy“ oder Coulombenergie $E_C \sim e^2/2C$, wobei e die Ladung des Elektrons ist. In einem granularen System hat die Coulombenergie die folgende Form:

$$E_C = \frac{e^2}{d} \cdot F(s/d). \quad (3.2)$$

Hier ist d die Clustergröße, s der Abstand zwischen den Clustern und F eine Funktion, die von der Form und Anordnung der Cluster abhängt. Die „charging energy“ wird als die Energie betrachtet, die nötig ist, um ein Paar positiven und negativen Cluster zu erzeugen.

Bei kleinen Spannungen („low-field“-Regime), wo der Spannungsabfall ΔV zwischen den benachbarten Metallclustern viel kleiner als $k_B T/e$ ist, sind die Ladungsträger thermisch aktiviert. Die Anzahldichte der Ladungsträger, deren Erzeugung eine Energie E_C erfordert, ist proportional zum Boltzmannfaktor $\exp(-E_C/k_B T)$. Sheng *et al.* machen die Annahme, dass eine strukturelle Beziehung zwischen E_C und s gibt in der Form [32]:

$$sE_C = \text{const.} \quad (3.3)$$

Diese Annahme wird dadurch gerechtfertigt, dass in einer Probe zwar eine Clustergrößenverteilung erlaubt ist, aber die Zusammensetzung der Probe in allen Bereichen mit verschiedenen Clustergrößen die gleiche sein sollte. Dies führt zu einer Korrelation zwischen Clustergröße d und dem Clusterabstand s in der Form $s/d = \text{const.}$. So folgt dann aus Gleichung 3.2 sofort die Beziehung $sE_C = \text{const.}$. Der Wert von sE_C hängt nur von Metallanteil v_m in der Probe und der dielektrischen Konstante des Isolators ab.

In „low-field“-Regime ist die thermische Aktivierung der Hauptmechanismus für die Erzeugung von Ladungsträger. Die Ladungsträger driften entlang dem Pfad der höchsten Mobilität durch das granulare System. Tunneln auf kleinere Cluster ist energetisch ungünstig oder sogar unmöglich, da aufgrund deren kleinerer Kapazität die aufzubringende Coulombenergie viel größer ist. Es kann sogar zu einer Blockierung der Tunnelprozesse kommen (Coulombblockade). Tunneln auf größere Cluster (kleinere E_C) wäre zwar energetisch günstiger, aber eine kleine E_C ist andererseits aufgrund der Beziehung $sE_C = \text{const.}$ mit einer größeren Tunnelbarriere verbunden. Aus diesem Grund ist der optimale Pfad, der als Perkulationspfad bezeichnet wird, der Weg entlang Clustern mit möglichst geringen Unterschieden in E_C . Die entsprechende Mobilität ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit $\exp(-2\chi s)$ mit $s = \text{const.}/E_C$ und $\chi = (2m\phi/\hbar^2)^{1/2}$. Dabei bezeichnet m die effektive Elektronenmasse, ϕ die Barrierenhöhe und $h = 2\pi\hbar$ die Plancksche Konstante. Die gesamte „low-field“-Leitfähigkeit σ ist die Summe der Produkte von Mobilität und Ladungsträgerdichte über alle möglichen Perkulationspfade und kann geschrieben werden als:

$$\sigma \propto \int_0^\infty ds \beta(s) \exp[-2\chi s - (E_C/k_B T)]. \quad (3.4)$$

Dabei ist $\beta(s)$ die Dichte der Perkulationspfade. Man nimmt an, dass sich diese Funktion nur langsam mit s ändert und erhält dadurch für die Gesamtleitfähigkeit:

$$\sigma \propto \exp[-2(C_0/k_B T)^{1/2}], \quad (3.5)$$

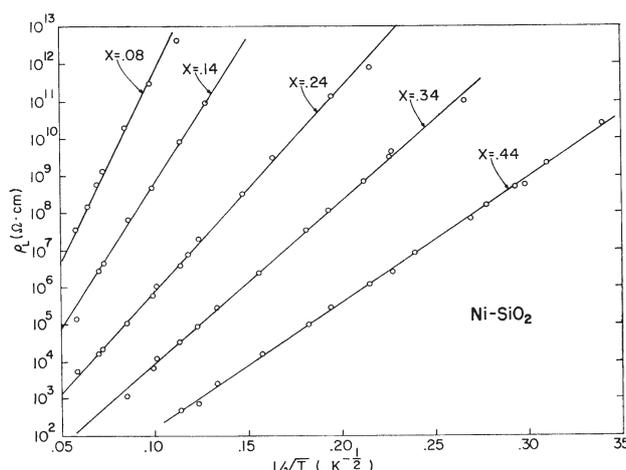


Abbildung 3.1: Spezifischer Widerstand eines Ni/SiO₂-Systems im low-field-Regime als Funktion von $T^{-1/2}$ [35]. Die lineare Abhängigkeit spiegelt die in Gleichung 3.5 gegebene Gesetzmäßigkeit wieder.

mit

$$C_0 = sE_C\chi. \quad (3.6)$$

Um den Proportionalitätsfaktor zu bestimmen, sind genauere Kenntnisse über $\beta(s)$ erforderlich. Man geht davon aus, dass dieser Faktor nur sehr schwach temperaturabhängig ist und erhält damit:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-2(C_0/k_B T)^{1/2}], \quad (3.7)$$

wobei σ_0 eine temperaturunabhängige Konstante ist.

Mit diesem Gesetz konnten Sheng *et al.* [32] die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in granularen Ni/SiO₄-Systemen sehr gut wiedergeben (siehe Abbildung 3.1). Zahlreiche andere Experimente haben dieses Gesetz in einem weiten Temperaturbereich für verschiedene granuläre Systeme bestätigt.

In granularen Systemen, in denen Cluster gleich groß und durch eine wohldefinierte Tunnelbarriere (d.h. eine homogene Coulomb-Barriere) voneinander getrennt sind, erhält man einen Leitfähigkeitsexponenten $n = 1$ (siehe Gleichung 3.4 für festes s) [34]. Die homogene Barriere kommt dadurch zustande, dass die Cluster im System meist chemische Bindungen mit dem isolierenden Material eingehen und auf diese Weise mit ihm umhüllt werden. In diesem Fall erhalten wir für die Leitfähigkeit ein $\exp(AT^{-1})$ -Gesetz. Dieses Verhalten geht in ein $\exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz über, wenn Tunneln zwischen den Clustern über eine variable Coulomb-Barriere erfolgt. Dies geschieht auch, wenn eine relativ breite Clustergrößenverteilung vorliegt. Wenn die größten Cluster in der Probe etwa 2,5fach größer als die kleinsten sind, so gilt bereits das $\exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz über einen weiten Temperaturbereich [36].

Kapitel 4

Spinabhängiges Tunneln und Tunnelmagnetowiderstand (TMR)

In einem Bauelement, das aus zwei Metallen besteht, die durch eine dünne isolierende (I) Schicht (einige Nanometer) voneinander getrennt sind, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit für quantenmechanisches Tunneln von Ladungsträgern durch die isolierende Schicht. Sind die Metallen ferromagnetisch (FM), so bezeichnet man solche Elemente als FM/I/FM-Tunnelemente. In Abbildung 4.1 ist ein solches Element schematisch dargestellt. Die FM/I/FM-Elemente sind dadurch ausgezeichnet, dass der Tunnelstrom von der relativen Orientierung der Magnetisierung der beiden ferromagnetischen Schichten zueinander abhängt (parallele Ausrichtung = geringer Widerstand, antiparallele Ausrichtung = hoher Widerstand). Durch das Anlegen eines Magnetfeldes kann die Magnetisierungsrichtung und dadurch der Tunnelstrom geändert werden. Der Prozess führt zu einem magnetoresistiven Verhalten in den FM/I/FM-Kontakten und wird als Tunnelmagnetowiderstand (TMR - tunneling magnetoresistance oder JMR - junction magnetoresistance) bezeichnet.

Basierend auf die ersten, zu Beginn der 70er Jahre vorgenommenen Experimente zur Spinerhaltung beim Tunnelprozess und Spinpolarisation der Leitungselektronen in Ferromagneten [37], entwickelte Jullière im Jahre 1975 ein erstes Modell zur quantitativen Beschreibung des TMR in FM/I/FM-Kontakten [1]. Das Modell beschreibt die Beziehung zwischen dem TMR und der Spinpolarisation. Obwohl der TMR seit den Experimenten von Jullière bekannt war, wurden in den darauf folgenden Jahren nur wenige experimentelle und theoretische Arbeiten in diesem Gebiet durchgeführt. Dies lag teilweise an den technischen Problemen bei der Probenpräparation. Erst Mitte der 90er Jahre wurde man wieder auf den Effekt aufmerksam, als durch verbesserte Technik in der Probenpräparation große TMR-Werte auch bei Raumtemperatur gemessen wurden [3, 4], wodurch der Effekt für Anwendungen interessant wurde.

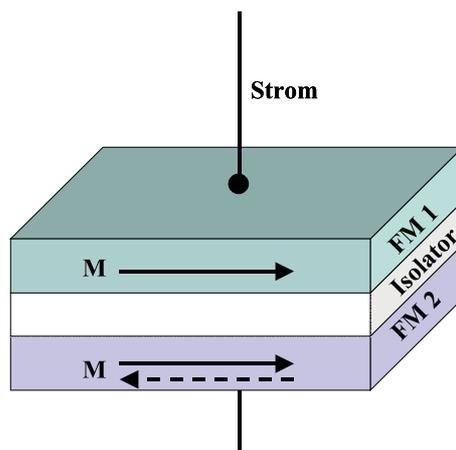


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines FM-I-FM-Tunnelkontaktes. Die Pfeile deuten die Magnetisierungsrichtung der Elektroden an.

4.1 Der Tunneleffekt

Fliegt ein Elektron gegen eine Barriere, z.B. einen Potentialwall der Höhe V_B , so reflektiert es aus der Sicht der klassischen Physik an der Barriere, wenn seine Energie E kleiner als V_B ist. Die Quantenmechanik zeigt hingegen, dass dieses Elektron die Barriere mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchqueren kann. Dieses Phänomen wird als Tunneleffekt bezeichnet. Der Tunneleffekt besagt, dass Teilchen Hindernisse durchtunneln können, die nach den Regeln der Newtonschen Mechanik unüberwindbar sind. Je langsamer das Teilchen und je breiter der Potentialwall allerdings sind, desto geringer ist die Tunnelwahrscheinlichkeit.

Um den Effekt zu beschreiben, befassen wir uns zuerst mit dem Problem an einem eindimensionalen Beispiel. Wir betrachten eine Potentialbarriere der Dicke d und Höhe V_B :

$$V(z) = \begin{cases} V_B & \text{für } 0 \leq z \leq d \\ 0 & \text{für } \textit{sonst} \end{cases} \quad (4.1)$$

Ein Elektron fällt, von $z = -\infty$ kommend, mit der Energie E bei $z = 0$ auf die Potentialbarriere ein (siehe Abbildung 4.2). Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron diese Barriere durchdringt. Ist $E < V_B$, so kann das Elektron, nach den Regeln der Newtonschen Mechanik, die Barriere nicht überwinden und wird reflektiert (Transmissionswahrscheinlichkeit gleich Null). Für $E > V_B$ besteht eine hundertprozentige Wahrscheinlichkeit für die Transmission des Elektrons.

Im Gegensatz zu der klassischen Mechanik gibt es in der Quantenmechanik für das Elektron eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, die Potentialbarriere zu durchdringen. Auch an den Punkten, an denen das Potential $V(z)$ eine Unstetigkeit aufweist, bleibt die Wellenfunktion $\Psi(z)$ und ihre erste Ableitung $d\Psi(z)/dz$ stetig. Daher verschwindet die Wellenfunktion des Elektrons im klassisch verbotenen Bereich der Potentialbarriere nicht, sondern nimmt exponentiell ab. Die Schrödingergleichung für dieses Problem lautet:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right) \Psi(z) = E\Psi(z). \quad (4.2)$$

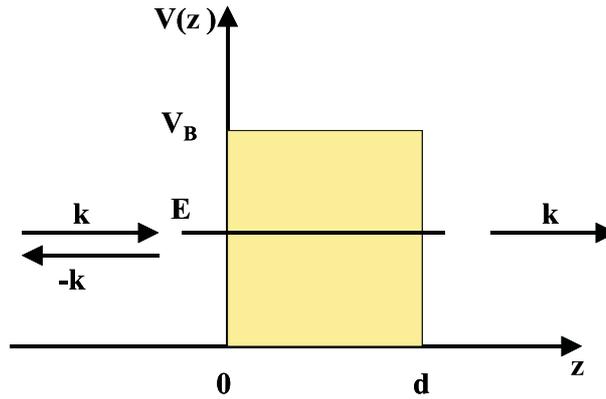


Abbildung 4.2: Potentialbarriere der Höhe V_B und der Dicke d .

Für den Fall $0 < E < V_B$ sind die Lösungen der Schrödingergleichung für die eindimensionale Wellenfunktion $\Psi(z)$ wie folgt:

$$\Psi(z) = \begin{cases} e^{ikz} + re^{-ikz} & \text{für } z \leq 0 \\ ae^{-\kappa z} + be^{\kappa z} & \text{für } 0 \leq z \leq d \\ te^{ikz} & \text{für } d \leq z \end{cases} \quad (4.3)$$

Dabei sind $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_B - E)/\hbar^2}$ die Wellenvektoren in bzw. außerhalb der Barriere. Aus der Bedingung, dass $\Psi(z)$ und $d\Psi(z)/dz$ für $z = 0$ und $z = d$ stetig sein müssen, lassen sich die Koeffizienten r , a , b und t bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein von $z = -\infty$ kommendes Elektron die Barriere bei $z = 0$ passiert bzw. an dieser Stelle reflektiert wird, ist durch die Transmissions- ($T=|t|^2$) bzw. Reflexionswahrscheinlichkeit ($R=|r|^2$) gegeben. R und T sind über $R = 1 - T$ miteinander verknüpft. Diese Relation spiegelt die Erhaltung der Teilchenzahl beim Tunnelprozess wieder.

Unter der Annahme, dass der Potentialwall weiterhin nur von z abhängt [$V(x,y,z) = V(z)$], d.h. unabhängig von x und y ist, wird nun das obige Beispiel auf drei Dimensionen erweitert. Die zugehörige Wellenfunktion hat dann die Form:

$$\Phi(x, y, z) = \Psi(z)e^{i(k_x x + k_y y)}. \quad (4.4)$$

Diese spezielle Wahl der Barriere hat den Vorteil, dass einerseits die Lösung $\psi(z)$ durch die Gleichung 4.3 mit $k = k_z$ wiedergegeben wird und zum anderen die planare Komponente $\mathbf{k}_{\parallel} = \{k_x, k_y\}$ erhalten bleibt. In diesem Fall erhält man für die Transmissionswahrscheinlichkeit:

$$T(\mathbf{k}_{\parallel}) = \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa}{k_z} + \frac{k_z}{\kappa} \right) \sinh^2(\kappa d) \right\}^{-1}, \quad (4.5)$$

mit

$$\kappa(\mathbf{k}_{\parallel}) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(V_B - E + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} \right)} \quad \text{und} \quad k_z = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} \right)}. \quad (4.6)$$

Da beim Transport die Gesamtenergie durch die Fermienergie gegeben ist, muss man nun zur Ermittlung der mittleren Transmission T_{tot} durch die Barriere, $T(\mathbf{k}_{\parallel})$ über alle $\mathbf{k}_{\parallel} = \{k_x, k_y\}$ zu einer gegebenen Fermienergie E_F integrieren:

$$T_{tot} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}_{\parallel} T(\mathbf{k}_{\parallel}). \quad (4.7)$$

Berücksichtigt man nun die Näherung $\kappa(\mathbf{k}_{\parallel}) \cong \kappa(0) + \frac{1}{2} \frac{k_{\parallel}^2}{\kappa(0)}$ und betrachtet das Problem in dem Grenzfall einer dicken bzw. hohen Barriere ($\kappa(0)d \gg 1$), so erhält man [38]:

$$T_{tot} \simeq T(0) \frac{\kappa(0)}{4\pi d}. \quad (4.8)$$

Dabei wird das Integral im wesentlichen von den Beiträgen mit kleinen k_{\parallel} -Werten ($k_{\parallel} \propto \sqrt{\kappa(0)/d}$) bestimmt, d.h. von den Beiträgen fast senkrecht einfallender Elektronen.

4.2 Spinpolarisiertes Tunneln

Das spinabhängige Tunneln wurde zum ersten Mal in den Pionierarbeiten von Tedrow und Meservey vorgestellt und diskutiert [37, 39]. Dort wurden die ersten experimentellen Ergebnisse zur Spinerhaltung beim Tunnelprozess von Elektronen aus einem Leiter in einen Supraleiter und zur Spinpolarisation in Ferromagneten bekanntgegeben. Zur Messung der Spinpolarisation wurden in diesen Experimenten Tunnelemente verwendet, die aus einer ferromagnetischen (FM) und einer supraleitenden (S) Aluminium-Schicht bestanden und durch eine isolierende Al_2O_3 -Schicht voneinander getrennt waren (FM-I-S-Tunnelkontakte). Die supraleitende Al-Schicht diente dabei als Spindetektor. Diese Konstruktion war eine Erweiterung der einfachen Tunnelkontakte, in denen Metallelektroden durch eine isolierende Schicht getrennt sind. Zur Veranschaulichung des Problems wird im folgenden zuerst das Tunneln in solchen Kontakten diskutiert. Anschließend werden die FM-I-S-Tunnelkontakte behandelt.

Die physikalische Größe, die bei Tunnelexperimenten gewöhnlich gemessen wird, ist der Tunnelstrom oder seine Ableitung als Funktion von angelegter Spannung. Ist an dem Tunnelkontakt keine Spannung angelegt, so sind die Fermienergien der beiden Elektronen gleich, wie es in Abbildung 4.3a zu sehen ist. Anlegen einer endlichen Spannung führt zu einer Energiedifferenz (eV) zwischen den Fermienergien der beiden Elektroden (siehe Abbildung 4.3b). Der Tunnelstrom ergibt sich aus Fermi's Goldener Regel. Sie besagt, dass die Zahl der tunnelnden Elektronen bei einer gegebenen Energie proportional zu dem Produkt aus der Zahl N_1 der besetzten Zustände in einer Elektrode, der Zahl N_2 der unbesetzten Zustände in der anderen Elektrode und der Transmissionswahrscheinlichkeit T ist. Für den Tunnelstrom I_{12} von Elektrode (1) nach Elektrode (2) erhält man dann bei einer angelegten Spannung V :

$$I_{12} \propto \int_{-\infty}^{\infty} T \cdot N_1(E - eV) f(E - eV) \cdot N_2(E) [1 - f(E)] dE. \quad (4.9)$$

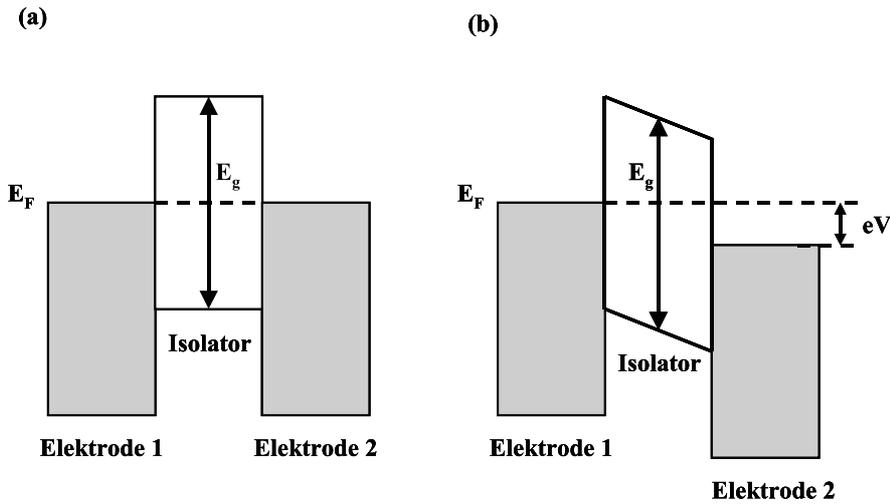


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines Barrierenpotentials (a) ohne und (b) mit angelegter Spannung V . E_g ist die Bandlücke des Isolators.

Entsprechend ist der Tunnelstrom von Elektrode (2) nach Elektrode (1) gegeben durch:

$$I_{21} \propto \int_{-\infty}^{\infty} T \cdot N_1(E - eV)[1 - f(E - eV)] \cdot N_2(E)f(E)dE. \quad (4.10)$$

Dabei wird E von der Fermienergie aus gemessen. N_1 und N_2 sind die Zustandsdichten der entsprechenden Elektroden, V ist die angelegte Spannung und $f(E)$ die Fermi-Funktion gegeben durch:

$$f(E) \equiv \frac{1}{\exp(E/k_B T) + 1}. \quad (4.11)$$

Aus der Differenz der beiden Ströme I_{12} und I_{21} und unter der Annahme, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit T in dem interessierten Energiebereich (eV) unabhängig von E ist, erhält man für den Nettotunnelstrom:

$$I \equiv I_{12} - I_{21} \propto T \cdot \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E - eV)N_2(E) \cdot [f(E - eV) - f(E)]dE. \quad (4.12)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Messung der Tunnelkennlinie $I(V)$ wichtige Informationen über die elektronische Struktur der Barriere und der Elektrodenmaterialien liefert. Insbesondere ermöglicht es, Aussagen über die Zustandsdichten $N(E)$ der Elektroden-Materialien machen zu können.

Die bisherige Beschreibung gilt allgemein für beliebige Zustandsdichten. Zur Messung der Spinpolarisation von Ferromagneten verwendet man die sogenannten FM-I-S-Tunnelkontakte, wobei die supraleitende Schicht (meistens Aluminium) als Spindetektor dient. Solche Kontakte sind eine Erweiterung der N-I-S-Kontakte (N für normalleitend).

Für die Zustandsdichte der Quasiteilchen im Supraleiter ergibt sich aus der BCS-Theorie:

$$N_S(E) = \begin{cases} N_N(E) \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & \text{für } |E| \geq \Delta \\ 0 & \text{für } |E| < \Delta \end{cases} \quad (4.13)$$

Im Anregungsspektrum existiert eine Energielücke der Größe 2Δ um die Fermienergie und charakteristische Singularitäten bei $E = \pm\Delta$. N_N ist die Zustandsdichte im normalleitendem Zustand. Bei einem angelegten Magnetfeld H sind die Zustandsdichten der Quasiteilchen entsprechend ihrer Spinrichtung um $\pm\mu H$ (μ ist das magnetische Moment des Elektrons) um Δ herum verschoben. Dieser Effekt, der als Zeeman-Aufspaltung der Quasiteilchen-Zustandsdichte bekannt ist, wurde erstmals von Meservey, Tedrow und Fulde nachgewiesen [39]. Die Zeeman-Aufspaltung der Spinzustände liefert die Basis für spinpolarisiertes Tunneln. Um diese Aufspaltung beobachten zu können, müssen die beiden folgenden Voraussetzungen gegeben sein: Zum einen darf das angelegte Magnetfeld nicht zum Aufbrechen der Cooper-Paare führen. Um dies zu erreichen, wird im Experiment die Filmdicke d der Al-Elektrode sehr klein gewählt, da das obere kritische Feld durch $H_{C2||} \propto d^{-3/2}$ gegeben ist. Zum anderen muss die Spin-Lebensdauer der Quasiteilchen groß sein, d.h. es darf keine Spin-Flip-Prozesse geben. Neben magnetischen Verunreinigungen können auch nicht-magnetische Verunreinigungen aufgrund von Spin-Orbit-Streuung die Spin-Lebensdauer begrenzen. Eine nicht-magnetische Verunreinigung in einem ansonsten perfekten periodischen Kristall führt zu einer Verzerrung des ansonsten periodischen elektrischen Feldes. Diese Verzerrung übt auf ein sich schnell bewegendes Elektron ein zeitlich veränderliches Magnetfeld aus, das den Spin umdrehen kann. Die Streurrate dieses sogenannten spin-orbit-scattering hängt nach Abrikosov und Gorkov von der Ordnungszahl Z des Elements ab, $\tau_{so}^{-1} \propto Z^4$ [40]. Daher ist dieser Effekt in Al klein, im Gegensatz zu In, Sb und Pb. Die Zustandsdichte des Supraleiters $N_s(E)$ lässt sich unter den obigen Voraussetzungen in zwei Terme für Spin-Up (N_\uparrow) und Spin-Down (N_\downarrow) aufteilen, die um $2\mu H$ gegeneinander verschoben sind:

$$N_S(E) = N_\uparrow(E) + N_\downarrow(E) = \frac{1}{2}[N_S(E + \mu H) + N_S(E - \mu H)]. \quad (4.14)$$

Die Übergangsmetalle und Seltene Erden haben unvollständig aufgefüllte innere 3d- bzw. 4f-Schalen, d.h. freie, weitgehend lokalisierte Zustände mit hoher effektiver Masse. Der Ladungstransport beruht vorwiegend auf 4s- bzw. 5s-Elektronen, die in die freien 3d- und 4f-Zustände gestreut werden. Die starke Streuung der s-Elektronen führt zu einem hohen spezifischen Widerstand. Durch ferromagnetische Austauschwechselwirkung in Übergangsmetallen kommt es zu einer Aufspaltung der elektronischen Zustände am Fermi-Niveau. Die Zustandsdichte der Spin-Up- und Spin-Down-Elektronen werden am Fermi-Niveau energetisch abgesenkt bzw. angehoben. Dies kann zu einer signifikanten Änderung der Zustandsdichte für die d-Elektronen am Fermi-Niveau führen. Dieser Umstand ist in Abbildung 4.4 verdeutlicht. Aufgrund der wesentlich geringeren Krümmung des s-Bandes ist die durch eine Bandaufspaltung hervorgerufene Änderung der Zustandsdichte der s-Elektronen vernachlässigbar klein. In Abbildung 4.5 sind die Zustandsdichten von Majoritäts- und Minoritäts-Elektronen in ferromagnetischem Co, Fe, Ni und zum

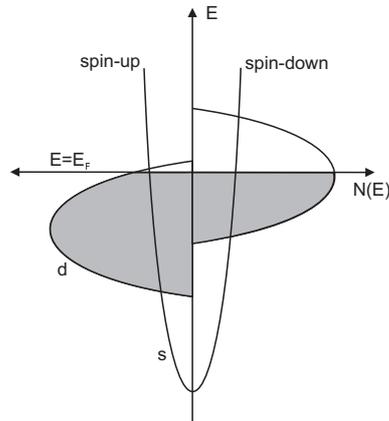


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Zustandsdichte $N(E)$ eines Übergangsmetalls an der Fermikante E_F . Die Aufspaltung des s-Bandes ist nicht eingezeichnet [11].

Vergleich die von unmagnetischem Cu dargestellt. Während die Zustandsdichte im Cu für Spin-Up- und Spin-Down-Elektronen symmetrisch ist, besitzen Fe, Co und Ni unterschiedliche Zustandsdichten am Fermi-Niveau. In Fe besitzen die Spin-Up-Elektronen eine größere Zustandsdichte als die Spin-Down-Elektronen. In Co und Ni ist dies gerade umgekehrt. Bandstrukturrechnungen im Ni zeigen ein fast vollständig gefülltes 3d-Band für die Spin-Up-Elektronen (Majoritätsladungsträ-

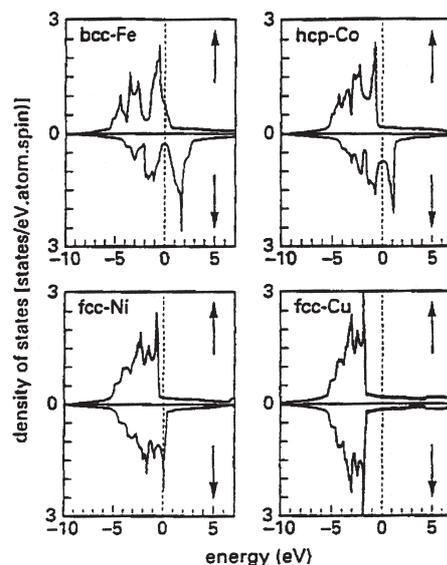


Abbildung 4.5: Zustandsdichten von Majoritäts- und Minoritätselektronen in Eisen, Nickel, Kobalt und unmagnetischem Kupfer [42].

ger), während das 3d-Band für Spin-Down-Elektronen (Minoritätsladungsträger) nur teilweise gefüllt ist mit einer sehr hohen Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Auch für Co ist die Zustandsdichte der 3d-Elektronen für Spin-Down-Elektronen am Fermi-Niveau größer als die für Spin-Up-Elektronen. Dies weist darauf hin, dass die Spinpolarisation P von Co und Ni negative sein soll. Die Messungen von P ergaben aber in allen Tunnelexperimenten an FM/I/S-Kontakten mit ferromagnetischen 3d-Metallen positive Werte für P . Dieser Widerspruch wird durch ein quantitatives Modell von Stearns geklärt [41]. In diesem Modell wird der Beitrag der s-Elektronen zur Spinpolarisation berücksichtigt und davon ausgegangen, dass hauptsächlich s-Elektronen aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit einen Beitrag zum Tunnelstrom liefern. Diese sind aufgrund der s-d-Hybridisierung der Leitungselektronen polarisiert. Aufgrund ihrer hohen effektiven Masse m_{eff} besitzen die d-Elektronen eine viel geringere Tunnelwahrscheinlichkeit als die s-Elektronen. Damit kann erklärt werden, warum man z.B. im Ni oder Co eine positive Spinpolarisation misst, aus Bandstrukturechnungen aber eine negative Spinpolarisation erwartet wird.

Aufgrund der unterschiedlichen Zustandsdichten der Spin-Up- und Spin-Down-Elektronen am Fermi-Niveau wird nun ein Faktor $a \equiv N_{\uparrow}/(N_{\uparrow}+N_{\downarrow})$ eingeführt, der den Anteil der Elektronen am Fermi-Niveau mit Spinorientierung in Richtung der Magnetisierung (Majoritätsspin) angibt. Damit ist der Anteil der Elektronen mit Spinorientierung entgegen der Magnetisierungsrichtung (Minoritätsspin) am Fermi-Niveau gegeben durch: $(1-a) \equiv N_{\downarrow}/(N_{\uparrow}+N_{\downarrow})$. Die Spinpolarisation P ist als Differenz dieser Anteile definiert:

$$P \equiv \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = a - (1 - a) = 2a - 1. \quad (4.15)$$

Unter der Annahme, dass die Spinrichtung beim Tunneln erhalten bleibt, erhält man für die Tunnelleitfähigkeit:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV}(V) \equiv G_{S-FM}(V) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} N_S(E + \mu H) a K(E - eV) dE \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} N_S(E - \mu H) (1 - a) K(E - eV) dE. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Die Funktion K ist die Ableitung der Fermi-Funktion $f(E - eV)$ nach V . Sie ist definiert als

$$K(V) = e\beta \frac{\exp[\beta(E - eV)]}{1 + \exp[\beta(E - eV)]^2}, \quad (4.17)$$

mit $\beta = 1/k_B T$. K besitzt bei $E = eV$ ein Maximum und geht für Temperaturen $T \rightarrow 0$ in eine Delta-Funktion über. In Abbildung 4.6 ist die Auswirkung der Spinpolarisation der ferromagnetischen Elektrode auf die Tunnelleitfähigkeit zu sehen. Aus den Beiträgen aK und $(1-a)K$ (siehe Gleichung 4.16) resultiert, dass die Funktion, mit der die supraleitende Zustandsdichte gefaltet wird, nicht mehr spinentartet ist (Abbildung 4.6b). Sie ist für die Spin-Up- und Spin-Down-Elektronen unterschiedlich groß. Somit sind die entsprechenden Tunnelleitfähigkeiten für die jeweiligen Spinanteile verschieden groß. Dies führt zu einer Asymmetrie in der gesamten Tunnelleitfähigkeit (Abbildung 4.6c). Die Gesamtleitfähigkeit ist dann

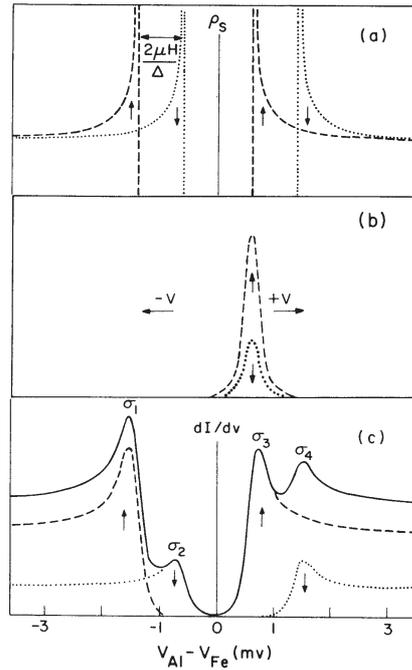


Abbildung 4.6: (a) Zeeman-Aufspaltung der Quasiteilchenzustandsdichte in Spin-Up- (gestrichelt) und Spin-Down-Zustandsdichten (gepunktet), (b) Faltungsfunktion aus den Tunnelstrom-Integral für jede Spinrichtung und (c) totale Leitfähigkeit (durchgezogen) als Summe der beiden Spinanteile [43].

die Summe über die Beiträge von Spin-Up- und Spin-Down-Kanäle. Durch die Messung der relativen Höhen der Leitfähigkeitspeaks und anhand der Gleichung 4.15 lässt sich die Spinpolarisation P des Ferromagneten berechnen:

$$P = 2a - 1 = \frac{(\sigma_4 - \sigma_2) - (\sigma_1 - \sigma_3)}{(\sigma_4 - \sigma_2) + (\sigma_1 - \sigma_3)}. \quad (4.18)$$

Basierend auf dieser Methode, die als Meservey-Tedrow-Technik bekannt ist, kann die Spinpolarisation der verschiedenen Ferromagneten und ferromagnetischen Legierungen gemessen werden. Von großer Bedeutung ist dabei die Qualität der FM-I-Grenzfläche. Spin-Flip-Streuung an magnetischen Verunreinigungen an der FM-I-Grenzschicht führen zur Reduzierung der Spinpolarisation. Zudem muss der Einfluss der Spin-Orbit-Streuung in dem Supraleiter berücksichtigt werden. Nach Meservey und Tedrow [43] bewirkt sie einen Unterschied in dem funktionalen Verlauf der Zustandsdichten der beiden Spinrichtungen und führt ebenfalls zu einer Reduzierung der Spinpolarisation. Unter der Berücksichtigung der beiden oben genannten Effekte und durch die verbesserte Technik bei der Probenpräparation gelang es Moodera *et al.* [42], hohe P -Werte zu messen. Dabei wird es betont, dass der Zustand der Fm-I-Grenzschicht eine kritische Rolle für den gemessenen Wert spielt. Verunreinigung jeder Form beeinflussen die Spinpolarisation sehr stark. Ebenso wichtig ist die Verschiebung des Fermi-Niveaus durch die Wechselwirkung bzw. den Ladungstransfer zwischen dem Ferromagneten und dem isolierenden Material, die die Spinpolarisation entscheidend beeinflussen können. Die neuesten Messun-

gen unter den idealisierten Bedingungen (Ultrahochvakuum) liefern für die Spinpolarisation von Ni einen Wert, der viel höher ist als der vorher von der selben Gruppe gemessene Wert [44]. Die Spinpolarisation von Co zeigt, im Vergleich zu dem frühen Wert, eine geringfügige Erhöhung, während P von Fe nahezu gleich bleibt [44]. Als Grund für den hohen P -Wert von Ni wird auf die empfindliche Ni-Bandstruktur hingewiesen. Die Spinpolarisation in Bulk-Nickel hängt sehr stark von der Grenzflächeneigenschaften ab. Die aktuellen Werte für die Spinpolarisation von Ni, Fe, Co und einigen Legierungen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Material:	Ni	Co	Fe	Ni ₈₀ Fe ₂₀	Ni ₄₀ Fe ₆₀	Co ₅₀ Fe ₅₀	Co ₈₄ Fe ₁₆
P(%)	46	42	45	48	55	55	55

Tabelle 4.1: Die aktuellen Werte für die Spinpolarisation von verschiedenen ferromagnetischen Materialien [42, 44].

4.3 Modelle zum Tunnelmagnetowiderstand (TMR)

4.3.1 Das Jullière-Modell

Basierend auf den von Tedrow und Meservey veröffentlichten experimentellen Ergebnissen zur Spinerhaltung beim Tunnelprozess von Elektronen aus einem Leiter in einen Supraleiter und zur Spinpolarisation in Ferromagneten [37, 39] hat Jullière im Jahre 1975 ein einfaches quantitatives Modell zum Tunnelmagnetowiderstand in einem FM-I-FM-Kontakt vorgestellt [1]. Das Modell beschreibt den TMR in Schichtsystemen und sagt für ein solches System einen hohen magnetoresistiven Effekt vorher. Das Jullière-Modell macht zwei Annahmen: Zum einen bleibt die Spinrichtung des Elektrons beim Tunnelprozess erhalten. Zum anderen ist die Tunnelleitfähigkeit für jede Spinrichtung proportional zu der effektiven Zustandsdichte der jeweiligen Spinrichtung in beiden Elektroden.

Ausgehend von dem einfachen Bandschema der d-Bänder der Übergangsmetalle ist das Modell leicht zu verstehen. Dazu betrachtet man ein TMR-Element, das aus zwei ferromagnetischen Elektroden besteht, die durch eine isolierende Schicht getrennt sind (FM-I-FM-Kontakt). Der Einfachheit halber werden gleiche Elektrodenmaterialien angenommen. Die beiden Elektroden sollen bei einem äußeren Magnetfeld von $B = 0$ antiparallel zueinander magnetisiert sein (siehe Abbildung 4.7a). Durch die ferromagnetische Austauschwechselwirkung sind die entsprechenden d-Bänder der beiden Elektroden jeweils in Spin-Up- und Spin-Down-Teilbänder aufgespalten, die energetisch gegeneinander verschoben sind. Dies führt an der Fermikante zu unterschiedlichen Zustandsdichten für die Majoritäts- (Spin parallel zur Magnetisierung) und Minoritätselektronen (Spin antiparallel zur Magnetisierung) an der Fermikante. Im Falle, dass die Magnetisierungen in beiden Elektroden antiparallel zueinander ausgerichtet sind ($B = 0$), ist aus dem Bandschema in Abbildung 4.7a ersichtlich, dass die Minoritätselektronen der linken Elektroden zwar eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante haben, aber in der

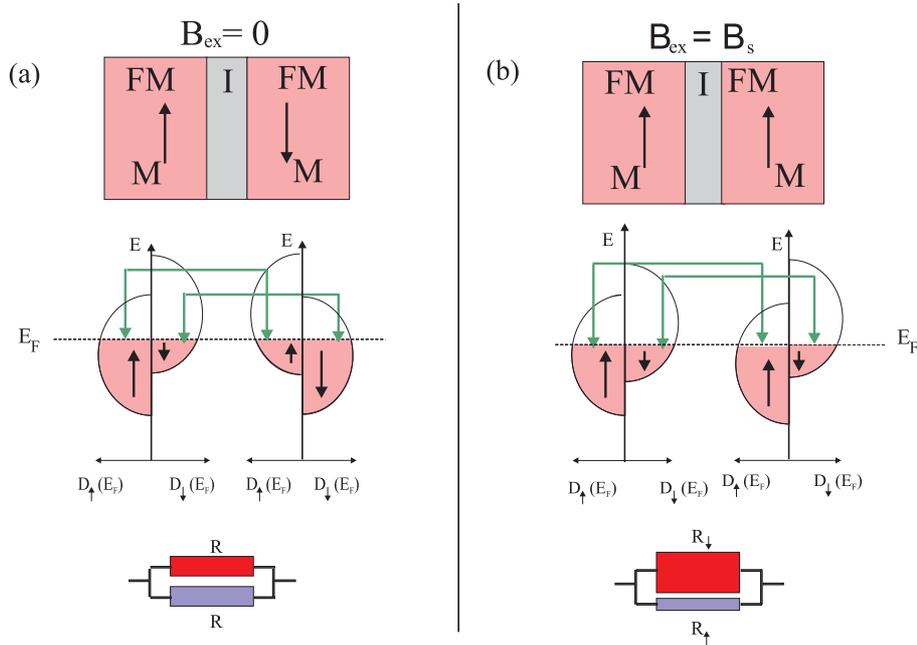


Abbildung 4.7: Antiparallele (a) und parallele (b) Ausrichtung der durch eine isolierende Barriere getrennten ferromagnetischen Elektroden.

rechten Elektrode aufgrund der antiparallelen Magnetisierung nur in ein Band tunneln können, das eine kleine Zustandsdichte an der Fermikante hat. Für die Spin-Up-Elektronen ist die Lage genau umgekehrt. Diese können aus einem Band mit einer kleinen Zustandsdichte in ein Band mit einer großen Zustandsdichte tunneln. Geht man nun davon aus, dass die Tunnelleitfähigkeit, die jeder Spinkanal beiträgt, proportional zum Produkt der Zustandsdichten ist, kann man sich die beiden Spinkanäle als parallele Tunnelkanäle mit einem mittleren Widerstand R vorstellen.

Richtet man die Magnetisierung der beiden Elektroden durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes parallel zueinander aus, so verändert sich die Lage (siehe Abbildung 4.7b). Aus dem Bandschema wird ersichtlich, dass sich in diesem Fall bei Bändern gleicher Spinrichtung auch gleich große bzw. kleine Zustandsdichten gegenüberstehen. Dies führt dazu, dass für den Spinkanal der Minoritätselektronen der Widerstand R_{\downarrow} größer als der Widerstand R in der antiparallelen Konfiguration ist und für den Spinkanal der Majoritätselektronen der Widerstand R_{\uparrow} kleiner als R ist. Die beiden Spinkanäle sind als Parallelschaltung von zwei unterschiedlich großen Widerständen zu betrachten. In einer Parallelschaltung ist der Gesamtwiderstand kleiner als der kleinste Widerstand. Daher hat das TMR-Element bei parallel magnetisierten Elektroden einen kleineren Widerstand als wenn die Elektroden antiparallel magnetisiert sind.

Der quantitativen Analyse von Jullière liegen die von Tedrow und Meservey veröffentlichten Ergebnissen für die Leitfähigkeit der Tunnelkontakte zugrunde [37]. Für die Leitfähigkeit G bei kleinen Spannungen V gilt (siehe Abschnitt 4.2):

$$G \equiv dI/dV \propto N_1(E_F)N_2(E_F). \quad (4.19)$$

Anhand der im Abschnitt 4.2 definierten Parameter $a_i = N_{i\uparrow}/(N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow})$ (der Anteil der Majoritätselektronen in Elektrode i), $1 - a_i$ (der Anteil der Minoritätselektronen in der Elektrode i) und $P_i = 2a_i - 1$ (die Spinpolarisation der entsprechenden Elektrode) lässt sich die Tunnelleitfähigkeit bei paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierungen berechnen. Die Analyse liefert für die Tunnelleitfähigkeit G_P bei paralleler Magnetisierungsrichtung:

$$G_P \propto a_1 a_2 + (1 - a_1)(1 - a_2) = \frac{1}{2}(1 + P_1 P_2) \quad (4.20)$$

und für die Tunnelleitfähigkeit G_A bei antiparalleler Magnetisierungsrichtung:

$$G_A \propto a_1(1 - a_2) + (1 - a_1)a_2 = \frac{1}{2}(1 - P_1 P_2). \quad (4.21)$$

Jullière definierte die relative Änderung der Tunnelleitfähigkeit als Differenz der Tunnelleitfähigkeiten normiert auf die Tunnelleitfähigkeit bei paralleler Ausrichtung. Damit gilt:

$$\frac{\Delta G}{G_P} \equiv \frac{G_P - G_A}{G_P} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2}. \quad (4.22)$$

Für die Differenz der Tunnelwiderstände, normiert auf den Tunnelwiderstand bei antiparalleler Ausrichtung (maximaler Widerstand) gilt:

$$\frac{\Delta R}{R_A} = \frac{R_A - R_P}{R_A} = \left(\frac{1}{G_A} - \frac{1}{G_P}\right)G_A = \frac{G_P - G_A}{G_P} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2}. \quad (4.23)$$

Eine Normierung auf den Tunnelwiderstand bei paralleler Ausrichtung liefert den Tunnelmagnetowiderstand (tunneling magnetoresistance) TMR in den Schichtsystemen wie folgt:

$$\frac{\Delta R}{R_P} = \frac{R_A - R_P}{R_P} = \left(\frac{1}{G_A} - \frac{1}{G_P}\right)G_P = \frac{G_P - G_A}{G_A} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}. \quad (4.24)$$

Das Jullière-Modell kann keine Aussagen über die Abhängigkeit der Tunnelleitfähigkeit von der Beschaffenheit der Barriere wie z.B. der Barrierendicke oder -höhe machen. Der TMR hängt nach diesem Modell, wie aus der Gleichung 4.24 zu erkennen ist, nur von den Spinpolarisationen der beiden Elektroden ab.

4.3.2 Modell von Slonczewski

Das Jullière Modell liefert TMR-Werte, die lediglich von den Spinpolarisationen der beiden ferromagnetischen Elektroden abhängen. Zahlreiche Experimente haben aber inzwischen gezeigt, dass dieses Modell die Eigenschaften eines TMR-Systems nur sehr begrenzt und in Grenzfällen beschreiben kann. Im Fall einer sehr hohen bzw. dicken Barriere, wo es zu einer nur schwachen Kopplung zwischen beiden Elektroden kommt, scheint das auf der konventionellen klassischen Theorie des Tunnelns basierte Modell zwar gerechtfertigt zu sein, es kann aber keine Aussagen über den Einfluss der Barrierendicke bzw. -höhe auf den TMR machen. Insbesondere berücksichtigt das Jullière-Modell keine Effekte, die aufgrund von Unordnung

an der FM-I-Grenzfläche bzw. von Verunreinigungen in der Barriere hervorgerufen werden.

Die Mängel an diesem Modell sind darauf zurückzuführen, dass der Tunnelkontakt nicht als ein zusammenhängendes quantenmechanisches System behandelt wird. Beim Vorliegen einer durchlässigen, d.h. niedrigen bzw. dünnen Barriere, können die Wellenfunktionen der Elektroden in der Barriere überlappen und somit zu einer starken Kopplung zwischen den beiden Elektroden führen, welche im Jullière-Modell nicht berücksichtigt wird.

Aufbauend auf dieser Idee hatte Slonczewski [45] den Einfluss der Barriereigenschaften auf den TMR in FM-I-FM-Kontakten untersucht. Für die ferromagnetischen Elektroden wurden parabolische Bänder angenommen (freies Elektronenmodell), die durch eine rechteckige Potentialbarriere der Höhe V_b getrennt sind. Die beiden Bänder (jeweils für Spin-Up- und Spin-Down-Elektronen) sind um die Austauschkopplung Δ gegeneinander verschoben. Die entsprechenden Schrödingergleichungen in den Elektroden lassen sich durch Ansätze mit ebenen Wellen bzw. durch eine abfallende Exponentialfunktion in der Barriere lösen. Der abfallende Wellenvektor in der Barriere ist $\kappa = \sqrt{(2m/\hbar^2)(V_b - E_F) + k_{\parallel}^2}$. Der Wellenvektor \mathbf{k}_{\parallel} parallel zur Barriere soll beim Tunnelprozess erhalten bleiben (Kohärentes Tunneln). Die Tunnelleitfähigkeit erhält man durch die Landauer-Büttiker-Formel [46]:

$$G = \frac{e^2}{(2\pi)^2 h} \int d^2 k_{\parallel} T(k_{\parallel}), \quad (4.25)$$

mit $T(k_{\parallel})$, dem Transmissionskoeffizienten. Slonczewski erhält in einer Näherung, bei der der Wellenvektor κ in der Barriere bei $k_{\parallel} = 0$ betrachtet wird, einen Ausdruck für $\Delta G/G$ gemäß Jullière, aber mit einer effektiven Spinpolarisation P_{eff} anstelle von P :

$$P_{eff} = \frac{k_{\uparrow} - k_{\downarrow} \kappa_0^2 - k_{\uparrow} k_{\downarrow}}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow} \kappa_0^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow}}. \quad (4.26)$$

Dabei ist $\kappa_0 \equiv \kappa(k_{\parallel} = 0)$. Im Fall freier Elektronen gilt:

$$P = \frac{k_{\uparrow} - k_{\downarrow}}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow}} \quad (4.27)$$

und man erhält

$$P_{eff} = PA, \quad (4.28)$$

mit

$$A = \frac{\kappa_0^2 - k_{\uparrow} k_{\downarrow}}{\kappa_0^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow}}. \quad (4.29)$$

Die effektive Spinpolarisation des Tunnelstromes enthält damit zusätzlich zu P einen Faktor A , der neu hinzugekommen ist. A variiert zwischen $A = -1$ (niedrige Barrieren) und $A = +1$ (hohe Barrieren). Im Grenzfall hoher Barrieren geht das Slonczewski-Modell in Jullière-Modell über, während für niedrige Barrieren sogar das Vorzeichen von P wechseln kann. Diese Ergebnisse widersprechen der Idee, dass die Spinpolarisation allein ein Charakteristikum der elektronischen Struktur der Elektrode ist und dass sie den selben Wert in allen Tunnelexperimenten haben

soll. Damit war es klar, dass die Spinpolarisation keine intrinsische Eigenschaft von Ferromagneten ist. Das Modell von Jullière wird für kleine Barrierenhöhe modifiziert und TMR hängt von der Barrierenhöhe ab.

Ein Problem des Modells von Slonczewski ist die Tatsache, dass es auf dem Ansatz einer parabolischen Bandstruktur basiert und deshalb die direkte Berechnung der Wellenfunktionen erfordert. Dies ist zwar für einfache parabolische Bänder möglich, eine Verallgemeinerung auf realistische, komplexe Bandstrukturen ist aber schwierig. Neuere Theorien benutzen deshalb den flexibleren Kubo/Landauer Ansatz zur Berechnung der Leitfähigkeit [47, 48]. In einer Arbeit von MacLaren wurde durch numerische Berechnung der Gleichung 4.25 ein exakter Ausdruck für den Magnetowiderstand von freien Elektronen, die durch eine rechteckförmige Barriere tunneln, abgeleitet [49]. Damit stellte man zusätzlich zu der Abhängigkeit des Leitfähigkeitsverhältnisses von der Barrierenhöhe auch eine Abhängigkeit von der Barrierendicke fest.

4.3.3 Linear-Response-Theorie

Nach Landauer kann die Leitfähigkeit G in einem System, bestehend aus zwei Elektroden getrennt durch eine isolierende Zwischenschicht, für jeden Spinkanal σ durch den jeweiligen Transmissionskoeffizienten T^σ beschrieben werden [46]:

$$G^\sigma = \frac{e^2}{h} T^\sigma. \quad (4.30)$$

Der einfachste Fall, der durch diese Formel beschrieben werden kann, ist das kohärente Tunneln, d.h. der Wellenvektor \mathbf{k}_\parallel bleibt beim Tunnelprozess erhalten. In diesem Fall erhält man den totalen Transmissionskoeffizienten als Summation der partiellen Koeffizienten $T^\sigma(\mathbf{k}_\parallel)$ über alle \mathbf{k}_\parallel in der zweidimensionalen Brillouin-Zone:

$$G^\sigma = \frac{e^2}{h} \sum_{\mathbf{k}_\parallel} T^\sigma(\mathbf{k}_\parallel). \quad (4.31)$$

Um $T^\sigma(\mathbf{k}_\parallel)$ zu berechnen, verwendet man oft die der Landauer-Formel äquivalente Kubo-Formel [48]. Demnach gilt für die frequenzabhängige Leitfähigkeit bei $T = 0$:

$$G^\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\omega N^2} \int dE \sum_r \sum_{n,m} |\langle n | j_r^\sigma | m \rangle|^2 \delta(E + \hbar\omega - E_m) \times \delta(E - E_n) \lim_{T \rightarrow 0} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)]. \quad (4.32)$$

Hierbei ist j_r^σ der Operator für den Stromfluss von einer atomaren Ebene r , parallel zu den Elektroden zu der benachbarten Ebene. Die Summation über r geht über alle N atomaren Ebenen in der Probe. Die Summation über n und m geht über alle Energie-Eigenzustände $|n\rangle$ und $|m\rangle$ des Systems mit Energien E_n und E_m . f ist die Fermi-Funktion. Da der Strom erhalten bleibt und daher unabhängig von r ist, kann das Matrixelement des Stromoperators j_r^σ überall zwischen zwei benachbarten atomaren Ebenen (0) und (1) der Struktur berechnet werden, d.h. zur Auswertung der Kubo-Formel ist nur die Bestimmung der lokalen Green-Funktionen von zwei benachbarten atomaren Ebenen (0) und (1) erforderlich. Damit wird der

Einsatz numerischer Methoden zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei realistischen Bandstrukturen der Elektroden möglich. Hierzu betrachten wir zwei Fälle, nämlich Tunneln durch eine Vakuumlücke und durch eine Potentialbarriere.

TMR beim Tunneln durch eine Vakuumlücke

Die oben diskutierte Formel wird am Beispiel des Tunneln durch eine Vakuumlücke zwischen zwei Elektroden verständlich. Hierzu werden zwei ferromagnetische Elektroden betrachtet, die durch einen *tight-binding-single-orbital*-Hamiltonian mit einem Hüpfintegral t_{bulk} für den Ladungstransport zwischen zwei benachbarten atomaren Ebenen beschrieben werden. Die Elektroden sind parallel zur (001)-Ebene und die Oberfläche der linken Elektrode (0) ist durch das Hopping-Integral t_{01} an die Oberfläche der rechten Elektrode (1) gekoppelt. Das Hopping-Integral t_{01} wird durch den Überlapp der Wellenfunktionen in den Oberflächen (0) und (1) bestimmt, wodurch die Beschreibung des Vakuumtunnelns durch den graduellen Übergang von $t_{01} = t_{bulk}$ (kleine Lücke) nach $t_{01} = 0$ (unendlich große Lücke) ermöglicht wird.

Die totale statische ($\omega = 0$) Leitfähigkeit für einen Spinkanal σ ergibt sich aus der Gleichung (4.32) zu:

$$G^\sigma = \frac{4e^2}{h} t_{01}^2 \sum_{\mathbf{k}_\parallel} \frac{\text{Im}g_L^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel) \text{Im}g_R^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel)}{|1 - t_{01}^2 g_L^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel) g_R^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel)|^2}. \quad (4.33)$$

Dabei sind $g_L^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel)$ und $g_R^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel)$ die Oberflächen-Green-Funktionen der linken und rechten isolierten Elektrode. Um nun aus dieser Gleichung den TMR zu berechnen, ist die Bestimmung der Leitfähigkeiten für Spin-Up- (G_\uparrow) und Spin-Down-Elektronen (G_\downarrow) in der parallelen ($H = H_S$) und antiparallelen ($H = 0$) Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierungen notwendig, wobei H_S das Sättigungsfeld ist. Im Sättigungsfeld ist die totale Leitfähigkeit gegeben durch: $G(H_S) = G_\uparrow + G_\downarrow$. Bei $H = 0$ beträgt sie $G(0) = 2G_{\uparrow,\downarrow}$. Damit lässt sich der TMR wie folgt definieren:

$$TMR = \frac{G^{-1}(0) - G^{-1}(H_S)}{G^{-1}(H_S)}. \quad (4.34)$$

Die Tunnelleitfähigkeit, die durch die Gleichung (4.33) gegeben ist, hat eine einfache physikalische Interpretation: Die Terme $-(1/\pi)\text{Im}g_L^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel)$ und $-(1/\pi)\text{Im}g_R^\sigma(E_F, \mathbf{k}_\parallel)$ sind die eindimensionalen Oberflächen-Zustandsdichten im Kanal ($\sigma, \mathbf{k}_\parallel$) für die isolierte linke bzw. rechte Elektrode. Der Strom in jedem Kanal ist gegeben durch das Produkt der Zustandsdichten der beiden Elektroden, allerdings skaliert mit dem Nenner in Gleichung (4.33), der die Wechselwirkung der beiden Elektroden durch den Überlapp ihrer Wellenfunktionen beschreibt [42]. Dies ist vergleichbar mit dem Slonczewski-Modell.

Wenn die Vakuumlücke groß ist, d.h. $t_{01} \simeq 0$, dann geht der Nenner in Gleichung (4.33) gegen 1. Damit ergibt sich für die totale Tunnelleitfähigkeit wieder das Ergebnis der klassischen Tunneltheorie. Bei der Berechnung des TMR fällt zusätzlich der Faktor t_{01} im Zähler der Gleichung (4.33) weg, d.h. in diesem Limit wird der Tunnelmagnetowiderstand unabhängig von der Barrierendicke. Dies ist allerdings

noch nicht das Ergebnis von Jullière, weil dem Ergebnis von Jullière die dreidimensionalen Zustandsdichten zugrunde liegen und nicht wie hier eindimensionale. Erst wenn die Erhaltung von \mathbf{k}_{\parallel} gebrochen wird, z.B. durch Einführung von Unordnung, lässt sich das Jullière-Ergebnis ableiten [42].

TMR beim Tunneln durch eine Potentialbarriere

In einem etwas realistischeren Modell für den TMR nimmt man unter den gleichen Voraussetzungen wie bisher an, dass zwei ferromagnetische Elektroden durch eine isolierende Barriere aus N atomaren Ebenen getrennt sind. Das Isolatorpotential V_{iso} ist so gewählt, dass die Fermi-Energie E_F in der Bandlücke des Isolators liegt. Mit einem solchen Modell kann man die Abhängigkeit des TMR von der Dicke und Höhe der isolierenden Barriere bestimmen [42]. Außerdem lässt sich der Einfluss von Unordnung an der FM-I-Grenzfläche und der von Verunreinigungen in der Barriere auf den TMR berücksichtigen und untersuchen [50, 51, 52].

Die Abhängigkeit des TMR von der Barrierenhöhe und -dicke wird zuerst für den Fall des kohärenten Tunnelns (\mathbf{k}_{\parallel} bleibt erhalten) in Limit einer hohen Barriere untersucht, weil das Tunneln in diesem Fall mit dem durch eine Vakuumlücke vergleichbar ist. In diesem Limit nimmt die Kubo-Landauer-Formel die folgende Form an [50]:

$$G^{\sigma} \approx \frac{4e^2}{h} e^{-2\kappa_0 a N} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} \frac{\text{Im}g_L^{\sigma} \text{Im}g_R^{\sigma}}{|1 - (g_L^{\sigma} + g_R^{\sigma})e^{-\kappa_0 a} + g_L^{\sigma} g_R^{\sigma} e^{-2\kappa_0 a}|^2}. \quad (4.35)$$

Dabei sind $g_L^{\sigma}(E_F, \mathbf{k}_{\parallel})$ und $g_R^{\sigma}(E_F, \mathbf{k}_{\parallel})$ wieder die Oberflächen-Green-Funktionen der linken und rechten isolierten Elektrode. κ_0 ist der Wert des imaginären Wellenvektors κ in der Barriere gemittelt über die zweidimensionale Brillouin-Zone und a die Gitterkonstante. Die Gleichung 4.35 gilt im Limit $\kappa_0 a \gg 1$, d.h. bei starker Dämpfung der Wellenfunktion wird in der Barriere über einen Abstand von wenigen Gitterkonstanten. Der Faktor $\exp(-2\kappa_0 a N)$ im Zähler fällt wiederum bei der Berechnung des TMR weg und da der Nenner in Gleichung (4.35) im Limit der hohen Barrieren ($\exp(-\kappa_0 a) \ll 1$) gegen 1 geht, erreicht der TMR denselben Sättigungswert wie in Gleichung (4.33) im Limit einer großen Lücke [$(t_{01}/t_{bulk}) \ll 1$]. Der TMR ist also in diesem Limit unabhängig von der Dicke und der Höhe der Barriere.

Die Unabhängigkeit des TMR von der Barrierenhöhe und -dicke trifft nicht mehr zu, wenn die Barriere niedrig ist, wie die numerische Auswertung der Gleichung (4.32) zeigt [50]. In Abbildung 4.8A ist die Abhängigkeit des TMR von der Barrierenhöhe V_{iso} für drei verschiedenen Barrierendicken ($N=1, 2, 5$ atomaren Ebenen) dargestellt [42]. Durch die in dieser Rechnung gewählten Parameter für die Elektroden wurde eine realistische Bandstruktur von Co gewährleistet. Mit steigender Barrierenhöhe steigt der TMR an und geht für hohe Barrieren in einen Sättigungswert über, wobei dieser Wert für kleinere Barrierendicken schneller erreicht wird. Die Abhängigkeit des TMR von der Barrierendicke N ist in Abbildung 4.8B für drei verschiedenen Barrierenhöhen V_{iso} gezeigt [42]. Wie aus dem Bild ersichtlich ist, fällt der TMR mit zunehmender Barrierendicke ab. Die Abnahme wird dabei umso größer, je kleiner die Barrierenhöhe ist. Daraus kann man schließen, dass

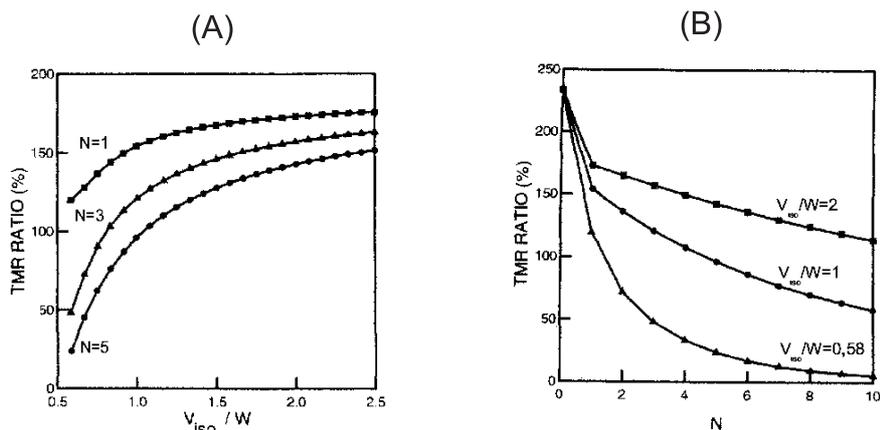


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des TMR (normiert auf den Widerstand bei paralleler Elektrodenmagnetisierung) (A) von der Barrierenhöhe V_{iso} für drei verschiedene Barrierendicken N und (B) der Barrierendicke N für drei verschiedene Barrierenhöhen [42].

sowohl bei großen Barrierenhöhen als auch bei kleinen Barrierendicken der TMR nahezu unabhängig von diesen beiden Größen wird. Der TMR ist insbesondere unabhängig von den Eigenschaften der Barriere, wenn eine hohe Barriere mit einer kleinen Dicke vorliegt. In vielen Experimenten wird nur eine schwache Abhängigkeit des TMR von der Barrierendicke beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass die untersuchten Kontakte im Limes hoher Barrieren liegen.

Einfluss der Elektroden-Bandstruktur auf den TMR

Obwohl das Modell von Jullière und die Linear-Response-Theorie, die auf einem Ein-Band-Modell basiert, wertvolle Informationen über den TMR liefern, können sie trotzdem weder die Größe des TMR-Wertes, noch das Vorzeichen der Spinpolarisation richtig vorhersagen. Die Ursache dieses Problems liegt darin, dass die Bandstruktur der verwendeten ferromagnetischen Elektroden Multiorbital ist. Die Bestimmung der TMR-Größe und das Vorzeichen der Spinpolarisation hängt davon ab, welche Elektronen den größten Beitrag zum Tunnelstrom liefern. Nach Stearns [41] liefern die s -Elektronen den wesentlichen Beitrag zum Tunnelstrom. Man darf daher nicht die totale Zustandsdichte, die bei den Übergangsmetallen von den d -Elektronen dominiert wird, betrachten, sondern nur die Teile der Fermi-Oberfläche, die s -Charakter haben. Stearns argumentierte, dass die Betrachtung dieser Teile der Fermi-Oberfläche zu dem richtigen Vorzeichen des Tunnelstromes führt. Zur Bestätigung dieser Behauptung wurde von Mathon [50] eine numerische Auswertung der Kubo-Formel (4.32) durchgeführt. Durch Zugrundelegen einer realistischen Bandstruktur von Co und Simulation des Tunnelns durch eine Vakuum-lücke wurde die Spinpolarisation berechnet und in Abhängigkeit von der Breite der Vakuum-lücke aufgetragen (Abb. 4.9). Die Breite der Vakuum-lücke wird durch das reziproke Hopping-Integral t ($t \equiv t_{01}/t_{bulk}$) charakterisiert. Ein kleiner Wert für $1/t$ entspricht einer kleinen Vakuum-lücke, die im Limit $1/t \rightarrow 1$ verschwindet. Für eine kleine Vakuum-lücke in der Größenordnung einer Gitterkonstante ($1/t \simeq 1$)

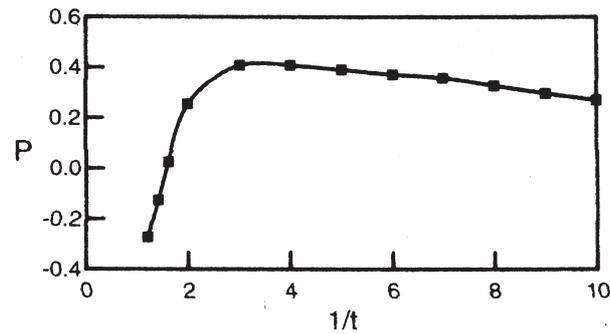


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Spinpolarisation P von dem reziproken Hopping-Integral t (proportional zur Barrierendicke). Die Elektronen tunneln zwischen zwei Co-Elektroden durch eine Vakuumlücke [42].

liefern die d -Elektronen den wesentlichen Beitrag zur Leitfähigkeit. Die Spinpolarisation P hat hier ein negatives Vorzeichen (siehe Abb. 4.9), was in Übereinstimmung mit der klassischen Betrachtung der Zustandsdichten ist.

Wird nun die Barrierendicke (Vakuumlücke) größer, so findet ein rascher Übergang zu $P > 0$ statt. Im Limit $1/t \gg 1$ ist der berechnete P -Wert von 30-40% in guter Übereinstimmung mit dem in Tabelle 4.1 angegebenen Wert von $P = 42\%$ in Co. Dass mit zunehmender Barrierendicke ein rascher Übergang von $P < 0$ zu $P > 0$ eintritt, kann dadurch erklärt werden, dass der Überlapp der d -Orbitale mit Vergrößerung der Vakuumlücke aufgrund der größeren effektiven Masse wesentlich schneller abfällt als der Überlapp der s -Orbitale. Das positive Vorzeichen der gemessenen Spinpolarisation ist dann durch eine von s -Elektronen dominierende Tunnelleitfähigkeit zu verstehen.

Der Bindungsmechanismus bestimmt die Effektivität der Transmission entlang der Grenzschicht Ferromagnet-Isolator. Tsymbal und Pettifor [53] zeigten, dass die Spinpolarisation sehr stark von der Bindungsart zwischen Ferromagnet und Isolator abhängt. Sie fanden heraus, dass im Falle einer $ss\sigma$ -Bindung die Spinpolarisation positiv ist. Überwiegt jedoch die $sd\sigma$ -Bindung an der Grenzfläche, so wird die Spinpolarisation reduziert. Es kann sogar zu einem Übergang von einer positiven in eine negativen Spinpolarisation kommen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in der Anwesenheit einer $ss\sigma$ -Bindung nur s -Zustände des Ferromagneten mit denen des Isolators gekoppelt sind. In diesem Fall können nur die s -Elektronen der ferromagnetischen Schicht zum Tunnelstrom beitragen. Obwohl die Zustandsdichte der d -Elektronen am Fermi-Niveau im Co und Ni für Minoritätselektronen größer als die für Majoritätselektronen ist, ist die Spinpolarisation aufgrund des Beitrags von s -Elektronen zum Tunnelstrom positiv. Die $sd\sigma$ -Bindung führt jedoch zu einem hohen Beitrag der d -Elektronen zum Tunnelstrom, was sich in der negativen Spinpolarisation widerspiegelt.

Im Co/SrTiO₃/Co-System fand man heraus, dass die Austauschkopplung zwischen Co- und Ti-Grenzflächenatomen ein magnetisches moment von $0,2\mu_B$ an der Ti-Grenzfläche hervorbringt, das antiparallel zu dem magnetischen Moment der Co-Schicht ausgerichtet ist [54].

Die Berechnungen der elektronischen Struktur in Co/Al₂O₃/Co-Tunnelkontakten zeigen die Anwesenheit einer starken kovalenten Bindung zwischen Co-d- und O-p-Orbitalen an der Co/Al₂O₃-Grenzfläche [55]. Diese Bindung beeinflusst die elektronische Struktur einer Co-Oberfläche, die mit Sauerstoff bedeckt ist. Die Hybridisierung der Co-3d- und der O-2p-Zustände und die starke Aufspaltung der Co-3d-Zustände induziert ein magnetisches Moment an den Sauerstoffatomen der Grenzfläche. Anders verhält sich die Co-Oberfläche, die mit Al bedeckt wird. Aufgrund der ionischen Bindung der Al-Atome mit den benachbarten O-Atomen kommt es zu einem Elektronentransfer hin zum Sauerstoff und einer resultierenden positiven Ladung am Aluminiumplatz an der Grenzfläche. Diese positive Ladung wird von der Kobaltgrenzschicht abgeschirmt und führt zu einer Reduzierung des magnetischen Moments der Kobaltatome an der Grenzfläche.

4.4 TMR in granularen Systemen

Granulare Systeme sind künstlich strukturierte, magnetisch inhomogene Systeme, in denen die magnetischen Cluster in nicht-magnetischen Matrizen eingebettet sind. Ist die Matrix metallisch, so handelt es sich um die sogenannten GMR-Systeme. Ist die Matrix dagegen isolierend, spricht man von einem TMR-System. Die ersten TMR-Messungen wurden im Jahre 1971 von Gittleman *et al.* [5] an einem granularen Ni/SiO₂-System durchgeführt. Granulare Systeme sind eine Alternative zu den Schichtsystemen. Sie sind im Vergleich zu den Schichtsystemen wesentlich einfacher herzustellen. Probleme wie Grenzflächenrauigkeit und die Qualität der FM-I-Grenzfläche, die bei den Schichtsystemen einen wesentlichen Einfluss auf den TMR haben, tauchen bei granularen Systemen nicht auf oder sind zumindest einfacher zu kontrollieren.

Das in dieser Arbeit verwendete Herstellungsverfahren der granularen Systeme basiert auf dem gleichzeitigen Aufdampfen von den im Strahl vorgefertigten magnetischen Clustern zusammen mit einem isolierenden Material auf ein Substrat. Abhängig von dem isolierenden Material kann die isolierende Komponente entweder die Zwischenräume der Cluster füllen (siehe Abbildung 4.10) oder chemische Bindung mit den Clustern eingehen und auf diese Weise die magnetischen Cluster umhüllen. Falls der Volumenanteil der Metallcluster v_{Cl} genügend klein ist ($v_{Cl} < v_C$ mit v_C , dem kritischen Volumenanteil) erfolgt der Ladungstransport durch Tunnelprozesse. Nicht nur die herstellungsbedingten Vorteile und die von den Schichtsystemen abweichenden Eigenschaften, sondern die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten dieser Systeme machen die TMR-Untersuchungen an solchen Systemen zu einem aktuellen und interessanten Forschungsthema.

Im Kapitel 4.3.1 wurde der TMR in Schichtsystemen vorgestellt. In einem granularen System liefert das Jullière-Modell einen anderen Wert für den TMR als in Schichtsystemen. Im Gegensatz zu den Schichtsystemen, ist es in den granularen Systemen nicht möglich, mit einem äußeren Magnetfeld die magnetischen Momente der Cluster antiparallel zueinander auszurichten. Der maximale Widerstand wird dann erreicht, wenn die magnetischen Momente der Cluster zufällig verteilt sind, d.h. bei einer Gesamtmagnetisierung von Null. Diesen Zustand kann

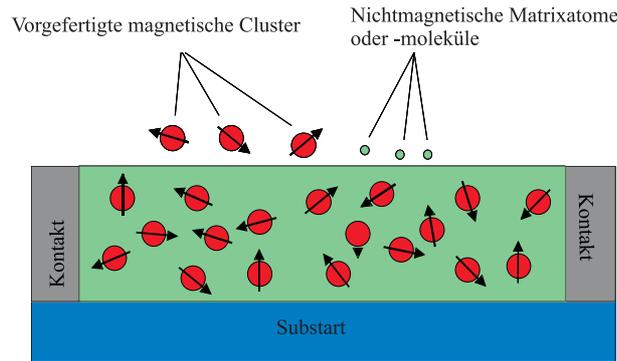


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung eines granularen Filmes, bestehend aus ferromagnetischen Clustern und isolierenden Atomen oder Molekülen.

man sich als eine Kombination von paralleler und antiparalleler Ausrichtung zu gleichen Anteilen vorstellen. Für die Leitfähigkeit gilt dann:

$$G_R = \frac{1}{2}G_P + \frac{1}{2}G_A = \frac{1}{4}(1 + P_1P_2) + \frac{1}{4}(1 - P_1P_2) = \frac{1}{2} \quad (4.36)$$

und für die Differenz der Tunnelwiderstände normiert auf den Widerstand R_R bei der zufälligen Ausrichtung gilt:

$$\frac{\Delta R}{R_R} \equiv \frac{R_R - R_P}{R_R} = \left(\frac{1}{G_R} - \frac{1}{G_P}\right)G_R = \frac{P_1P_2}{1 + P_1P_2}. \quad (4.37)$$

Dieser Ausdruck wird als TMR in granularen Systemen bezeichnet. Wie zu sehen ist, fällt hier der Faktor 2, im Vergleich zu dem TMR in Schichtsystemen, weg (siehe Gleichung 4.23). Daher ist der TMR in granularen Systemen halb so groß, wie in den Schichtsystemen.

4.4.1 Temperaturabhängigkeit des TMR

Ein wichtiger Punkt bei den Untersuchungen an granularen Systemen ist die Temperaturabhängigkeit des TMR. In den meisten bisher untersuchten Systemen wird für den TMR eine starke Temperaturabhängigkeit festgestellt. Sie zeigen einen starken Anstieg des TMR bei tiefen Temperaturen. Zudem zeigen die Experimente, dass sich das Temperaturverhalten des TMR in granularen Systemen deutlich von dem in Schichtsystemen unterscheidet. Zur Beschreibung dieses Verhaltens sind einige Modelle vorgeschlagen worden. Allerdings existiert bisher noch kein allgemeingültiges Modell, das die Messungen verschiedener Gruppen erklären könnte. Im folgenden werden einige wichtige Modelle vorgestellt und diskutiert.

Für die Beschreibung des Temperaturverhaltens des TMR wurde zum ersten Mal von Mitani *et al.* ein Modell auf der Basis granularer Struktur entwickelt [56]. Im Gegensatz zu den anderen Modellen, in denen nur Tunnel zwischen Clustern gleicher Größe berücksichtigt wird, spielen in diesem Modell Tunnelprozesse zwischen Clustern unterschiedlicher Größe und Coulomb-Energien eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Herstellungsmethode war in den von dieser Gruppe untersuchten Proben eine breite Clustergrößenverteilung vorhanden. In diesem Fall sind die

großen Cluster wegen ihrer geringen Anzahl weit voneinander entfernt und die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwischen zwei großen Clustern eine Reihe von kleineren Clustern befinden ist sehr groß.

Die Ladungsträger besetzen hauptsächlich die großen Cluster, da diese eine größere Kapazität besitzen. Bei tiefen Temperaturen reicht die thermische Energie nicht mehr aus, um die Coulomb-Energie E_C aufzubringen, die nötig ist, um einen Ladungsträger von einem großen Cluster auf einen kleineren zu bringen. In diesem Fall tritt die sogenannte Coulomb-Blockade auf. Ein Ladungstransfer von einem großen Cluster auf einen anderen großen Cluster ist nur möglich, wenn simultanes Tunneln über die dazwischenliegenden kleinen Cluster stattfindet (Abb. 4.11a). Solche Prozesse werden als Tunnelprozesse höherer Ordnung bezeichnet. Zur Darstellung dieses Vorgangs geht man davon aus, wie in Abbildung 4.11b gezeigt, dass zwei große Cluster der Größe nd und Coulombenergie E_C/n durch n kleinere Cluster der Größe d und Energie E_C getrennt sind. In dieser Modellierung sind also $(n+1)$ Elektronen an dem Tunnelprozess beteiligt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die großen Cluster von den Ladungsträgern besetzt werden ist proportional zum Boltzmann-Faktor, $\exp(-E_C/2nk_B T)$. Im Coulombblockade-Regime wird der Ladungstransfer zwischen zwei großen Clustern von Prozessen höherer Ordnung, d.h. von dem simultanen Tunneln von $(n+1)$ Elektronen, dominiert. Die Leitfähigkeit ergibt sich dann durch Summation über Tunnelprozesse höherer Ordnung:

$$\sigma(T) \propto \sum_n e^{-E_C/2nk_B T} [(1 + P^2 m^2) e^{-2\chi s'}]^{n+1} \times A(n, T), \quad (4.38)$$

mit P , der Spinpolarisation und m , der relativen Magnetisierung. Es gilt $s' = 2ns/(n+1)$, wobei s den mittleren Abstand der Cluster und d deren Größe bezeichnet. Die Funktion $A(n, T)$ enthält Informationen über die Verteilung der Leitungspfade und Elektronen im Energieintervall πT um die Fermienergie. Sie liefert keinen entscheidenden Beitrag zur Temperaturabhängigkeit und wird daher vernachlässigt. Man erhält:

$$\sigma(T) \propto \sum_n (1 + P^2 m^2)^{n+1} e^{-4n\chi s - E_C/2nk_B T}. \quad (4.39)$$

Die Funktion $e^{-4n\chi s - E_C/2nk_B T}$ hat ein Maximum bei $n^* = (E_C/8\chi s k_B T)^{1/2}$. Für $T \ll (E_C/k_B)$ wird n^* sehr groß und daher kann man die Summation durch eine

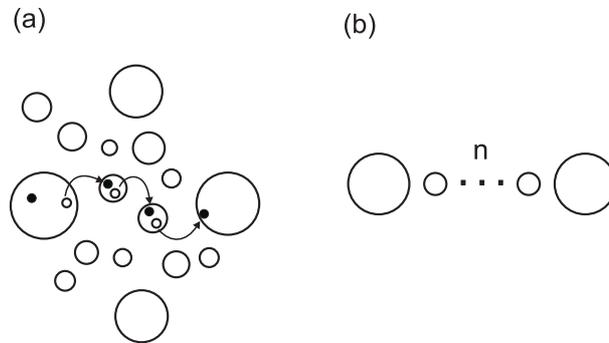


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung eines Tunnelprozesses höherer Ordnung (a) und das Modell zur Berechnung der Leitfähigkeit (b) nach [56].

Integration ersetzen. Es ergibt sich für die Tunnelleitfähigkeit:

$$\sigma(T) \propto (1 + P^2 m^2)^{n^*+1} \exp(-2\sqrt{2\chi s E_C/k_B T}). \quad (4.40)$$

Über $TMR = \Delta\rho/\rho_0 = 1 - [\sigma(0, T)/\sigma(m, T)]$ berechnet man nun den Tunnelmagnetowiderstand und erhält:

$$TMR = 1 - (1 + P^2 m^2)^{-(n^*+1)}. \quad (4.41)$$

Für kleine P^2 geht diese Gleichung über in

$$TMR \approx m^2 P^2 (1 + \sqrt{C/k_B T}), \quad (4.42)$$

mit $C = E_C/8\chi s$.

Abbildung 4.12 zeigt die Messergebnisse von Mitani *et al.* an granularen $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen, die mit diesem Resultat gefittet wurden [56]. Trotz der guten Übereinstimmung der Messdaten mit dem Fit, erhält man für jede Probe einen anderen Wert für die Spinpolarisation von Kobalt. Zudem konnte dieses Modell die Messergebnisse der anderen Gruppen nicht beschreiben.

Von Zhu *et al.* wurde eine Erweiterung dieses Modells vorgenommen, um die TMR-Daten in granularen $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen zu beschreiben [57]. Der Versuch, mit der obigen TMR-Gleichung die Messdaten zu fitten, war nicht erfolgreich (siehe Abb.

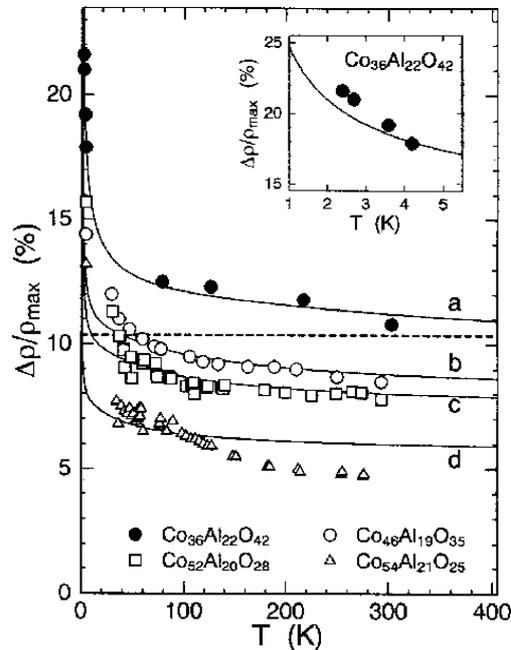


Abbildung 4.12: TMR in Abhängigkeit von der Temperatur in einem granularen $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System verschiedener Zusammensetzung. Die Messdaten wurden mit der Gleichung 4.41 gefittet und es ergibt sich für die verschiedenen Proben a: $P = 0,31$; b: $P = 0,29$; c: $P = 0,28$ und d: $P = 0,25$ [56]. Die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten TMR-Wert nach Jullière [1].

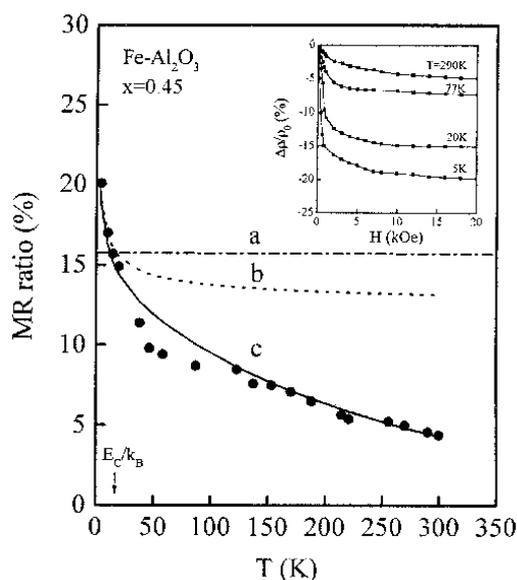


Abbildung 4.13: TMR in Abhängigkeit der Temperatur in einem granularen Fe/Al₂O₃-Film. Die gestrichelte Linie (b) zeigt einen Fit nach Gl. 4.41 und die durchgezogene Linie (c) den Fit nach Gl. 4.43. Es ergibt sich eine Spinpolarisation $P = 0.38$. Die Strichpunkt-Linie (a) zeigt den erwarteten TMR nach Jullière [1] mit $P_{Fe} = 0,44$ [57].

4.13). Es ergibt sich nur im Bereich tiefer Temperaturen eine gute Übereinstimmung der Messdaten mit dem Fit. Bei höheren Temperaturen zeigen die Messergebnisse große Abweichungen von dieser Gleichung. Diese Beobachtungen ließen den Schluss zu, dass das simultane Tunneln alleine die Temperaturabhängigkeit des TMR in granularen Systemen nicht beschreiben kann. Das ist insbesondere bei höheren Temperaturen (außerhalb des Coulombblockade-Regimes) der Fall, wenn auch thermisch aktiviertes Tunneln wichtig wird.

Zur Beschreibung der Messdaten im Fe/Al₂O₃-System wurde von Zhu *et al.* phänomenologisch ein Faktor $\exp(-k_B T/E_{mr})$ eingeführt, der als Korrekturterm an die von Mitani *et al.* entwickelte TMR-Gleichung angefügt wurde. Man erhält damit:

$$\begin{aligned} TMR &= TMR(n^*) \cdot \exp(-k_B T/E_{mr}) \\ &= [1 - (1 + P^2 m^2)^{-(n^*-1)}] \cdot \exp(-k_B T/E_{mr}). \end{aligned} \quad (4.43)$$

Dieser Faktor konnte zwar den gemessenen Abfall des TMR wiedergeben, der physikalische Ursprung von E_{mr} blieb jedoch ungeklärt. Als mögliche Ursache für den abnehmenden TMR mit steigender Temperatur wird dabei die durch magnetische Verunreinigungen in der Matrix hervorgerufene Spin-Flip-Streuung vermutet. Auch dieses Modell ist nicht in der Lage, das Temperaturverhalten des TMR in anderen Systemen erfolgreich wiederzugeben.

Bei den bisher besprochenen Modellen divergieren die TMR-Werte bei tiefen Temperaturen. Erst die Ergebnisse der Untersuchungen an granularen Co/Edelgas-Proben [13] haben die Grundlagen für die Idee gegeben, dass der TMR zu tiefen

Temperaturen hin nicht unbedingt divergieren muss, sondern in einen konstanten Wert einlaufen kann. Basierend auf diesen Überlegungen wurde von Holdenried *et al.* ein Modell entwickelt, das in der Lage war, den TMR(T)-Verlauf in diesen Systemen recht gut wiederzugeben [13]. Man hatte festgestellt, dass im granularen Co/Edelgas-System der Temperatureinfluss auf den TMR mit zunehmender Clustergröße schwächer wird. Für $T \rightarrow 0$ verschwindet dieser Unterschied, was bedeutet, dass der granulare Charakter des Systems verschwindet, da der TMR unabhängig von der Clustergröße wird und in einen festen Wert läuft. Daher benötigte man ein Modell, das einen thermisch aktivierten Prozess beschreibt und die endliche Größe der Cluster berücksichtigen konnte. Einen Hinweis zur Lösung dieses Problems lieferte der experimentelle Befund, dass mit zunehmender Temperatur die magnetischen Momente an der Clusteroberfläche nicht mehr parallel zum magnetischen Core-Moment ausgerichtet sind [58]. Für $T \rightarrow 0$ sind alle Momente an der Clusteroberfläche parallel zum Core-Moment ausgerichtet und mit zunehmender Temperatur wächst die Fehlorientierung der Momente an der Clusteroberfläche an. Dies würde bedeuten, dass der TMR für $T \rightarrow 0$ in einen festen, clustergrößenunabhängigen Bulk-Wert läuft.

Anhand eines einfachen zwei-Niveau-Modells (siehe Abb. 4.14) wurde die Temperaturabhängigkeit des TMR beschrieben. Dabei sind die Oberflächenmomente im Grundzustand parallel zum Core-Moment und im angeregten Zustand antiparallel zu ihm. Der temperaturabhängige Anteil der fehlorientierten Momente auf der Clusteroberfläche wird gegeben durch:

$$f(T) = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)}. \quad (4.44)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-konstante und E der energetische Abstand zwischen den beiden Niveaus, bzw. die Energie, die zum Umklappen eines Moments auf der Clusteroberfläche benötigt wird. A gibt das Verhältnis der Zahl der fehlorientierten Oberflächenmomente zu der Zahl der orientierten Momente an der Clusteroberfläche für $k_B T \gg E$ an. Daher ist $A/(1+A)$ der Anteil der fehlorientierten Momente an der Clusteroberfläche für $k_B T \gg E$. f nimmt mit der Temperatur zu und hängt von der Clustergröße ab [12, 13]. Nimmt man an, dass keine Spin-Flip-Prozesse während des Tunnelns stattfinden, d.h. die Spinrichtung beim Tunneln erhalten bleibt, erhält man für die effektiven Leitfähigkeiten G'_P und G'_A bei den Tunnelprozessen zwischen parallelen und antiparallelen Core-Momenten:

$$G'_P = [(1-f)^2 + f^2]G_P + 2f(1-f)G_A \quad (4.45)$$

und

$$G'_A = 2f(1-f)G_P + [f^2 + (1-f)^2]G_A. \quad (4.46)$$

Dabei sind G_P bzw. G_A die Leitfähigkeiten bei parallelen bzw. antiparallelen Oberflächenmomenten. Der TMR in granularen Systemen ist gegeben durch $TMR = (G_P - G_A)/(2G_P)$. Der funktionale Zusammenhang zwischen dem TMR und der Temperatur T hat dann unter der Berücksichtigung der Fehlorientierung der magnetischen Momente an der Clusteroberfläche die Form:

$$TMR(T) = \frac{G'_P - G'_A}{2G'_P} = \frac{[1 - 4f(1-f)]TMR(0)}{1 - 4f(1-f)TMR(0)}. \quad (4.47)$$

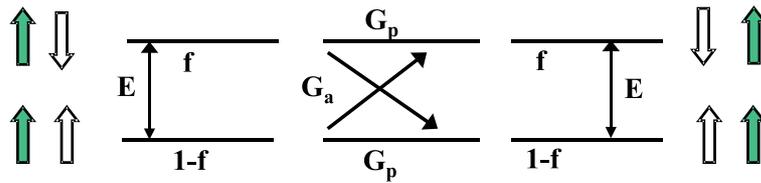


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des Zwei-Niveau-Modells und der möglichen Übergänge bei parallelen Core-Momenten. Die Core-Momente sind dabei grau eingezeichnet.

Dabei bezeichnet der $\text{TMR}(0)$ den TMR-Wert bei $T = 0$. Er entspricht dem Bulkwert, den man aus der Spinpolarisation P und dem Jullière-Modell, angewandt auf granulare Systeme, berechnen kann und ist gegeben durch $\text{TMR}(0) = P^2/(1+P^2)$. Mit diesem Modell konnte man die $\text{TMR}(T)$ -Daten in einer Reihe von granularen Systemen erfolgreich beschreiben [10, 13, 59].

Kapitel 5

Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit zur Herstellung granularer TMR-Filme eingesetzte Anlage besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: Der Gasaggregationsclusterquelle und einem drehbaren ^4He -Kryostaten. Die beiden Teile sind über ein Plattenventil miteinander verbunden. In Abbildung 5.1 ist eine schematische Zeichnung der Gesamtanlage zu sehen. Der Einsatz der Gasaggregationsclusterquelle bietet die Möglichkeit, freie Metallcluster wohldefinierter Größe herzustellen. Dieses Verfahren hat gegenüber der sonst bei der Herstellung granularer Proben eingesetzten Methoden einige Vorteile. So ist es z.B. möglich, durch das Aufdampfen vorgefertigter Cluster den Clustervolumenanteil v_{Cl} und die Clustergröße unabhängig voneinander einzustellen. Darüber hinaus wird durch den Einsatz von vorgefertigten Cluster vermieden, dass einzelne Metallatome in dem Film vorhanden sind und den zu untersuchenden Effekt beeinflussen. Der drehbare ^4He -Kryostat erlaubt Messungen im Temperaturbereich von 1,5 K bis 300 K und verfügt über einen supraleitenden Split-Coil-Magneten. Der Magnet ist mit zwei separaten Öffnungen versehen, die

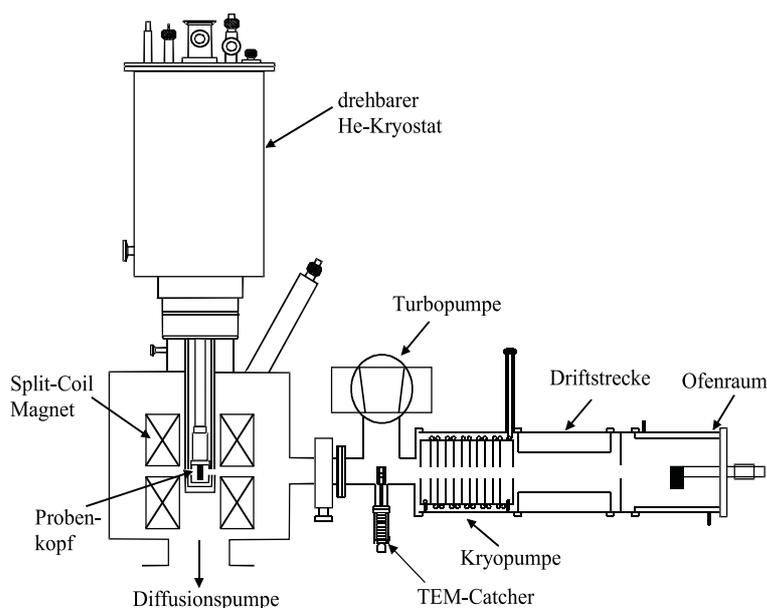


Abbildung 5.1: Schematische Zeichnung der Gesamtanlage, bestehend aus Clusterquelle und dem drehbaren ^4He -Kryostaten [60].

zum Aufdampfen der beiden, ferromagnetischen und isolierenden, Komponenten dienen, wodurch prinzipiell auch Proben im Magnetfeld aufgedampft werden können.

Die direkte Verbindung zwischen Clusterquelle und dem Kryostaten macht *in-situ*-Messungen möglich. Darüber hinaus können die Proben bei tiefen Temperaturen ($T \leq 40$ K) aufgedampft werden, was auch den Einsatz bestimmter Gase als isolierendes Material möglich macht. Im folgenden wird auf die nähen Details von Clusterquelle und Kryostat eingegangen.

5.1 Die Clusterquelle

Der schematische Aufbau der Clusterquelle ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Sie setzt sich aus vier Abschnitten zusammen: Der wassergekühlten Ofenkammer, einer Driftstrecke, die ebenso mit Wasser gekühlt wird, einer mit flüssigem Helium gekühlten Kryopumpe ($T \leq 10$ K) und schließlich einem T-Stück mit einer Turbomolekularpumpe. Die Ofenkammer hat auf der einen Seite den Stoßgaseinlass und wird auf der anderen Seite durch austauschbare Blenden abgeschlossen. In der mit flüssigem Helium gekühlten Kryopumpe wird das Stoßgas wieder ausgefroren. An das T-Stück ist eine Turbomolekularpumpe mit zweistufiger Drehschiebervor-pumpe angeflanscht. Das T-Stück verfügt zusätzlich über eine Durchführung, an der eine drehbare Schiebedurchführung befestigt ist, mit der nacheinander 6 TEM-Netze zum Entnehmen von Clusterproben in den Clusterstrahl gebracht werden. Am Ende des T-Stückes bildet ein flexibler Federbalg gefolgt von einem Plattenventil den Abschluss der Clusterquelle. Der Federbalg dient zur Zugentlastung zwischen der Clusterquelle und dem Kryostaten.

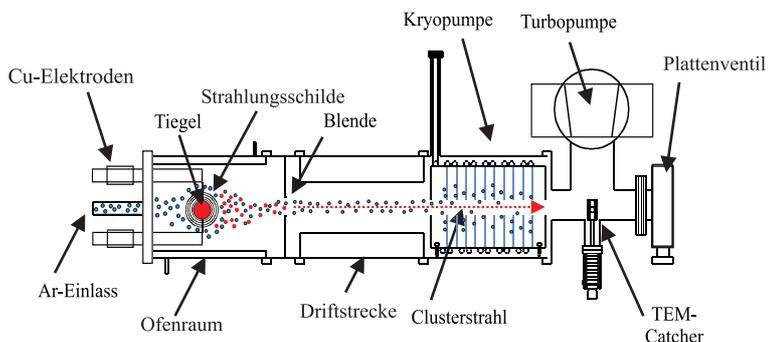


Abbildung 5.2: Schematische Zeichnung der Clusterquelle.

5.1.1 Die Stoßgaszufuhr

Zur Clustererzeugung mittels der hier verwendeten Gasaggregationsquelle wird Argon-Gas der Reinheit 5.6 (99,9996 %) als Stoßgas benutzt. Das Gas wird aus einer 10-Liter-Druckgasflasche entnommen und über einen Druckminderer, eine Kupferkapillare und einen elektronischen Gasflussregler in die Ofenkammer geleitet. Der Gasflussregler der Firma MKS (Typ1359C-1000) bietet die Möglichkeit

den Gasfluss in den Ofenraum zu kontrollieren.

5.1.2 Die Ofenkammer

In der Ofenkammer findet die eigentliche Clusterherstellung statt. Sie besteht im wesentlichen aus einem doppelwandigen Edelstahlrohr. Wegen der starken Erhitzung der Ofenkammer infolge der Strahlungswärme des Clusterofens ist eine effektive Wasserkühlung der Ofenkammer von besonderer Bedeutung. Dies wird durch das doppelwandige Rohr ermöglicht. Auf der Seite des Stoßgaseinlasses befinden sich zwei Kupferelektroden, die mit Hilfe von Keramikdurchführungen in den Ofenraum geführt und zum Schutz vor Überhitzung ebenfalls mit Wasser gekühlt werden. Zwischen den beiden Enden der Kupferelektroden ist der Clusterofen befestigt. Er besteht aus einem kommerziellen Wolframspiralheizer (Abbildung 5.3a), der von einem vierfachen Strahlungsschild umgeben ist (Abbildung 5.3b). Das zu verdampfende Material befindet sich in einem konischen Al_2O_3 -Tiegel in der Mitte des Spiralheizers. Die Strahlungsschilde dienen zur Minderung der thermischen Strahlungsverluste, damit am Ort des Tiegels Temperaturen bis zu 1700°C erreicht werden, die zur Verdampfung von Co und Ni notwendig sind. Die zwei inneren Schilde bestehen aus Wolfram und die beiden äußeren aus Tantal. Die Schilde werden aus Folien des entsprechenden Materials gefertigt. Hierzu werden die Folien geschnitten, gebogen und punktgeschweißt. Während Tantal leicht zu verarbeiten ist, ist Wolfram so spröde, dass selbst das Schneiden der Folie unter normalen Bedingungen nicht möglich ist. Daher kann sie nur nach Erhitzen mit einem Heißluftfön verarbeitet werden.

Die nötige Heizleistung für die Clustererzeugung wird von einem Gleich-Strom-Netzteil (HP6453A) mit einer maximalen Leistung von 3 kW (15 V, 200 A) geliefert. Mit einer Heizleistung von ca. 1000 Watt (100 A, 10 V) kann man am Probenkopf Clusterraten von 0,1 bis 0,2 $\text{\AA}/\text{s}$ erreichen. Neben der Ofentemperatur ist der Druck in der Ofenkammer der entscheidende Parameter für die Clustergröße. Der Ofendruck wird einerseits von dem Stoßgasdurchfluss beeinflusst, zum anderen hängt er vom Durchmesser der austauschbaren Messingblenden ab, die den Abschluss der Ofenkammer bilden. Hier können Blenden mit Öffnungen zwischen 5 mm und 40 mm eingebaut werden. Eine Verkleinerung der Blendenöffnung

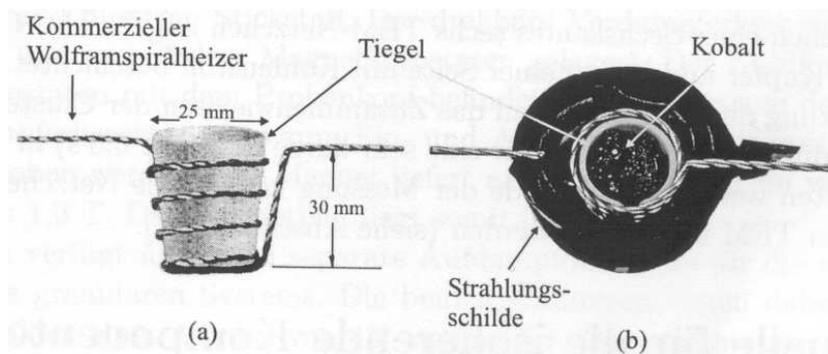


Abbildung 5.3: Wolframspiralheizer der Firma CJT [61] mit Tiegel (a) umgeben von einem vierfachen Strahlungsschild (b).

sorgt für einen höheren Druck.

5.1.3 Kryopumpe

Die Kryopumpe arbeitet ausschließlich mit flüssigem Helium. Sie sorgt dafür, dass ein großer Teil der Stoßgasatome (Ar), die zusammen mit den Clustern die Ofenkammer verlassen, wieder abgepumpt wird. Die Kaltfläche der Kryopumpe besteht aus zehn Kupferblenden, die im Inneren eines Kupferrohres montiert sind und einen Blendendurchmesser von 20 mm haben. Durch eine Kupferkapillare, die auf die Außenseite des Kupferrohres gelötet ist, wird das flüssige Helium mittels einer heliumdichten Drehschieberpumpe direkt aus einem He-Dewar gepumpt. Zwischen der Drehschieberpumpe und der Kryopumpe ist ein mit einem Heizband umwickeltes, langes Kupferrohr montiert, das ein Zufrieren der Drehschieberpumpe durch das kalte Heliumgas verhindern soll. Zur Bestimmung der Betriebstemperatur der Kryopumpe dient ein Manometer, das den Druck in einem mit Wasserstoff gefülltem Hohlraum misst, der auf das Kupferrohr aufgelötet ist. Nach ungefähr 20 Minuten sinkt der Wasserstoffdruck unter ein mbar, was darauf hinweist, dass die Kryopumpe ihre Arbeitstemperatur von ca. 10 K erreicht hat.

Das Funktionsprinzip der Kryopumpe basiert darauf, dass die beweglicheren Argonatome mit den Blenden in Berührung kommen und dort ausfrieren, während die trägen Cluster gradlinig durch die Blendenöffnungen zum Probenkopf fliegen. Auch ein Teil des Stoßgases nimmt diesen Weg, d.h., dass die Kryopumpe nicht in der Lage ist, die Stoßgasatome hundertprozentig abzufangen. Trotzdem arbeitet die Pumpe so effektiv, dass ein im Ofenraum herrschender Druck von ca. 1 mbar am Ort der Turbopumpe auf ca. 1×10^{-5} mbar reduziert wird. Die Turbomolekularpumpe, die hinter der Kryopumpe angebracht ist und über eine Pumpleistung von 300 l/s verfügt, dient zu einer zusätzlichen Druckminderung.

Nachdem der Aufdampfvorgang beendet ist, wird sofort das Plattenventil zum Kryostaten geschlossen, um die Strömung des nach dem Abschalten der Kryopumpe frei gewordenen Gases in den Kryostaten zu verhindern.

5.1.4 TEM-Catcher

Um Clusterproben für die Größenanalyse mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zu entnehmen, ist hinter der Kryopumpe und am T-Stück der Clusterquelle eine drehbare Schiebedurchführung montiert. Sie ermöglicht einen TEM-Catcher in den Clusterstrahl zu schieben. Auf der Spitze des Catchers sind auf den Flächen eines Sechskantes sechs TEM-Netzchen angebracht. Ein Netzchen besteht aus Kupfer und ist auf einer Seite mit Kohlenstoff beschichtet. Um eine zu hohe Bedeckung des Netzchens und das Zusammenwachsen der Cluster auf ihm zu vermeiden, dürfen die Netze nur für eine sehr kurze Zeit ($t < 0,5$ s) in den Clusterstrahl gehalten werden. Nach Ende der Messung können die Netzchen ausgebaut und mit dem TEM untersucht werden (siehe Abschnitt 5.7).

5.2 Quelle für die isolierende Komponente

Bei den in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten TMR-Filmen wurden folgende Materialien als isolierende Komponente eingesetzt: Kohlenmonoxid (CO), C₆₀-Fulleren, die Edelgase Krypton und Xenon und die Kohlenwasserstoffe C₂H₂, C₂H₄ und C₆H₆. Zum Aufdampfen von Gasen wird das entsprechende Gas aus der Druckgasflasche entnommen und über ein Feindosierventil und eine Kapillare, die an den Magnetkryostaten angeflanscht ist, in den Kryostaten eingelassen. Die Kapillare lenkt das Gas auf das Substrat. Zum Einsatz von C₆₀ ($T_{Schm.} \approx 350^\circ\text{C}$) als isolierende Komponente wird die Kapillare durch einen kommerziellen Tantalheizer ersetzt. Der Heizer besteht aus einem 40 mm langen Tantalzylinder mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 0,2 mm (siehe Abbildung 5.4a). Die um den Zylinder geschweißten Stromzuführungen sind ebenfalls aus Tantal. Um die thermischen Strahlungsverluste zu minimieren, wurde nachträglich ein Strahlungsschild aus Tantalfolie um den Zylinder angebracht (Abbildung 5.4b).

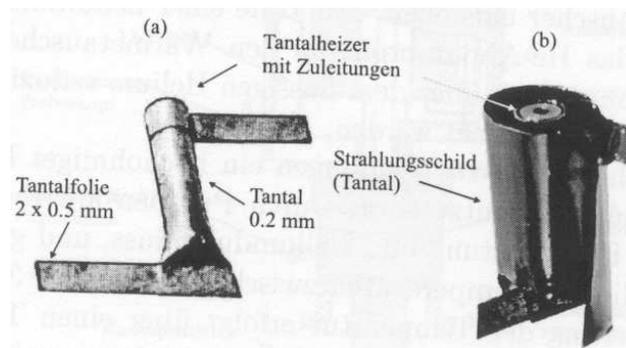


Abbildung 5.4: Kommerzieller Tantalheizer der Firma CJT [61] (a) umgeben von einem Strahlungsschild aus Tantalfolie zur Verminderung der thermischen Strahlungsverluste (b).

5.3 Aufbau der Kryostaten

Der Kryostat besteht aus zwei Teilen: einem ⁴He-Verdampferkryostaten und einem supraleitenden 1,2-Tesla-Split-Coil-Magnetkryostaten der Firma Cryo Vac. Beide Teile verfügen jeweils über zwei voneinander unabhängige Tanks für flüssiges Helium und flüssigen Stickstoff. Der drehbare Verdampferkryostat bildet den oberen Teil und ist auf dem Magnetkryostaten gelagert. Der Kühlfinger des Verdampferkryostaten mit dem Probenkopf befindet sich im Zentrum des Magneten. Der Verdampferkryostat muss zum Ein- und Ausbau der Proben mit einem Kran herausgeschoben werden. Der Magnet liefert am Ort der Probe ein vertikales Magnetfeld von 1,2 T. Das Magnetfeld liegt somit in Filmebene.

Der Magnet verfügt über zwei separate Aufdampföffnungen für die zwei Komponenten eines granularen Systems. Die beiden Öffnungen liegen dabei in gleicher Höhe und bilden einen Winkel von 45° zueinander. Der gesamte Kryostat verfügt über ein eigenes Vakuumsystem. Eine Öldiffusionspumpe sorgt für einen Druck

von 1×10^{-8} mbar in Kryostaten, der durch den Partialdruck des Stoßgases in den 1×10^{-6} -mbar-Bereich steigt. Eine Stickstoffkühlfalle dient als Öldampfsperre und eine zweistufige Drehschieberpumpe sorgt für Vorvakuum.

5.3.1 Der Verdampferkryostat

Der Verdampferkryostat (^4He -Kryostat) erlaubt *in-sit*-Messungen des elektrischen Transportes in einem Temperaturbereich von 1,5 K bis 300 K. Er verfügt über zwei voneinander separate Tanks für Helium und Stickstoff. Der innere Tank fasst 5 l flüssiges Helium und hat eine Standzeit von 18 Stunden. Er ist umgeben von einem 8 l-Stickstofftank (30 Stunden Standzeit), der als thermisches Strahlungsschild dient. In Abbildung 5.5 ist der ^4He -Kryostat schematisch dargestellt. Über ein Nadelventil kann man durch eine Kapillare den Heliumdurchfluss, aus dem Heliumtank, in den Wärmetauscher einstellen. Mit Hilfe einer heliumdichten Drehschieberpumpe, die über das He-Abpumprohr an den Wärmetauscher angeschlossen ist, kann man den Dampfdruck über dem flüssigen Helium reduzieren. So können Temperaturen unter 4,2 K erreicht werden.

Um den Wärmetauscher ist in 10 Windungen ein hochohmiger Draht gewickelt, der als Widerstandsheizer benutzt wird. Durch Pumpen am Helium, mit eventueller Variation von Pumpleistung und Heliumdurchfluss, und gleichzeitiges Gegenheizen können beliebige Temperaturen zwischen 1,5 K und 300 K eingestellt werden. Die Stabilisierung der Temperatur erfolgt über einen Temperaturregler vom Typ Oxford ITC4. Der Temperaturregler ist mit einem geeichten CGR1000-Temperatursensor verbunden, der in einer Bohrung im Wärmetauscher angebracht ist.

Unterhalb des Wärmetauschers befindet sich der Probenkopf. Auf einer Seite des Probenkopfes wird die Probe angebracht, auf der anderen Seite drei Schwingquarze, die zur Bestimmung der Aufdampfraten dienen. Der Probenkopf wird durch zwei Strahlungsschilde thermisch abgeschirmt. Das innere Schild ist direkt am Probenkopf befestigt und hat daher die Temperatur des Probenkopfes. Das äußere Schild ist ein 4,2-K-Schild, das mit dem Heliumtank verschraubt ist.

5.3.2 Der Magnetkryostat

Der supraleitende 1,2-Tesla-Split-Coil-Magnetkryostat ist eine Spezialkonstruktion der Firma Kryo Vac und erlaubt das Aufdampfen und die Untersuchung von granularen Filmen im Magnetfeld. Der Magnet verfügt über zwei Spulen, die so konstruiert sind, dass sich eine oberhalb und die andere unterhalb des Probenkopfes befindet. Bei einem Spulenstrom von 26,4 A, der von einem Oxford-IPS120-Netzteil geliefert wird, erzeugt der Magnet ein Feld von 1,2 Tesla am Ort der Probe. Eine schematische Darstellung des Magnetkryostaten ist in Abbildung 5.6 zu sehen.

Der Magnet verfügt über zwei Tanks. Der innere Heliumtank hat ein Fassungsvermögen von 4 l flüssigem Helium mit einer Standzeit von ca. 9 Stunden. Er ist umgeben von einem äußeren Stickstofftank, der als thermisches Strahlungsschild dient und ein Fassungsvermögen von 3,7 l hat. Jeder Tank verfügt über zwei 50 mm x 15 mm große Öffnungen für das Aufdampfen von Clustern und dem isolie-

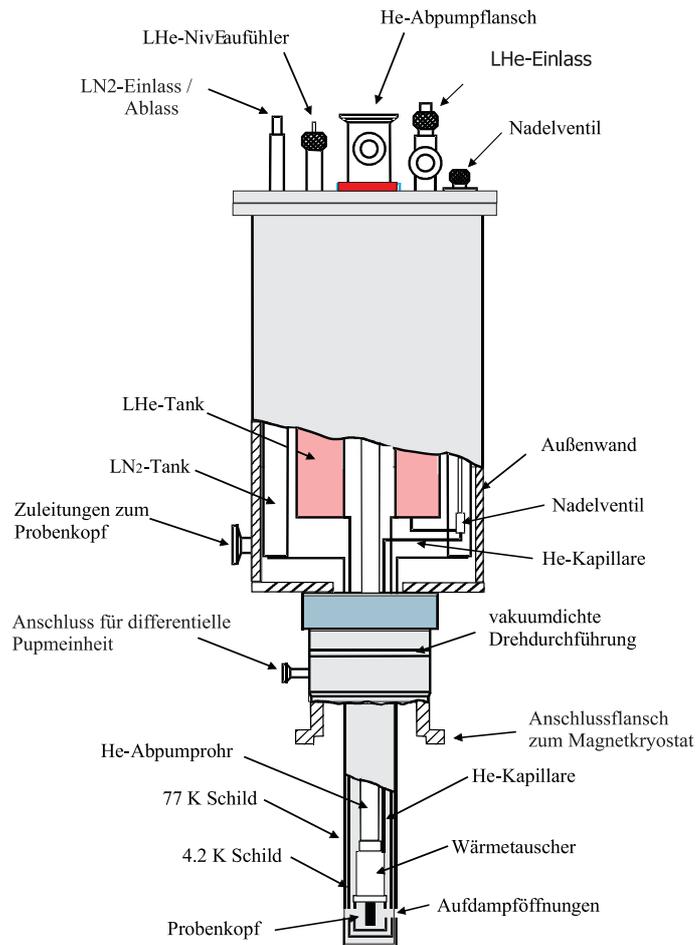


Abbildung 5.5: Schematische Zeichnung des ^4He -Kryostaten.

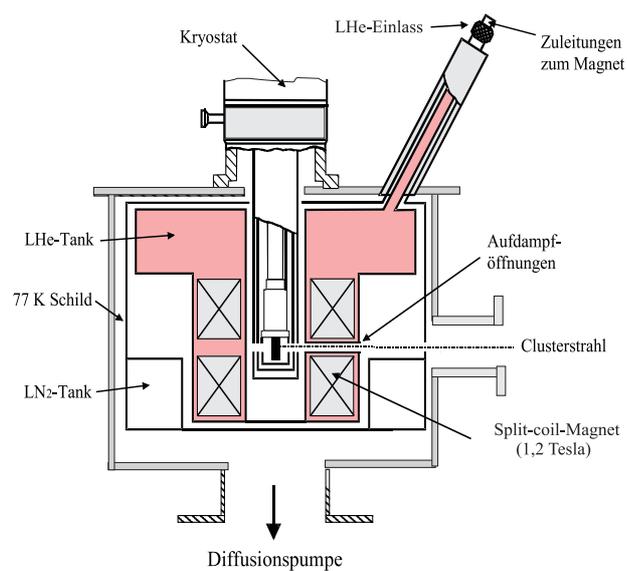


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des 1,2 Tesla Split-Coil-Magneten.

renden Material. Die beiden Quellen für das isolierende Material und die Cluster sind jeweils mit einem CF100 Flansch an den Magnetkryostaten angeschlossen.

5.4 Der Probenkopf

Der Probenkopf befindet sich unter dem Wärmetauscher des Verdampferkryostaten und im Zentrum des Magneten. Er besteht aus einem Kupferblock, der zum Schutz vor Oxidation vergoldet ist. Zur besseren Wärmekopplung wurde der Probenkopf mit einer $\text{Bi}_{44,7}\text{Pb}_{22,6}\text{Sn}_{8,3}\text{Cd}_{5,3}\text{In}_{19,1}$ -Legierung an den Wärmetauscher angelötet. Auf der einen Seite des Probenkopfes wird das Substrat mit Apiezonfett befestigt, auf der gegenüberliegenden Seite sind drei Schwingquarze zur Bestimmung der Aufdampfraten montiert. Die Schwingquarze werden in Cluster- bzw. Matrixstrahl gebracht, indem man in Verbindung mit dem drehbaren Verdampferkryostaten den Probenkopf dreht. Zur Bestimmung der Aufdampfraten bringt man die Schwingquarze und zum Aufdampfen des Filmes das Substrat in den Strahl. Abbildung 5.7 zeigt schematisch den Probenkopf, Clusterstrahl und den Einlass für die isolierende Komponente. Im Falle, dass das als isolierende Komponente eingesetzte Material ein Gas ist, wird es aus einer Druckgasflasche entnommen und über ein Feindosierventil in den Kryostaten eingelassen. Eine Kapillare lenkt das Gas auf das Substrat. Die beiden Einlässe für den Clusterstrahl und das isolierende Material bilden einen Winkel von 45° zueinander, der Probenkopf nimmt zu jedem der beiden Einlässe einen Winkel von $22,5^\circ$ ein.

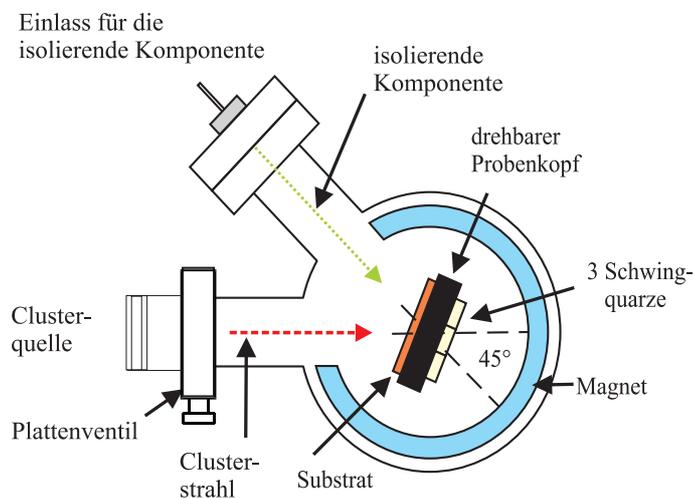


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Probenkopfes zusammen mit Gas-einlass und Clusterstrahl.

5.5 Das Substrat

Bei den Messungen in dieser Arbeit wurden Saphirplättchen als Substrat verwendet. Saphir verfügt über eine gute thermische Leitfähigkeit. Damit ist eine gute

thermische Ankopplung des Substrates an den Probenkopf gewährleistet. Das Substrat wird mit Apiezonfett auf eine vergoldete Kupferplatte aufgeklebt. Auf der Platte und gegenüber dem Substrat befindet sich ein Platinenstreifen, auf dem 13 Cu-Elektroden vorhanden sind. Mit einer aufgeklebten Streifenmaske auf dem Substrat wird die Kupferplatte am Probenkopf befestigt. Das Substrat wird im Kryostaten durch diese Maske hindurch mit Ag-Kontakten bedampft.

Zum Aufdampfen der Ag-Elektroden wurde ein von S. Rubin während seiner Doktorarbeit entwickelter Ofen eingesetzt [60]. Der Ofen besteht aus vier 6×40 mm großen Wolframstreifen der Dicke $50 \mu\text{m}$, die an den Enden durch zwei Tantalzuleitungen zu einem Rechteck verschweißt werden (siehe Abbildung 5.8a). Zur Verringerung der Wärmeabstrahlung ist der Heizer zusätzlich von zwei zylinderförmigen Strahlungsschilden aus Tantal umgeben (Abbildung 5.8b). Der Heizer kann einen Al_2O_3 -Tiegel mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 35 mm aufnehmen, aus dem das Silber verdampft wird. Um Überhitzungen zu vermeiden, werden sowohl der Ofenraum als auch die Stromzuleitungen mit Wasser gekühlt.

Nach dem Ag-Aufdampfen liegen auf dem Substrat 13 Silberelektroden den 13 vorhandenen Kupferelektroden auf dem Platinenstreifen gegenüber. Die Platte wird dann ausgebaut und mit einem Bonder werden die aufgedampften Ag-Elektroden durch dünne Al-Drähte (Durchmesser $30 \mu\text{m}$) mit den Cu-Elektroden verbunden. Die Drähte werden dabei mit einem Ultraschallpuls auf die Elektroden geschmolzen. Die gesamte Kupferplatte wird nun auf der Rückseite mit Apiezonfett bestrichen (für einen besseren thermischen Kontakt) und auf dem Kupferblock des Probenkopfes aufgeschraubt. Jetzt können die Kupferlack-Messleitungen an den Cu-Elektroden angelötet werden. Durch eine Aufdampfmaske hindurch, die auf das Substrat angebracht wird, kann schließlich der TMR-Film aufgedampft werden.

Beim Aufdampfen des TMR-Filmes wird der drehbare Probenkopf so positioniert, das das Substrat zu jedem der beiden Strahlen (Cluster und Isolator) einen Winkel von $22,5^\circ$ einnimmt (siehe Abbildung 5.7). Dadurch erhält man auf der rechten Seite des Substrates höhere Clusterraten und auf der linken Seite höhere Raten der isolierenden Komponente (siehe Abbildung 5.9). Dies führt dazu, dass die einzelnen

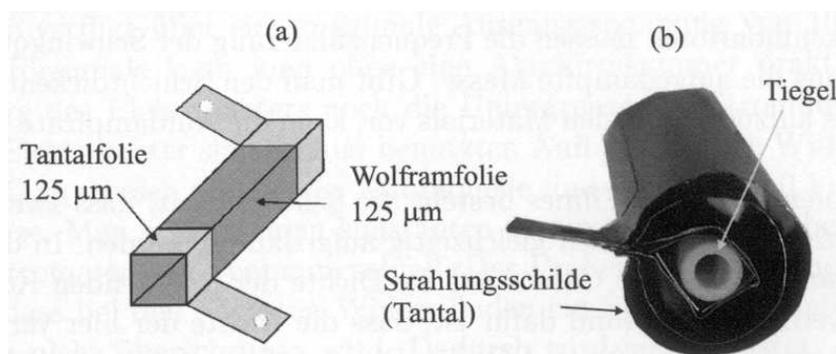


Abbildung 5.8: Schematische Zeichnung des Wolframheizers zum Verdampfen von Silber [60] (a), umgeben von zwei Strahlungsschilden aus Tantal zur Verringerung der Wärmeabstrahlung (b).

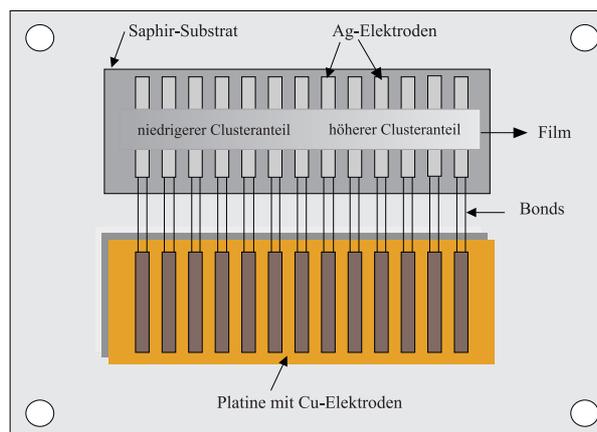


Abbildung 5.9: Schematische Zeichnung des Substratträgers mit Saphir-Substrat und gebondeter Platine.

Proben sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, d.h., dass man gleichzeitig Proben mit unterschiedlichen Clustervolumenanteilen herstellen kann. In Abbildung 5.9 ist das gesamte Ensemble aus Probenträger und Substrat zu sehen.

5.5.1 Bestimmung der Aufdampfzeiten

Zur Kontrolle der Aufdampfzeiten und Einstellung der gewünschten Konzentrationsverhältnisse der beiden Komponenten des TMR-Filmes dienen drei Schwingquarze, die auf der Rückseite des Probekopfes montiert sind. Bei den Schwingquarzen handelt es sich um goldbeschichtete 6-MHz-Quarze der Firma Leybold, die mit drei kommerziellen Schichtdickenmonitoren betrieben werden. Aufgrund des Piezoelektrischen Effektes wird der Quarz durch das zugeführte Hochfrequenzsignal zur Schwingung angeregt. Dabei schwingt der Quarz zunächst in seiner Eigenschwingung. Durch das Aufdampfen der Masse auf den Quarz ändert sich die Schwingungsfrequenz um Δf , da die Masse des schwingenden Quarzes nun um Δm zugenommen hat. Dabei ist die Frequenzänderung proportional zur Massenänderung [62]:

$$\Delta f = C \cdot \Delta m \quad (5.1)$$

C ist eine Konstante, die von dem Material und der bedampften Fläche abhängt. Die Schichtdickenmonitoren messen die Frequenzänderung der Schwingquarze und berechnen daraus die aufgedampfte Masse. Gibt man den Schichtdickenmonitoren die Dichte ρ des aufzudampfenden Materials vor, kann die Aufdampfzeit berechnet werden.

Beim Aufdampfen des TMR-Filmes besteht die Schwierigkeit, dass zwei Komponenten mit verschiedenen Dichten gleichzeitig aufgedampft werden. In der Praxis wird so vorgegangen, dass die Geräte auf die Dichte der isolierenden Komponente eingestellt werden. Der Grund dafür ist, dass die Dichte der hier verwendeten Isolatoren kleiner als die von Ni und Co ist. Dies macht es möglich, die begrenzte Anzeigegenauigkeit der Geräte besser auszunutzen.

Zu Beginn des Aufdampfverfahrens werden die gewünschten Clusterraten eingestellt. Die korrekte Aufdampfrate $A_{Cluster}$ der Cluster berechnet sich dann nach:

$$A_{Cluster} = \frac{A_{Cluster}^{gemessen} \cdot \rho_{Iso}}{\rho_{Cluster}}. \quad (5.2)$$

Sind die Clusterraten stabil, so kann man die Aufdampfraten der isolierenden Komponente einstellen. Die Schichtdickenmonitoren liefern in diesem Fall die Gesamtraten. Für die Aufdampfrate der isolierenden Komponente gilt:

$$A_{Iso} = A_{gesamt} - A_{Cluster}^{gemessen}. \quad (5.3)$$

Der Clustervolumenanteil im Film wird dann aus den beiden Aufdampfraten über folgende Beziehung bestimmt:

$$v_{Cluster} = \frac{A_{Cluster}}{A_{Cluster} + A_{Iso}}. \quad (5.4)$$

Nach der Einstellung der Aufdampfraten der beiden Komponenten wird der Kryostat und damit der Probenkopf um 180° gedreht, so dass das Substrat in Aufdampfposition gebracht wird. Nun kann der TMR-Film mit der gewünschten Dicke aufgedampft werden. Nach der Beendigung des Aufdampfprozesses wird der Kryostat zurück gedreht und die Schwingquarze wieder in den Strahl gebracht. Man kontrolliert nochmals die beiden Aufdampfraten in umgekehrter Reihenfolge.

5.6 Das Messprinzip

Die Widerstände der granularen Proben können, abhängig von dem Clustervolumenanteil in einem sehr weiten Bereich variieren. Bei tiefen Temperaturen können die Probenwiderstände bis auf $10 \text{ G}\Omega$ ansteigen. Daher braucht man ein Gerät, das Widerstandsmessungen in diesem Bereich ermöglicht. Dies geschieht mit einem Elektrometer vom Typ Keithley 6517A. Bei einer entsprechenden Abschirmung kann man theoretisch mit dem Elektrometer Widerstände bis in den Tera-Ohm-Bereich messen. Die Widerstandsmessung kann mittels der Vierpunktmethode oder Zweipunktmethode durchgeführt werden. In der Vierpunktmethode benutzen wir eine Konstantstromquelle vom Typ Keithley 220 und das Elektrometer als Voltmeter. Im Prinzip kann diese Stromquelle stabile Probenströme bis in den pA-Bereich liefern. Sie verfügt über eine maximale Ausgangsspannung von 100 V . Aufgrund äußerer Störsignale kann man ohne eine Abschirmkammer praktisch weder die Obergrenze des Elektrometers noch die Untergrenze der Stromquelle ausnutzen. Mit dem Elektrometer sind im hier benutzten Aufbau lediglich Widerstände bis zu einigen $\text{G}\Omega$ zu messen und bei der Stromquelle sind Ströme von $0,1 \text{ nA}$ die absolute Untergrenze. Man schickt einen konstanten Strom durch die Probe und misst mit dem Elektrometer den Spannungsabfall. Der Probenstrom wird normalerweise so gewählt, dass bei den höchsten Widerständen ein Spannungsabfall von 1 Volt an der Probe nicht überschritten wird. Dadurch wird gewährleistet, dass die Probe noch im ohmschen Bereich gemessen wird. In einer Zweipunktmethode kann man

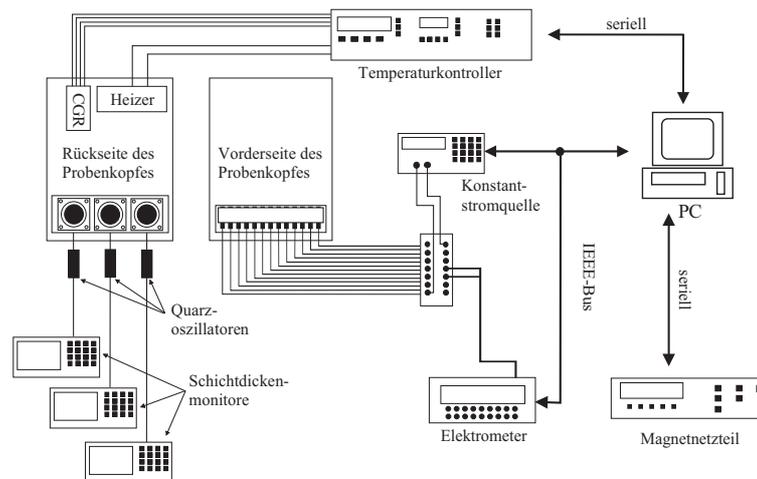


Abbildung 5.10: Blockschaltbild der Messelektronik [11].

mit dem Elektrometer eine Spannung an zwei Elektroden anlegen und gleichzeitig mit ihm den Strom, der über die Probe fließt, messen.

Die Temperatur des Probenkopfes wird mit Hilfe eines Oxford-ITC4-Temperaturkontrollers geregelt und gemessen. Zur Messung der TMR-Proben im Magnetfeld wird ein Magnetnetzteil von Typ Oxford IPS120 eingesetzt, das den nötigen Strom für die Magnetspulen liefert. Alle Geräte sind entweder über die seriellen Schnittstellen oder über den IEEE-Bus direkt mit dem Messrechner verbunden. Die Messprogramme sind mit Hilfe der Programmoberfläche TESTPOINT geschrieben. Sie ermöglichen neben der Datenerfassung und -speicherung auch eine graphische Darstellung der Messwerte auf dem Bildschirm. Die Schematische Darstellung der gesamten Messelektronik ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

5.7 Bestimmung der Clustergrößen

Zur Clustergrößenbestimmung werden, wie im Abschnitt 5.1.4 beschrieben wurde, mit Hilfe der TEM-Netze Clusterproben entnommen, in dem die Netze für eine kurze Zeit in den Clusterstrahl gebracht werden. Die Untersuchung der Clustergröße erfolgte mittels eines Transmissionselektronenmikroskops im Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln. Dabei wurden bei einer 33000-55000facher Vergrößerung Aufnahmen von verschiedenen Stellen eines Netzes gemacht und mit Hilfe eines elektronischen Bildaufnahmesystems abgespeichert. Die aufgenommenen Bilder wurden dann auf einen PC übertragen und ausgewertet. Zur Auswertung der Bilder wurde das Programm „SigmaScan Pro“ verwendet. Dabei wurde die Fläche oder der Durchmesser der einzelnen Cluster gemessen. Nach der Auswertung aller Bilder einer Messung wurde aus den gewonnenen Daten ein Größenhistogramm erstellt und die mittlere Clustergröße bestimmt.

Kapitel 6

Messergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Tunnelmagnetowiderstand (TMR) in granularen Systemen aus wohldefinierten Übergangsmetallclustern (transition metal Tm) und isolierenden Molekülen untersucht. Das Ziel war das Studium der Wechselwirkung verschiedener isolierender Materialien mit Übergangsmetallclustern (Co und Ni) und deren Einfluss auf den TMR, sowie die Suche nach neuen granularen Systemen mit großem TMR, die auch als Modellsystem für die theoretische Berechnung des TMR in granularen Systemen in Frage kommen können. Der TMR wurde in verschiedenen Systemen untersucht, die wir in drei Klassen einteilen: $\text{Tm}-(\text{CO})_n$, $\text{Tm}-\text{C}_n\text{H}_m$ und $\text{Tm}-\text{C}_N$. Bei Kohlenmonoxid CO weiß man anhand der zahlreichen theoretischen und experimentellen Arbeiten, dass eine starke Wechselwirkung vorliegt. Setzt man Kohlenwasserstoff C_nH_m anstatt von CO als isolierendes Molekül ein, so sieht man den Unterschied zwischen O und H. Man ersetzt also im System das Sauerstoffatom O durch das Wasserstoffatom H und kann damit den Einfluss dieser Modifikation auf den TMR studieren. Im $\text{Tm}-\text{C}_N$ wird C_{60} -Fulleren als isolierendes Molekül eingesetzt. Hier kann man schließlich die Wechselwirkung der Tm-Cluster mit den C-Atomen in Abwesenheit von O- oder H-Atomen studieren. Durch die Untersuchung dieser drei verschiedenen Klassen kann man feststellen, welche Rolle C-, H- und O-Atome in den oben genannten Systemen spielen und welche Bindung für die Wechselwirkung zwischen den Clustern und dem isolierenden Material entscheidend ist und den wesentlichen Einfluss auf den TMR hat. Als Referenzsystem für die aus Co-Clustern bestehenden Systeme dienen granuläre Co/Kr(Xe)-Systeme, in denen eine Wechselwirkung zwischen Co-Clustern und den isolierenden Matrizen ausgeschlossen wird [11, 12].

6.1 Systeme mit Co-Clustern und isolierenden Materialien

TMR-Filme, bestehend aus Co-Clustern wohldefinierter Größe und verschiedenen isolierenden Molekülen, wurden hergestellt und untersucht. Dabei wurden Kohlenmonoxid (CO), C_{60} -Fulleren (bucky balls) und die Kohlenwasserstoffe C_2H_2 , C_2H_4 und C_6H_6 als isolierende Moleküle eingesetzt. Die Systeme wurden, abhängig von dem isolierenden Molekül, in drei verschiedenen Klassen studiert: Co/CO,

$\text{Co}/\text{C}_n\text{H}_m$ und Co/C_{60} . Dieser Einteilung macht es möglich, den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Co-Clustern und verschiedenen Klassen von Molekülen zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

Um die Messergebnisse verschiedener Systeme bezüglich der Größe des TMR vergleichen zu können, ist es von besonderer Bedeutung, dass die Clustergröße in allen untersuchten Systemen einheitlich ist. Hierfür wurden die Parameter, die die Clustergröße wesentlich beeinflussen, während jeder Film-Herstellung stets kontrolliert und konstant gehalten.

Bestimmung der Clustergröße

Wie bereits im Kapitel 2 erklärt, sind für die Größe der Cluster die Heizleistung, der Ofendruck, der Ar-Durchlass und der Durchmesser der Ofenblende die wesentlichen Parameter. Um Cluster einheitlicher Größe herzustellen, muss man daher diese Parameter konstant halten. In allen durchgeführten Experimenten mit Co-Clustern waren diese Parameter, wie in der Tabelle 6.1 aufgelistet, eingestellt. Die Probenentnahme zur Clustergrößenbestimmung erfolgte durch die im Kapitel 5 erwähnte Methode mittels der TEM-Netze. Mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) wurden dann *ex-situ* von jedem Netz mehrere Aufnahmen gemacht. In Abbildung 6.1 sind exemplarisch zwei solche TEM-Aufnahmen zu sehen. Die Größe der einzelnen Cluster wurde mit Hilfe des Messprogramms „SigmaScan Pro“ bestimmt und in einer Tabelle zusammengefasst. Aus den gewonnenen Daten wurde ein Größenhistogramm erstellt. In Abbildung 6.2 ist die Clustergrößenverteilung aus vielen untersuchten TEM-Aufnahmen zu sehen. Die Verteilungen der einzelnen Proben wurden hier überlagert. Die Halbwertsbreite der gezeigten Überlagerung unterscheidet sich nicht wesentlich von den Verteilungen der einzelnen Messungen. Für die Gesamtverteilung ergibt sich eine mittlere Clustergröße von $(4,5 \pm 0,5)$ nm.

Heizleistung	Ofendruck	Ar-Durchfluss	Ofenblende
1000 Watt	0.85 mbar	100 cm ³ /min	$\emptyset = 5$ mm

Tabelle 6.1: Liste der Parameter, die für die Clustergröße verantwortlich sind. Um einheitliche Größen zu erhalten, wurden diese Parameter in allen untersuchten Proben festgehalten.

6.1.1 Das System Co-Cluster/Kohlenmonoxid (CO)

Ausschlaggebend für die unternommenen Untersuchungen an diesem System waren die Ergebnisse eines anderen Systems, das aus Co-Clustern und den isolierenden CO_2 -Molekülen bestand [10, 63]. Im Vergleich zu den wechselwirkungsfreien, granularen Co/Edelgas-Systemen [13] zeigten die Untersuchungen an Co/ CO_2 -Proben eine Erhöhung des TMR um mehr als den Faktor zwei. Diese starke Erhöhung wurde auf die Wechselwirkung zwischen den Co-Clustern und der isolierenden CO_2 -Matrix zurückgeführt.

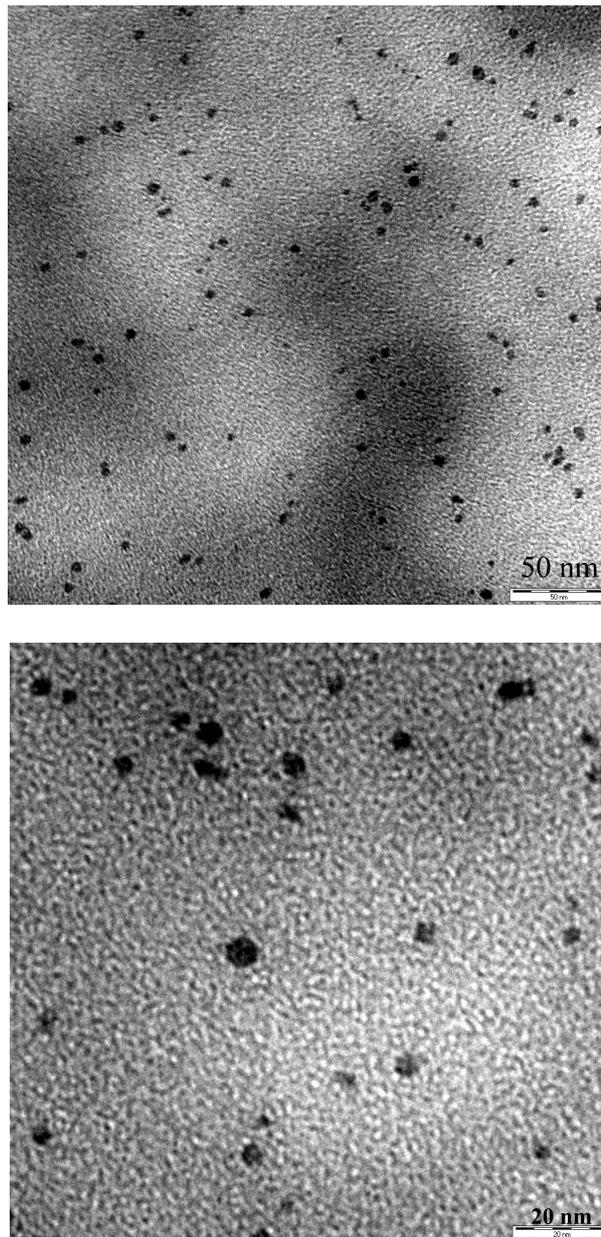


Abbildung 6.1: Exemplarische Aufnahmen mittels des Transmissionselektronenmikroskops (TEM).

Durch Ersetzen von CO_2 durch CO erwartet man im Co/CO -System ebenso eine starke Erhöhung des TMR, weil die CO -Moleküle eine starke Wechselwirkung mit Übergangsmetallatomen aufweisen. Dabei werden die sogenannten Carbonylgruppen $\text{Tm}_m(\text{CO})_n$ gebildet. Das Zusammenbringen der Co-Cluster mit CO -Molekülen führt zu einer Umhüllung der Cluster mit CO -Molekülen. Das Verfahren erfolgt durch die im Kapitel 2 und 5 vorgestellte Methode. Mittels einer Gasaggregationsquelle werden Co-Cluster wohldefinierter Größe hergestellt und zusammen mit den, in Depositionskammer anwesenden, CO -Molekülen auf ein Substrat deponiert, so dass die Co-Cluster durch eine chemische Bindung mit den CO -Molekülen umhüllt werden. Im Gegensatz dazu ist dies im Co/CO_2 -System nicht der Fall. In

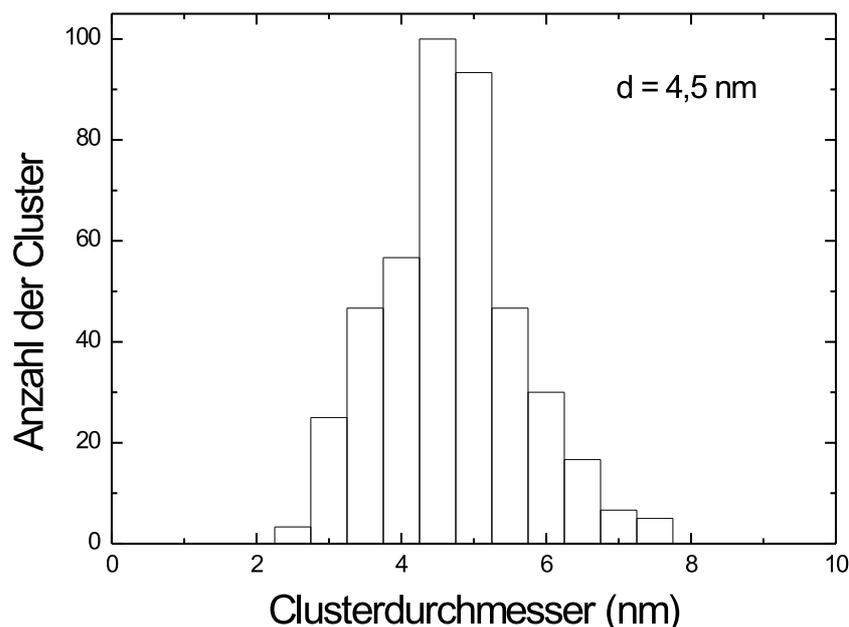


Abbildung 6.2: Clustergrößenverteilungen der untersuchten Co/CO-Proben. Die Clusteranzahl wurde auf die maximale Clusteranzahl in einem Intervall normiert. Der mittlere Clusterdurchmesser beträgt $(4,5 \pm 0,5)$ nm.

diesem System ist die Wechselwirkung zwischen Co-Clustern und dem Matrixmolekül nicht stark genug, dass es zu einer chemischen Bindung zwischen Co-Clustern und CO₂-Molekülen kommen könnte. Das Co/CO-System wird in dieser Arbeit besonders ausführlich präsentiert. Die anderen Systeme werden dann kürzer gefasst und nicht detailliert diskutiert.

Bei der in dieser Arbeit benutzten Herstellungsmethode der granularen Filme (siehe Kapitel 2 und 5) kann das zur Clusterherstellung eingesetzte Aggregationsgas (Argon) nicht hundertprozentig von der Kryopumpe der Clusterquelle abgefangen werden (siehe Kapitel 5). Es ist gut möglich, dass einige Ar-Atome zusammen mit den Clustern zum Substrat gelangen. Um eine Haftung der Ar-Gasatome auf dem Substrat zu vermeiden, sollte die Substrattemperatur nicht zu tief sein. Ar bleibt unterhalb von ca. 30 K auf dem Substrat haften, daher sollte die Temperatur des Substrates etwas höher sein. Die in dieser Arbeit untersuchten TMR-Filme wurden bei einer Temperatur von $T = 35$ K hergestellt. Außerdem ist man bei dieser Temperatur sicher, dass keine CO-Moleküle auf dem Substrat kondensieren, falls sie keine chemische Bindung mit den Co-Clustern eingehen. Der Grund hierfür ist darin begründet, dass der CO-Dampfdruck bei 35 K [$p_{CO}(35K) \simeq 10^{-3}$ mbar] viel größer als der Druck in der Depositionskammer ($\simeq 10^{-7}$ mbar) ist.

Granulare Filme zeigen bei kleinen Spannungen eine lineare U/I -Kennlinie, d.h. sie gehorchen in „low-field“-Regime dem Ohmschen Gesetz. Die Leitfähigkeit erfolgt in diesem Bereich ausschließlich durch das Tunneln von Ladungsträgern aufgrund der

thermischen Anregungen, was die Voraussetzung für die Gültigkeit des in Kapitel 3 angegebenen Gesetzes für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist (siehe Gl. 3.7). Alle untersuchten Proben zeigen bei Spannungen unterhalb von 2 Volt lineares U/I -Verhalten. Die Tatsache, dass bei kleinen Spannungen bis zu einigen Volt keine Abweichung von dem Ohmschen Gesetz beobachtet wird, ist darin begründet, dass der Widerstand der Proben in einer In-Plane-Geometrie gemessen wird. Aus diesem Grund hat der Strom eine relativ lange Strecke zurückzulegen, die einer Vielzahl von Tunnelkontakten entspricht. Bei einer Probenlänge l von 1 mm, einer Clustergröße von 4,5 nm und einem angenommenen mittleren Clusterabstand von 1 nm kommt man auf eine Zahl von ungefähr 10^5 Tunnelkontakten entlang den Proben. Wird an solch einer Probe eine Spannung angelegt, verteilt sich diese auf die einzelnen Tunnelkontakte. Von einer angelegten Spannung von einigen Volt an der Probe bleiben dann pro Tunnelkontakt nur einige Mikrovolt, d.h. viel weniger als $k_B T$, übrig. Aus diesem Grund befinden sich die Proben im Ohmschen Bereich.

Bei höheren Spannungen kommt es im allgemeinen zum feldinduzierten Tunneln und dadurch zu einer Abweichung von der Linearität der U/I -Kennlinie. Zudem ist es möglich, dass es bei höheren Spannungen zu einer Aufheizung der Proben kommt, was die Linearität der U/I -Kennlinien beeinflussen kann. Daher wurden alle Widerstandsmessungen bei Spannungen unterhalb von 1 Volt durchgeführt, um jegliches Auftreten von Erwärmungseffekten oder des feldinduzierten Tunnelns zu vermeiden. Als Beispiel ist in Abbildung 6.3 die U/I -Kennlinie einer Co/CO-Tunnelprobe bei 4 K dargestellt (Probe D, siehe Abbildung 6.6).

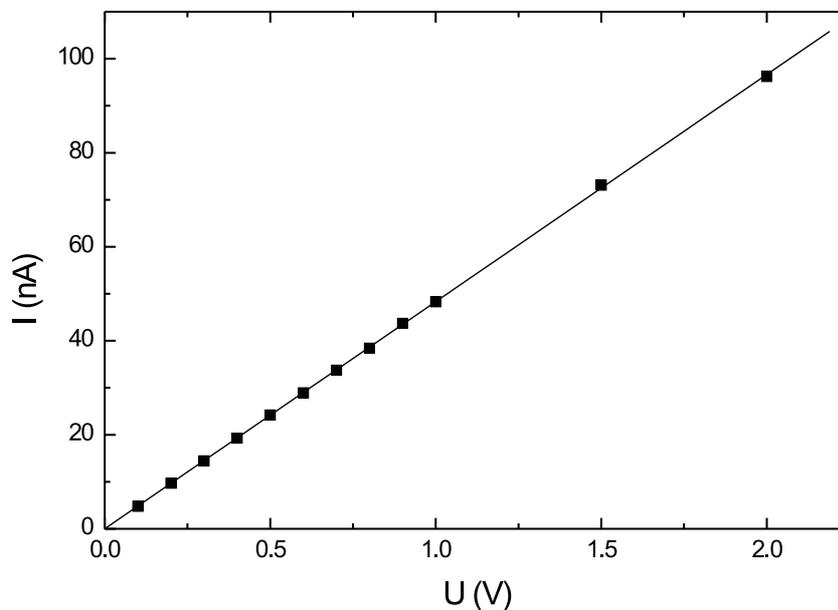


Abbildung 6.3: Exemplarische Strom-Spannung-Kennlinie einer Co/CO-Probe bei 4K.

Tunnelwiderstand

Um die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes zu untersuchen, wurden verschiedene Proben hergestellt. Die hergestellten Filme haben folgende Dimensionen: Dicke $\simeq 70$ nm, Breite $\simeq 3$ mm und Länge zwischen $25 \mu\text{m}$ und $1,2$ mm. In Abbildung 6.4 ist eine typische $R(T)$ -Kurve einer Co/CO-Probe zu sehen. Es handelt sich um eine Probe, in der Co-Cluster mit CO-Molekülen bedeckt sind, so dass kein durchgehender, metallischer Leitungspfad in der Probe existiert. Daher bleibt als einzige Möglichkeit für den Transport nur das Tunneln von Elektronen durch die isolierende Barriere.

Im Kapitel 3 haben wir zwei mögliche Gesetze diskutiert, die das Temperaturverhalten des Widerstandes in granularen Proben beschreiben könnten. Der Tunnelwiderstand ρ in granularen Systemen, in denen Cluster gleicher Größe durch eine wohldefinierte Tunnelbarriere s (d.h. eine homogene Coulombbarriere) voneinander getrennt sind, sollte ein $\exp(AT^{-1})$ -Verhalten aufweisen (siehe Kapitel 3). Wir haben in den Abbildung 6.5 den spezifischen Widerstand der oben vorgestellten Probe logarithmisch gegen T^{-1} (Abbildung 6.5a) bzw. $T^{-1/2}$ (Abbildung 6.5b) aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass der Verlauf der Kurve in 6.5a mit einem $\rho \propto \exp(AT^{-1})$ -Gesetz nicht wiedergegeben werden kann. Der Lineare Verlauf in 6.5b hingegen verdeutlicht, dass die Probe das $\rho \propto \exp(AT^{-1/2})$ -Verhalten erfüllt. Das $\exp(AT^{-1})$ -Verhalten wird in Systemen beobachtet, in denen eine homogene Barriere vorliegt. Dieses Verhalten übergeht in ein $\exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz, wenn Tunneln zwischen den Clustern über eine veränderte Coulombbarriere erfolgt („variable range tunneling“). Wenn wir behaupten, dass jeder Co-Cluster mit einer CO-Schicht

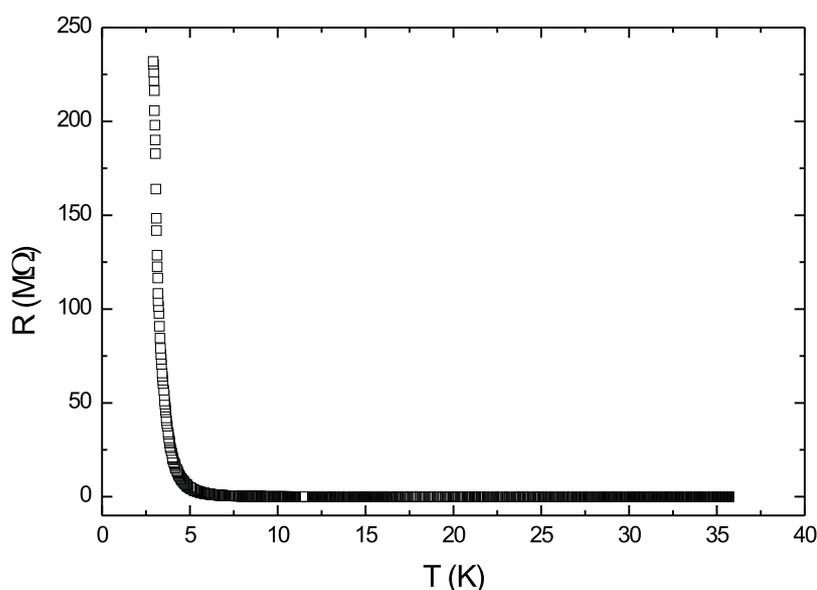


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes für eine Co/CO-Probe, in der die Co-Cluster mit CO-Molekülen umhüllt sind.

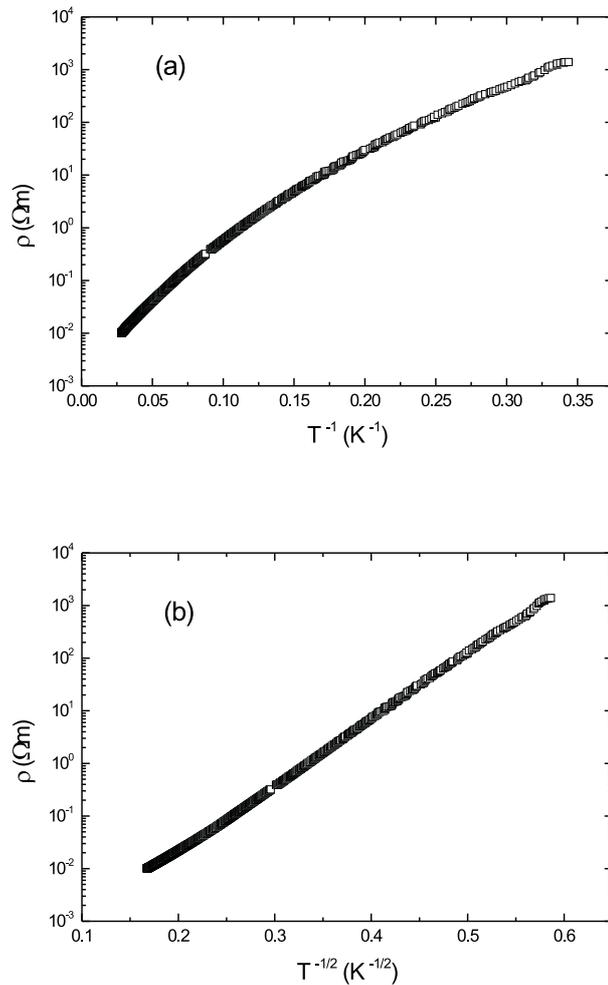


Abbildung 6.5: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der oben vorgestellten Probe zur Feststellung des Temperaturverhaltens des Systems. Das $\rho \propto \exp(AT^{-1})$ -Verhalten kann bei diesem System nicht beobachtet werden (a). Das granulare Co/CO-System gehorcht dem $\rho \propto \exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz (b).

umhüllt ist (siehe unten), dann haben wir eine wohldefinierte Barrierendicke s im System. Sie ist überall konstant und gleich zweier CO-Moleküldurchmesser. Dass trotz dieser homogenen Barrierendicke der Widerstand ein $\exp(AT^{-1/2})$ -Verhalten zeigt, liegt darin, dass man in diesem System über eine etwas variierende Clustergröße L verfügt. Nahezu alle Cluster ($\simeq 90\%$) liegen in einem Intervall von 3 bis 6 nm. Außerdem können sich Cluster, die nicht vollständig mit Co-Molekülen bedeckt sind, in Berührung kommen („short cuts“). Damit bilden sich Clusteraggregate, die eine zusätzliche Variation in der Clustergröße verursachen. Nach Sheng *et al.* [36] bleibt in diesem Fall das $\exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz über einen weiten Temperaturbereich gültig, wenn der größte Cluster in dem Film etwa um das 2,5-fache

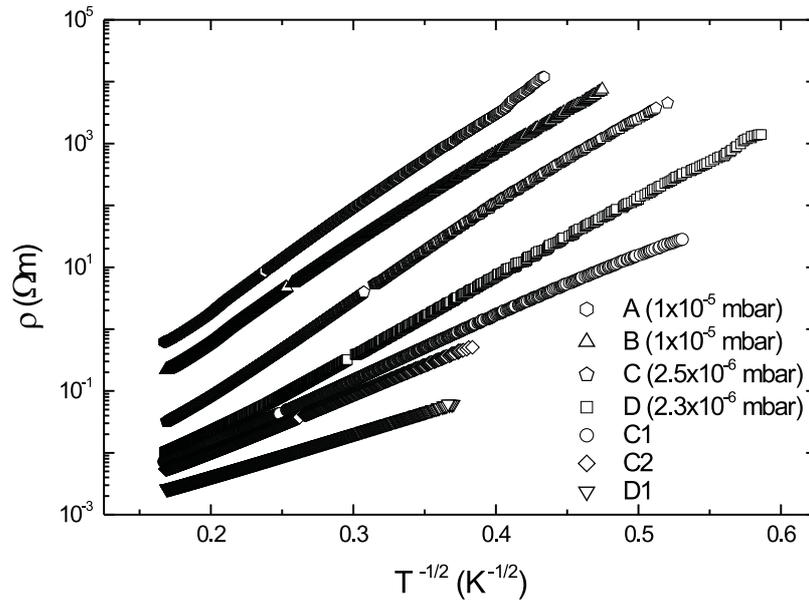


Abbildung 6.6: Spezifischer Widerstand aller untersuchten Co/CO-Proben (logarithmisch) aufgetragen gegen $T^{-1/2}$. Die linearen Kurvenverläufe erfüllen das $\rho \propto \exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz.

größer als der kleinste ist (siehe Kapitel 3).

In Abbildung 6.6 ist der spezifische Widerstand ρ aller untersuchten Co/CO-Proben auf eine logarithmisch skalierte Achse gegen $T^{-1/2}$ aufgetragen. Der Verlauf der Kurven stimmt mit dem $\rho \propto \exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz überein. Alle Proben zeigen hohe Widerstände im Bereich von 1-100 k Ω bei 35 K.

Die Proben wurden bei unterschiedlichen CO-Gasdrücken p in der Depositionskammer hergestellt. Die Abnahme des CO-Gasdruckes hat eine Reduzierung des spezifischen Widerstandes zur Folge (siehe Abbildung 6.6). Eine Abnahme von $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar (Probe A) zu $p = 2,3 \times 10^{-6}$ mbar (Probe D) resultiert in einer Abnahme von ungefähr zwei Größenordnungen in ρ . Die Steigung m der Geraden zeigt dennoch, von Probe A bis Probe D, nur eine kleine Änderung. Dies bedeutet, wie wir weiter unten sehen werden, dass die Barrierendicke nahezu unabhängig vom CO-Gasdruck ist. Die Dichte des Perkolationsnetzwerkes hingegen unterscheidet sich von Probe zu Probe, was unterschiedliche Werte für ρ zur Folge hat. Aus dieser Sicht verhält sich das Co/CO-System ganz anders als die wechselwirkungsfreien, granularen Co/Kr(Xe)-Proben. Die letzteren stellen ein Perkolationsystem dar, in dem die Tunnelbarriere stark von dem Co/Kr(Xe)-Verhältnis abhängt und eine Änderung in diesem Verhältnis eine Änderung sowohl in m als auch in ρ zur Folge hat.

Der Widerstand der Proben C und D war bei tiefen Temperaturen so hoch, dass eine Messung nicht möglich war. Um den Widerstand zu reduzieren und TMR-Messungen bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen, wurden diese Proben getempert (Probe C wurde in zwei Stufen getempert). Die getemperten Proben sind in

Abbildung 6.6 mit C1, C2 und D1 gekennzeichnet. Die maximale Tempertemperatur betrug 150 K. Um die Stabilität der Proben zu überprüfen, wurden einige Proben bis zur Raumtemperatur aufgeheizt, wobei keine drastische Abnahme in dem Widerstand der Proben beobachtet wurde. Vielmehr zeigten die Proben weiterhin ein lineares Verhalten in $\rho(T^{-1/2})$. Die Stabilität der Proben zeigt, dass die CO-Moleküle sehr stark an Co-Clusteroberfläche gebunden sind und dass keine Desorption von CO-Molekülen bis Raumtemperatur stattfindet. Dieser experimentelle Befund stimmt mit den Experimenten von Hill *et al.* überein, in denen eine Desorption der CO-Moleküle von der Co-Oberfläche erst bei Temperaturen oberhalb von 300 K beobachtet wurde [64].

Gemäß der Theorie kann man in granularen Systemen mit „variable range tunneling“ (siehe Kapitel 3) folgende Beziehung zwischen Tunnelwiderstand und Temperatur aufstellen:

$$\rho = \rho_0 \exp \sqrt{T_0/T}. \quad (6.1)$$

Dabei ist ρ_0 ein Maß für die Dichte des Perkolationsnetzwerkes und durch eine Extrapolation nach unendlich hohen Temperaturen erhältlich (siehe Tabelle 6.2). Die Abnahme von ρ_0 mit steigendem CO-Gasdruck bedeutet eine Zunahme der Anzahl der Perkolationskanäle. T_0 ist die Geradensteigung, die man aus der Geradenanpassung an die $\ln\rho(T^{-1/2})$ -Daten erhält (siehe Tabelle 6.2). T_0 ist definiert als:

$$T_0 = \frac{8\kappa s E_C}{k_B}, \quad (6.2)$$

mit s , der Barrierendicke und E_C , der Coulombenergie. Der Wellenvektor der tunnelnden Elektronen κ ist gegeben durch $\kappa = \sqrt{2m^*(V_B - E_F)/\hbar^2}$. Er hängt von der effektiven Elektronenmasse m^* , der Bandlücke der isolierenden Barriere V_B und der Fermienergie E_F ab. Aus der Gleichung 6.2 wird ersichtlich, dass mit der Änderung von T_0 sowohl s als auch E_C verändert werden. Um Aussagen über E_C machen zu können, benötigt man die Kapazität C der Clusteranordnung in dem System. E_C ist über die Beziehung $E_C = e^2/2C$ mit C verknüpft. Dabei ist es wichtig, Annahmen über die möglichen Clusteranordnungen im System zu machen. Eine realistische Annahme ist das sogenannte Kugelkondensatormodell [35]. Es wird in diesem Modell angenommen, dass ein Cluster, bzw. ein annähernd kugelförmiges Aggregat, von allen Seiten von anderen Clustern, bzw. Aggregaten, so umgeben ist, dass diese eine Kugelschale bilden (siehe Abbildung 6.7). Die Kapazität C eines solchen Systems wird wie folgt definiert:

$$C_{Kugelk.} = 4\pi\epsilon_0\epsilon \frac{r_1 r_2}{(r_2 - r_1)}. \quad (6.3)$$

Probe	A	B	C	D	C1	C2	D1
$T_0(K)$	1408	1242	1234	812	551	456	251
$\rho_0(\Omega\text{mm})$	0,77	0,40	0,08	0,07	0.13	0,14	0.17

Tabelle 6.2: Die aus der Geradenanpassung an die $\ln\rho(T^{-1/2})$ -Daten ermittelten T_0 - und ρ_0 -Werte.

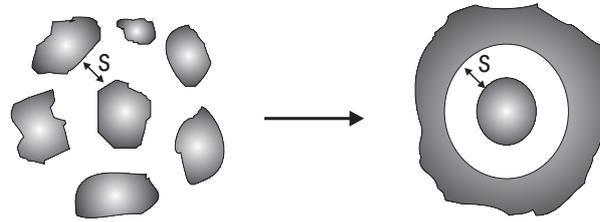


Abbildung 6.7: Modellvorstellung zur Berechnung der Kapazität in einem granularen System mit der Geometrie eines Kugelkondensators [35].

In einem granularen System ist der innere Radius r_1 der Aggregatradius r_{aggr} . Der äußere Radius r_2 ist dann durch den inneren Radius und die Barrierendicke s gegeben ($r_2 = r_{aggr} + s$). Es ergibt sich für die Kapazität:

$$C_{aggr} = 4\pi\epsilon_0\epsilon \frac{r_{aggr}(r_{aggr} + s)}{s}. \quad (6.4)$$

Damit wird es deutlich, dass die Coulombenergie E_C proportional zu s ist, vorausgesetzt, dass s viel kleiner als der Cluster- bzw. Aggregatdurchmesser ist ($s \ll L$ bzw. r_{aggr}). Aus der Gleichung 6.2 erhält man dann $T_0 \propto s^2$.

Der ermittelte T_0 -Wert der Probe C ist nur um 5% kleiner als der der Probe A, obwohl der CO-Gasdruck für Probe C um den Faktor 4 kleiner ist. Das bedeutet, dass die Barrierendicke im wesentlichen unabhängig von dem CO-Gasdruck ist. Daraus kann man schließen, dass die Co-Cluster in allen untersuchten Proben grundsätzlich mit einer einzigen chemisch gebundenen CO-Schicht umhüllt sind. Die Folge ist eine homogene und feste Barrierendicke, die zwei CO-Schichten entspricht. Somit ist die Barrierendicke gleich dem Durchmesser von zwei CO-Molekülen.

Der kleinere T_0 -Wert der Probe D ($T_0=800\text{K}$) kann dadurch erklärt werden, dass bei einem niedrigerem CO-Gasdruck in der Depositionskammer die Möglichkeit besteht, dass die Cluster nicht vollständig mit CO-Molekülen bedeckt werden. Außerdem kann das Tempern der Proben bei einer Temperatur von 150 K zu einer teilweise Zerstörung der CO-Schicht führen. In beiden Fällen könnten sich die benachbarten Cluster berühren („short cuts“) und auf diese Weise Clusteraggregate mit einer erhöhten mittleren Clustergröße bilden. Dadurch wäre $E_C(\propto 1/C)$ und dementsprechend T_0 kleiner.

Tunnelmagnetowiderstand (TMR)

Zusätzlich zu dem gemessenen Temperaturverhalten der Widerstände wurde auch das magnetoresistive Verhalten der Proben untersucht. Bei einer konstanten Temperatur wurde ein äußeres Magnetfeld $\mu_0 H$ angelegt und die Widerstandsänderung gemessen. Dabei wurde das Feld zuerst von Null bis auf einen maximalen Wert

von $\mu_0 H_{max} = 1,2$ T und anschließend in entgegengesetzter Richtung bis $\mu_0 H_{max} = -1,2$ T gefahren. In Abbildung 6.8 ist der gemessene Magnetowiderstand an zwei verschiedenen Proben (bei zwei verschiedenen Temperaturen) zu sehen. Bei einem angelegten Magnetfeld von $\mu_0 H_{max} = 1,2$ T und einer Temperatur von $T = 1,7$ K (Abbildung 6.8a) nimmt der Widerstand der Probe um ca. 50% ab. Deutlich zu erkennen ist, dass bei Umkehrung der Feldrichtung eine Hysterese auftritt. Sie wird dadurch hervorgerufen, dass sich die Cluster unterhalb ihrer Blocking-Temperatur T_B befinden und die Magnetisierung der Probe, d.h. die Ausrichtung der magnetischen Momente der Cluster zueinander, erst durch ein in entgegengesetzter Richtung angelegtes Feld (Koerzitivfeld) aufgehoben werden kann. Der maximale Widerstand wird daher erst beim Koerzitivfeld gemessen. Überschreitet T die Blocking-Temperatur T_B , so verschwindet die Hysterese und das Koerzitivfeld wird Null.

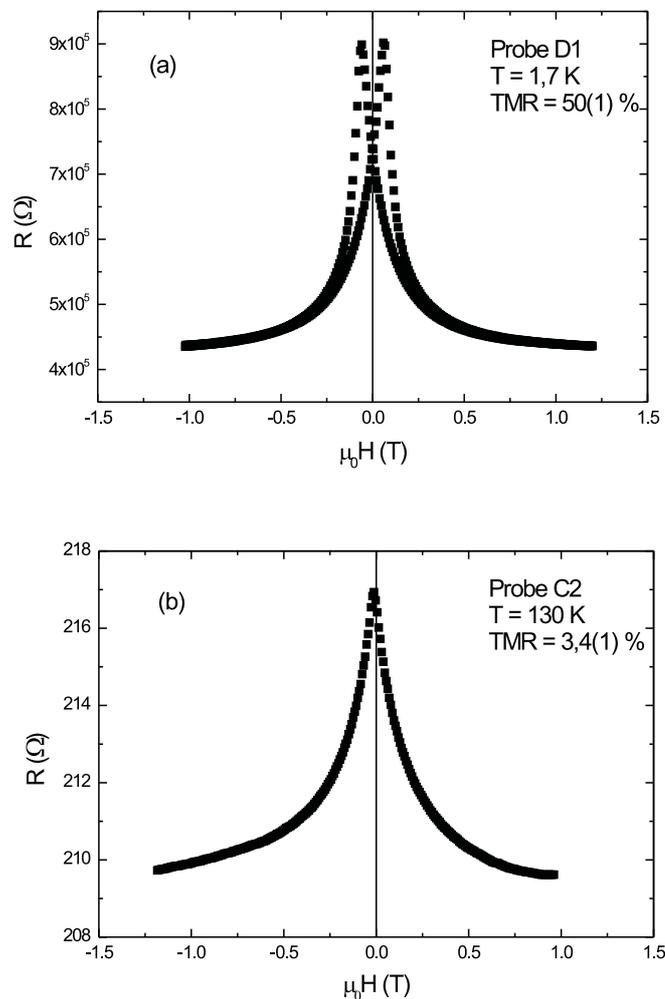


Abbildung 6.8: Widerstand als Funktion des Magnetfeldes $\mu_0 H$ im Co/CO-System für Probe D1 bei $T = 1,7$ K (a) und Probe C2 bei $T = 130$ K (b).

Der TMR wird definiert als die Differenz der Widerstände im Koerzitivfeld ($\mu_0 H_C$) und im maximal angelegten Feld ($\mu_0 H_{max}$), normiert auf den Widerstand im Koerzitivfeld:

$$TMR = -\frac{\Delta\rho}{\rho(\mu_0 H_C)} = -\frac{\rho(\mu_0 H_{max}) - \rho(\mu_0 H_C)}{\rho(\mu_0 H_C)}. \quad (6.5)$$

Auf diese Weise wurde der TMR für die ungetemperten Proben (A, B, C, D) in einem Temperaturbereich von $3K \leq T \leq 35K$ und für die getemperten Proben (C1, C2 und D1) bis zu 130 K gemessen. Da die Probe D1 den geringsten Widerstand besitzt, konnte man den TMR in dieser Probe bis 1,7 K messen (die niedrigste Temperatur, die mit dem Kryostaten erreichbar war). Diese Probe zeigt bei $T = 1,7$ einen TMR-Wert von 50,5%. Dabei ist dieser Wert der bisher höchste gemessene TMR-Wert in einem aus Co-Clustern bestehenden granularen System. In Abbildung 6.9 sind die gemessenen TMR-Werte der sieben präsentierten Proben als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf das Einzeichnen der Fehlerbalken verzichtet. Als potentielle Fehlerquellen sind die kleinen Schwankungen in der Temperatur während der Messung, sowie die Ablesungenauigkeiten bei der Bestimmung von maximalen und minimalen Widerständen aus den $R(H)$ -Kurven zu erwähnen. Zieht man die beiden genannten Fehlerquellen in Betracht, so ist ein absoluter Fehler von 1 Prozent für die einzelnen Messpunkte als realistisch anzusehen.

Aus dem Diagramm 6.9 erkennt man sofort, dass die TMR-Werte verschiedener Proben keinerlei Unterschiede aufweisen. Die verschiedenen Punkte liegen praktisch auf einer Kurve, d.h. die TMR-Daten sind vollkommen probenunabhängig. Diese Tatsache bestätigt wiederum die Aussage, dass jeder Cluster mit einer ein-

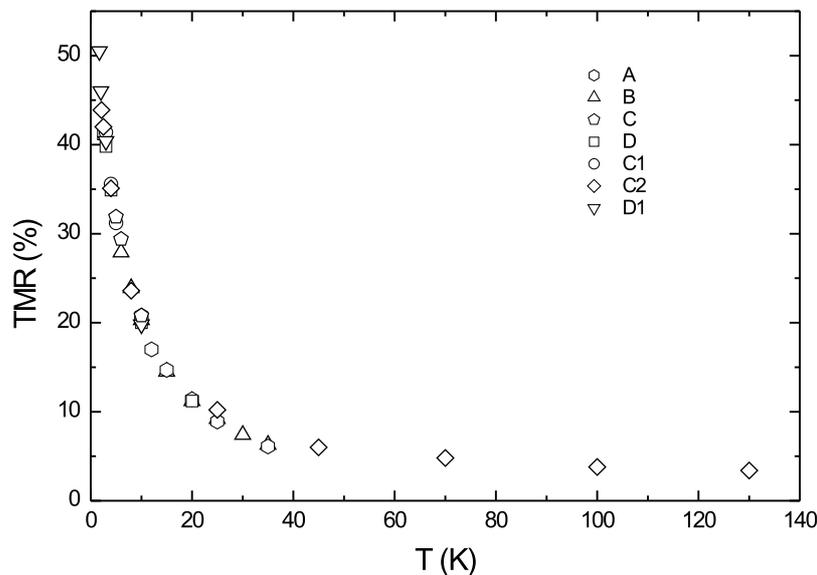


Abbildung 6.9: Die gemessenen TMR-Werte aller untersuchten Proben als Funktion von Temperatur. Der TMR nimmt mit steigender T stark ab.

zigen CO-Schicht bedeckt ist und daher im System den tunnelnden Elektronen eine einheitliche Barrierendicke zur Verfügung steht. Zudem wird aus den Daten ersichtlich, dass der TMR in Co/CO-Proben stark temperaturabhängig ist. Im folgenden wollen wir das Temperaturverhalten des TMR ausführlich diskutieren.

Temperaturabhängigkeit des TMR

Im Kapitel 4.4 wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung des Temperaturverhalten des TMR in granularen Systemen vorgestellt und diskutiert. Es wurde erwähnt, dass TMR-Daten in granularen Co/Kr(Xe)-Systemen mit einem von M. Holdenried *et al.* entwickelten Modell für die Temperaturabhängigkeit des TMR erfolgreich beschrieben werden konnten [12, 13]. Die anderen Modelle hingegen waren nicht in der Lage, diese Daten zu interpretieren. Der Versuch, auch die hier gewonnenen und in der Abbildung 6.9 dargestellten Daten mit diesen Modellen zu beschreiben, war nicht erfolgreich. Man erhält im Co/CO-System wie in granularen Co/Kr(Xe)-Proben keine Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und den Fitfunktionen dieser Modelle. Aus diesem Grund wurde hier auf eine graphische Darstellung der mit diesen Modellen gefitteten Daten verzichtet (außer dem Modell von Mitani *et al.*, das weiter unten präsentiert wird). Vielmehr wird der Versuch unternommen, mit dem von M. Holdenried *et al.* entwickelten Modell zu arbeiten. Dieses Modell basiert auf der Tatsache, dass die Spinunordnung an der Clusteroberfläche mit steigender Temperatur zunimmt. Der TMR ist in diesem Modell gegeben durch:

$$TMR(T) = \frac{[1 - 4f(1 - f)]TMR(0)}{1 - 4f(1 - f)TMR(0)}, \quad (6.6)$$

mit $f(T) = Ae^{-E/k_B T} / (1 + Ae^{-E/k_B T})$. E ist die Energie, die zum Umklappen eines Spins an der Clusteroberfläche benötigt wird. A bezeichnet das Verhältnis von den bezüglich des Coremoments falschorientierten magnetischen Momenten zu den richtig orientierten Momenten an der Clusteroberfläche für $k_B T \gg E$ und $TMR(0)$ ist der TMR-Wert, den man bei $T = 0$ misst. Dieser Wert entspricht dem Bulk-Wert, den man aus der Spinpolarisation P und dem Jullière-Modell, angewandt auf granulare Systeme, berechnen kann [$TMR(0) = P^2 / (1 + P^2)$].

In Abbildung 6.10 ist ein Fit mittels der Gleichung 6.6 an die TMR-Daten dargestellt. Für die Fitparameter erhält man folgende Werte: $A = (0,66 \pm 0,02)$, $E = (10 \pm 1)$ K und $TMR(0) = (39 \pm 1)\%$. Der Wert für $TMR(0)$ ist hier zwar größer als der im granularen Co/CO₂-System ermittelte Wert [$TMR(0) = 32\%$], der Unterschied ist jedoch nicht sehr groß [10].

Für $T \geq 4$ K erhält man eine exzellente Übereinstimmung der Messdaten mit dem Fit. Die TMR-Daten für $T < 4$ K können dennoch nicht mit diesem Modell erklärt werden. Alle TMR-Daten unterhalb von $T < 4$ K stammen von den niederohmigen Proben (D, C1, C2 und D1), weil nur an diesen Proben eine $R(H)$ -Messung bei tiefen Temperaturen möglich war. Die anderen Proben waren bei Temperaturen unterhalb von 4 K so hochohmig, dass eine Widerstandsmessung nicht möglich war. In den niederohmigen Proben bilden sich, wie im letzten Abschnitt erklärt, Clusteraggregate. Die Aggregatbildung wird entweder auf den zu niedrigen CO-Gasdruck

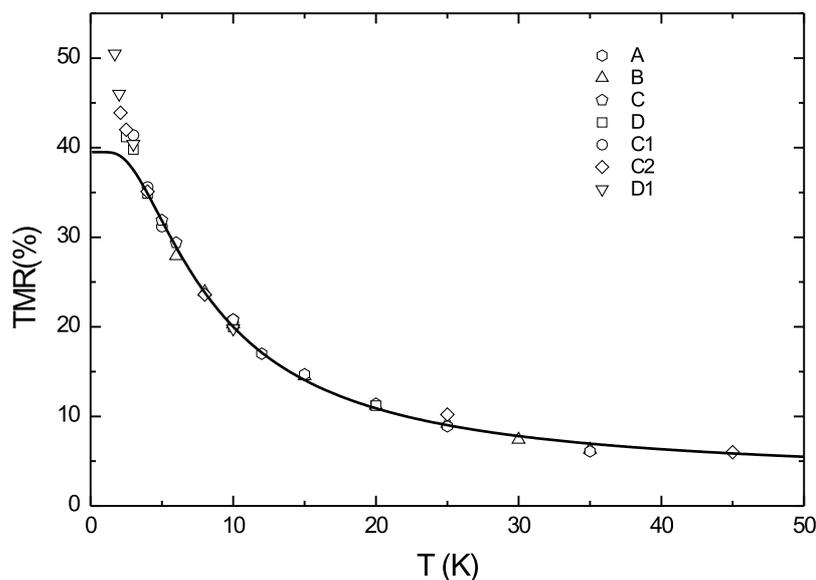


Abbildung 6.10: Fit mittels der Gleichung 6.6 an den gemessenen TMR-Daten. Die TMR-Werte werden bis 4 K sehr gut mit dem Fit wiedergegeben.

(Probe D) oder auf das Tempern bei höheren Temperaturen zurückgeführt. Die Folge ist eine breitere Clustergrößenverteilung. In Systemen mit einer breiten Verteilung der Clustergrößen können nach Mitani *et al.* [56] bei tiefen Temperaturen Tunnelprozesse höherer Ordnung auftreten. Man geht vom simultanen Tunneln von $(n+1)$ Elektronen über n Zwischenzustände aus, das dann einsetzt, wenn das direkte Tunneln zwischen zwei Clustern durch die Coulombblockade nicht möglich ist. Der funktionale Zusammenhang zwischen dem TMR und der Temperatur ist dann gegeben durch:

$$TMR^*(T) = 1 - (1 + P^2 m^2)^{-[n^*(T)+1]}, \quad (6.7)$$

mit $n^*(T) \approx (E_C/8\kappa s k_B T)^{1/2}$ und P , der Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen.

Das Ergebnis eines Versuches, die erhaltenen Messdaten mit diesem Modell zu fitten, ist in Abbildung 6.11 zu sehen. Deutlich zu erkennen ist, dass das Modell bei höheren Temperaturen nicht in der Lage ist, die Daten zu beschreiben. Bei tiefen Temperaturen dagegen, wo das co-Tunneln relevant wird, sieht man eine gute Übereinstimmung der Daten mit dem Fit.

Der nach Gleichung 6.6 ermittelte Fit (Abbildung 6.10) verhält sich genau umgekehrt. Hier stimmt der Fit bei höheren Temperaturen mit den Daten überein, bei tieferen Temperaturen kann er jedoch sie nicht beschreiben. Eine Änderung des TMR aufgrund der Änderung der Spinunordnung an der Clusteroberfläche kann in diesem Temperaturbereich vernachlässigt werden (Gleichung 6.6). Aus diesem Grund haben wir die beiden Gleichungen 6.6 und 6.7 miteinander kombiniert, mit dem Ziel die TMR-Daten in dem ganzen Temperaturbereich zu erklä-

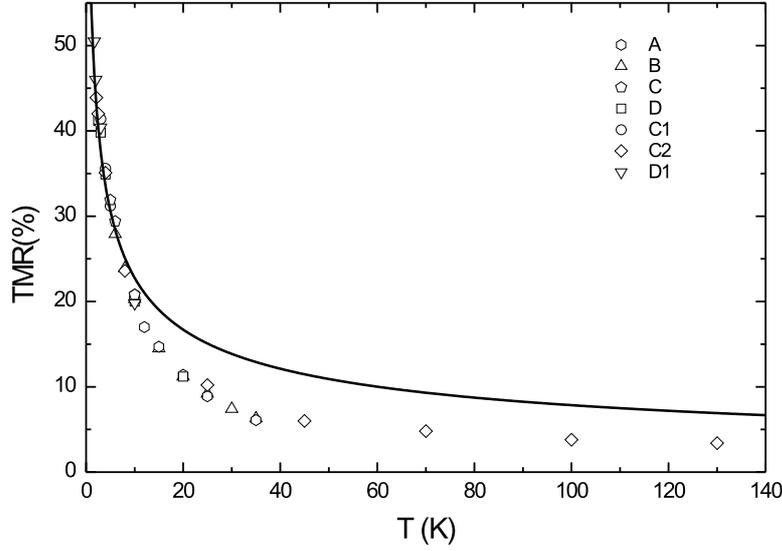


Abbildung 6.11: Fit an die TMR-Daten nach Gleichung 6.7. Der Fit kann nicht die Daten in dem ganzen Temperaturbereich erklären.

ren. Diese Kombination erfolgte durch eine Modifikation der Gleichung 6.6, nämlich die Ersetzung des temperaturunabhängigen $TMR(0)$ durch temperaturabhängigen $TMR^*(T)$, definiert in Gleichung 6.7. Als Ergebnis erhält man:

$$TMR(T) = \frac{[1 - 4f(1 - f)][1 - (1 - TMR_0)^{n^*+1}]}{1 - 4f(1 - f)[1 - (1 - TMR_0)^{n^*+1}]}, \quad (6.8)$$

mit $n^* = (E_C/8\kappa s k_B T)^{1/2}$. Um die Daten nun mit diesem modifizierten Modell erklären zu können, müssen wir n^* abschätzen. Mit $T_0 = 8\kappa s E_C/k_B$ (siehe Gleichung 6.2) wird nun $n^*(T)$ umgeschrieben in $n^*(T) = (1/8\kappa s)(T_0/T)^{1/2}$. Man kann $n^*(T)+1$ als die mittlere Zahl der Elektronen interpretieren, die am Tunnelprozess beteiligt sind. Für $n^*(T) \rightarrow 0$, d.h. wenn kein co-Tunneln auftritt, erhält man einen temperaturunabhängigen $TMR = P^2/(1+P^2)$, der mit dem Jullière-Wert [1] in granularen Systemen übereinstimmt. Um nun n^* zu berechnen, benötigen wir den T_0 -Wert (Geradenanpassung an die $\ln\rho(T^{-1/2})$ -Daten, siehe Tabelle 6.2), die Barrierendicke s und den Wellenvektor der tunnelnden Elektronen κ . Für die getemperte Probe D1 haben wir $T_0 = 250$ K. Die Barrierendicke s entspricht zwei CO-Moleküldurchmessern (jeder Cluster ist mit einer CO-Schicht bedeckt), also $s \simeq 0,44$ nm [$d(\text{CO}) \simeq 0,22$ nm]. Der Wellenvektor ist gegeben durch $\kappa = [2m^*(V_B - E_F)/\hbar^2]^{1/2}$, wo V_B die Bandlücke der isolierenden Barriere (CO) und E_F die Fermienergie ist. E_F wird üblicherweise in der Mitte der Bandlücke angenommen, d.h. $V_B - E_F \simeq 1/2V_B$. Man kann die Bandlücke grob gleich der Ionisierungsenergie des isolierenden CO setzen, nämlich $V_B \approx E_{Ion}(\text{CO}) = 14$ eV [65]. Dann erhält man für κ einen Wert von $\kappa = 13,5$ nm $^{-1}$, woraus resultiert $n^* = 0,33 T^{-1/2}$. Mit dieser Information wurde versucht, mit dem neuen, eben beschriebenen, Modell die TMR Daten anzufitten. Das Ergebnis ist in Abbildung

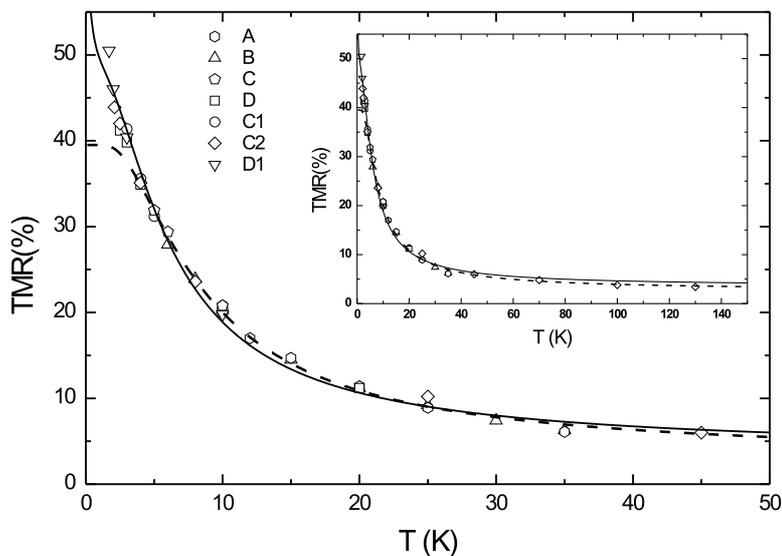


Abbildung 6.12: TMR(T) für alle untersuchten Co/CO-Proben. Die gestrichelte Linie ist ein Fit nach Gleichung 6.6 und die durchgezogene Linie ein Fit nach Gleichung 6.8. Der Inset zeigt den Verlauf der Fits für den ganzen Temperaturbereich bis zu 130 K.

6.12 dargestellt (durchgezogene Linie). Es ist deutlich zu sehen, dass der Fit die TMR-Daten über dem ganzen Temperaturbereich recht gut wiedergeben kann. Als Vergleich ist in Abbildung 6.12 auch der aus der Gleichung 6.6 resultierende Fit eingezeichnet (gestrichelte Linie). Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Zahl der Fitparameter in den Gleichungen 6.6 und 6.8 gleich ist. In Tabelle 6.3 sind die aus den beiden Fitfunktionen gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt. Es ist überraschend festzustellen, dass die beiden Fits nahezu den gleichen Wert für die Spinpolarisation liefern $|P| \approx (80 \pm 2)\%$. Dieser Wert ist um den Faktor 2 größer als die ermittelten Werte in granularen Co/Kr(Xe)-Proben [12, 13] oder in planaren Co/Al₂O₃/Co-Systemen [42]. Er ist nur geringfügig höher als der in granularen Co/CO₂-Proben erhaltene Wert $|P| = (68 \pm 2)\%$ [10].

Das Ersetzen von CO₂ durch CO ruft keine große Änderung in der Spinpolarisation des Systems hervor, obwohl diese beiden Moleküle unterschiedliche Form

Model	Parameter			
	P ²	E (K)	A	P (%)
Gleichung 6.6	(0,64 ± 0,02)	(10 ± 1)	(0,66 ± 0,02)	(80 ± 2)
Gleichung 6.8	(0,67 ± 0,02)	(8 ± 1)	(0,63 ± 0,02)	(82 ± 2)

Tabelle 6.3: Zusammenstellung der gewonnenen Fitparameter E und A , sowie der Spinpolarisation aus den Fits an die TMR-Daten der Co/CO-Proben. Die beiden Fitfunktionen liefern den gleichen Wert für die Spinpolarisation $|P|$.

und Bindung besitzen. Dies lässt die Vermutung zu, dass das C-Atom die zentrale Rolle bei der Erhöhung der Spinpolarisation spielt und die Rolle des O-Atoms und der Bindungen unwesentlich ist. Zur Bestätigung dieser Behauptung haben wir die Kohlenwasserstoffe C_nH_m als isolierendes Material eingesetzt. Die Ergebnisse der TMR-Untersuchung an diesen Systemen werden im Kapitel 6.1.2 präsentiert. Im Kapitel 7 werden dann die möglichen Gründe für die beobachtete Erhöhung der Spinpolarisation im Co/CO-System diskutiert.

Koerzitivfeld

Die Koerzitivfelder der Co/CO-Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen direkt aus den $R(H)$ -Kurven berechnet. Für ein System zufällig orientierter, nicht-wechselwirkender Teilchen erwartet man theoretisch einen linearen Zusammenhang zwischen dem Koerzitivfeld H_C und $T^{0,77}$ (siehe Kapitel 2). In Abbildung 6.13 sind die gemessenen Koerzitivfelder der Proben A-D gegen $T^{0,77}$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mittels des theoretisch erwarteten Gesetzes. Zum Vergleich sind die H_C -Werte der granularen Co/CO₂-Proben aufgetragen [10]. Die gestrichelte Linie repräsentiert einen Fit an die H_C -Daten dieser Proben. Mit den gewonnenen Fitparameter kann man nun die Blocking-Temperatur T_B und das $H_C(0)$, H_C bei $T = 0$, bestimmen (siehe Gleichung 2.7). Es ergibt sich für T_B [$T_B = T(H_C = 0)$] ein Wert von ca. 65 K. Dieser Wert stimmt perfekt mit dem in granularen Co/CO₂-Proben ermittelten Wert überein. Oberhalb der Blocking-Temperatur soll die Hy-

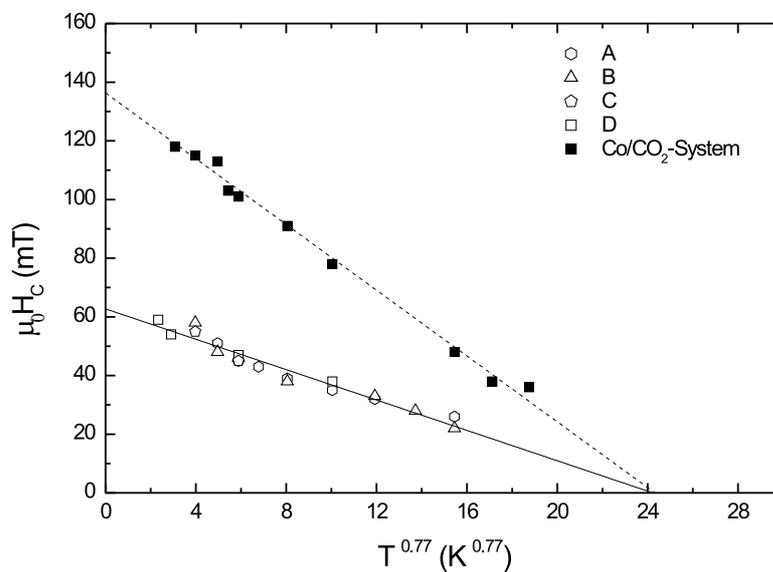


Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_C für Proben A-D. Die durchgezogene Linie zeigt den Fit nach $H_C(T^{0,77})$ -Gesetz (siehe Gleichung 2.7). Zum Vergleich sind $H_C(T)$ -Daten in granularen Co/CO₂-Proben dargestellt (gestrichelte Linie) [10].

stereese verschwinden und die Koerzitivfeldstärke Null werden. Die $R(H)$ -Kurven der getemperten Probe weisen aber oberhalb von T_B immer noch eine Hysterese auf, was gleichbedeutend ist damit, dass ein Koerzitivfeld existiert (siehe Abbildung 6.8b) und dass T_B in dieser Probe viel höher als 65 K ist. Der Grund hierfür liegt in der schon im Kapitel 6.1.1 erwähnten Clusteraggregation durch das Tempern. Durch solche Prozesse werden dann Multidomänenaggregate gebildet, die eine höhere Blocking-Temperatur T_B haben als die isolierenden Einzeldomänenteilchen.

Für $H_C(0)$ erhält man einen Wert von ca. 63 mT (siehe Abbildung 6.13). Dieser Wert ist um den Faktor zwei kleiner als der entsprechende Wert im Co/CO₂-System. Aus dem $H_C(0)$ kann man über die Beziehung $K \approx (\mu_{Co}/V_{Co})H_C(0)$ die Anisotropiekonstante K berechnen. Das berechnete K in Co/CO₂-Proben zeigte eine perfekte Übereinstimmung mit dem Wert, der für freie Co-Cluster berechnet wurde, die die gleiche Größe haben wie die hier hergestellten Co-Cluster [10, 66]. Die Halbierung von $H_C(0)$ in Co/CO-Proben kann als Folge einer Reduzierung von K interpretiert werden, die von einer Abnahme von μ_{Co} an der Clusteroberfläche begleitet wird. Der Grund für eine so starke Reduzierung von K liegt in der bereits erwähnten Wechselwirkungen zwischen CO-Molekülen und den Oberflächenatomen von Co-Clustern.

6.1.2 Die Systeme Co-Cluster/Kohlenwasserstoffe (C_nH_m)

Um mehr über den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Co-Clustern und den isolierenden Materialien auf den TMR zu lernen, haben wir Systeme bestehend aus Co-Clustern und verschiedenen Kohlenwasserstoffmolekülen (hydrocarbons) untersucht. Man ersetzt in einem Co/CO-System, abgesehen von der Zahl der Atome und Art der Bindungen, den Sauerstoff durch den Wasserstoff (Co/ C_nH_m -System). Untersuchungen an granularen Co/CH₄-Systemen haben gezeigt, dass der TMR in diesen Systemen ein nahezu ähnliches Verhalten wie in granularen Co/Edelgas-Systemen aufweist [10, 63]. Aufgrund dieser Ähnlichkeit ist man davon ausgegangen, dass keine Wechselwirkung zwischen Co-Clusteroberfläche und dem isolierenden CH₄ stattfindet.

Eine weitere Motivation für die unternommenen Untersuchungen lieferten die aktuellen elektrischen Transportmessungen durch einzelne, individuelle Moleküle [67, 68]. Die hier vorgenommenen Magnetwiderstandsmessungen der einzelnen, zwischen zwei magnetischen Clustern plazierten, Moleküle können daher auch als eine Erweiterung solcher Experimente betrachtet werden. Hierzu wurden drei verschiedene Kohlenwasserstoff-Verbindungen, nämlich C₂H₄, C₂H₂ und C₆H₆, als isolierendes Material eingesetzt.

A.) Das System Co-Cluster/(C₂H₄)

Ethen (Ethylen) ist die einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindung. Seine chemische Formel lautet CH₂ = CH₂. Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen besteht eine Doppelbindung und alle Atome liegen in einer Ebene mit einem H-C-H-Bindungswinkel von 117°. Das C₂H₄-Molekül hat, im Gegensatz zu dem sphä-

rischen CH_4 -Molekül, eine verlängerte Form. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Orientierung des Moleküls zwischen zwei Clustern zusätzlich eine Rolle bei der Wechselwirkung spielen könnte.

Widerstandsmessungen

Für die Untersuchung des $\text{Co}/\text{C}_2\text{H}_4$ -Systems wurden insgesamt sechs verschiedene Proben mit unterschiedlichem Volumenanteil an Kobalt v_{Co} hergestellt. Diese Proben sind mit e1 bis e6 durchnummeriert. Proben e1 und e2 wurden kontrolliert bis auf 60-70 K getempert, um den Widerstand zu reduzieren und TMR-Messungen bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen. Das Tempern führt dazu, dass das isolierende Material teilweise verdampft. Dies führt zu einer Reduzierung der Barrierendicke und demzufolge zu einer Abnahme des Probenwiderstandes. Die getemperten Proben sind mit e1an und e2an gekennzeichnet. In Abbildung 6.14 ist der spezifische Widerstand der Proben logarithmisch gegen $T^{-1/2}$ aufgetragen. Die lineare Kurvenverläufe verdeutlichen, dass alle Proben das für granulare Systeme theoretisch erwartete $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ -Gesetz erfüllen. Die einzelnen Proben unterscheiden sich dabei nur durch ihren Co-Volumenanteil (siehe Tabelle 6.4), was einen Unterschied von ungefähr sechs Größenordnungen in dem spezifischen Widerstand hervorruft. Dabei nimmt der Widerstand der Proben mit zunehmendem v_{Co} ab. Die aus der Geradenanpassung an die $\rho(T^{-1/2})$ -Daten ermittelten T_0 - und ρ_0 -Werte, sowie die Co-Volumenanteile v_{Co} der verschiedenen Proben sind in der Ta-

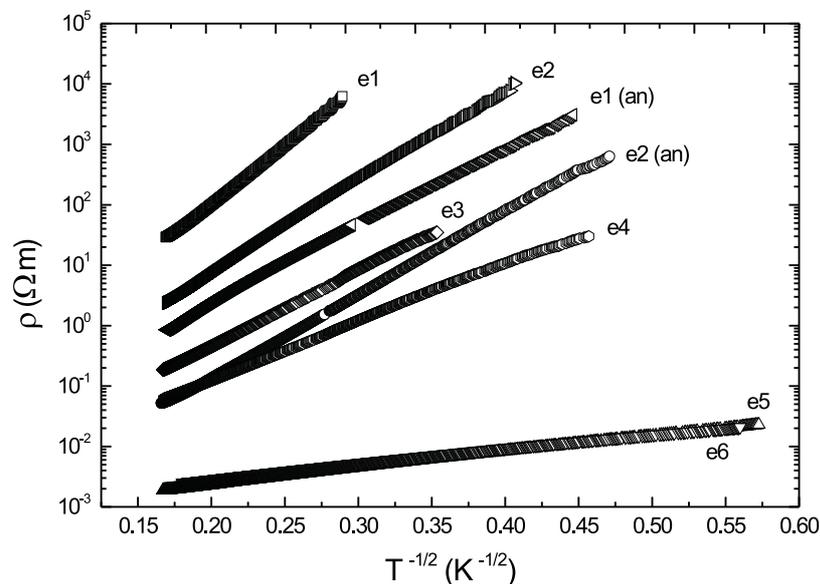


Abbildung 6.14: Spezifischer Widerstand gegen $T^{-1/2}$ für verschiedene $\text{Co}/\text{C}_2\text{H}_4$ -Proben mit unterschiedlichen Co-Volumenanteil v_{Co} . Das Lineare Verhalten stimmt mit dem theoretisch erwarteten Gesetz $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ überein.

Probe	e1	e2	e1an	e3	e2an	e4	e5	e6
$T_0(K)$	1940	1260	870	830	1000	500	40	23
$\rho_0(\Omega\text{cm})$	1,54	0,59	0,69	0,15	0,025	0,14	0,07	0,09
$(v_{Co} \pm 2)(\%)$	21,5	23	-	26,5	-	28	34,5	35

Tabelle 6.4: Die aus Geradenanpassung an $\ln\rho(T^{-1/2})$ -Daten ermittelten T_0 - und ρ_0 -Werte. Zur Orientierung ist der Co-Volumenanteil v_{Co} der Proben angegeben.

belle 6.4 aufgelistet, wobei die hochohmigste Probe den geringsten Co-Volumenanteil besitzt. Die T_0 -Werte nehmen mit zunehmender v_{Co} sowie mit dem Tempern ab. Dieses Verhalten ist so auch zu erwarten, weil $T_0 \propto sE_C$ (siehe Gleichung 6.2). Die Zunahme von v_{Co} bewirkt eine Abnahme der Barrierendicke s . Zudem wird mit zunehmendem v_{Co} , sowie mit dem Tempern die Möglichkeit zur Clusteraggregation erhöht, was eine Erhöhung des mittleren Clusterdurchmessers und dadurch eine Abnahme der Coulomb-Energie E_C zur Folge hat. Die ρ_0 -Werte, die Informationen über den Perkolationsnetzwerk in der Probe liefern, zeigen keine eindeutige Korrelation mit v_{Co} . Es ist jedoch eine Tendenz zur Abnahme von ρ_0 mit zunehmendem v_{Co} festzustellen. Dies wird dadurch erklärt, dass mit zunehmendem v_{Co} die Zahl der Perkolationspfade zunimmt.

Tunnelmagnetowiderstand

Die Änderung des Widerstandes ΔR im Magnetfeld für die Proben, deren Co-Clusteranteil unterhalb der Perkolationschwelle liegt, zeigt die für die granularen Proben typische Hysteresekurve. Die Widerstandsänderung wurde bei verschiedenen konstanten Temperaturen gemessen und anhand der Gleichung 6.5 ausgewertet. In Abbildung 6.15 sind die gemessenen TMR-Werte aller Proben als Funktion von Temperatur aufgetragen. Die TMR-Daten wurden mittels Gleichung 6.6 angefitet. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Fits an die TMR-Daten der Proben e1 und e5 (e6). Die schattierte Fläche stellt einen Bereich dar, in dem alle gemessenen TMR-Werte liegen. Der Einfluss des Co-Volumenanteils v_{Co} spiegelt sich auch in TMR wieder. Dieses unerwartete Verhalten wurde in keinem der bisher gemessenen granularen Systeme beobachtet. Die Proben e1, e2 und e1an unterscheiden sich in ρ um den Faktor 10 bis 30 und liefern die größten TMR(0)-Werte. Der TMR(0) für die Proben e2 und e1an ist gleich und beträgt ca. 33%. Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als der TMR(0) im Co/CO-System. Die hochohmigste Probe e1 mit dem niedrigsten v_{Co} konnte nicht unterhalb von 15 K gemessen werden, weil sie bei tieferen Temperaturen einen so großen Widerstand besaß, dass eine Messung nicht möglich war. Aus diesem Grund war die Extrapolation des TMR für $T \rightarrow 0$ etwas problematisch. Es ist möglich, dass diese Probe einen noch höheren TMR(0)-Wert hat als die Proben e2 und e1an. Die um den Faktor 100 niederohmigeren Proben e2an, e3 und e4 weisen dementsprechend einen kleineren TMR(0)-Wert von ungefähr 22% auf und die viel niederohmigeren Proben e5 und e6 zeigen einen TMR(0) von ca. 15%.

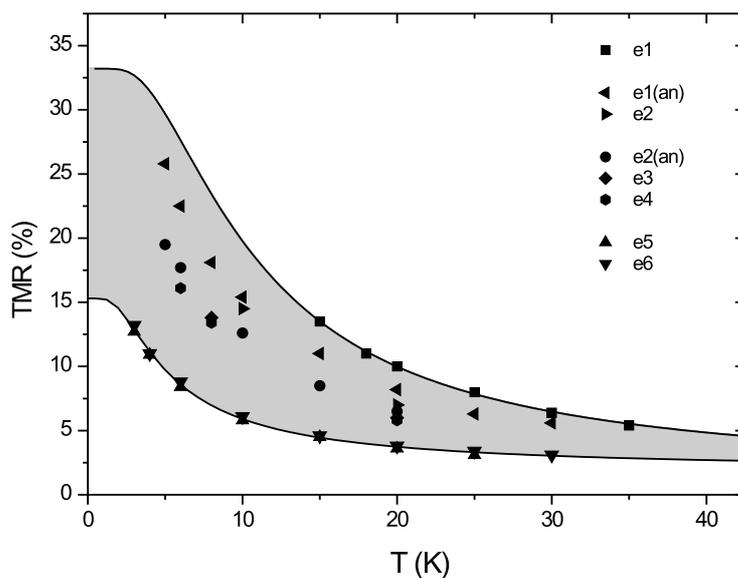


Abbildung 6.15: Die TMR-Werte aller untersuchten $\text{Co}/\text{C}_2\text{H}_4$ -Proben als Funktion von Temperatur. Die schattierte Fläche zeigt das gesamte Intervall von möglichen TMR-Werten.

Der Unterschied zwischen den TMR-Daten im CH_4 -System [63] und den hier vorgestellten C_2H_4 -Proben ist offensichtlich sehr groß. Während TMR im Co/CH_4 -System hauptsächlich probenunabhängig war und nahezu keinen Unterschied zu dem TMR in wechselwirkungsfreien $\text{Co}/\text{Kr}(\text{Xe})$ -Systemen aufwies, hängt er in $\text{Co}/\text{C}_2\text{H}_4$ sehr stark von den Proben ab. Er variiert zwischen 15% (entsprechend dem $\text{TMR}(0)$ in den $\text{Co}/\text{Edelgas}$ -Proben [13]) und 33% (entsprechend dem $\text{TMR}(0)$ im Co/CO_2 -System [10]). Wie aus dem Diagramm 6.14 zu erkennen ist, gibt es eine starke Korrelation zwischen dem Widerstand ρ und der Steigung der Graden T_0 . Der T_0 -Wert der Probe e6 ist um den Faktor 60 kleiner als der T_0 -Wert der Probe e1. D.h. die Barrierendicke in der Probe e6 ist um den Faktor 8 kleiner als die in der Probe e1 (denn $T_0 \propto s^2$, siehe Abschnitt 6.1.1). Um festzustellen, ob sich diese Korrelation auch in dem TMR fortsetzt, haben wir in Abbildung 6.16 TMR-Werte aller Proben, normiert auf die TMR-Werte der Probe e1, gegen $T_0^{1/2}$ bzw. s aufgetragen. Die s -Werte wurden, wie im Kapitel 6.1.1 erklärt, berechnet. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass der TMR kontinuierlich mit der Barrierendicke zunimmt. Dieses überraschende Ergebnis steht im Widerspruch zu allen bisher existierten Kalkulationen. Nach Moodera *et al.* [42] dominiert bei sehr kleinen Barrierendicken das d-Elektronen Tunneln. Mit zunehmender Barrierendicke überwiegt dann der s-Charakter der tunnelnden Elektronen und dadurch nimmt der TMR ab.

Aufgrund der Unterschiede in den ermittelten $\text{TMR}(0)$ -Werte gehen wir davon aus, dass die Form und Orientierung des C_2H_4 -Moleküls, im Gegensatz zu CH_4 , eine entscheidende Rolle in diesem System spielt. Es wird vermutet, dass ein Molekül, das zwischen zwei Clustern sitzt, zwei mögliche Orientierungen annehmen kann

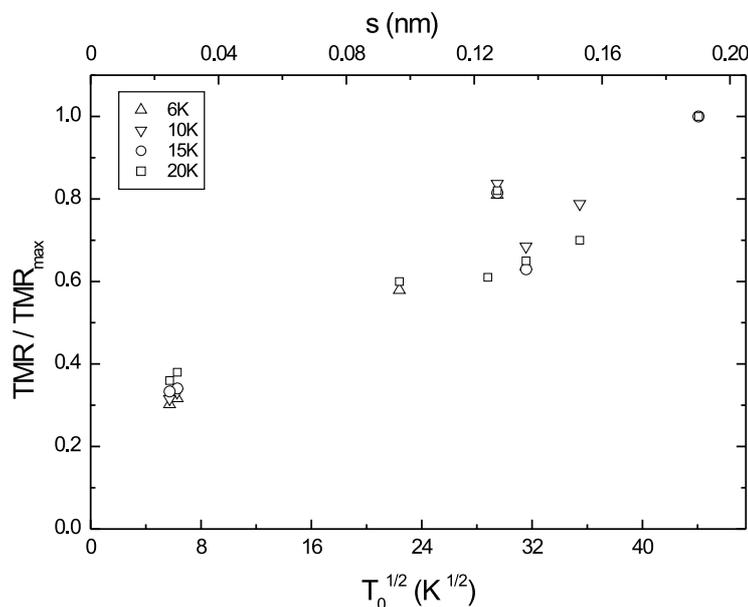


Abbildung 6.16: TMR-Werte, normiert auf die der Probe e1, für alle Co/C₂H₄-Proben gegen $T_0^{1/2}$ bzw. die mittlere Barrierendicke s .

(mit seiner C-C-Bindungsachse parallel und senkrecht zur Clusteroberfläche). Der Unterschied zwischen Länge l und Breite w des Moleküls ist hauptsächlich durch die C=C-Bindungslänge (0,134 nm) gegeben. Der Betrag von l und w hängt vom Radius des Wasserstoffatoms H und dem H-C-H-Bindungswinkel ab. Anhand der C=C- und C-H-Bindungslänge, der Radien der beteiligten Atome und der Bindungswinkel lassen sich l und w zu $l \approx 0,32$ nm und $w \approx 0,26$ nm berechnen. Demnach können l bzw. w zwei verschiedenen Tunnelbarrierendicken repräsentieren, die der Ober- bzw. Untergrenze der TMR(0)-Werte entsprechen würden. Es ist jedoch wichtig herauszufinden, ob diese beiden genannten Orientierungen überhaupt möglich sind, oder ob das Molekül ausschließlich nur eine wohldefinierte Orientierung annehmen kann. Entscheidend hierfür ist, ob die C₂H₄-Moleküle auf der Clusteroberfläche physisorbiert, d.h. nur aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes auf dem kalten Substrat kondensieren, oder chemisorbiert sind. Auf dieses Thema wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Man erhält nach Jullière für die Spinpolarisation $|P|$ in C₂H₄-Proben Werte zwischen 42% und 70%. Im Kapitel 7 werden die Gründe für die Abhängigkeit des TMR von v_{Co} und für die Erhöhung der Spinpolarisation diskutiert.

B.) Das System Co-Cluster/C₂H₂

Die zentrale Frage, ob die im Co/C₂H₄-System beobachtete Abhängigkeit des TMR von dem Co-Volumenanteil auch in anderen ähnlichen Systemen vorkommen könnte, leitete uns dazu, den TMR in einem neuen System, nämlich Co/C₂H₂, zu untersuchen. Acetylen (C₂H₂) ist ein lineares Molekül mit einer Dreifachbindung

zwischen den Kohlenstoffatomen. Die Länge l des Moleküls ist nur geringfügig größer als die des C_2H_4 (ca. 0,4 nm). Daher durch den Einsatz dieses Moleküls als isolierendes Material erhalten wir ein ähnliches System wie Co/C_2H_4 , was uns einen Vergleich der TMR-Daten in diesen beiden Systemen ermöglicht. Der TMR in diesem System kann auch mit dem in anderen bisher vorgestellten Systemen verglichen und damit Rückschlüsse über die Rolle des C-Atoms für die Wechselwirkung zwischen den Co-Clustern und den isolierenden Molekülen gezogen werden.

Widerstandsmessungen

Die Co/C_2H_2 -Proben wurden, wie bei den bereits vorgestellten Systemen, durch gleichzeitiges Aufdampfen von im Strahl vorgefertigten Co-Clustern und C_2H_2 -Molekülen auf ein kaltes Substrat ($T \approx 35$ K) hergestellt. Dabei wurde der Co-Volumenanteil v_{Co} in den Proben variiert. Das Verhalten der Proben bezüglich

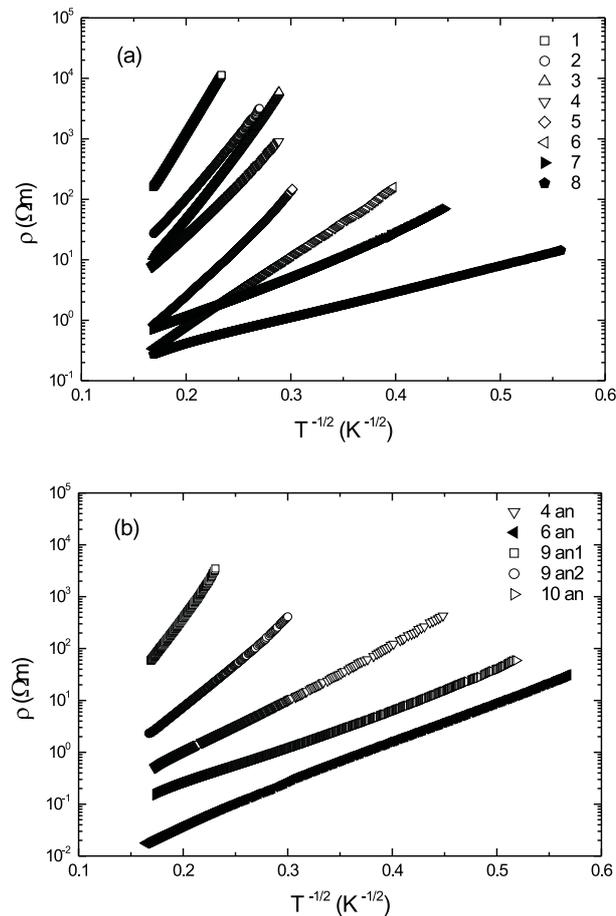


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für (a) die hergestellten und (b) getemperten Co/C_2H_2 -Proben mit unterschiedlichem Co-Volumenanteil v_{Co} . Das Lineare Verhalten stimmt mit dem erwarteten $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ -Gesetz überein.

$\rho(T)$ und $\rho(H)$ wurde dann *in situ* untersucht. In Abbildung 6.17 ist der spezifische Widerstand aller untersuchten Proben mit unterschiedlichem v_{Co} auf eine logarithmisch skalierte Achse gegen $T^{-1/2}$ aufgetragen. Der Co-Volumenanteil der hergestellten Proben, die in Abbildung 6.17a mit 1-8 durchnummeriert sind, steigt von 17% (probe 1) bis auf 36% (Probe 8), mit einer Genauigkeit von 2% (siehe Tabelle 6.5). Mit steigendem v_{Co} nimmt der Widerstand der Proben ab. Bei kleinem v_{Co} war der Widerstand der Proben so hoch, dass eine TMR-Messung bei tiefen Temperaturen nicht möglich war. Um den Widerstand zu reduzieren und damit Messungen bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen, wurden einige Proben (Probe 4 und 6) kontrolliert getempert (Tempertemperatur ≈ 90 K). Diese Proben sind mit 4an und 6an gekennzeichnet (siehe Abbildung 6.17b). Zwei Proben waren so hochohmig, dass sie sogar bei der Aufdampfemperatur ($T = 35$ K) nicht zu messen waren. Diese Proben wurden ebenso getempert (eine von diesen Proben wurde in zwei Stufen getempert) und sind in Abbildung 6.17b mit 9an1, 9an2 und 10an bezeichnet. Aus den linearen Kurvenverläufen ist zu erkennen, dass alle Proben das für granulare Systeme theoretisch erwartete $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ -Gesetz erfüllen.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
$(v_{Co} \pm 2)(\%)$	17	22	25	27	31	34	33	36

Tabelle 6.5: Co-Volumenanteile verschiedener Co/C₂H₂-Proben ermittelt durch die Schwingquarzdaten.

Tunnelmagnetowiderstand

Die Widerstandsänderung der Proben wurde bei verschiedenen konstanten Temperaturen und bei einem angelegten Magnetfeld gemessen und anhand der Gleichung 6.5 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.18a für die Proben 1-8 und in 6.18b für die getemperten Proben zu sehen. Dabei wurde TMR in drei niederohmigeren Proben (7, 8 und 6an) in dem Temperaturbereich von $2 \text{ K} \leq T \leq 35 \text{ K}$ gemessen. Der Widerstand der anderen Proben war bei tiefen Temperaturen ($T \leq 10 \text{ K}$) so hoch, dass eine Messung nicht möglich war. Wie man aus dem Diagramm 6.18 erkennen kann, ist der TMR für die hochohmigeren Proben etwas höher. Die Unterschiede in dem TMR für verschiedenen Proben sind jedoch sehr klein und bei weitem nicht vergleichbar mit den Unterschieden in den Co/C₂H₄-Proben. Die TMR-Daten der drei oben erwähnten Proben wurden mittels Gleichung 6.6 angefitet. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 6.18 repräsentieren diese Fits. Sie liefern für den TMR bei $T = 0$ einen Wert von $\text{TMR}(0) \approx (27 \pm 1)\%$, obwohl sich diese Proben in T_0 um mehr als den Faktor 3 unterscheiden. In dieser Hinsicht unterscheidet sich dieses System von dem Co/C₂H₄-System, in dem der TMR sehr stark von dem Co-Volumenanteil abhängt und mit abnehmendem T_0 stark abnimmt.

Der aus den Fits ermittelte $\text{TMR}(0)$ -Wert der drei genannten Proben ist nur geringfügig kleiner als der $\text{TMR}(0)$ der Co/C₂H₄-Probe mit dem höchsten Wi-

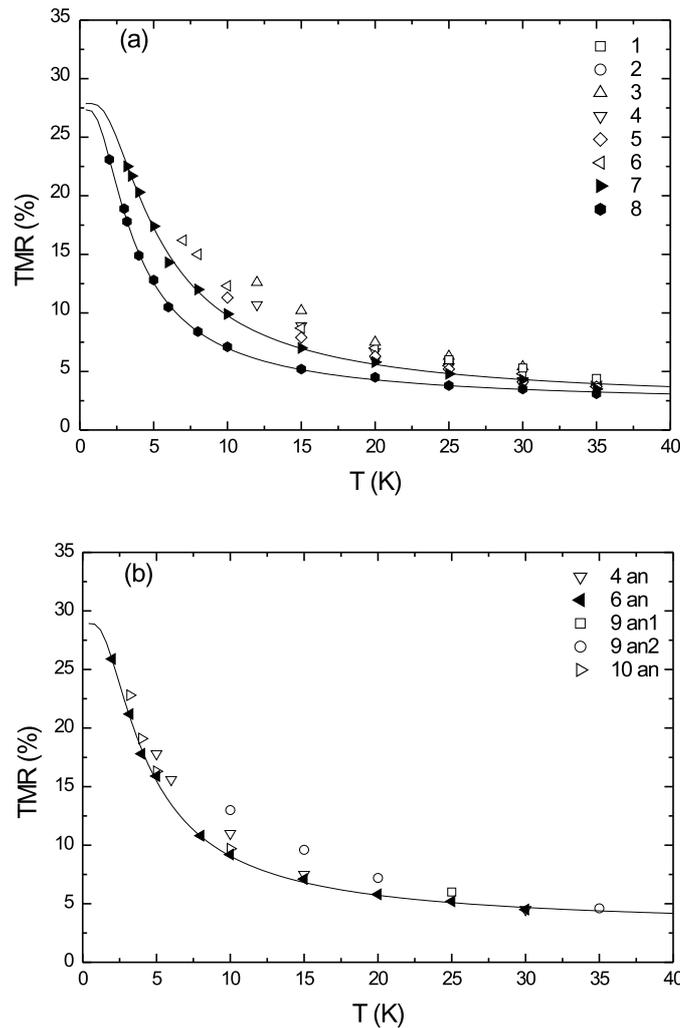


Abbildung 6.18: TMR als Funktion von Temperatur für (a) die hergestellten und (b) getemperten $\text{Co}/\text{C}_2\text{H}_2$ -Proben. Die durchgezogenen Linien sind Fits mittels Gleichung 6.6.

derstand [$\text{TMR}(0) \approx (33 \pm 2)\%$]. Die anderen Proben zeigen TMR-Werte, die nur leicht über den gefitteten TMR-Werten liegen. Daher ist es möglich, dass der $\text{TMR}(0)$ bei diesen Proben auch etwas höher liegt.

Keine der untersuchten C_2H_2 -Proben weist aber einen so kleinen $\text{TMR}(0)$ -Wert auf wie die niederohmigsten C_2H_4 -Proben. Die Proben mit dem kleinsten T_0 (dem größten v_{Co}) zeigten dort einen $\text{TMR}(0)$ von ungefähr 15%. Dieser Wert ist um den Faktor 2 kleiner als der $\text{TMR}(0)$ der hochohmigsten C_2H_4 -Proben. Dieser große Unterschied wird darauf zurückgeführt, dass das C_2H_4 -Molekül, abhängig von der Barrierendicke, zwei verschiedene Orientierungen zwischen den Clustern einnehmen kann. In den C_2H_2 -Proben beobachten wir hingegen keinen derart großen Unterschied in dem $\text{TMR}(0)$ der verschiedenen Proben. Daraus schließen wir, dass sich C_2H_2 -Moleküle nur in einer wohldefinierten Form zwischen Co-Clustern orien-

tieren, die zu einem wohldefinierten TMR(0)-Wert führt. Diese Orientierung sollte außerdem mit der Orientierungsform der C_2H_4 -Moleküle in den hochohmigsten Proben vergleichbar sein.

Bei der Chemisorption von C_2H_2 auf der Metalloberfläche sitzt das C_2H_2 -Molekül mit seiner C-C-Bindungsachse parallel zur Clusteroberfläche [69, 70]. Daher ist es wichtig zu überprüfen, welche der beiden Prozesse, Chemisorption oder Physisorption, in diesen Proben überwiegt.

Um herauszufinden, ob die C_2H_x -Moleküle ($x=2, 4$) auf der Clusteroberfläche physisorbiert, d.h. nur aufgrund von ihrem niedrigen Dampfdruck ($p \ll 10^{-8}$ mbar bei Aufdampftemperatur $T = 35$ K) auf dem kalten Substrat kondensieren, oder chemisorbiert sind, wurden Co-Cluster zusammen mit den C_2H_x -Molekülen bei einer höheren Temperatur ($T = 100$ K) und einem höheren C_2H_x -Druck ($p = 10^{-5}$ mbar) aufgedampft. Die C_2H_x -Moleküle können bei dieser Temperatur nur dann kondensieren, wenn sie chemisorbiert sind. Physisorption ist ausgeschlossen, weil der Dampfdruck von C_2H_2 ($\approx 10^{-3}$ mbar) und C_2H_4 ($\approx 10^{-1}$ mbar) viel höher als der Druck in der Depositionskammer ist.

Die auf diese Weise hergestellten C_2H_2 -Proben zeigen einen mit abnehmendem T steigenden Widerstand, d.h. die Proben sind nicht metallisch. Der Widerstand dieser Proben gehorcht jedoch nicht dem für die granularen Systeme erwarteten $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ -Gesetz (siehe Abbildung 6.19a). Weiterhin zeigen diese Proben einen TMR, der mehr als Faktor 2 kleiner als der TMR in isolierenden Proben ist, die bei $T = 35$ K hergestellt wurden (siehe Abbildung 6.20a). Zudem nimmt der TMR unterhalb von 10 K mit abnehmender Temperatur ab. Diese gewonnenen Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass elektrischer Transport in diesen C_2H_2 -Proben nicht

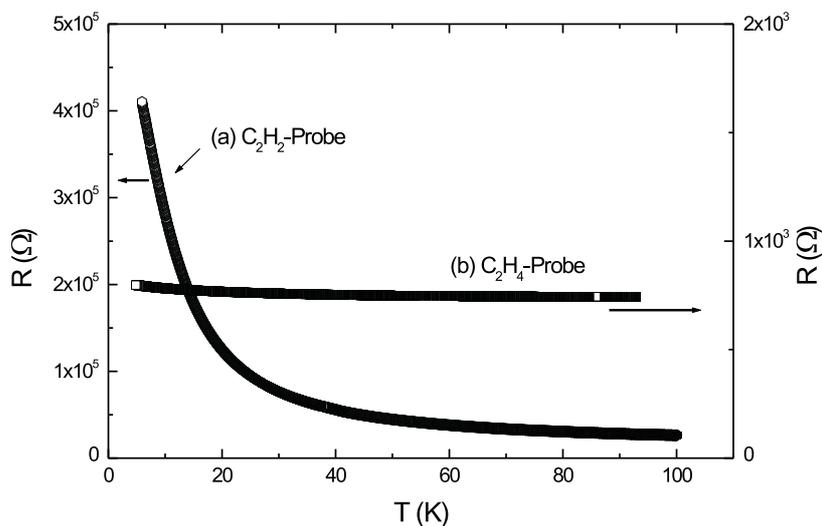


Abbildung 6.19: Widerstand als Funktion von Temperatur für (a) eine Co/ C_2H_2 - und (b) eine Co/ C_2H_4 -Probe, die bei $T = 100$ K hergestellt wurden. Keine der beiden Proben erfüllt das für granuläre Systeme erwartete $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ -Gesetz.

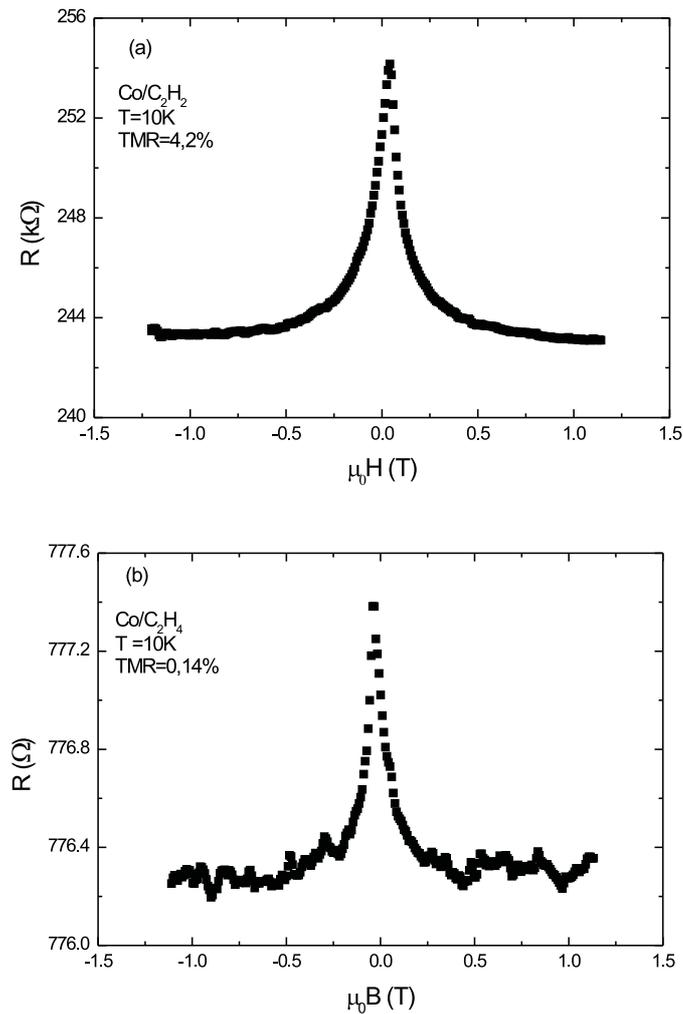


Abbildung 6.20: Vergleich der Widerstandsänderung der in Abbildung 6.19 präsentierten Proben in Abhängigkeit vom Magnetfeld. In (a) handelt es sich um eine $\text{Co/C}_2\text{H}_2$ - und in (b) um eine $\text{Co/C}_2\text{H}_4$ -Probe. Beide Proben sind bei $T = 100$ K hergestellt.

nur durch Tunneln, sondern auch durch metallische Leitfähigkeit erfolgt. Dies bedeutet, dass die Co-Cluster nicht vollkommen mit den C_2H_2 -Molekülen umgeben sind, obwohl der C_2H_2 -Druck in der Depositionskammer um eine Größenordnung größer als der bei $T = 35$ K hergestellten C_2H_2 -Proben ist. Daraus, dass die Proben nicht vollkommen metallisch sind, ziehen wir den Schluss, dass die Chemisorption der C_2H_2 -Moleküle auf der Clusteroberfläche nicht vernachlässigbar ist und dass sie bei $T = 35$ K auch eine entscheidende Rolle spielt.

Die auf diese Weise hergestellten C_2H_4 -Proben zeigen einen nahezu temperaturunabhängigen Widerstand, der um 2 Größenordnungen kleiner als der Widerstand der unter gleichen Bedingungen hergestellten C_2H_2 -Proben ist (siehe Abbildung 6.19b). Wie aus der Abbildung 6.20b zu erkennen ist, nimmt auch der TMR in diesen Proben um mehr als 2 Größenordnungen ab. Das ist ein klarer Hinweis

darauf, dass Chemisorption von C_2H_4 -Molekülen an der Co-Clusteroberfläche vollkommen ausgeschlossen ist. Dies kann der Grund für den kleineren TMR-Wert in Co/ C_2H_4 -Proben mit kleinerem Widerstand ρ bzw. kleinerer Barrierendicke sein. Das Fehlen von Chemisorption erlaubt eine kleine Barrierendicke mit nur einem zwischen zwei Clustern plazierten C_2H_4 -Molekül. Eine solche Situation kommt für C_2H_2 -Moleküle nicht vor, weil die Chemisorption dieser Moleküle auf der Clusteroberfläche nicht vernachlässigbar ist (siehe oben). Die Moleküle nehmen eine Orientierung ein, in der sie mit der längeren Achse (C-C-Bindungsline) parallel zur Clusteroberfläche zwischen zwei Clustern liegen. Es wird also eine Doppellage von C_2H_2 zwischen zwei Clustern geformt. Diese Erkenntnis entspricht den Ergebnissen von Chemisorptionsexperimenten von C_2H_2 auf den Metalloberflächen [69, 70]. Die Existenz dieser bevorzugten Orientierung führt offensichtlich zu nahezu dem selben TMR(0)-Wert, der in den hochohmigsten C_2H_4 -Proben beobachtet wird. Der im C_2H_2 -System ermittelte TMR(0)-Wert entspricht nach Jullière einer Spinpolarisation von $(61 \pm 2)\%$. Dieser Wert ist nahezu gleich der Spinpolarisation in Co/ C_2H_4 -Proben mit den kleineren v_{Co} (größeren Barrierendicken) und ist viel größer als die Spinpolarisation in granularen, wechselwirkungsfreien Co/Edelgas-Proben. Über die Ursache der Erhöhung der Spinpolarisation wird im Kapitel 7 diskutiert.

C.) Das System Co-Cluster/ C_6H_6

Benzol (C_6H_6) ist eine farblose Flüssigkeit und gehört zu der Familie Aromatischer Verbindungen. Es besteht aus einem Ring von sechs C-Atomen, die jeweils mit einem H-Atom verbunden sind. Die Struktur von Benzol stellt ein flaches Sechseck dar und es wird erwartet, dass das Molekül bei der Chemisorption auch in dieser Form auf der Metalloberfläche sitzt [69]. Aus dieser Perspektive betrachtet, kann Benzol die gleiche Barrierendicke bilden wie das lineare C_2H_2 -Molekül. Aus diesem Grund erwartet man für den TMR im Co/ C_6H_6 -System ein ähnliches Verhalten wie im Co/ C_2H_2 -System.

Im Gegensatz zu den anderen, ebenfalls als isolierendes Material eingesetzten Stoffen, war das Aufdampfen von Benzol mit einigem Aufwand verbunden. Benzol hat bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von 100 mbar und ist flüssig (Schmelztemperatur $T_s = 5,5$ °C). Um den Einzug des Sauerstoffs in der Depositionskammer zu vermeiden, wurde die das Benzol enthaltene Flasche randvoll gefüllt und über eine Kapillare an dem für das isolierende Material vorgesehenen Einlass angeschlossen. Die Flasche wurde dann über die Kapillare evakuiert. Auf diese Weise wurde Benzol zum Kochen gebracht und fing an zu verdampfen. In der Flasche blieb dann reiner Benzoldampf über der Flüssigkeit. Um eine Diffusion des Sauerstoffs von außen, durch die Kapillare auszuschließen, wurde der Inhalt der Flasche zusätzlich während des Aufdampfens bis auf etwa 60 °C erhitzt (Benzol siedet bei 81 °C). Auf diese Weise erreichte man eine Druckerhöhung in der Flasche und der Kapillare, die ausreichend groß ist, um einer möglichen Sauerstoff-Diffusion von außen entgegenzuwirken.

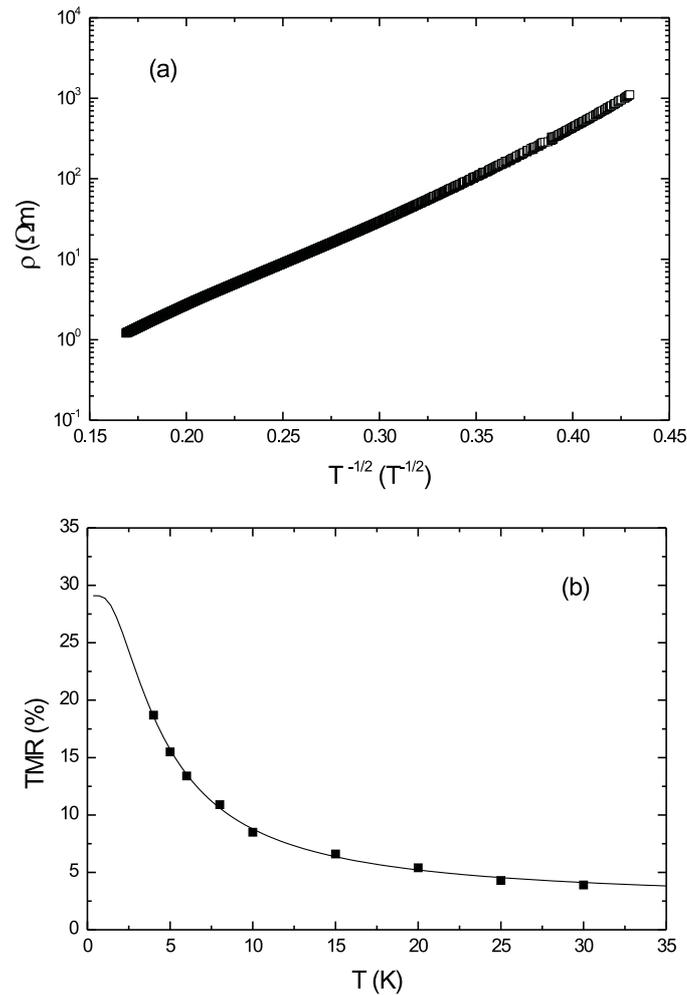


Abbildung 6.21: Temperaturabhängigkeit des Spezifischen Widerstandes (a) und des TMR (b) der untersuchten Co/C₆H₆-Probe.

Widerstandsmessung und TMR

Für das Studium der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes wurde eine Probe hergestellt. Die $\rho(T)$ -Kurve dieser Probe ist in Abbildung 6.21a zu sehen. Dabei ist die Achse des spezifischen Widerstandes logarithmisch skaliert und gegen $T^{-1/2}$ aufgetragen. Der lineare Kurvenverlauf weist darauf hin, dass die Probe das $\rho \propto \exp(T_0/T)^{-1/2}$ -Gesetz erfüllt, wie es von der Theorie erwartet wird. Die Widerstandsänderung dieser Probe im Magnetfeld wurde in einem Temperaturbereich von $4 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.21b zu sehen, wo TMR als Funktion von Temperatur aufgetragen ist. Die durchgezogene Linie repräsentiert einen Fit mittels Gleichung 6.6. Dieser liefert für den TMR(0) einen Wert von $(29 \pm 1)\%$, der nahezu gleich dem beobachteten TMR(0)-Wert in granularen Co/C₂H₂-, Co/C₂H₄- (bei kleinem v_{Co} oder großer Barrierendicke) und Co/CO₂-Proben (siehe [10]) ist. Er ist um den Faktor zwei höher als der TMR(0)-

Wert in wechselwirkungsfreien, granularen Co/Kr(Xe)-Systemen und etwas kleiner als der TMR(0)-Wert in Co/CO-Proben. Nach Jullière entspricht er einer Spinpolarisation von $(64 \pm 2)\%$.

Der in diesem System beobachtete TMR(0) ist vergleichbar mit dem TMR(0) in vielen bisher vorgestellten Systemen, wie bereits erwähnt. Das Ersetzen von CO₂ oder CO durch C_nH_m verursacht, trotz der unterschiedlichen Bindung und Struktur der Moleküle, keine drastische Änderung in der Spinpolarisation der untersuchten Systeme. Die Systeme zeigen, mit Ausnahme des Co/C₂H₄- (bei größerem v_{Co}) und Co/CH₄-Systems, nahezu den gleichen Wert für die Spinpolarisation. In allen eingesetzten, isolierenden Molekülen ist das C-Atom präsent, während das O-Atom durch ein H-Atom ersetzt wird oder umgekehrt. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass das C-Atom und nicht H- oder O-Atom die entscheidende Rolle bei der Erhöhung des TMR in den vorgestellten Systemen spielt. Die möglichen Gründe dafür, dass die Spinpolarisation in diesen Systemen höher als die in Co/Edelgas-Systemen ist und dass sie in nahezu allen von uns untersuchten Systemen ungefähr gleich ist, werden im Kapitel 7 ausführlich diskutiert.

6.1.3 Das System Co-Cluster/Fulleren (C₆₀)

Die bisherigen Untersuchungen an Tm-(CO)_n- und Tm-C_nH_m-Systemen haben gezeigt, dass die Spinpolarisation in allen diesen Systemen (mit einigen wenigen Ausnahmen) nahezu gleich ist. Aufgrund dieser Tatsache geht man davon aus, dass das C-Atom in diesen Systemen die entscheidende Rolle bei der Wechselwirkung zwischen der Clusteroberfläche und dem isolierenden Molekül spielt. Die Untersuchungen an Tm-C₆₀-System (hier Co/C₆₀) kann daher als Bestätigung dieser Aussage dienen.

Mit der sensationellen Entdeckung von C₆₀ im Jahre 1985 von Kroto, Smalley und Mitarbeitern [71] war zusätzlich zu Graphit und Diamant eine neue Modifikation des festen Kohlenstoffs in Erscheinung getreten. Die außergewöhnliche Struktur und Stabilität von C₆₀ lässt eine Reihe interessanter Modifikationen zu. Das C₆₀-Molekül, bekannt als „Fulleren“ oder „bucky balls“, besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken, die in Form einer Fußball-ähnlichen Struktur (Schalenstruktur) zusammengesetzt sind. Jedes Kohlenstoffatom ist durch 2 Einfachbindungen und eine Doppelbindung mit seinen Nachbarn verbunden. Durch die Dotierung des Materials mit Fremdatomen, insbesondere mit Alkaliatomen, erreicht man eine Reihe interessanter Modifikationen in den elektrischen Eigenschaften des Materials. Abhängig von dem Grad der Dotierung, kann das dotierte Material, metallische, supraleitende oder auch halbleitende Eigenschaften zeigen. Wegen der hohen Elektronen-Affinität von C₆₀ sind diese Dotierungen in der Regel durch einen Ladungstransfer vom Gastatom zum Wirtsatom gekennzeichnet.

Undotiertes C₆₀ ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 1.7 eV [72]. Das Molekül hat einen Durchmesser von $d \approx 1$ nm. Der Einsatz von einem derart großen Molekül als isolierendes Material, zusammen mit ferromagnetischen Clustern, in einem granularen System stellt ein neuartiges System dar. Darüberhinaus ist die Untersuchung des elektrischen Transportes im Co/C₆₀-System in der Hinsicht interessant, dass der Ladungstransfer zwischen verschiedenen Metalloberflächen und C₆₀ zur

Dotierung von C_{60} führt [73, 74]. Die Untersuchung des Co/ C_{60} -Systems ermöglicht die Überprüfung der bisherigen Behauptung, dass das C-Atom die entscheidende Rolle bei der Wechselwirkung in den vorher vorgestellten Systemen spielt. Eine zusätzliche Triebkraft für die Untersuchungen an diesem System, insbesondere die Magnetowiderstandsmessungen, lieferte die Frage, ob ein Elektron überhaupt durch ein derart großes Molekül tunneln kann. Der Magnetowiderstandseffekt wurde neuerdings in einem System, bestehend aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen kontaktiert mit den Co-Elektroden, gemessen [75, 76]. Dabei wird der Effekt als Folge des kohärenten Transports von spinpolarisierten Elektronen durch Nanoröhrchen interpretiert.

Tunnelwiderstand

Zur Analyse der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes wurden insgesamt 11 Proben hergestellt, die mit den Buchstaben a-h und k-m gekennzeichnet sind. Die Proben unterscheiden sich in ihrem Co-Volumenanteil v_{Co} , wobei v_{Co} zwischen 23% und 36,5% variiert. In Abbildung 6.22 ist der spezifische Widerstand aller hergestellten Proben auf einer logarithmisch skalierten Achse gegen $T^{-1/2}$ aufgetragen. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass der Widerstand der Proben mit zunehmendem v_{Co} abnimmt. Alle Proben mit einem v_{Co} zwischen 23% und 32% erfüllen das für die granularen Systeme theoretisch erwartete $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ -Gesetz (Abbildung 6.22a). Dies bedeutet, dass der elektrische Transport in diesen Proben durch Tunnelprozesse erfolgt. Die Proben mit höheren Co-Konzentrationen ($34\% \leq v_{Co} \leq 36,5\%$) zeigen hingegen keinen linearen Verlauf, wie aus der Abbildung 6.22b zu erkennen ist. Sie gehorchen somit dem oben genannten Gesetz nicht, was heißt, dass der elektrische Transportmechanismus in diesen Proben verändert wurde.

Um mehr über den Transportmechanismus in den hergestellten Proben zu erfahren, haben wir angenommen, dass sich $\rho(T)$ für alle Proben gemäß $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^m$ verhält. Dabei ist m ein Exponent, der sich von dem für die granularen Tunnelproben erwarteten Wert ($m = 0,5$) unterscheiden kann. Um m zu bestimmen, haben wir $\ln\rho$ gegen T in einer Doppellogarithmischen Skala aufgetragen und ρ_0 solange variiert, bis sich eine Gerade ergeben hat. Aus der Steigung dieser Geraden erhalten wir den Exponenten m . In Abbildung 6.23 sind die auf diese Weise ermittelten m -Werte als Funktion von Co-Volumenanteil v_{Co} aufgetragen. Alle Proben mit $v_{Co} \leq 32\%$ haben einen Exponenten von $m = 0,5 \pm 0,1$. Dieses Ergebnis bestätigt den Rückschluss, den wir aus dem beobachteten linearen Verhalten von $\rho(T^{-1/2})$ -Kurven in Abbildung 6.22a gezogen haben, nämlich dass das Tunneln den wesentlichen Beitrag zum elektrischen Transport liefert. Die Proben mit $v_{Co} > 32\%$ weisen hingegen einen Exponenten auf, der eindeutig kleiner als 0,5 ist und mit zunehmendem v_{Co} abnimmt. Dies zeigt, dass der elektrische Transport in diesen Proben nicht durch reines Tunneln erfolgt. Bei einem Co-Volumenanteil von $v_{Co} \geq 50\%$ zeigen die Proben mit abnehmender Temperatur (von 35 K bis 4.2 K) hauptsächlich ein metallisches Verhalten mit schwacher Lokalisierung, d.h. leichte Zunahme des Widerstandes (ca. 0,2%).

Aus der Geradenanpassung an die $\ln\rho(T^{-1/2})$ -Daten kann man T_0 und daraus, über

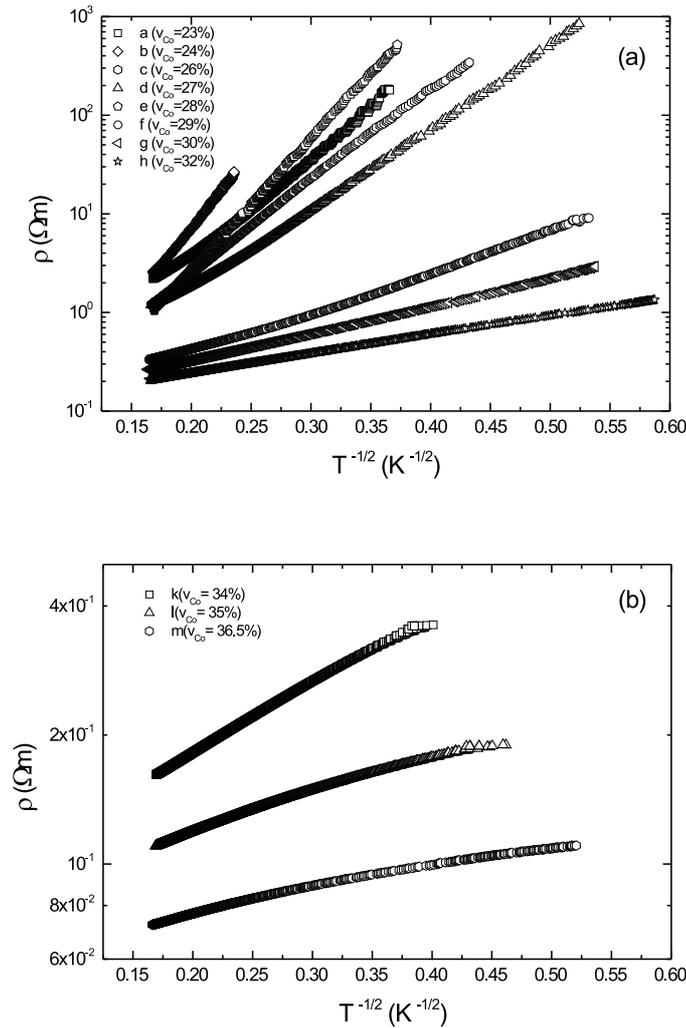


Abbildung 6.22: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes granularer Co/C₆₀-Proben von der Temperatur. Das lineare Verhalten in (a) entspricht dem erwarteten $\rho \propto \exp(\sqrt{T_0/T})$ -Gesetz. Die Proben in (b) hingegen gehorchen diesem Gesetz nicht. Der Co-Volumenanteil der untersuchten Proben ist angegeben.

die Gleichung 6.2, die Barrierendicke bestimmen. Die hochohmigste Probe ($v_{\text{Co}} = 24\%$) hat einen T_0 -Wert von 1160 K. Mit steigendem v_{Co} nimmt der Widerstand der Proben und dementsprechend der T_0 ab. Die Probe h, mit einem Co-Anteil von 32%, hat einen T_0 -Wert von nur noch 20 K. Mit der Bandlücke des isolierenden C₆₀ ($V_B = 1,7$ eV) lässt sich der Wellenvektor der tunnelnden Elektronen zu $\kappa \approx 4,7 \text{ nm}^{-1}$ berechnen. Ausgehend von dem Kugelkondensatormodell (siehe Abschnitt 6.1.1) lässt sich nun mit der Dielektrizitätskonstante von C₆₀ ($\epsilon \approx 4,4$) [77] die Barrierendicke s berechnen. Für die Probe a mit dem höchsten T_0 ($v_{\text{Co}} = 24\%$) ergibt sich für s ein Wert von $s \approx 0,3$ nm. Die Probe h mit dem kleinsten v_{Co} liefert für s einen Wert von 0,04 nm. Die ermittelten s -Werte sind eindeutig

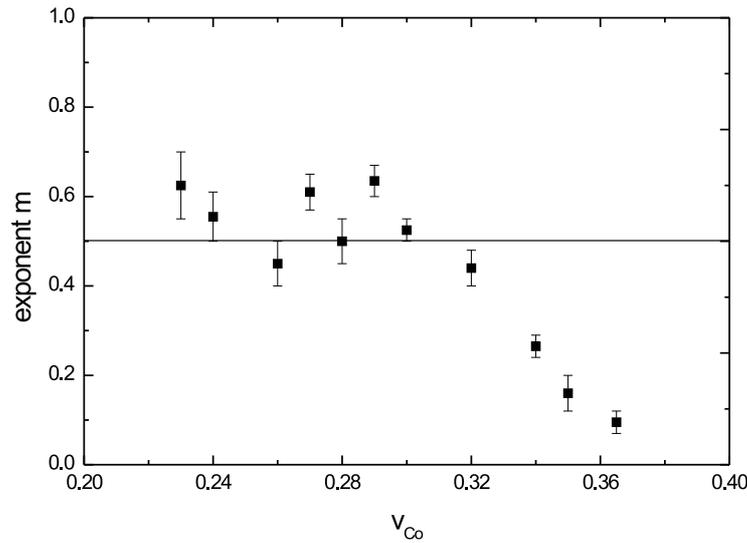


Abbildung 6.23: Die aus $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^m$ bestimmten m -Werte für die untersuchten Proben als Funktion von Co-Volumenanteil. Proben mit $v_{Co} > 32\%$ weisen einen Exponent m auf, der eindeutig kleiner als 0,5 sind.

zu klein, um es zu ermöglichen, dass ein C_{60} -Molekül mit einem Durchmesser von $d \approx 1$ nm zwischen zwei Clustern Platz nehmen könnte. Dieses Problem war auch bei den anderen untersuchten Systemen festzustellen. Der Unterschied zwischen der Barrierendicke und der Molekülgröße wurde auf die Bildung der Perkolationsaggregate von Co-Clustern zurückgeführt. Die Bildung solcher Aggregate führt zu einem größeren effektiven Clusterdurchmesser und demzufolge zu einem kleineren Wert für $E_C = e^2/2C$, was letztendlich größere Barrierendicken zur Folge hat.

Tunnelmagnetowiderstand

An den Co/ C_{60} -Proben wurde auch das magnetoresistive Verhalten bei verschiedenen, konstanten Temperaturen gemessen. Mittels der Gleichung 6.5 wurden die in den Temperaturbereich von $1,77 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$ gemessenen $R(H)$ -Kurven ausgewertet. Die TMR-Daten der Proben a-h sind in der Abbildung 6.24 als Funktion von Temperatur aufgetragen. Die hochohmigste Probe (Probe a) konnte nur bis 7 K gemessen werden und sie zeigt bei dieser Temperatur einen TMR-Wert von 24%. Für die Probe g wurde bei $T = 1,77 \text{ K}$ ein TMR von 29% gemessen. Die Probe h zeigt hingegen einen deutlich kleineren Wert, bei $T = 3 \text{ K}$ beträgt der TMR dieser Probe nur noch 5,2%.

Wie aus dem Diagramm 6.24 zu erkennen ist, nimmt der TMR in allen Proben mit zunehmender Temperatur ab, ähnlich wie in allen bisher vorgestellten Systemen. Die zwei durchgezogenen Linien sind Fits an den TMR-Daten der Proben a und h mittels Gleichung 6.6. Sie repräsentieren die Ober- und Untergrenze der möglichen TMR-Werte, die an diesem System gemessen wurden. Wir erhalten TMR(0)-

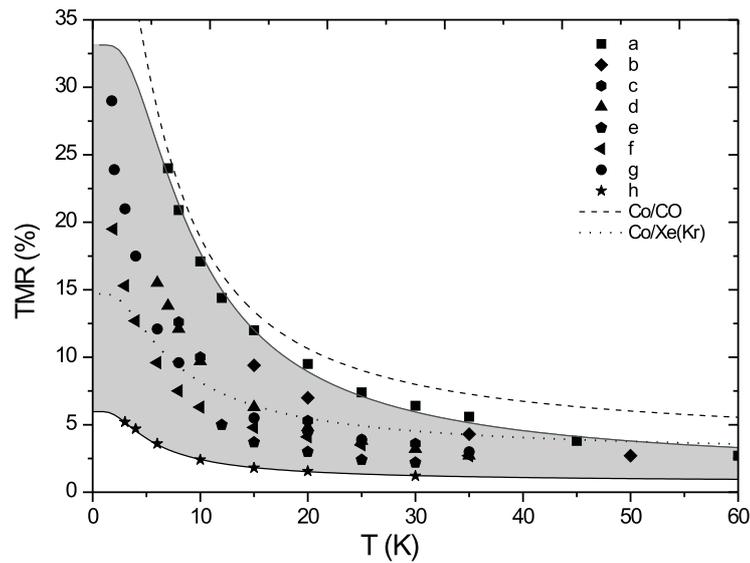


Abbildung 6.24: Temperaturabhängigkeit des TMR für Proben a-h. Die schattierte Fläche repräsentiert den Bereich, der alle gemessenen TMR-Werte beinhaltet. Die durchgezogenen Linien sind Fits mittels Gleichung 6.6. Die gestrichelte Linie zeigt den TMR-Verlauf in Co/CO-System und die gepunktete Linie den in Co/Kr(Xe)-Proben [13].

Werte zwischen 33% (obere Grenze) und 6% (untere Grenze). Zur besseren Sicht ist der Bereich zwischen diesen beiden Extremen durch die schattierte Fläche gekennzeichnet. Sie beinhaltet alle möglichen TMR-Werte von den Proben a-h. Die gestrichelte Linie repräsentiert den TMR-Verlauf in dem Co/CO-System (siehe Abschnitt 6.1.1). Zum Vergleich ist auch der TMR(T)-Verlauf in wechselwirkungsfreien, granularen Co/Kr(Xe)-Systemen [13] dargestellt (gepunktete Linie). Ein überraschendes Ergebnis ist, dass der TMR in diesem System sehr stark von dem Co-Volumenanteil v_{Co} abhängt. Mit zunehmendem v_{Co} nimmt der TMR rapide ab. Dieses Verhalten wurde zuletzt in Co/C₂H₄-Proben beobachtet und keines der anderen untersuchten Systeme zeigte eine derartige Abhängigkeit. Die Probe mit dem kleinsten v_{Co} (Probe a, $v_{Co} = 23\%$) zeigt einen ähnlichen TMR(T)-Verlauf, wie der in den Co/CO-Proben (siehe Abschnitt 6.1.1). Trotz des linearen Verlaufs in dem $\rho(T^{-1/2})$ -Verhalten, weist die Probe h mit dem höchsten v_{Co} ($v_{Co} = 32\%$) TMR-Werte auf, die nahezu eine Größenordnung kleiner sind als die der hochohmigsten Probe. Sie sind sogar kleiner als die beobachteten TMR-Werte in granularen Co/Kr(Xe)-Proben [13]. Um diese Ergebnisse zu verstehen, haben wir in Abbildung 6.25 die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen TMR-Werte der Proben, deren Widerstand einen Tunnelcharakter aufweist ($23\% \leq v_{Co} \leq 32\%$), auf die TMR-Werte der Probe a ($v_{Co} = 23\%$) normiert und gegen v_{Co} aufgetragen. Es ist eine deutliche, lineare Abnahme in dem normierten TMR-Verlauf zu erkennen. Diese Linearität verschwindet aber ab $v_{Co} > 32\%$, wo der Exponent m

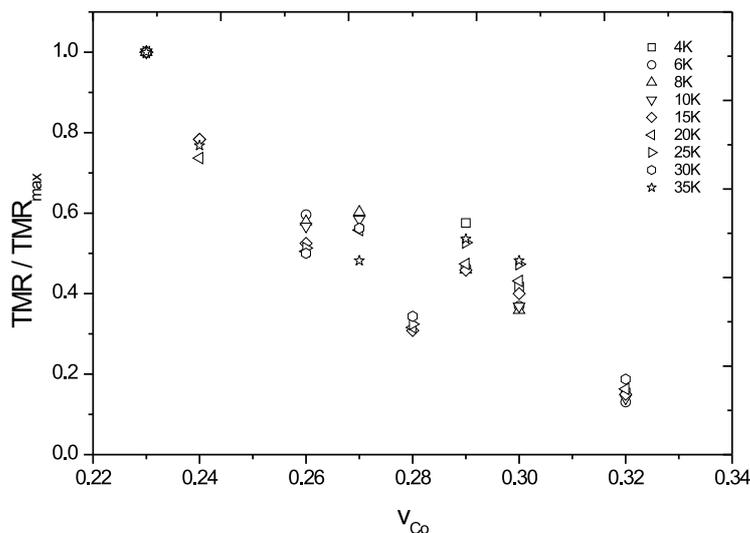


Abbildung 6.25: Die bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen TMR-Werte der untersuchten Tunnelproben (a-h) normiert auf die TMR-Werte der hochohmigsten Probe (Probe a) bei der entsprechenden Temperatur aufgetragen gegen Co-Volumenanteil v_{Co} .

beginnt deutlich unter den typischen, theoretisch erwarteten Wert für granulare Systeme ($m = 0,5$) zu fallen.

Proben mit $32\% < v_{Co} < 36,5\%$, d.h. Proben mit einem deutlich kleineren Exponenten m als $0,5$, zeigen immer noch eine Hysterese in dem Magnetowiderstand. Dies bedeutet, dass diese Proben ein magnetoresistives Verhalten aufwiesen. Der TMR-Betrag bei diesen Proben liegt allerdings deutlich unterhalb dem der Probe h. Proben mit $v_{Co} \geq 50\%$ zeigen dagegen keine Hysterese mehr, $\Delta R/R$ beträgt hier nur noch $\approx 0,03\%$ und es scheint, dass es sich hier um einen intrinsischen Magnetowiderstand der Co-Cluster handeln.

Aus den mittels der Fits ermittelten $TMR(0)$ -Werten erhält man für die Spinpolarisation Werte zwischen 25% und 70% . Während die Spinpolarisation der Probe mit dem kleinsten Co-Volumenanteil vergleichbar mit der Spinpolarisation in anderen, bisher vorgestellten Systemen, ist und genauso wie in diesen Systemen eine Erhöhung aufweist, zeigt die Probe mit dem größten Co-Volumenanteil einen $|P|$ -Wert, der die Spinpolarisation im Co/Edelgas-System unterschreitet. Auf dieses Problem wird im Kapitel 7 näher eingegangen.

6.2 Systeme mit Ni-Clustern und isolierenden Materialien

Die ersten magnetoresistiven Untersuchungen an ferromagnetischen Ni-Clustern wurden im Jahre 1971 von Gittleman *et al.* vorgestellt [5]. Seitdem hat es ei-

ne Vielzahl von experimentellen Untersuchungen und theoretischen Überlegungen zum TMR und der Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen in Systemen aus Ni-Clustern und isolierenden Materialien gegeben.

Im Kapitel 6.1 wurde der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Co-Clusteroberfläche und verschiedenen isolierenden Molekülen auf den TMR untersucht. Aus den TMR-Daten wurde die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen bestimmt und mit der von Bulk-Kobalt verglichen. Dabei kommt es auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen der Clusteroberfläche und dem isolierenden Molekül an, ob und wie stark die Spinpolarisation beeinflusst wird. Für das Co/CO-System erhielten wir eine Spinpolarisation von $|P| \simeq 80\%$, die um den Faktor 2 größer als die Spinpolarisation in wechselwirkungsfreien, granularen Co/Kr(Xe)-Proben ist [13].

Angetrieben von der Frage, wie sich der TMR in Systemen aus Ni-Clustern und isolierenden Atomen oder Molekülen beeinflussen lässt, wurden drei neue Systeme hergestellt und untersucht. Dabei wurden Krypton (Kr), Xenon (Xe) und Kohlenmonoxid (CO) als isolierende Atome bzw. Moleküle eingesetzt. Von besonderem Interesse war dabei nicht nur den Einfluss der Wechselwirkungen auf den TMR zu untersuchen, sondern auch die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen in verschiedenen Systemen zu bestimmen und mit der von Bulk-Nickel zu vergleichen. Trotz der zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten ist immer noch vieles über die Spinpolarisation von Ferromagneten ungeklärt. Bandstrukturrechnungen zeigen in Ni eine sehr hohe Zustandsdichte der Minoritätselektronen am Fermi-Niveau. Aus diesem Grund erwartete man anfänglich eine sehr hohe negative Spinpolarisation bis zu 100%. Aufgrund einer s-d-Hybridisierung tragen aber hauptsächlich die beweglicheren s-Elektronen zum Tunnelstrom bei. Daher erhält man für die Spinpolarisation in Ni einen viel kleineren Wert. Bandstrukturrechnungen von Stearns [41] lieferten für die Spinpolarisation von Ni einen Wert von 10%. Diese Rechnungen stimmten mit dem anfänglichen, experimentell ermittelten Wert überein. Aufgrund der verbesserten Technik in der Probenpräparation stellte man in den letzten Jahren Abweichungen von diesem Wert fest. Deutlich höhere Werte bis zu 33% wurden gemessen [42]. Zudem stellte man fest, dass P in einkristallinem Ni eine Abhängigkeit von der Kristallorientierung aufweist. Die neuesten Messungen an polykristallinem Ni unter idealisierten Bedingungen liefern eine Spinpolarisation von 46% [44].

Aus diesem Blickwinkel können die Untersuchungen an granularen Systemen, bestehend aus Ni-Clustern und isolierenden Materialien wertvolle Informationen über die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen im ferromagnetischen Ni liefern. Da in granularen Co/Kr(Xe)-Systemen keine Wechselwirkung zwischen Clusteroberfläche und der Matrix vorhanden ist, wurden sie als Referenzsysteme betrachtet. Auch die granularen Ni/Kr(Xe)-Systeme könnten deshalb für die anderen Systeme als Referenzsystem dienen.

6.2.1 Das System Ni-Cluster/Kr(Xe)

Die Filmherstellung erfolgte durch das gleichzeitige Aufdampfen von wohldefinierten Ni-Clustern und Kr- bzw. Xe-Matrizen (siehe Kapitel 5). Die Edelgase Kr und Xe stellen perfekte Isolatoren dar, so dass die Ni-Cluster in den hergestell-

ten Filmen vollständig von den Kr(Xe)-Matrizen isoliert werden, falls sich der Ni-Volumenanteil unterhalb der sogenannten Perkolationsschwelle befindet. Eine einheitliche Größe der Ni-Cluster in den verschiedenen Filmen war wichtig, um den möglichen Clustergrößeneinfluss auf den TMR zu vermeiden. Um die Messergebnisse auch mit denen in granularen Co/Kr(Xe)-Systemen zu vergleichen, bemühte man sich zusätzlich darum, dass sich die Ni-Cluster bezüglich der Größe nicht von den Co-Clustern unterscheiden. Die entscheidende Frage bei der Filmherstellung war daher, ob sich die Bildung von Ni-Clustern in der Clusterquelle aus irgend einem Grund von der von Co-Clustern unterscheidet. Vor allem war es notwendig, zu überprüfen, ob sich eine andere Clustergröße ergibt, wenn man die Ni-Cluster unter gleichen Bedingungen herstellt, wie die Co-Cluster. Aus diesem Grund wurden hier die Parameter, die die Clustergröße beeinflussen (siehe Tabelle 6.1), genau so wie bei Co-Clusterherstellung eingestellt. Die hergestellten Ni-Cluster wurden mittels des Transmissionselektronenmikroskops untersucht und ihre Größe mit der von Co-Clustern verglichen. Es ergaben sich keine Unterschiede in der Clustergröße der beiden Elemente.

Widerstandsmessung

Es wurden vier verschiedene Ni/Kr(Xe)-Proben mit unterschiedlichem Ni-Volumenanteil v_{Ni} hergestellt. Die Proben wurden zuerst bezüglich ihres $\rho(T)$ -Verhaltens untersucht. In Abbildung 6.26 sind die $\rho(T)$ -Kurven der vier untersuchten Proben dargestellt. Dabei ist der spezifische Widerstand der Proben auf eine logarith-

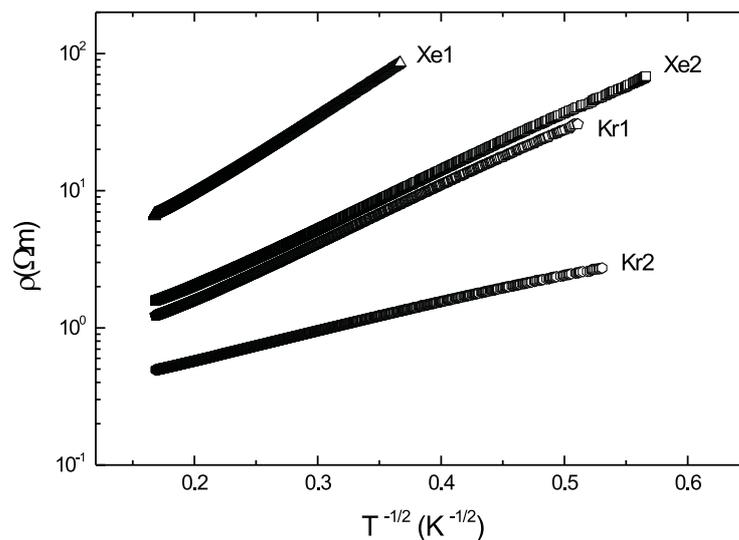


Abbildung 6.26: Spezifischer Widerstand aller untersuchten Ni/Kr(Xe)-Proben aufgetragen gegen $T^{-1/2}$. Die linearen Kurvenverläufe erfüllen das $\rho \propto \exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz.

misch skalierte Achse gegen $T^{-1/2}$ aufgetragen. Alle Kurven zeigen einen linearen $\rho(T^{-1/2})$ -Verlauf. Das ist ein Hinweis darauf, dass sich die Proben in ihrem isolierenden Bereich befinden, d.h., dass der Ni-Volumenanteil in diesen Proben unterhalb der Perkolationschwelle liegt. Es befindet sich kein durchgehender Pfad in den Proben und der elektrische Transport erfolgt ausschließlich durch das Tunneln von Elektronen zwischen den benachbarten Clustern. Alle Proben erfüllen damit das $\rho \propto \exp(T_0/T)^{-1/2}$ -Gesetz, wie es auch von der Theorie erwartet wird.

Die spezifischen Widerstände der Proben liegen um mehr als eine Größenordnung auseinander. Die Proben unterscheiden sich zum einen durch ihren Ni-Volumenanteil und zum anderen durch ihre Matrix. Die beiden hochohmigeren Proben besitzen Xe als isolierende Matrix und die zwei niederohmigeren Kr.

Mittels der Schwingquarzdaten kann man die Ni-Volumenanteile der verschiedenen Proben bestimmen. Sie sind in Tabelle 6.6 angegeben. Aus der Geradenanpassung an die $\rho(T^{-1/2})$ -Kurven kann man, wie auch vorhin bei den anderen Systemen gesehen, die T_0 -Werte bestimmen. Sie sind ebenfalls aus der Tabelle 6.6 zu entnehmen. Ein Vergleich zwischen den T_0 -Werten der hier vorgestellten Ni/Edelgas-Proben und denen von Co/Edelgas-Proben (siehe [11]) zeigt, dass bei einem ähnlichen Clustervolumenanteil die T_0 -Werte in Ni/Edelgas-Systemen viel kleiner sind (die $\rho(T^{-1/2})$ -Kurven sind viel flacher). Dies lässt sich auf eine stärkere Clusteraggregation in Ni/Edelgas-Proben zurückführen. Die T_0 -Werte nehmen mit steigendem Clustervolumenanteil ab. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, weil $T_0 \propto sE_C$ ist. Geht man bei der Clusteranordnung in den Proben von einem Kugelkondensatormodell aus (siehe Kapitel 6.1.1), so ergibt sich $T_0 \propto s^2$. Da s mit zunehmendem v_{Ni} abnimmt, sollte auch T_0 abnehmen.

Aus den ermittelten T_0 -Werten kann man die Barrierendicke s bestimmen (siehe Kapitel 6.1.1). Um s zu bestimmen, muss κ , der Wellenvektor der tunnelnden Elektronen, berechnet werden (Kapitel 6.1.1). Dazu benötigt man die Bandlücke der isolierenden Matrix. Sie beträgt für Xenon $E_g(\text{Xe}) = 9,3$ eV und für Krypton $E_g(\text{Kr}) = 11,6$ eV [78]. Bei der Berechnung der Kapazität C geht das isolierende Material über die Dielektrizitätszahl ϵ erneut ein. Sie beträgt: $\epsilon(\text{Xe}) = 1,98$ und $\epsilon(\text{Kr}) = 1,78$. Die mittels dieser Daten berechneten s -Werte sind ebenfalls in Tabelle 6.6 zusammengestellt. Die ermittelten s -Werte sind eindeutig zu klein, um ein Xe-Atom (Durchmesser 4,4 Å) [78] bzw. ein Kr-Atom, dessen Durchmesser nur geringfügig kleiner ist, zwischen zwei Clustern zu plazieren. Dieses Problem war auch bei den anderen untersuchten Systemen festzustellen. Der Unterschied zwi-

Probe	Xe1	Xe2	Kr1	Kr2
$T_0(K)$	161	91	90	24
$s(\text{Å})$	0,47	0,35	0,33	0,17
$v_{Ni}(\%)$	(16 ± 2)	(18 ± 2)	(21 ± 2)	(23 ± 2)

Tabelle 6.6: Die aus der Geradenanpassung an die Widerstandskurven erhaltenen T_0 -Werte, sowie die berechneten Barrierendicken s für alle untersuchten Ni/Kr(Xe)-Proben. Zur Orientierung sind auch die Ni-Volumenanteile v_{Ni} der verschiedenen Proben angegeben.

schen den berechneten s -Werten und dem Atomdurchmesser wird auf die Bildung der Perkolationsaggregate von Ni-Clustern zurückgeführt. Die Bildung solcher Aggregate führt zu einem größeren effektiven Clusterdurchmesser und demzufolge zu einem kleineren Wert für $E_C = e^2/2C$, was letztendlich eine größere Barrierendicke zur Folge hat als berechnet.

TMR-Messungen

Die vier vorgestellten Proben wurden bezüglich ihres magnetoresistiven Verhaltens untersucht. Dazu wurde nach erfolgter Temperaturstabilisierung ein äußeres Magnetfeld $\mu_0 H$ angelegt und die Widerstandsänderung gemessen. Aus den gemessenen $R(H)$ -Kurven wurde dann der TMR mittels der Gleichung 6.5 bestimmt. In Abbildung 6.27 sind die gemessenen TMR-Werte aller untersuchten Proben gegen die Temperatur aufgetragen. Wie aus dem Diagramm zu erkennen ist, unterscheiden sich die TMR-Werte der verschiedenen Proben nur unwesentlich, obwohl die spezifischen Widerstände dieser Proben um eine Größenordnung auseinander liegen (siehe Abbildung 6.26). Der geringe Unterschied im TMR der verschiedenen Proben ist vernachlässigbar und eine eindeutige Abhängigkeit des TMR von dem Matrixmaterial (Xe und Kr) sowie dem Ni-Volumenanteil nicht festzustellen. Insofern ist der TMR in diesen Systemen, genauso wie bei den granularen Co/Kr(Xe)-Proben, unabhängig von der Barrierenhöhe und -dicke. Dies stimmt mit der Theorie überein, die besagt, dass im Limit hoher Barrieren der TMR unabhängig von der Barrierenhöhe und -dicke wird (siehe Kapitel 4).

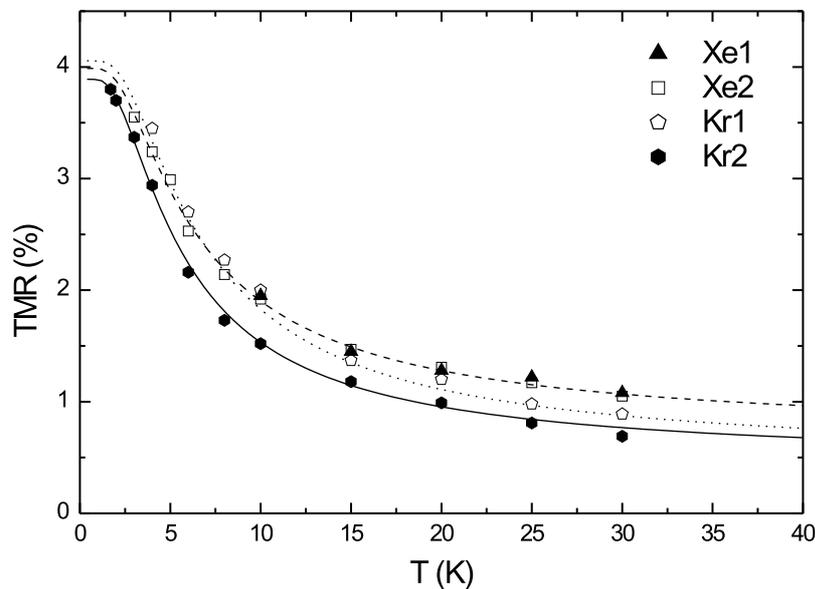


Abbildung 6.27: Die gemessenen TMR-Werte aller untersuchten Ni/Kr(Xe)-Proben als Funktion von Temperatur. Die drei Linien sind Fits mittels Gleichung 6.6 an die TMR-Daten der Proben Xe2, Kr1 und Kr2.

Die drei eingezeichneten Linien in Abbildung 6.27 zeigen die Fits an den TMR-Daten der Proben Xe2, Kr1 und Kr2 mittels der Gleichung 6.6. Bei der Probe Xe1 waren wegen zu hohem Widerstand keine TMR-Messungen bei tiefen Temperaturen ($T < 10$ K) möglich. Die TMR-Werte dieser Probe und die der Probe Xe2 liegen praktisch aufeinander. Aus diesem Grund wurde auf ein Einzeichnen des Fits an TMR-Daten der Probe Xe1 verzichtet. In Tabelle 6.7 sind die durch die Fits erhaltenen Werte für die Parameter TMR(0), E und A zusammengestellt. Alle Proben zeigen nahezu den gleichen TMR(0)-Wert [TMR(0) = $(4,0 \pm 0,1)\%$]. Vergleicht man nun den in Ni/Kr(Xe)-Proben gewonnenen TMR(0)-Wert mit dem in Co/Edelgas-Proben, so stellt man fest, dass der TMR(0) in Ni/Kr(Xe)-Proben um mehr als den Faktor drei kleiner ist. Mit dem TMR(0)-Wert und mittels der Jullière-Formel für granulare Systeme, $\text{TMR} = P^2/(1+P^2)$, lässt sich die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen berechnen. Der ermittelte TMR(0)-Wert entspricht einer Spinpolarisation von $|P| = (20 \pm 2)\%$. Wie schon weiter oben erwähnt, erhält man in granularen Co/Edelgas-Proben eine Spinpolarisation von $|P| \approx 42\%$, die perfekt mit der durch Tunnelexperimente bestimmten Spinpolarisation von Bulk-Kobalt übereinstimmt. Im Vergleich zu dem Co/Kr(Xe)-System ist die Spinpolarisation im Ni/Kr(Xe)-System um den Faktor 2 kleiner. Auf diese Erkenntnisse wird im Kapitel 7 näher eingegangen.

Probe	Parameter			
	TMR(0)(%)	E (K)	A	P (%)
Xe2	$(4,0 \pm 0,1)$	(8 ± 1)	$(0,43 \pm 0,02)$	(20 ± 2)
Kr1	$(4,0 \pm 0,1)$	(9 ± 1)	$(0,50 \pm 0,02)$	(21 ± 2)
Kr2	$(3,9 \pm 0,1)$	(8 ± 1)	$(0,51 \pm 0,02)$	(20 ± 2)

Tabelle 6.7: Zusammenstellung der gewonnenen Parameter aus den Fits an die TMR-Daten der Ni/Kr(Xe)-Proben. Alle Fitfunktionen liefern nahezu den gleichen Wert für die Spinpolarisation $|P|$.

6.2.2 Das System Ni-Cluster/Kohlenmonoxid (CO)

Durch die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Messdaten in Ni/Kr(Xe)-Proben besitzt man ein Referenzsystem, in dem keine Wechselwirkungen zwischen Ni-Clustern und den isolierenden Matrizen vorliegen. Aus diesem Grund ist es möglich, durch TMR-Messungen in anderen Systemen, mögliche Wechselwirkungen zwischen Ni-Clusteroberfläche und isolierenden Molekülen zu studieren. Hierzu wurde aufgrund der beobachteten, starken Erhöhung des TMR im Co/CO-System Kohlenmonoxid (CO) als isolierendes Material gewählt.

Im Kapitel 6.1.1 haben wir gesehen, dass durch die Deposition von im Strahl vorgefertigten Co-Clustern in Anwesenheit von CO-Gasmolekülen auf ein Substrat Co/CO-Filme hergestellt werden können, in denen die Co-Cluster vollständig mit einer CO-Schicht umhüllt sind. Die hergestellten Proben zeigen bei tiefen Temperaturen große TMR-Werte von bis zu 50%. Sie waren mehr als den Faktor drei

Probe	A	B	C	D
T_0 (K)	1726	1033	668	642
CO-Gasdruck(mbar)	$9,3 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-6}$

Tabelle 6.8: Die aus der Geradenanpassung an die $\ln\rho(T^{-1/2})$ -Daten ermittelten T_0 -Werte der untersuchten Ni/CO-Proben zusammen mit den CO-Gasdrücken, bei denen die Proben hergestellt wurden.

größer als die in den wechselwirkungsfreien, granularen Co/Edelgas-Proben. Die Frage, ob solche Ergebnisse auch in Ni/CO-Proben zu erzielen sind, war die Motivation für die an diesem System unternommenen Experimente.

Nickel besitzt eine sehr hohe d-Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Kleine Verschiebungen des Fermie-Niveaus, z. B. durch Ladungstransfer, kann daher sowohl die magnetischen Eigenschaften als auch die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen stark beeinflussen. Zudem ist es bekannt, dass eine auf die Ni-Oberfläche deponierte CO-Schicht die d-Minoritätszustände an E_F stark beeinflussen kann [79]. Die Anwesenheit von CO an die Ni/Al₂O₃-Grenzfläche führt zur signifikanten Veränderung der magnetischen Eigenschaften der Grenzfläche. Die Folge ist die Modifikation der sp-d-Interband-Streuung, die die Spinpolarisation beeinflussen kann [44].

Tunnelwiderstand

Zur Analyse der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes wurden insgesamt vier Proben hergestellt, die mit den Buchstaben A bis D gekennzeichnet sind. In Abbildung 6.28 ist der spezifische Widerstand aller hergestellten Proben auf einer logarithmisch skalierten Achse gegen $T^{-1/2}$ aufgetragen. In diesen Proben sind die Ni-Cluster mit den CO-Molekülen umhüllt, so dass kein durchgehender Leitungspfad in der Probe existiert. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass alle Proben das von der Theorie erwartete $\rho \propto \exp(T_0/T)^{-1/2}$ -Verhalten wiedergeben.

Der Widerstand steigt mit abnehmender Temperatur sehr stark an. Eine solche Widerstandserhöhung weist darauf hin, dass kein durchgehender Pfad in den Proben vorhanden ist und die Cluster durch CO-Moleküle isoliert sind.

Die Proben wurden bei verschiedenen CO-Gasdrücken p in der Depositionskammer hergestellt. Mit abnehmendem CO-Gasdruck nimmt der spezifische Widerstand ab (siehe Abbildung 6.28). Der Widerstand der Probe D ($p \approx 3,8 \times 10^{-6}$ mbar) ist um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als der der hochohmigsten Probe A ($p \approx 9 \times 10^{-6}$ mbar).

Durch die Geradenanpassungen an die linearen $\rho(T^{-1/2})$ -Kurven erhält man die Steigung T_0 der Kurven. Die auf diese Weise ermittelten T_0 -Werte sind zusammen mit den CO-Gasdrücken der jeweiligen Proben in der Tabelle 6.8 zusammengestellt. Mit abnehmendem p nimmt auch T_0 monoton ab. Der Grund hierfür liegt möglicherweise darin, dass die Ni-Cluster bei niedrigem CO-Gasdruck nicht vollständig mit den CO-Molekülen bedeckt werden. Wenn die benachbarten Cluster sich berühren, können sie dann auf diese Weise Clusteraggregate bilden. Dies führt

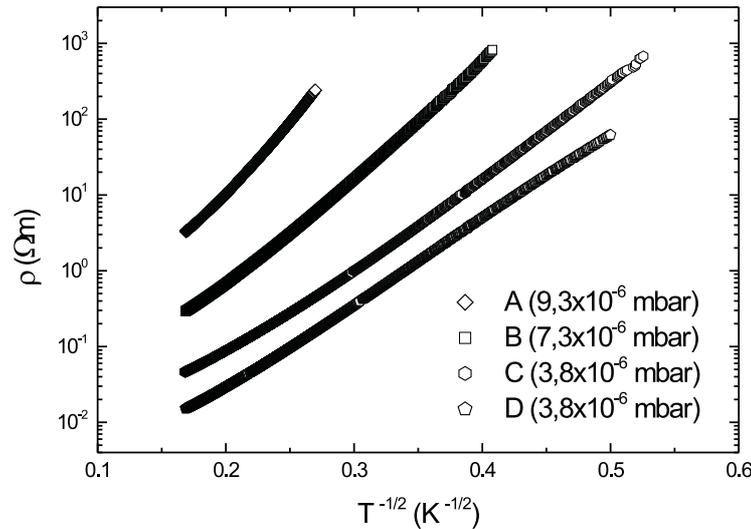


Abbildung 6.28: Spezifischer Widerstand aller untersuchten Ni/CO-Proben aufgetragen gegen $T^{-1/2}$. Die linearen Kurvenverläufe erfüllen das $\rho \propto \exp(AT^{-1/2})$ -Gesetz.

zu einer Erhöhung der mittleren Clustergröße und daher zu einer Reduzierung der Coulombenergie E_C , was kleinere T_0 -Werte zur Folge hat.

TMR-Messungen

Die hergestellten Proben wurden bezüglich ihres magnetoresistiven Verhaltens untersucht. Dazu wurde bei konstanten Temperaturen ein äußeres Magnetfeld $\mu_0 H$ angelegt und die Widerstandsänderung gemessen, während das Feld auf den entgegengesetzten Wert $-\mu_0 H$ gefahren wurde. Bei einem angelegten Magnetfeld von $\mu_0 H_{max} = 1,2$ T und einer Temperatur von $T = 3$ K nimmt der Widerstand der Probe D um ca. 6% ab.

Die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes der verschiedenen Proben wurde in einem Temperaturbereich von $3K \leq T \leq 100K$ gemessen. Der TMR lässt sich dann aus den gemessenen $R(H)$ -Kurven und mittels der Gleichung 6.5 berechnen. In Abbildung 6.29 sind die gemessenen TMR-Werte aller untersuchten Proben als Funktion von Temperatur aufgetragen. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass die TMR-Werte verschiedener Proben keinerlei Unterschiede aufweisen. Die verschiedenen Punkte liegen praktisch auf einer Kurve, d.h. die TMR-Daten sind vollkommen probenunabhängig. Das gleiche Verhalten wurde auch in granularen Co/CO-Proben beobachtet. Dieser experimentelle Befund zeigt, dass jeder Ni-Cluster mit einer einzigen CO-Schicht bedeckt ist und daher den tunnelnden Elektronen im System eine konstante Barrierendicke zur Verfügung steht. Aus dem Diagramm wird auch ersichtlich, dass der TMR stark temperaturabhängig ist und mit zunehmender Temperatur stark abnimmt. Bei einer Temperatur von 100 K beträgt er nur noch $\approx 0,1\%$.

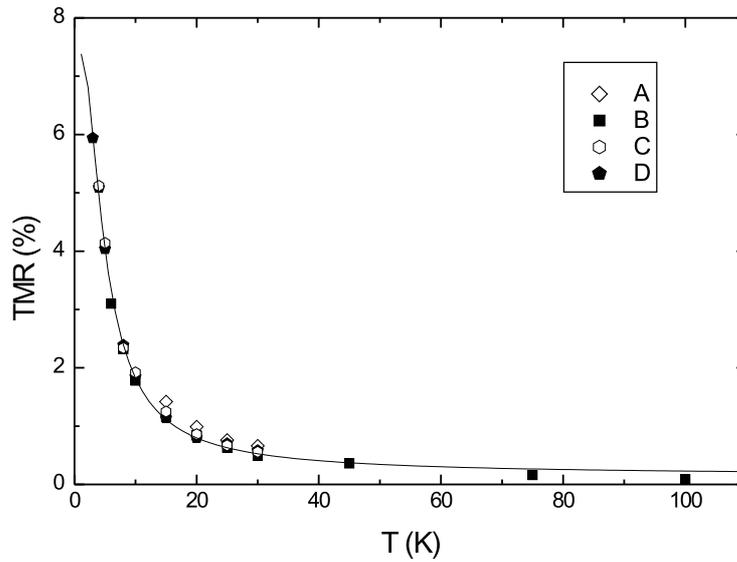


Abbildung 6.29: Die gemessenen TMR-Werte aller untersuchten Ni/CO-Proben als Funktion von Temperatur. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mittels Gleichung 6.6 an die TMR-Daten der Proben.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 6.29 ist ein Fit mittels der Gleichung 6.6 an die gemessenen TMR-Daten. Der Fit beschreibt die Messdaten in dem ganzen Temperaturbereich sehr gut. Man erhält folgende Werte für die Fitparameter: $E = (7,9 \pm 0,2)$ K, $A = (0,76 \pm 0,02)$ und $\text{TMR}(0) = (7,4 \pm 0,02)\%$. Der erhaltene $\text{TMR}(0)$ -Wert in diesem System ist um den Faktor zwei größer als der in Ni/Edelgas-Proben [$\text{TMR}(0) \approx 4\%$]. Dieser Wert entspricht nach Jullière-Formel einer Spinpolarisation von $|P| = (28 \pm 2)\%$. Im Vergleich zu dem ermittelten P -Wert in Ni/Kr(Xe)-Proben ($|P| \approx 20\%$) ist dieser Wert um ungefähr 40% erhöht. Die mögliche Ursache der beobachteten Erhöhung des $\text{TMR}(0)$ und der Spinpolarisation, sowie der Unterschied zwischen den ermittelten Spinpolarisationen im Ni/CO- und Co/CO-System wird im Kapitel 7 diskutiert.

Kapitel 7

Diskussion

7.1 Systeme mit Co-Clustern und isolierenden Materialien

Die Messergebnisse für Systemen aus Co-Clustern und isolierenden CO-, C₂H₄-, C₂H₂-, C₆H₆- und C₆₀-Molekülen wurden im Kapitel 6.1 präsentiert. Diese Systeme wurden dort in die 3 Klassen Co/CO, Co/C_nH_m und Co/C₆₀ eingeteilt. Die aus den TMR-Untersuchungen ermittelten Spinpolarisationen $|P|$ sind in der Tabelle 7.1 zusammengestellt. Im Co/C₂H₄- und Co/C₆₀-System variiert die Spinpolarisation zwischen einem minimalen (entsprechend einem großen Co-Volumenanteil v_{Co}) und einem maximalen Wert (entsprechend einem kleinen Co-Volumenanteil). Als Vergleich sind die $|P|$ -Werte der Co/Kr(Xe)- [13] Co/CH₄- [63] und Co/CO₂-Systeme [10] ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Aus der Tabelle und den im Kapitel 6.1 vorgestellten Ergebnissen kann man folgendes zusammenfassen:

(i) Während die ermittelten $|P|$ -Werte in den ersten drei Systemen, nämlich im Co/CO-, Co/C₂H₂- und Co/C₆H₆-System, probenunabhängig sind, hängen sie im Co/C₂H₄- und Co/C₆₀-System sehr stark von dem Widerstand der Proben, d. h. von dem Co-Volumenanteil, ab. Mit zunehmendem Co-Volumenanteil v_{Co} (abnehmender Barrierendicke s) nimmt die Spinpolarisation im Co/C₂H₄- und Co/C₆₀-System ab.

(ii) Der Unterschied in den $|P|$ -Werten der drei ersten Systemen ist relativ klein.

System	Co/CO	Co/C ₂ H ₂	Co/C ₆ H ₆	Co/C ₂ H ₄	Co/C ₆₀
$ P $ % (± 2)	80	61	64	42-70	25-70

System	Co/Kr(Xe)	Co/CH ₄	Co/CO ₂	-	-
$ P $ %	42	47	68	-	-

Tabelle 7.1: Die ermittelten Werte für die Spinpolarisation $|P|$ der untersuchten Systeme. Im Co/C₂H₄ und Co/C₆₀ variiert die Spinpolarisation mit der Barrierendicke (siehe Kapitel 6.1). Zusätzlich sind die $|P|$ -Werte in Co/Kr(Xe)- [13], Co/CH₄- [63] und Co/CO₂-Proben [10] angegeben.

Auch die hochohmigsten Co/C₂H₄ und Co/C₆₀-Proben weisen nahezu denselben Wert für die Spinpolarisation auf wie die anderen drei Systeme. Diese Werte sind im Vergleich zu der Spinpolarisation in granularen, wechselwirkungsfreien Co/Kr(Xe)-Proben, die als Referenzsystem dienen [13], und im Co/CH₄-System [63] stark erhöht. Sie sind vergleichbar mit der Spinpolarisation im Co/CO₂-System [10]. Die Spinpolarisation der niederohmigsten Co/C₂H₄-Probe ($|P| = 42\%$) ist hingegen gleich der in Co/Kr(Xe)-Proben, während die niederohmigste Co/C₆₀-Probe einen deutlich kleineren Wert für die Spinpolarisation ($|P| = 25\%$) aufweist.

Im folgenden wollen wir zum einen die in diesen Systemen beobachtete Erhöhung der Spinpolarisation und zum anderen ihre Abhängigkeit von der Tunnelbarrierrdicke s (nur im Co/C₂H₄- und Co/C₆₀-System) erklären. Zuerst werden die drei Systeme Co/CO, C₂H₂ und Co/C₆H₆, die nahezu die gleiche Spinpolarisation aufweisen, obwohl die isolierenden Moleküle bezüglich ihrer Struktur und Bindungen unterschiedlich sind, diskutiert. Anschließend werden die Systeme Co/C₂H₄ und Co/C₆₀ diskutiert, in denen die Spinpolarisation stark mit der Barrierrdicke variiert.

7.2 Erklärung der erhöhten Spinpolarisation

7.2.1 Die Systeme Co/CO, C₂H₂ und Co/C₆H₆

In diesem Kapitel werden die möglichen Gründe für die Erhöhung des TMR bzw. der Spinpolarisation in den Systemen Co/CO, C₂H₂ und Co/C₆H₆ diskutiert. Zuerst soll überprüft werden, ob eine magnetische Nahordnung zwischen den Clustern der Grund für die Erhöhung des TMR(0) und der Spinpolarisation in diesen Systemen sein kann. Nach dem Jullière-Modell ist der TMR gegeben durch $\text{TMR} = P^2/(1+P^2)$. Diese Beziehung zwischen dem TMR und der Spinpolarisation P verändert sich, sobald eine Nahordnung der magnetischen Momente aufgrund einer Wechselwirkung zwischen den Clustern vorhanden ist. Den Einfluss der magnetischen Nahordnung auf den TMR kann man berücksichtigen, indem man die rechte Seite dieser Gleichung mit einem Faktor α versieht. Damit erhält man für den TMR die Beziehung $\text{TMR} = \alpha P^2/(1+P^2)$. Der Faktor α stellt ein Maß für die kurzreichweitigen Korrelationen dar und liegt im Bereich $0 \leq \alpha \leq 2$. Für die zufällige Verteilung von Co-Clustermomenten ist $\alpha = 1$. Sind ferromagnetische Korrelationen im System vorhanden, so ist $\alpha < 1$ (TMR wird kleiner) und für antiferromagnetische Korrelationen erhält man $\alpha > 1$ (TMR wird erhöht). Es bleibt zu überprüfen, ob solche Nahordnungen in den Co/CO-Proben vorliegen. Informationen über das Vorhandensein solcher Korrelationen kann man erhalten, indem man die Hysteresekurve $m(H)$ der Proben bei tiefen Temperaturen analysiert. Aus den gemessenen $\Delta R/R$ -Daten lässt sich die relative Magnetisierung $m(H) = M(H)/M(H_S)$ über die folgende Beziehung berechnen [81]:

$$-\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H_C) - R(H)}{R(H_C)} = \frac{\alpha P^2 m^2(H)}{1 + P^2 m^2(H)}. \quad (7.1)$$

In Abbildung 7.1 ist die $\Delta R/R$ -Kurve einer Co/CO-Probe (Probe D1, siehe Kapitel 6.1.1) bei 1,7 K (a) und die daraus resultierende relative Magnetisierung $m(H)$

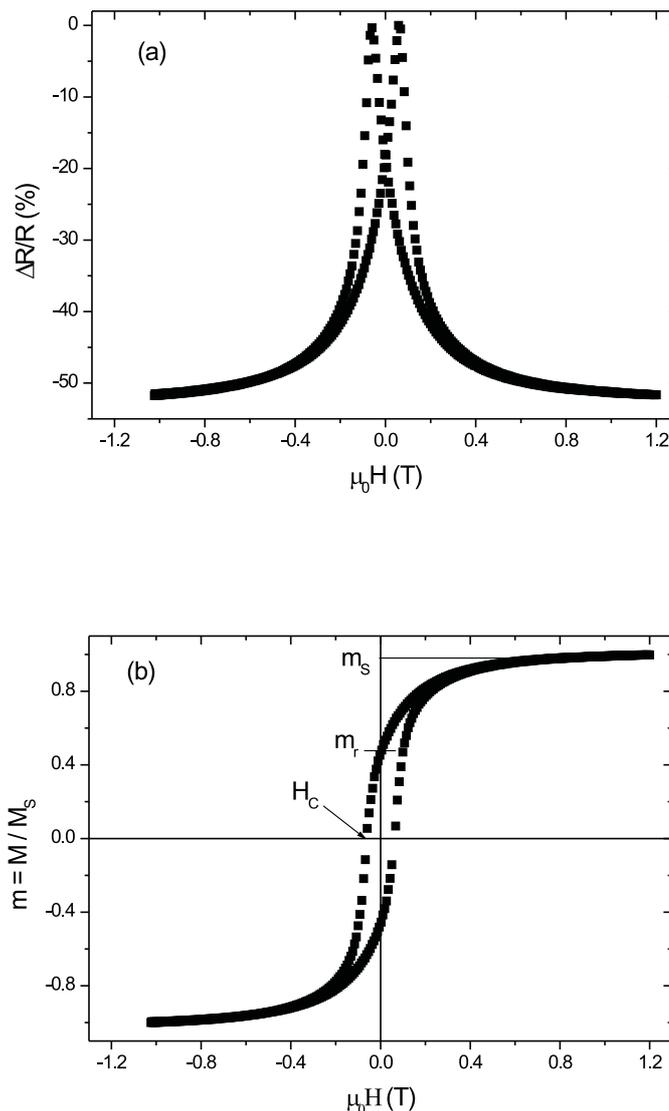


Abbildung 7.1: Die $\Delta R/R$ -Kurve einer Co/CO-Probe (Probe D1, siehe Kapitel 6.1.1) bei $T = 1,7$ K (a) und die daraus resultierende relative Magnetisierung (b).

(b) dargestellt. Die Analyse der Hysteresekurve liefert für die Remanenzmagnetisierung $m_r = M(0)/M(H_S)$ einen Wert von $m_r = (0,47 \pm 0,01)$. Dieser Wert unterscheidet sich nur sehr wenig von dem theoretischen Wert, der für ein Ensemble zufällig orientierter, wechselwirkungsfreier Eindomänenteilchen erwartet wird [$(m_r)_{th} = 0,5$, siehe Kapitel 2]. Auch in den anderen hier untersuchten Systemen stellt man keine merkliche Abweichung des m_r -Wertes von dem theoretischen Wert fest. Damit wird die Existenz magnetischer Nahordnungen zwischen den Clustern, die den TMR in den untersuchten Systemen beeinflussen und damit zu einer Erhöhung von TMR bzw. der Spinpolarisation führen kann, ausgeschlossen. Zur Bestätigung dieser Schlussfolgerung wurde zusätzlich die Temperaturabhän-

gigkeit des Koerzitivfeldes $H_C(T)$ untersucht. Für ein Ensemble aus zufällig orientierten nicht-wechselwirkenden Teilchen erwartet man theoretisch einen linearen Zusammenhang zwischen H_C und $T^{0,77}$. Die Koerzitivfelder der untersuchten Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen und gegen $T^{0,77}$ aufgetragen (siehe als Beispiel die Abbildung 6.13). Die gemessenen Daten gehorchen dem theoretischen Gesetz ($H_C(T) \propto T^{0,77}$), d.h. es existiert keine Nahordnung im System. Es gibt also zwei experimentelle Beweise dafür, dass in den untersuchten Systemen keine Wechselwirkungen zwischen Co-Clustern vorliegen, die zu einer magnetischen Nahordnung und damit zu einer Änderung, insbesondere zu einer Erhöhung des TMR führen können.

Der Grund für die starke Erhöhung des TMR in diesen Systemen ist viel mehr in der Wechselwirkung zwischen den isolierenden Molekülen und den Oberflächenatomen von Co-Clustern zu suchen. Der Einfluss der CO-Adsorption auf die ferromagnetische Resonanz (FMR) von kleinen Co-Partikeln auf Al_2O_3 ist von Hill *et al.* [64] untersucht worden. Die dort durchgeführten Experimente zeigen offenbar eine Reduzierung der magnetischen Momente μ_{Co} der Co-Oberflächenatome. Eine Reduzierung der magnetischen Oberflächenmomente aufgrund der Adsorption von CO widerspricht den hier vorgestellten TMR-Ergebnissen nicht. TMR-Messungen liefern die Spinpolarisation $|P|$ der tunnelnden Elektronen, d.h. die Differenz der Zustandsdichten am Fermi-Niveau zwischen Spin-Up und Spin-Down Elektronen. Das magnetische Moment ist gegeben durch die Differenz in der Besetzung der Spin-Up- und Spin-Down-Bänder. Bandstrukturrechnungen von Moodera *et al.* [42] für Bulk-Kobalt zeigen, dass eine Verschiebung des Fermi-Niveaus von E_F zu E'_F zwar zu einer Abnahme von μ_{Co} , aber zu einer Zunahme der Spinpolarisation der 3d-Elektronen $|P(3d)|$ führen kann (siehe Kapitel 4 und Abbildung 7.2). Eine durch einen Ladungstransfer zwischen den Co-Clustern und dem isolierenden Molekül hervorgerufene Verschiebung des Fermi-Niveaus kann daher die in der FMR beobachtete Reduzierung von μ_{Co} erklären. Die Erhöhung der Spinpolarisation könnte hierdurch nur erklärt werden, wenn bevorzugt Co(3d)-Elektronen tunneln. Wären hingegen die sp-Elektronen an Tunnelprozessen beteiligt, so könnte eine Reduzierung des magnetischen Momentes der Oberflächenatome zu einer Reduzierung der Spinpolarisation führen. Der Grund dafür ist die Abnahme der Spinpolarisation der sp-Elektronen mit abnehmendem μ_{Co} .

Als Erklärung für die in diesen Systemen beobachtete Erhöhung der Spinpolarisation könnte dominierendes d-Elektronen Tunneln in Frage kommen, das aufgrund einer Hybridisierung von Co(3d)- mit O(2p)- oder C(2p)-Elektronen zustande kommt. Da die Spinpolarisation P bei der Berechnung aus den TMR(0)-Werten quadratisch eingeht, lässt sich aus den hier gemessenen Daten das Vorzeichen der Spinpolarisation nicht bestimmen. Sie könnte auch negativ sein. In diesem Fall würde sie der Spinpolarisation der Co(3d)-Elektronen entsprechen ($P \approx 80\%$, [53]). Dies wäre der Fall, wenn nur d-Elektronen zum Tunneln beitragen und die sp-Elektronen keinen Beitrag zum Tunnelstrom liefern. Dieser Fall ist weniger wahrscheinlich, weil Messungen an verschiedenen Co-Tunnelkontakten ausschließlich eine positive Spinpolarisation liefern. Andererseits muss der Betrag der Spinpolarisation aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der sp- und d-Spinpolarisation insgesamt reduziert werden, wenn sowohl die d-Elektronen als auch die sp-Elektronen

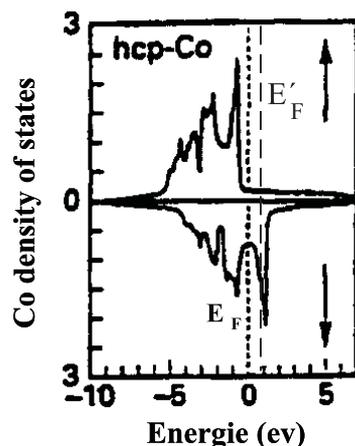


Abbildung 7.2: Zustandsdichte von Spin-Up- und Spin-Down-Elektronen in Kobalt. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus von E_F zu E'_F könnte zwar zu einer Reduzierung des magnetischen Momentes aber zu einer Erhöhung der d-Zustandsdichte führen (aus [42]).

am Tunneln beteiligt sind. Dies wird zumindest in Co/CO-System nicht beobachtet. Im folgenden wird ein Modell vorgestellt, das in der Lage ist, die beobachtete Erhöhung der Spinpolarisation in allen untersuchten Systemen besser zu erklären. In granularen Co/Kr(Xe)-Proben hat man für die Spinpolarisation einen Wert von $P = 42\%$ erhalten [13]. Dieser Wert ist in perfekter Übereinstimmung mit dem Wert, der durch Tunnelexperimente im Bulk-Kobalt gemessen wurde. Aufgrund dieser Übereinstimmung wird eine Wechselwirkung zwischen Co-Clusteroberfläche und den isolierenden Kr(Xe)-Matrizen ausgeschlossen. Diese Systeme dienen daher als Referenzsystem. Hier tragen die sp-Majoritätselektronen mehr zum Tunneln bei als die sp-Minoritätselektronen. Der Grund dafür ist die Hybridisierung zwischen sp- und d-Minoritätselektronen. Dadurch sind die sp-Minoritätselektronen teilweise lokalisiert und liefern einen geringeren Beitrag zum Tunnelstrom als die sp-Majoritätselektronen.

Im Co/CO System sehen wir eine Erhöhung der Spinpolarisation um den Faktor zwei. Auch im Co/CO₂-System wurde eine ähnliche Erhöhung beobachtet. Durch Ersetzen von CO₂ durch CO wird also keine signifikante Änderung in der Spinpolarisation des Systems hervorgerufen. Auch durch Ersetzen von CO durch C₂H₂ und C₆H₆ sehen wir keine große Änderung in der Spinpolarisation in den entsprechenden Systemen. Dies lässt den Schluss zu, dass in allen diesen Systemen das C-Atom die entscheidende Rolle bei der Wechselwirkung zwischen Clusteroberfläche und den isolierenden Molekülen spielt. Bei der Adsorption eines CO-Moleküls auf der Metalloberfläche lagert sich das Molekül mit dem C-Atom an die Co-Oberfläche an [80]. Dies bedeutet, dass es einen direkten Kontakt zwischen den Co-Clustern und dem C-Atom gibt. Auch im Co/CO₂-System gibt es einen ähnlichen Kontakt. In den C₂H₂-Proben wird durch die Chemisorption eine Doppellage von C₂H₂ zwischen zwei Clustern geformt, wobei das Molekül in genau einer wohldefinierten Form und zwar mit seiner C-C-Bindungsachse parallel zur Clusteroberfläche zwischen den Clustern sitzt. Diese Orientierungsform wurde durch die Untersuchung

am Co/C₂H₂-System bestätigt (siehe Kapitel 6.1.2). Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Chemisorptionsexperimenten von C₂H₂ auf die Metalloberflächen [69, 70]. Damit gibt es auch in diesem System einen direkten Kontakt zwischen den Clustern und dem C-Atom. Aufgrund der flachen Form des Benzolrings, und weil es in dieser Form auf der Metalloberfläche sitzt, ist die Dimension dieses Moleküls vergleichbar mit der eines C₂H₂-Moleküls, wenn es mit seiner C-C-Bindungsachse parallel zur Clusteroberfläche plaziert ist. Es ist aus diesem Grund sehr wahrscheinlich, dass genau wie bei Co/C₂H₂-System auch hier eine Doppelschicht aus Benzol-Molekülen die Distanz zwischen zwei Co-Clustern füllt.

Die Ursache für die Erhöhung der Spinpolarisation in diesen Systemen muss daher der direkte Kontakt zwischen dem C-Atom und den Co-Clustern sein. Durch diesen Kontakt bildet sich eine π -Bindung zwischen C und Co, wodurch ein Ladungstransfer zwischen den beiden möglich wird. Dies führt zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus und dadurch zu einer Erhöhung der Co(d)-Minoritätszustandsdichte (siehe Abbildung 7.2). Die Größe der Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist ein Maß für die Stärke der Hybridisierung von sp- und d-Elektronen und dadurch ein Maß für die Lokalisierung der Minoritätselektronen. Durch Erhöhung der Zustandsdichte infolge der Verschiebung des Fermi-Niveaus wird die Hybridisierung stärker. Die sp-Minoritätselektronen werden stärker lokalisiert als die in Co/Edelgas-Proben und tragen damit noch weniger zum Tunnelstrom bei. Die Spinpolarisation wird dann aufgrund des reduzierten Beitrags der Minoritätsladungsträger erhöht.

7.2.2 Die Systeme Co/C₂H₄ und Co/C₆₀

In diesem Kapitel werden wir die Messergebnisse im Co/C₂H₄- und Co/C₆₀-System diskutieren. Der TMR und damit die Spinpolarisation in diesen zwei Systemen hängt, wie im letzten Kapitel gesehen, stark von dem Probenwiderstand, d.h. von dem Co-Volumenanteil v_{Co} bzw. der Barrierendicke s , ab. In beiden Systemen stellt man bei kleinem v_{Co} für den TMR(0) bzw. die Spinpolarisation einen Wert fest, der nahezu gleich dem Wert für die drei im letzten Abschnitt diskutierten Systemen ist. Der TMR(0) wird im Vergleich zu dem in granularen Co/Xe(Kr)-Proben um mehr als den Faktor zwei erhöht. Mit zunehmendem v_{Co} nimmt der TMR ab. Bei großem v_{Co} zeigt das Co/C₂H₄-System mit TMR(0) \approx 15% den gleichen Wert wie in Co/Xe(Kr)-Proben. Das Co/C₆₀-System zeigt bei großem v_{Co} einen Wert, der um den Faktor 3 kleiner als der TMR(0) in Co/Xe(Kr)-Proben ist. Die Spinpolarisation des Co/C₂H₄-Systems variiert von 42% bis 70% und die des Co/C₆₀-Systems von 25% bis 70%. Zuerst soll die Abhängigkeit des TMR von dem Co-Volumenanteil und die Erhöhung der Spinpolarisation im Co/C₂H₄-System erklärt werden. Anschließend wird auf das Problem im Co/C₆₀-System näher eingegangen.

A.) Das System Co/C₂H₄

Aufgrund der Unterschiede in den ermittelten TMR(0)-Werten für die C₂H₄-Proben gehen wir davon aus, dass die Form und Orientierung des C₂H₄-Moleküls eine entscheidende Rolle in diesem System spielt. Im Kapitel 6.1.2 wurde gezeigt,

dass die Chemisorption in den Co/C₂H₄-Proben keine Rolle spielt und Physisorption der bestimmende Prozess in diesen Proben ist. Aus diesem Grund geht man davon aus, dass das C₂H₄-Molekül, im Gegensatz zu C₂H₂, abhängig von dem Co-Volumenanteil v_{Co} , in verschiedenen Orientierungsformen zwischen zwei Clustern sitzen kann. In Abbildung 7.3 sind zwei mögliche Orientierungen eines C₂H₄-Moleküls, das zwischen zwei Co-Clustern sitzen kann, dargestellt (mit der C-C-Bindungsachse parallel und senkrecht zur Clusteroberfläche). Der Unterschied zwischen Länge l und Breite w des Moleküls ist hauptsächlich durch die C=C-Bindungslänge (0,134 nm) gegeben. Der Betrag von l und w hängt vom Radius des Wasserstoffatoms H und dem H-C-H-Bindungswinkel ab. Anhand der C=C- und C-H-Bindungslänge, der Radien der beteiligten Atome und der Bindungswinkel lassen sich l und w zu $l \approx 0,32$ nm und $w \approx 0,26$ nm berechnen. Die Länge l und Breite w des Moleküls können zwei verschiedenen Tunnelbarrierendicken repräsentieren, die der Ober- bzw. Untergrenze der TMR(0)-Werte entsprechen können. Ausgehend von diesen beiden dargestellten Möglichkeiten, könnte man den Grund für die beobachtete Änderung des TMR der Probe e1 bis e6 erklären. Man kann die dargestellte Form in Abbildung 7.3a einer großen Barrierendicke (Proben e1 und e2) und die in Abbildung 7.3b einer kleinen Barrierendicke (Proben e5 und e6) zuordnen. Die Proben mit größerer Barrierendicke haben dann einen größeren TMR(0)-Wert (ein Faktor 2 größer als die Proben mit kleinerer Barrierendicke). Dieser Wert ist im Vergleich zu dem TMR(0) in granularen Co/Kr(Xe)- und Co/CH₄-Proben stark erhöht [13, 63] und ist vergleichbar mit dem beobachteten TMR(0) in Co/CO₂-System [10]. Diese Ähnlichkeit lässt die Vermutung zu, dass auch der Tunnelprozess in diesen Systemen ähnlich ist. Andererseits haben Proben mit kleinerer Barrierendicke (Probe e5 und e6) den gleichen TMR(0)-Wert wie granulare Co/Kr(Xe)- und Co/CH₄-Proben.

Wenn wir nun annehmen, dass die Orientierung des C₂H₄-Moleküls zwischen den Co-Clustern, wie in Abbildung 7.3 gezeigt, mit der Barrierendicke variiert und wenn der Charakter der tunnelnden Elektronen mit der Änderung der Molekülorientierung verändert wird, können wir die beobachtete Erhöhung des TMR(0) wie folgt erklären: Im Falle, dass C₂H₄-Molekül mit seiner längeren Achse (C-C-Bindungsachse) senkrecht zur Clusteroberfläche sitzt (große Barrierendicke, Abbildung 7.3a), tunneln hauptsächlich die d-Elektronen aufgrund einer Hybridisie-

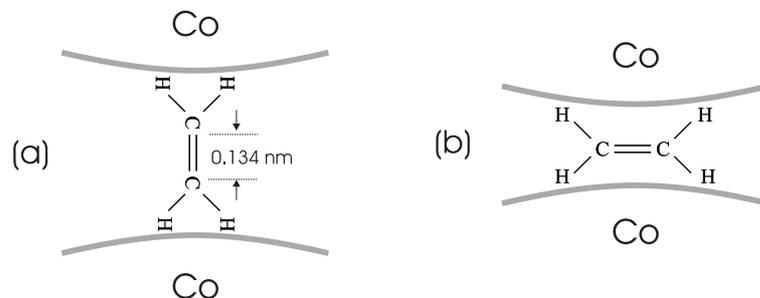


Abbildung 7.3: Die zwei vorgeschlagenen Orientierungsmöglichkeiten für ein zwischen zwei Co-Clustern plaziertes C₂H₄-Molekül entsprechend einem großen (a) und einem kleinen (b) Wert von s .

rung zwischen den Co(3d)-Elektronen und den Elektronen von C₂H₄. Die Folge ist ein erhöhter TMR(0) und eine höhere Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen. Für den anderen Fall, nämlich wenn C₂H₄-Molekül mit seiner kürzeren Achse zwischen den Clustern sitzt (kleine Barrierendicke, Abbildung 7.3b), ist TMR(0) viel kleiner und ähnlich wie in wechselwirkungsfreien Co/Kr(Xe)-Systemen. Die Wechselwirkungen zwischen Clusteroberfläche und Matrix sind in diesem Fall nicht vorhanden oder vernachlässigbar. Das Tunneln der d-Elektronen ist nicht mehr relevant und das Tunneln der s-Elektronen dominiert. Daher ist der TMR(0) und dementsprechend die Spinpolarisation $|P|$ kleiner. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für d-Elektronen, insbesondere für größere Barrierendicken, ist normalerweise viel kleiner als die der s-Elektronen. Die oben erwähnte hohe Tunnelwahrscheinlichkeit der d-Elektronen wird auf die Hybridisierung zwischen Co(3d)-Elektronen und den Elektronen von C₂H₄ zurückgeführt. Diese Hybridisierung könnte, wie oben diskutiert, von der Orientierung der C₂H₄-Moleküle relativ zur Co-Clusteroberfläche abhängen.

Diese Interpretation steht jedoch im Widerspruch zur Erklärung, die im Kapitel 7.2.1 für die Systeme abgegeben wurde, in denen ein direkter Kontakt zwischen den Co-Clustern und dem C-Atom besteht. In diesem Fall weist das System einen höheren Wert für den TMR(0) bzw. die Spinpolarisation auf. Dies ist für die in Abbildung 7.3a dargestellte Form jedoch nicht der Fall, weil es hier keinen direkten Kontakt zwischen C und Co bestehen kann. Diese Erkenntnis favorisiert ein neues, vollkommen anderes Modell, das auch in Übereinstimmung mit den gegebenen Interpretationen in anderen Systemen ist. Dieses Modell geht davon aus, dass man bei kleinem v_{Co} (großer Barrierendicke) eine Doppellage von C₂H₄ zwischen zwei Co-Clustern hat, bei der jedes Molekül mit seiner C-C-Bindungsachse parallel zur Co-Oberfläche (Abbildung 7.4a) orientiert ist (Gesamtlänge ca. 0,52 nm). In diesem Fall hat das C-Atom des parallel zur Co-Oberfläche orientierten Moleküls einen direkten Kontakt mit Co-Clustern, so dass die Bildung einer π -Bindung möglich wird, die dann zur Erhöhung des TMR führt (siehe Kapitel 7.2.1). Die Spinpolarisation des Systems ist in diesem Fall nahezu gleich der von anderen Systemen, die im Kapitel 7.2.1 diskutiert wurden. Für den Fall einer kleinen Barrierendicke sitzt nur ein Molekül mit seiner C-C-Bindungsachse senkrecht (Abbildung 7.4b) auf der Clusteroberfläche (Gesamtlänge ca. 0,32 nm). In diesem Fall gibt es keinen direkten Kontakt zwischen dem C-Atom und den Co-Clustern. Die π -Bindung kommt nicht zustande und daher ist der TMR(0) und dementsprechend die Spinpolarisation kleiner.

Die Proben e3 und e4 besitzen TMR(0)-Werte, die zwischen den beiden Extremen liegen. Dies kann damit begründet werden, dass das Perkulationsnetzwerk in diesen Proben aus verschiedenen Tunnelgeometrien zusammengesetzt ist.

Das hier geschilderte Problem tritt in granularen Co/CH₄-Systemen nicht auf, weil, wie am Anfang dieses Abschnittes erwähnt wurde, das CH₄-Molekül eine sphärische Form hat. Ähnlich wie bei einem mit seiner C-C-Bindungsachse senkrecht zur Clusteroberfläche orientierten C₂H₄-Molekül hat das C-Atom im Co/CH₄-System keinen direkten Kontakt mit Co-Clustern. Deswegen besitzt das Co/CH₄-System wie in wechselwirkungsfreien, granularen Co/Edelgas-Proben einen kleinen TMR(0)-Wert.

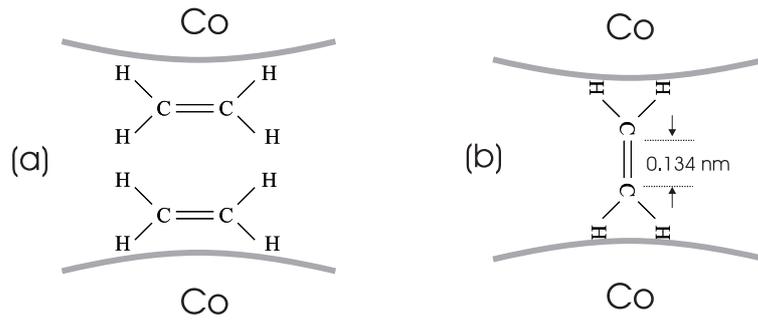


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung für die Möglichkeiten des C_2H_4 -Moleküls, zwischen zwei Co-Clustern Platz zu nehmen. In (a) sitzen zwei Moleküle mit ihrer C-C-Achse parallel zur Clusteroberfläche zwischen den Clustern. Dies entspricht einer großen Barrierendicke s . In (b) sitzt ein Molekül mit seiner C-C-Achse senkrecht zur Clusteroberfläche zwischen den Clustern (entsprechend einer kleinen Barrierendicke s).

B.) Das System Co/ C_{60}

In Co/ C_{60} -Proben erhält man aus den TMR-Daten für die Spinpolarisation Werte zwischen 25% und 70%. Die hohe Spinpolarisation von Co/ C_{60} -Proben mit den kleinen v_{Co} (großen Barrierendicken) ist ebenfalls auf den direkten Kontakt zwischen dem C-Atom und den Co-Clustern zurückzuführen.

Eine mögliche Erklärung für die v_{Co} -Abhängigkeit des TMR in dem Co/ C_{60} -System kann daraus resultieren, dass die Spinrichtungen der Elektronen während des Tunnelns in der Barriere nicht erhalten bleiben. Dies ist aus der Sicht des Jullière-Modells nicht erklärbar. Das Jullière-Modell geht von der zentralen Annahme aus, dass es keine Spin-Flip-Prozesse während des Tunnelns erlaubt sind. Wenn solche Prozesse tatsächlich vorhanden sind und wenn die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen solcher Prozesse mit zunehmendem v_{Co} zunimmt, lässt sich die beobachtete Abnahme des TMR mit der Zunahme von v_{Co} erklären. Dieses Argument wirft allerdings die Frage auf, warum in diesem System solche Prozesse vorkommen sollen, jedoch nicht in den anderen untersuchten Systemen, insbesondere im granularen Co/ C_2H_4 -System, in dem man ebenso einen v_{Co} -abhängigen TMR beobachtet. Die Erklärung hierfür liegt möglicherweise in der hohen Elektronen-Affinität von C_{60} . In der Regel ist mit der Dotierung von C_{60} ein Ladungstransfer vom Gastatom zum C_{60} verbunden. Experimente mittels „electron-energy-loss spectroscopy“ und „low-energy electron diffraction“ weisen in der Tat auf einen Ladungstransfer von der Übergangsmetalloberfläche zu C_{60} hin [73]. Der Elektronentransfer hat eine Dotierung von C_{60} zur Folge und diese ist dann für die angenommenen Spin-Flip-Prozesse der tunnelnden Elektronen verantwortlich. Eine Zunahme von v_{Co} führt zu einer erhöhten Elektronendotierung bei C_{60} . Damit wird die Wahrscheinlichkeit für die Spin-Flip-Prozesse in der Barriere erhöht, was eine Abnahme des TMR mit sich bringt.

Bandstrukturanalysen für Kobalt/Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Hybridstrukturen haben neuerdings gezeigt, dass P in diesen Systemen wesentlich höher als der berechnete Wert in Bulk-Kobalt sein kann [75]. Durch die starke Wechselwirkung

zwischen Gast- (Co) und Wirtsatomen (C) in den mit Co-Atomen dotierten oder umhüllten Kohlenstoff-Nanoröhrchen kommt es zu Modifikationen in der Bandstruktur des dotierten Nanoröhrchens. Die Wechselwirkung führt zur Erhöhung der Zustandsdichte der Minoritätselektronen am Fermi-Niveau und dadurch zu einer Erhöhung von P . Abhängig von der Dotierung und der daraus folgenden atomaren Struktur des Nanoröhrchens erhält man für die Spinpolarisation Werte zwischen 60% und 90% [76]. Der hier ermittelte Wert für die Spinpolarisation in der hochohmigsten Co/C₆₀-Probe ($|P| = 70\%$) liegt in diesem Intervall.

Zur Bestätigung der oben gegebenen Argumente werden sicherlich Untersuchungen an Co-Clustern eingebettet in amorphen Kohlenstoff sehr hilfreich sein. Da amorpher Kohlenstoff keine C-Atome mit Doppel- bzw. Dreifachbindung enthält, wie bei C₆₀ bzw. CO, können solche Untersuchungen Informationen über die Relevanz solcher Mehrfachbindungen für den TMR liefern. Andererseits bieten die Untersuchungen an Co/C-System die Möglichkeit, zu überprüfen, ob Spin-Flip-Prozesse in Co/C₆₀ der tatsächliche Grund für die v_{Co} -Abhängigkeit des TMR sind.

7.3 Systeme mit Ni-Clustern und isolierenden Materialien

Die Messergebnisse in Systemen mit Ni-Clustern und isolierenden Materialien wurden im Kapitel 6.2 präsentiert. Insgesamt wurden 3 Systeme Ni/Kr, Ni/Xe und Ni/CO untersucht. Die aus den TMR-Untersuchungen ermittelten Spinpolarisationen $|P|$ in diesen drei Systemen sind zusammen mit der Spinpolarisation im Co/Kr(Xe)- [13] und Co/CO-System in der Tabelle 7.2 zusammengestellt. Aus der Tabelle ist folgendes zu entnehmen:

(i) Die Spinpolarisation $|P|$ im Ni/Kr(Xe)-System ist um den Faktor 2 kleiner als die im Co/Kr(Xe)-System.

(ii) Während die Spinpolarisation im Ni/CO-System, im Vergleich zu der Spinpolarisation in Ni/Kr(Xe)-Proben, eine Erhöhung von ungefähr 40% zeigt, wird sie im Co/CO-System, im Vergleich zu der in Co/Kr(Xe)-Proben, um mehr als 90% erhöht. Im folgenden wird auf diese Ergebnisse näher eingegangen. Zuerst werden die Systeme Ni/Kr(Xe) diskutiert. Anschließend wird die Erhöhung der Spinpolarisation im Ni/CO-System diskutiert und mit der im Co/CO-System verglichen.

System	Ni/Kr(Xe)	Ni/CO	Co/Kr(Xe)[13]	Co/CO
$ P \%$ (± 2)	20	28	42	80

Tabelle 7.2: Die ermittelten Werte für die Spinpolarisation $|P|$ der untersuchten Ni-Kr(Xe)- und Ni/CO-Systeme. Als Vergleich sind die $|P|$ -Werte in Co/CO- und in granularen, wechselwirkungsfreien Co/Kr(Xe)-Proben [13] angegeben.

7.3.1 Das System Ni-Cluster/Kr(Xe)

Die Untersuchungen an granularen Ni/Kr(Xe)-Systemen liefern für die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen in diesen Systemen, wie oben erwähnt, einen Wert von $|P| \simeq 20\%$. Die von den anderen Gruppen gemessenen Werte für die Spinpolarisation von Ni sind recht unterschiedlich. Die ersten durchgeführten Experimente an Ni/Al₂O₃-Kontakten lieferten für die Spinpolarisation einen Wert von $P \simeq 10\%$ [37]. Der von Stearns anhand Bandstrukturrechnungen ermittelte Wert war in guter Übereinstimmung mit diesem Wert [41]. An denselben Kontakten wurde später einen Wert von mehr als 20% gemessen [43]. Höhere Werte bis zu 33% wurden später ermittelt, als durch die verbesserte Technik und Probenpräparation der störende Einfluss der Verunreinigungen an der Grenzfläche vermieden werden konnte. Auch durch die von Alvarado [82] durchgeführten STM-Experimente (scanning tunneling microscopy) wurden positive P -Werte zwischen 20% und 50% gemessen. Die dort gemessene Spinpolarisation variiert mit der Barrierendicke und nimmt mit zunehmender Barrierendicke ab. Dies wird auf die Konkurrenz der Beiträge der 3d- und 4s-Bänder zum Tunnelstrom zurückgeführt. Der von uns ermittelte Wert für die Spinpolarisation in Ni/Kr(Xe)-Systemen zeigt hingegen keine Abhängigkeit von der Barrierendicke. Proben verschiedener Widerstände (Barrierendicke) liefern die gleiche Spinpolarisation. In den bei Ultrahochvakuum hergestellten und mittels der Meservey-Tedrow-Methode (siehe Kapitel 4) untersuchten Ni/Al₂O₃-Filmen wurden neuerdings P -Werte bis zu 46% für Polykristallinen Nickel gemessen [44]. Dieser hohe Wert wurde als ein Beweis für die komplexe Struktur der itineranten Bänder an E_F interpretiert, die zum Tunnelstrom beitragen. Das d-Minoritätsband von Ni besitzt am Fermi-Niveau eine sehr hohe Zustandsdichte, die viel höher als die der sp-Elektronen ist. Am Fermi-Niveau kommt es zu einer starken Hybridisierung zwischen sp- und d-Minoritätselektronen. Sie werden dadurch mehr lokalisiert als die Majoritätselektronen. Dies führt dazu, dass die itineranten Majoritätselektronen den wesentlichen Beitrag zum Tunnelstrom liefern.

Geht man nun wie bei granularen Co/Kr(Xe)-Proben davon aus, dass in den untersuchten Ni/Edelgas-Proben keine Wechselwirkung zwischen Ni-Clusteroberfläche und den isolierenden Kr(Xe)-Matrizen existiert, müsste sich auch für Bulk-Nickel eine Spinpolarisation von $\approx 20\%$ ergeben. Der in polykristallinem Ni gemessene Wert ist jedoch um mehr als den Faktor zwei größer als der von uns ermittelte. Die Aufgabe besteht nun darin, diesen Unterschied zu erklären.

Zusätzlich zu dem gemessenen P -Wert von Ni wurde unter den gleichen Bedingungen die Spinpolarisation von Co und Fe in Co/Al₂O₃- und Fe/Al₂O₃-Filmen gemessen [44]. Die neuen P -Werte von Co und Fe unterscheiden sich kaum von den vorher ermittelten Werten. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass die Ni-Oberfläche viel empfindlicher auf die Bindungen an der Grenzfläche reagiert als die Oberfläche von Co oder Fe. Der Einfluss der Bindungsart auf die Spinpolarisation ist generell bekannt. Sie kann sogar zu einem Übergang von einer positiven in einer negativen Spinpolarisation führen [53]. Angenommen, dass ein solcher Einfluss aufgrund des inerten Verhaltens der Edelgase in Ni/Kr(Xe)-Proben nicht relevant ist (keine Wechselwirkung zwischen Ni-Oberfläche und Edelgas-Matrizen), kann man den

hohen, gemessenen P -Wert von Ni auf die hohe Empfindlichkeit der Grenzschicht Ni/Al₂O₃ zurückführen. Durch die Wechselwirkung zwischen Ni-Oberfläche und dem isolierenden Al₂O₃ kann die d-Zustandsdichte erhöht und dadurch die Hybridisierung zwischen sp- und d-Minoritätsbänder verstärkt werden. Dies führt dazu, dass die sp-Minoritätselektronen gegenüber den sp-Majoritätselektronen stärker lokalisiert sind, wodurch die Spinpolarisation erhöht werden kann. Ein solcher Effekt kommt anscheinend in granularen Ni/Kr(Xe)-Proben aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen zwischen Ni-Clusteroberfläche und den isolierenden Matrizen nicht vor. Auch die gemessenen P -Werte mittels STM-Untersuchungen sind möglicherweise auf eine Wechselwirkung zwischen Ni und dem (III-V)-Halbleiter zurückzuführen.

Die hier untersuchten Ni/Kr(Xe)-Proben wurden bei einem Druck von $p \simeq 1 \times 10^{-7}$ mbar hergestellt, während die von Moodera *et al.* [44] untersuchten Ni/Al₂O₃-Proben unter Ultrahochvakuum hergestellt und gemessen worden sind. Wie schon weiter oben erwähnt, hängt die Spinpolarisation von Ni sehr stark von dem Zustand der Grenzfläche FM/I ab. Verunreinigungen an der Grenzfläche führen zu einer starken Reduzierung der Spinpolarisation. Aus diesem Grund wäre es möglich, dass ein Druck von $p \simeq 1 \times 10^{-7}$ mbar nicht ausreicht, um die Ni-Cluster genügend gegen die Oxidierung zu schützen und den reduzierenden Einfluss der Verunreinigungen auf die Spinpolarisation ausreichend zu verhindern. Wäre dies der Fall, dann sollte der gemessene Wert von $P = 46\%$ in Ni/Al₂O₃-Proben den Wert ohne Einfluss der erwähnten Wechselwirkung zwischen Ni-Oberfläche und isolierender Al₂O₃-Schicht repräsentieren. Der in Ni/Kr(Xe)-Proben ermittelte Wert von $|P| \simeq 20\%$ wäre dann aus den genannten Gründen nicht repräsentativ für die wechselwirkungsfreien Systeme.

Da der ermittelte Wert für die Spinpolarisation in Co/Kr(Xe)-Proben in perfekter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Tunnelexperimenten im Bulk-Kobalt ist, wird davon ausgegangen, dass die Herstellungsbedingungen für die Vermeidung des reduzierenden Einflusses der Verunreinigungen auf den TMR und der Spinpolarisation ausreichend sind. Die Co/Kr(Xe)-Systeme dienen aufgrund der Abwesenheit der Wechselwirkung zwischen Co-Clusteroberfläche und den isolierenden Kr(Xe)-Matrizen als Referenzsystem. Weil die Herstellungsbedingungen für Ni/Kr(Xe)- und Co/Kr(Xe)-Proben vollkommen identisch sind, gilt das gleiche auch dann für Ni/Kr(Xe)-Systeme. Somit ist das in der Depositionskammer herrschende Vakuum offenbar gut genug, um den negativen Einfluss der Verunreinigungen auf die Spinpolarisation auszuschließen. Die granularen Ni/Kr(Xe)-Proben stellen daher ebenso wie Co/Kr(Xe)-Systeme ein wechselwirkungsfreies System dar, das als Referenzsystem dienen kann.

7.3.2 Das System Ni-Cluster/Kohlenmonoxid(CO)

Durch das Ersetzen von Kr(Xe) durch CO stellen wir im Ni/CO-System eine Erhöhung der Spinpolarisation um 40% fest (siehe Tabelle 7.2). In wechselwirkungsfreien Ni/Kr(Xe)-Systemen tragen die sp-Majoritätselektronen mehr zum Tunneln bei als die sp-Minoritätselektronen. Der Grund dafür ist die Hybridisierung zwischen sp- und d-Minoritätselektronen. Dadurch sind die sp-Minoritätselektronen

teilweise lokalisiert und liefern einen geringeren Beitrag zum Tunnelstrom als die sp -Majoritätselektronen. Die Spinpolarisation soll, wie durch viele Experimente bestätigt, positiv sein, weil der Beitrag der Spin-Up-Elektronen zum Tunneln überwiegt. Da die Spinpolarisation bei der Berechnung aus den TMR(0)-Werten quadratisch eingeht, lässt sich aus den hier gemessenen Daten das Vorzeichen der Spinpolarisation nicht bestimmen.

Wie im Co/CO-System lagert sich auch im Ni/CO-System das CO-Molekül bei der Adsorption mit dem C-Atom an die Ni-Clusteroberfläche an. Daher gibt es einen direkten Kontakt zwischen den Ni-Clustern und dem C-Atom. Durch diesen Kontakt bildet sich eine π -Bindung zwischen C und Ni aus, die einen Ladungstransfer ermöglicht. Dies führt zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus von E_F zu E'_F (siehe Abbildung 7.5). Infolge dieser Verschiebung wird die Zustandsdichte der d -Minoritätselektronen erhöht. Die Größe der Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist ein Maß für die Stärke der Hybridisierung von sp - und d -Elektronen und dadurch ein Maß für die Lokalisierung der Minoritätselektronen. Durch die Erhöhung der Zustandsdichte wird die Hybridisierung stärker. Die sp -Minoritätselektronen werden stärker lokalisiert als die in Ni/Edelgas-Proben und tragen damit noch weniger (abhängig von dem Grad der Lokalisierung) zum Tunnelstrom bei. Die Spinpolarisation wird dann aufgrund des reduzierten Beitrags der Minoritätsladungsträger um 40% auf $|P| \simeq 28\%$ erhöht. In Co/CO-System wurde hingegen, im Vergleich zu dem Co/Kr(Xe)-System, eine Erhöhung von mehr als 90% in der Spinpolarisation beobachtet. Der Grund für die Unterschiede in der Erhöhung der Spinpolarisation dieser beiden Systeme liegt darin, dass die Lokalisierung der sp -Minoritätselektronen aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus und der Änderung der Zustandsdichte im Ni/CO-System schwächer ist als die im Co/CO-

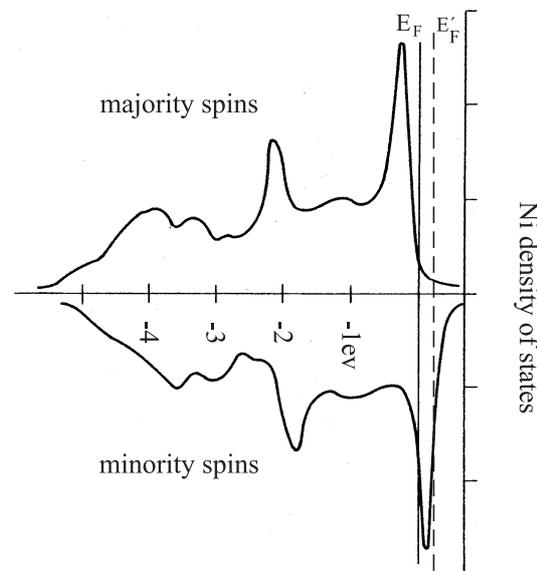


Abbildung 7.5: Zustandsdichte von Spin-Up- und Spin-Down-Elektronen in Nickel. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus von E_F zu E'_F führt zu einer Erhöhung der Zustandsdichte und damit zu einer Änderung in der Spinpolarisation (aus [43]).

System. Daher ist die Erhöhung der Spinpolarisation im Ni/CO-System kleiner als die im Co/CO-System.

Ein zusätzlicher Grund für die beobachteten Unterschiede in der Erhöhung der Spinpolarisation der beiden Ni/CO- und Co/CO-Systeme kann darin begründet sein, dass durch die Adsorption von CO die magnetischen Momente der Ni-Oberflächenatome reduziert werden. Der Einfluss der CO-Adsorption auf die magnetischen Eigenschaften der Ferromagneten ist sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht worden. Die Untersuchungen zeigen eine starke Reduzierung des magnetischen Momentes der Oberflächenatome bei der Adsorption von CO [64, 80]. Theoretisch ist sogar ein völliges Auslöschen der magnetischen Momente der Oberflächenatome der kleinen Ni-Cluster möglich [83]. Weitere Experimente zeigen, dass jedes auf einen dünnen Ni-Film adsorbierte CO-Molekül den Oberflächenmagnetismus von zwei Ni-Atomen auslöscht [80, 84]. Die stärkere Reduzierung der magnetischen Oberflächenmomente in Ni führt im Vergleich zu Co/CO-System zu einer zusätzlichen Reduzierung der Spinpolarisation der sp-Elektronen im Ni/CO-System.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der TMR in einer Reihe von neuen granularen Systemen, bestehend aus wohldefinierten Übergangsmetallclustern (mittlere Clustergröße $L \simeq 4,5$ nm) und jeweils einem isolierenden Material, untersucht. Als ferromagnetische Komponente wurden Co- und Ni-Cluster und als isolierende Komponente Kohlenmonoxid (CO), drei verschiedene Kohlenwasserstoffe (C_2H_2 , C_2H_4 und C_6H_6), C_{60} -Fulleren und die Edelgase Kr und Xe eingesetzt. Insgesamt wurden acht neue Systeme hergestellt. Dabei wurde der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallclustern (Tm) und isolierenden Materialien auf den TMR untersucht. Als Referenzsystem für die aus Co-Clustern bestehenden Systeme dienten die granularen Co/Xe(Kr)-Systeme, in denen eine Wechselwirkung zwischen den isolierenden Matrizen und Co-Clustern ausgeschlossen ist.

In fünf Systemen wurden Co-Cluster als ferromagnetische Komponente eingesetzt. Sie sind: Co/CO, Co/ C_2H_2 , Co/ C_2H_4 , Co/ C_6H_6 und Co/ C_{60} . Diese Systeme wurden in drei Klassen Co-(CO) $_n$, Co- C_nH_m und Co- C_N eingeteilt. Diese Einteilung machte es möglich, den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Co-Clustern und den verschiedenen Klassen von Molekülen auf den TMR zu untersuchen und miteinander zu vergleichen. Durch den Vergleich der TMR-Ergebnisse in verschiedenen Systemen war dann festzustellen, welche Rolle C-, H- und O-Atome in diesen Systemen spielen und welche Bindung für die Wechselwirkung entscheidend ist und den wesentlichen Einfluss auf den TMR hat.

In drei anderen Systemen wurden Ni-Cluster als ferromagnetische Komponente eingesetzt. Hier wurden die neuen Systeme Ni/CO und Ni/Kr(Xe) hergestellt und untersucht.

Alle untersuchten Proben zeigen das von der Theorie für die granularen Systeme vorhergesagte Temperaturverhalten des Widerstandes gemäß $\ln \rho \propto \sqrt{T_0/T}$.

An den hergestellten Proben wurde der TMR abhängig von dem Clustervolumenanteil v_{Cl} gemessen. Mit Ausnahme von Co/ C_2H_4 und Co/ C_{60} zeigen alle anderen Systeme einen probenunabhängigen TMR. Im Co/ C_2H_4 - und Co/ C_{60} -System hängt der TMR sehr stark von v_{Cl} , d.h. von der Barrierendicke s , ab und nimmt mit zunehmendem v_{Cl} ab. Dies wurde im Co/ C_2H_4 -System auf die Änderung der Orientierung des zwischen zwei Clustern sitzenden C_2H_4 -Moleküls aufgrund der Änderung des v_{Cl} zurückgeführt. Die Abnahme des TMR im Co/ C_{60} mit zunehmendem v_{Cl} wird darauf zurückgeführt, dass mit der Zunahme von v_{Cl} die Wahr-

scheinlichkeit für die Spin-Flip-Prozesse im System erhöht wird. Eine Zunahme von v_{Cl} führt aufgrund der hohen Elektronen-Affinität von C_{60} zu einer erhöhten Elektronendotierung von C_{60} infolge eines Ladungstransfers von Co zu C_{60} . Damit wird die Wahrscheinlichkeit für die Spin-Flip-Prozesse erhöht, was eine Abnahme des TMR zur Folge hat.

Weiterhin wurde der TMR in allen Systemen abhängig von der Temperatur gemessen. Im Co/CO-System wurde bei $T = 1,7$ K ein TMR von ca. 50% gemessen. Dabei ist dieser Wert der bisher höchste gemessene TMR-Wert in einem aus Co-Clustern bestehenden granularen System. Bei der Untersuchung des Temperaturverhaltens des TMR zeigen alle Systeme eine deutliche Temperaturabhängigkeit, wobei mit zunehmender T der TMR abnimmt. Der TMR(T)-Verlauf konnte in allen Systemen mittels eines Modells erklärt werden, das eine zunehmende Fehlorientierung der Oberflächenmomente mit steigender Temperatur berücksichtigt. Durch den Fit an den TMR(T)-Daten der untersuchten Systeme erhält man den TMR(0), den TMR bei $T = 0$, woraus mittels Jullière-Formel die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen ermittelt wird. Im Vergleich zu dem TMR(0)-Wert in granularen, wechselwirkungsfreien Co/Kr(Xe)-Systemen wird im Co/CO-, Co/ C_2H_2 - und Co/ C_6H_6 -System eine starke Erhöhung in TMR(0) bzw. in der Spinpolarisation beobachtet. Auch die Co/ C_2H_4 - und Co/ C_{60} -Systeme zeigen bei kleinem v_{Cl} eine starke Erhöhung in TMR(0), während mit zunehmendem v_{Cl} der TMR in diesen Systemen abnimmt.

Die ermittelte Spinpolarisation im Co/CO-System beträgt $|P| \approx 80\%$. Dieser Wert ist um den Faktor zwei höher als die Spinpolarisation in den Co/Kr(Xe)-Proben und unterscheidet sich nur unwesentlich von der Spinpolarisation in Co/CO₂-Proben. Durch das Ersetzen von CO (im Co/CO-System) durch C_nH_m wurde keine große Änderung in der Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen beobachtet. Die ermittelten $|P|$ -Werte in den anderen, aus Co-Clustern bestehenden Systemen sind vergleichbar mit dem $|P|$ -Wert im Co/CO-System, wenn es einen direkten Kontakt zwischen Co-Clusteroberfläche und dem C-Atom gibt. Im Co/ C_2H_4 -System ist dies der Fall, wenn das C_2H_4 -Molekül mit seiner C-C-Bindungsachse parallel zur Clusteroberfläche zwischen zwei Clustern sitzt. Damit haben wir den Schluss gezogen, dass das C-Atom die zentrale Rolle bei der Wechselwirkung und damit bei der beobachteten Erhöhung der Spinpolarisation in den untersuchten Systemen spielt. Dies wurde auch durch die Experimente mit C_{60} betätigt. Durch den direkten Kontakt zwischen Co-Clustern und dem isolierenden Molekül bildet sich eine π -Bindung zwischen dem Co und C aus, wodurch ein Ladungstransfer zwischen den beiden möglich wird. Dies führt zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus und dadurch zu einer Erhöhung der Co(d)-Minoritätszustandsdichte. Dadurch wird die Hybridisierung zwischen sp- und d-Elektronen stärker, die sp-Minoritätselektronen werden stärker lokalisiert als die in Co/Edelgas-Proben und tragen damit noch weniger zum Tunnelstrom bei. Die Spinpolarisation wird dann aufgrund des reduzierten Beitrags der Minoritätsladungsträger erhöht.

In den untersuchten Ni/Kr(Xe)-Proben erhalten wir für den TMR(0) einen Wert von ca. 4%. Die daraus resultierende Spinpolarisation beträgt $|P| \simeq 20\%$. Wir gehen davon aus, dass in diesen Systemen, wie in granularen Co/Edelgas-Proben, keine Wechselwirkung zwischen den Ni-Clustern und isolierenden Kr(Xe)-Matrizen

vorhanden ist. Aus diesem Grund können diese Systeme als Referenzsystem für die anderen, aus Ni-Clustern bestehenden granularen Systeme dienen.

Im Vergleich zu den Ni/Kr(Xe)-Systemen weist das Ni/CO-System eine Erhöhung des TMR(0) um den Faktor zwei auf. Die Spinpolarisation wird auf 28% erhöht. Diese Erhöhung wird ebenso auf einen direkten Kontakt zwischen den Ni-Clustern und dem C-Atom zurückgeführt.

Der Unterschied in der Erhöhung von $|P|$ im Ni/CO- und Co/CO-System wird darauf zurückgeführt, dass die Lokalisierung der sp-Minoritätselektronen aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus und der Änderung der Zustandsdichte im Ni/CO-System schwächer ist als die im Co/CO-System. Daher ist die Erhöhung der Spinpolarisation im Ni/CO-System kleiner. Ein zusätzlicher Grund dafür kann die stärkere Reduzierung der magnetischen Ni-Oberflächenmomente durch die Adsorption von CO sein als es in Co/CO-Systemen der Fall ist. Dies führt zu einer zusätzlichen Reduzierung der Spinpolarisation der sp-Elektronen im Ni/CO-System und dadurch zu einer Reduzierung der resultierenden Spinpolarisation.

Um aus den präsentierten Ergebnissen quantitative Informationen über den Ladungstransfer zwischen den Metallclustern und dem isolierenden Material oder die Hybridisierung der Bänder zu erhalten und abschließend die gegebene Interpretation für die Erhöhung des TMR bzw. der Spinpolarisation zu bestätigen, sind theoretische Rechnungen für die untersuchten Systeme erforderlich.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Jullière, Phys. Lett. **54A**, 225 (1975)
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989)
- [3] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong und R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995)
- [4] T. Miyazaki und N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mat. **139**, L231 (1995)
- [5] J.I. Gittleman, Y. Goldstein und S. Bozowski, Phys. Rev. B. **5**, 3609 (1972)
- [6] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten und G. Thomas, Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992)
- [7] J.Q. Xiao, J.S. Jiang und C.L. Chien, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992)
- [8] J.M. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, F. Montaigne und P. Seneor, Science **286**, 507 (1999)
- [9] J.M. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor und A. Vaurès, Phys. Rev. Lett. **82**, 4288 (1999)
- [10] H. Zare-Kolsaraki, B. Hackenbroich und H. Micklitz, Europhys. Lett. **57**, 866 (2002)
- [11] M. Holdenried, Doktorarbeit, Universität zu Köln (2000)
- [12] B. Hackenbroich, Doktorarbeit, Universität zu Köln (2001)
- [13] M. Holdenried, B. Hackenbroich und H. Micklitz, J. Magn. Magn. Mat. **231**, L13 (2001)
- [14] K.H. Bennemann und J. Koutecky, Surface Sci. **156**, (1985)
- [15] S. Rubin und H. Micklitz in **Nanophase Materials**, S. 399, Kluwer Acad. Publ. (1994)
- [16] M. Neeb in **Physik der Nanostrukturen**, 29. Ferienkurs des Forschungszentrum Jülich (1998)
- [17] W. Schulze, F. Frank, K.P. Charlé und B. Tesche, Ber. Bunsenges. Phys. Chem **88**, 263 (1984)

-
- [18] H. Abe, W. Schulze und B. Tesche, Phys. Chem. **47**, 95 (1980)
- [19] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama und R. Uyeda, Jap. J. Appl. Phys. **2**, 702 (1963); K. Kimoto und I. Nishida, Jap. J. Appl. Phys. **6**, 1047 (1967)
- [20] S. Yatsuya, S. Kasukable und R. Uyeda, Jap. J. Appl. Phys. **12**, 1675 (1973)
- [21] C. Granqvist und R.A. Buhrman, J. Appl. Phys. **47**, 2200 (1976)
- [22] C. Kittel, Phys. Rev. **70**, 965 (1946)
- [23] W.F. Brown, J. Appl. Phys. **30**, 130S (1959)
- [24] L. Néel, Ann. Geophys. **5**, 99 (1949)
- [25] M.F. Hansen und S. Mørup, J. Magn. Magn. Mat. **184**, 262 (1998)
- [26] B.D. Cullity, **Introduction to Magnetic Materials** (Addison-Wesley, 1972)
- [27] E.P. Giannelis, V. Mehrothra, J.K. Vassiliou, R.D. Schall, R.D. MacMichael und R.F. Ziolo, in **Nanophase Materials**, 671ff (Kluwer Academic Publ. 1994)
- [28] P. H. Dederichs in **Physik der Nanostrukturen**, 29. Ferienkurs des Forschungszentrum Jülich (1998)
- [29] S. N. Khanna und S. Linderoth Kittel, Phys. Rev. Lett. **67**, 742 (1991)
- [30] H. Pfeiffer, Phys. Stat. Sol. A **118**, 295 (1990)
- [31] E.C. Stoner und E.P. Wohlfarth, Phil.Trans.Roy. Soc. London A **240**, 599 (1948)
- [32] P. Sheng, B. Abeles und Y. Arie, Phys. Rev. Lett. **31**, 44 (1973)
- [33] N.F. Mott, Phil. Mag. **19**, 835 (1969)
- [34] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. J. Konno, T. Hihara und S. Yamamuro, Phys. Rev. B **60**, 2093 (1999)
- [35] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts und Y. Arie, Adv. Phys. **24**, 407 (1975)
- [36] P. Sheng und J. Klafter, Phys. Rev. B **27**, 2583 (1983)
- [37] P.M. Tedrow und R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971)
- [38] P.H. Dederichs, 30. IFF- Ferienkurs, D8 (1999)
- [39] R. Meservey, P.M. Tedrow und P. Fulde, Phys. Rev. Lett. **25**, 1270 (1970)
- [40] A.A. Abrikosov und L.P. Gorkov, Sov. Phys. JETP **15**, (1962)
- [41] M.B. Stearns, J. Magn. Magn. Mat. **5**, 167 (1977)

-
- [42] J.S. Moodera, J. Nassar und G. Mathon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 381 (1999)
- [43] R. Meservey und P.M. Tedrow, *Phys. Rep.* **238**, 173 (1994)
- [44] T. H. Kim and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B.* **69**, 020403(R) (2004)
- [45] J.C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989)
- [46] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957), M. Büttiker, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 317 (1988)
- [47] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 306 (1988)
- [48] G.D. Mahan, **Many Particle Physics** Plenum, New York (1981)
- [49] J.M. MacLaren, X.G. Zhang und W.H. Butler, *Phys. Rev. B* **56**, 11827 (1997)
- [50] J. Mathon, *Phys. Rev. B* **56**, 11810 (1997)
- [51] H. Itoh, A. Shibata, T. Kumazaki, J. Inoue und S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1632 (1999)
- [52] E.Y. Tsymbal und D.G. Pettifor, *Phys. Rev. B* **58**, 432 (1998)
- [53] E.Y. Tsymbal und D.G. Pettifor, *J. Phys. Cond. Mat.* **9**, L411 (1997)
- [54] I.I. Oleinik, E.Y. Tsymbal und D.G. Pettifor, *Phys. Rev. B* **65**, 020401 (2002)
- [55] I.I. Oleinik, E.Y. Tsymbal und D.G. Pettifor, *Phys. Rev. B* **62**, 3952 (2000)
- [56] S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa und H. Fujimori, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2799 (1998)
- [57] T. Zhu und Y.J. Wang, *J. Chem. Phys.* **60**, 11918 (1999)
- [58] M. Hennion, C. Bellouard, I. Mirebeau, J.L. Dormann und M. Nogués, *Euro. Phys. Lett.* **25**, 43 (1994)
- [59] B. Hackenbroich, H. Zare-Kolsaraki und H. Micklitz, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 514 (2002)
- [60] S. Rubin, Doktorarbeit, Universität zu Köln (1997)
- [61] Produktinformation der Firma CJT
- [62] G. Saubrey, *Z. Phy.* **155**, 206 (1959)
- [63] H. Zare-Kolsaraki, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002)
- [64] T. Hill, M. Mozaffari-Afshar, J. Schmidt, T. Risse, S. Stempel, M. Heemeier und H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 524 (1998)

- [65] J. W. Robinson, **Handbook of Spectroscopy, Vol I.**, CRC press (Boca Raton, 1974)
- [66] M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, G. Guiraud, P. Pérez, W. Wernsdorf, A. Traverse und B. Baguenard, *Phys. Rev. B.* **62**, 493 (2000)
- [67] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor und H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176804 (2002)
- [68] J. Heurich, J. C. Cuevas, W. Wenzel und G. Schön, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256803 (2002)
- [69] L. Triguero, L. G. M. Pettersson, B. Minaev und H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **24 (3)**, 1193 (1998)
- [70] L. L. Kesmodel, L. H. Dubois und G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **24 (3)**, 2180 (1979)
- [71] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985)
- [72] J. H. Weaver und D. M. Poirier, **Solid State Physics**, Vol 48 (Academic Press, San Diego, 1994)
- [73] M. R. C. Hunt, S. Modesti, P. Rudolf und R. E. Palmer, *Phys. Rev. B.* **51**, 10039 (1995)
- [74] B. W. Hoogenboom, R. Hesper, L. H. Tjeng und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B.* **57**, 11939 (1998)
- [75] C. Yang, J. Zhao und J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257203 (2003)
- [76] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar und H. Ago, *Nature* **401**, 572 (1999)
- [77] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming und A. R. Kortan, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2109 (1991)
- [78] M.L. Klein und J.A. Venables, **Rare Gas Solids**, (Academic Press London, 1976)
- [79] F. J. Himpsel und D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 507 (1978)
- [80] C. S. Feigerle, A. Seiler, J. L. Peña, R. J. Celotta und D. T. Pierce, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2207 (1986)
- [81] J. Inoue und S. Maekawa, *Phys. Rev. B.* **53**, R11927 (1996)
- [82] S. F. Alvarado, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 513 (1995)
- [83] G. Pacchioni und N. Rösch, *Acc. Chem. Res.* **28**, 390 (1995)
- [84] W. Göpel, *Surf. Sci* **85**, 400 (1979)

Teilpublikationen

- Tunneling magnetoresistance between Co Clusters coated with CO molecules
H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz
Phys. Rev. B **67** 224427 (2003)
- Tunneling magnetoresistance of CH₄ and C₂H₄ molecules sandwiched between Co Clusters
H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz
Phys. Rev. B **67** 094433 (2003)
- Spin-dependent transport in films composed of Co Clusters and C₆₀ fullerenes
H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz
Eur. Phys. J. B **40** 130 (2004)
- Tunneling magnetoresistance of C₂H₂ molecules sandwiched between Co Clusters
H. Zare-Kolsaraki and H. Micklitz
J. Magn. Magn. Mat. **280** 311 (2004)
- Tagungsbeiträge auf den Frühjahrstagungen der DPG 2003 und 2004

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von oben angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Ende des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmung dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. H. Micklitz betreut worden.

Hamid Zare Kolsaraki

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. H. Micklitz für die interessante Themenstellung, die engagierte und hervorragende Betreuung und seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. P. Grünberg und Herrn Prof. Dr. L. Bohatý möchte ich dafür danken, dass sie bereit waren, die Aufgabe des Zweitgutachters bzw. des Prüfungsvorsitzenden zu übernehmen. Ebenso bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. M. Grüninger für die Bereitschaft, sich als Beisitzer zur Verfügung zu stellen.

Für die wertvollen Empfehlungen und die ständige Hilfsbereitschaft möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. Abd-Elmeguid und Herrn Dr. B. Roden bedanken.

Keine Messung wäre möglich gewesen ohne die Versorgung mit flüssigem Helium. Für die Organisation der Heliumverteilung und flexible Berücksichtigung von Sonderwünschen danke ich Herrn Dr. H. Kierspel und Herrn R. Dommel.

Bedanken möchte ich mich bei den Angestellten der Feinmechanikwerkstatt und Elektronikwerkstatt, insbesondere bei Herrn W. Külzer, Herrn Dr. Wartenberg und Herrn G. Menz.

Bei Frau B. Neugebauer, Frau C. Handels und Frau A. Severing möchte ich mich für alle Büroarbeiten bedanken, die im Laufe der Doktorarbeit zu erledigen waren. Frau L. Hamdan, Frau I. Simmons, Herrn Dr. Z. Hu, Herrn Dr. R. Müller und Herrn Dr. C. Schüßler, danke ich ebenfalls für ihre Hilfsbereitschaft.

Für die Administration unseres Computernetzes und die rasche Abhilfe bei Problemen danke ich J. Weinen.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen Institutsangehörigen, insbesondere bei Halit A., Kostas K., Roman L., Dilek M., Reinhard R., Justina S., Anja S., Patrick S. und Thomas Z..

Mein besonderer Dank gilt meinem Bruder und allen Freunden außerhalb des Institutes, die mich während dieser Zeit unterstützt haben.

Abstract

In this thesis the influence of the cluster-surface/insulator interaction on the TMR in well-defined granular systems has been studied. Eight new granular systems have been prepared by the co-deposition of well-defined transition metal clusters Co and Ni (mean diameter $L \simeq 4,5$ nm) and different insulating atoms or molecules onto a cold substrate. The prepared systems are: Co/CO, Co/C₂H₂, Co/C₂H₄, Co/C₆H₆, Co/C₆₀, Ni/CO, and Ni/Kr(Xe).

The resistivities of all samples obey the theoretical expected $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$ -law. The magnetic-field dependence of the sample resistance was measured for different cluster volume fraction v_{Cl} . Except for Co/C₂H₄ and Co/C₆₀, the TMR in all investigated systems has been found to be independent of v_{Cl} , despite the fact that there are big differences in v_{Cl} . In Co/C₂H₄ and Co/C₆₀ TMR decreases with increasing v_{Cl} . The decrease of TMR with increasing v_{Cl} in Co/C₂H₄ is due to change in the orientation of C₂H₄-molecules between the two clusters caused by changing in v_{Cl} . The reason for the observed strong decrease of the TMR with increasing v_{Cl} in Co/C₆₀-system is the enhancement of the probability of spin-flip-process due to enhanced electron-doping of C₆₀ caused by a charge transfer process between C₆₀ and Co.

In addition, the temperature dependence of the TMR has been investigated. We observed in Co/CO-system a TMR-value of about 50% at $T = 1,7$ K, which to our knowledge is the highest TMR reported for a granular Co-system. The TMR(T)-data were fitted with a model, which assumes increasing spin disorder at the cluster surface with increasing temperature and provides TMR(0), the TMR at $T = 0$. Using Jullière model we obtained the spin polarization $|P|$ of the tunneling electrons. The obtained values for TMR(0) or $|P|$ in systems composed of Co-clusters were strongly enhanced compared to the non-interacting Co/Kr(Xe)-systems. We explain this enhancement as caused by a direct contact between Co-clusters and C-atom, which leads to the formation of a π -bond and thereby to a charge transfer between the clusters and the insulating component.

On the basis of TMR-investigation of Ni/Kr(Xe)-systems we have determined the spin polarization of tunneling electrons and compared it to bulk-Ni ones, which is in spite of numerous experimental and theoretical works not yet quite understood. For the spin polarization we obtained $|P| = 20\%$. The obtained $|P|$ -value in Ni/CO-system ($|P| = 28\%$) showed an enhancement of about 40% compared to that of Ni/Kr(Xe). This enhancement can be assigned to the interaction between Ni-cluster surface and C-atoms.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallclustern (Co und Ni) und verschiedenen isolierenden Materialien auf den TMR untersucht. Insgesamt wurden acht neue Systeme durch das gleichzeitige Aufdampfen von im Strahl vorgefertigten Clustern wohldefinierter Größe (mittlere Clustergröße $L \simeq 4,5$ nm) und jeweils einer isolierenden Komponente hergestellt. Die hergestellten Systeme sind: Co/CO, Co/C₂H₂, Co/C₂H₄, Co/C₆H₆, Co/C₆₀, Ni/CO, und Ni/Kr(Xe).

An den Proben wurde zuerst das $\rho(T)$ -Verhalten untersucht. Alle Proben erfüllen das von der Theorie vorhergesagte Temperaturverhalten des Widerstandes in granularen Systemen gemäß $\rho \propto \exp(T_0/T)^{1/2}$. Anschließend wurde der TMR abhängig von dem Clustervolumenanteil v_{Cl} gemessen. Mit Ausnahme von Co/C₂H₄ und Co/C₆₀ zeigen alle anderen Systeme einen probenunabhängigen TMR. Im Co/C₂H₄ und Co/C₆₀ nimmt der TMR mit zunehmendem v_{Cl} ab. Dies wurde im Co/C₂H₄ auf die Änderung der Orientierung des zwischen zwei Clustern sitzenden C₂H₄-Moleküls aufgrund der Änderung des v_{Cl} zurückgeführt. Die Abnahme des TMR im Co/C₆₀ mit zunehmendem v_{Cl} wird auf eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für die Spin-Flip-Prozesse aufgrund der erhöhten Elektronendotierung von C₆₀ zurückgeführt.

Weiterhin wurde der TMR abhängig von der Temperatur gemessen. Im Co/CO-System wurde bei $T = 1,7$ K der bisher höchste TMR-Wert in einem aus Co-Clustern bestehenden System gemessen. Die TMR(T)-Daten wurden mit einem Modell gefittet, das annimmt, dass die Spinunordnung auf der Clusteroberfläche mit zunehmender Temperatur zunimmt. Das Modell liefert den TMR(0), den TMR bei $T = 0$, woraus mittels Jullière-Modells die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen ermittelt wird. Im Vergleich zu den wechselwirkungsfreien, granularen Co/Kr(Xe)-Systemen wird in allen aus Co-Clustern bestehenden Systemen eine starke Erhöhung des TMR(0) bzw. der Spinpolarisation $|P|$ beobachtet. Diese Erhöhung wird auf einen direkten Kontakt zwischen Co-Clustern und dem C-Atom zurückgeführt, die zur Bildung einer π -Bindung und dadurch zu einem Ladungstransfer zwischen den beiden Komponenten führt.

Durch die Untersuchungen an Ni/Kr(Xe)-Systemen konnte man die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen ermitteln ($|P| = 20\%$) und mit der von Bulk-Ni vergleichen. Im Ni/CO-System wurde für die Spinpolarisation ein Wert von $|P| = 28\%$ erhalten. Dieser Wert ist im Vergleich zu $|P|$ in Ni/Kr(Xe)-Proben um 40% erhöht. Diese Erhöhung wurde ebenfalls auf einen direkten Kontakt zwischen der Ni-Clusteroberfläche und dem C-Atom zurückgeführt.

Lebenslauf

Name, Vorname	Zare Kolsaraki, Hamid
Geburtsdatum	27.08.1966
Geburtsort	Roudbar/Iran
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Studium

Seit 02/2002	Promotion am II. Phys. Institut der Universität zu Köln
02/2001 - 01/2002	Diplomarbeit in Experimentalphysik am II. Phys. Institut der Universität zu Köln Thema: Tunnelmagnetowiderstand in Systemen aufgebaut aus Co-Clustern in CO ₂ - und CH ₄ -Matrizen
04/1996 - 12/2000	Physikstudium an der Universität zu Köln
09/1989 - 08/1993	Physikstudium (Lehramt) an der Universität Razi (Bakhtaran/Iran); Abschluss: Lizentiat (B. S.)

Schulbildung

09/1980 - 06/1984	Oberschule
09/1977 - 06/1980	Mittelschule
09/1972 - 06/1977	Grundschule

Berufliche Tätigkeiten

Seit 03/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am II. Phys. Institut der Universität zu Köln
02/2002 - 03/2002	Wissenschaftliche Hilfskraft am II. Phys. Institut der Universität zu Köln
02/2001 - 01/2002	Studentische Hilfskraft am II. Phys. Institut der Universität zu Köln
09/1993 - 05/1995	Freiberufliche Tätigkeit als Physiklehrer an einer Privatschule (Einzel- und Gruppenunterricht)
07/1984 - 03/1986	Praktikum und Hilfstätigkeit im familiären Elektrofachbetrieb
06/1995 - 03/1996	Teilnahme am Deutschsprachkurs in Sprachschulen und an der Universität zu Köln
09/1988 - 07/1989	Vorbereitung für Teilnahme an der Aufnahmeprüfung der iranischen Hochschulen
04/1986 - 08/1988	Wehrdienst