

Lehrstuhl E23 für Technische Physik
Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

Spinabhängiger Transport in Übergangsmetalloxiden

Jan Boris Philipp

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender
Prüfer der Dissertation

Univ.-Prof. Dr. P. Vogl

1. Univ.-Prof. Dr. R. Gross
2. Priv.-Doz. Dr. M. S. Brandt

Die Dissertation wurde am 30.04.2003 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 07.07.2003 an-
genommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Magnetoelektronik	5
2.1	Magnetoresistive Effekte	6
2.1.1	Gewöhnlicher Magnetowiderstand	6
2.1.2	Außerordentlicher Magnetowiderstand	6
2.1.3	Anisotroper Magnetowiderstand	7
2.1.4	Riesenmagnetowiderstand	7
2.1.5	Kolossaler Magnetowiderstand	9
2.1.6	Tunnelmagnetowiderstand	10
2.2	Materialien mit hoher Spinpolarisation	12
2.2.1	Dotierte Manganate	13
2.2.2	Doppelperowskite	17
3	Experimentelle Techniken	25
3.1	Probenherstellung und strukturelle Charakterisierung	25
3.1.1	Polykristalle	25
3.1.2	Dünne Filme	27
3.2	Messmethoden	29
3.2.1	Magnetotransport	29
3.2.2	Magnetisierung	31
4	Korngrenzen als Tunnelbarriere in Manganaten	33
4.1	Probenpräparation	35
4.2	Transporteigenschaften	37
4.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinien	38
4.2.2	MR-Effekte	39
4.2.2.1	Winkelabhängigkeit	41

4.2.2.2	Spannungsabhängigkeit	44
4.2.2.3	Temperaturabhängigkeit	47
4.3	1/f-Rauschen	48
4.3.1	Temperaturabhängigkeit	50
4.3.2	Magnetfeldabhängigkeit	51
4.3.3	Bias-Stromabhängigkeit	52
4.3.4	Lorentz-Peaks	53
4.4	Diskussion	54
5	Intrinsische Tunnelkontakte in Schichtmanganaten	61
5.1	Probenpräparation	64
5.1.1	RHEED	64
5.1.2	Röntgendiffraktometrie	66
5.1.3	Stöchiometrie	68
5.1.4	Transmissions-Elektronenmikroskopie	68
5.2	Transporteigenschaften	70
5.2.1	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	71
5.2.2	$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	74
5.3	Magnetisierung	78
5.4	Diskussion	79
6	Sr_2CrWO_6 - Ein Halbmetall bei Raumtemperatur?	85
6.1	Polykristalle	85
6.1.1	Phasenbildung	85
6.1.2	Strukturuntersuchungen	86
6.1.3	Transporteigenschaften	87
6.1.4	Magnetisierung	89
6.1.5	Elektronen-Dotierung	91
6.2	Dünne Filme	92
6.2.1	Filmwachstum	93
6.2.2	Strukturuntersuchungen	94
6.2.3	Magnetisierung	97
6.2.4	Transporteigenschaften	98
6.3	Bandstruktur	101
6.4	Diskussion	103
7	Zusammenfassung	107

INHALTSVERZEICHNIS	III
Literaturverzeichnis	111
Teilpublikationen	123
Dank	126

Kapitel 1

Einleitung

In der heutigen Welt ist die Halbleiterelektronik allgegenwärtig. Ihre Grundlage ist der p/n-Kontakt, dessen Physik mit der Bandstruktur der Halbleiter erklärt werden kann. Innerhalb eines Bandes kann sich ein Elektron mit einer effektiven Masse frei bewegen; elektronische Korrelationen spielen eine untergeordnete Rolle. Starke elektronische Korrelationen in Festkörpern können Phänomene wie Supraleitung, Metall-Isolator-Übergänge und Magnetismus bewirken. Die Untersuchung von korrelierten Elektronensystemen ist daher einerseits interessant für die Grundlagenforschung, andererseits ergeben sich speziell im Bereich Magnetismus Technikfelder von großer wirtschaftlicher Bedeutung (Festplattenleseköpfe, Sensoren, Speicher etc.).

Vor 1990 wurden in Festplatten induktive Leseköpfe verwendet, die Steigerungsrate der Speicherdichte betrug ungefähr 25% pro Jahr. Anfang der 90er Jahre wurden erstmals magnetoresistive Leseköpfe, basierend auf dem anisotropen Magnetowiderstand (AMR) [24], eingeführt. Dies ermöglichte eine Steigerung der Speicherdichte um 60% pro Jahr. 1988 entdeckten Baibich *et al.* den Riesenmagnetowiderstand (GMR) in metallischen Vielfachschichten [16], bei dem eine große Änderung des Widerstands durch das Anlegen eines kleinen Magnetfeldes auftritt¹. Dieser magnetoresistive Effekt wird seit 1998 in Festplattenleseköpfen² verwendet und ermöglichte eine weitere Steigerung der Speicherdichte um 100% pro Jahr. Diese technische Entwicklung hat zu einem großen Interesse an magnetoresistiven Effekten und grundsätzlich an spinabhängigem Transport geführt. Heute wird intensiv am magnetischen Tunnelkontakt geforscht, um eine weitere Steigerung der Speicherdichte zu erreichen.

Der magnetische Tunnelkontakt besteht aus zwei Ferromagneten, die durch einen sehr dünnen Isolator getrennt sind. Der Widerstand eines solchen Tunnelkontaktes ist abhängig

¹Bei 1,5 K kann der GMR-Effekt Werte von 220% erreichen [168].

²IBM Deskstar 14GXP ®

von der Richtung der Magnetisierung der beiden Elektroden zueinander. Die größte Änderung ergibt sich beim Übergang von paralleler zu antiparalleler Magnetisierungskonfiguration. Die Größe dieses Tunnel-Magnetowiderstandseffektes wird wesentlich bestimmt von der Spinpolarisation der Elektroden an der Fermikante [78] und ist im Allgemeinen größer als beim AMR- und GMR-Effekt. Zur Steigerung des Tunnel-Magnetowiderstandseffektes besteht großes Interesse an Materialien mit großer Spinpolarisation.

Die technische Nutzung von magneto-resistiven Effekten ist eine Weiterentwicklung der klassischen Elektronik und wird als Magneto-elektronik oder Spintronik bezeichnet. In der Spintronik wird die Ladung und der Spin der Elektronen für neue Bauelemente genutzt, wodurch die Spintronik all die physikalischen Phänomene umfasst, die durch den Spin- und Ladungsfreiheitsgrad der Elektronen in Festkörpern bestimmt werden. Zentrale Bauelemente der heutigen Spinelektronik sind die oben genannten magneto-resistiven Sensoren, der Spintransistor [32] und der magnetische Tunnelkontakt [124].

Die Magneto-elektronik ist ein sich schnell entwickelndes Forschungsgebiet. Sie bietet einerseits interessante physikalische Fragestellungen und andererseits ein großes Anwendungspotenzial. Von großem technischen und physikalischen Interesse sind heute vor allem Materialien mit vollständiger Spinpolarisation der Ladungsträger an der Fermikante. Während Übergangsmetalle eine Spinpolarisation von maximal 60% an der Fermi-Kante haben, wird für verschiedene Übergangsmetalloxide und die Heusler-Verbindungen [34] theoretisch eine vollständige Spinpolarisation an der Fermi-Kante vorhergesagt. Diese Materialien werden als Halbmetalle bezeichnet. Die Kristallstruktur dieser Materialien ist im Vergleich zu den Übergangsmetallen allerdings sehr komplex und damit ist die technische Handhabung sehr kompliziert.

In dieser Arbeit werden dotierte Manganate und die Doppelperowskite als zwei verschiedene Übergangsmetalloxid-Systeme untersucht. Die dotierten Manganate werden seit der Entdeckung des kolossalen Magnetowiderstandseffekts in dünnen Filmen im Jahr 1993 durch Helmolt *et al.* [61] intensiv untersucht. Spinaufgelöste Photoemissionsmessungen zeigen, dass $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ eine Spinpolarisation von 95%-100% hat [136]. Großes Aufsehen verursachte 1998 die Publikation über einen Tunnel-Magnetowiderstandseffekt bei Raumtemperatur in polykristallinen $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -Proben und Bandstrukturrechnungen, die eine vollständige Spinpolarisation für das Doppelperowskit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ vorhersagen [95].

Im Rahmen dieser Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf folgenden Schwerpunkten:

1. Physikalisch ist in Übergangsmetalloxiden das komplexe Wechselspiel zwischen Spin-, Ladungs-, Struktur- und Orbital-Freiheitsgraden interessant. Diese Arbeit konzentriert sich auf den spinabhängigen Transport sowie die Untersuchung von Dotierungs- und Verspannungseffekten.

2. Die mögliche technische Nutzung der Übergangsmetalloxide wurde in magnetischen Tunnelkontakten untersucht.
3. Technologisch wurde die Herstellung dünner epitaktischer Übergangsmetalloxid-Filme mit gepulster Laser-Ablation optimiert.

In Kapitel 2 wird eine Übersicht über die verschiedenen magnetoresistiven Effekte und eine Einführung in die Physik der dotierten Manganate sowie der Doppelperowskite gegeben. Die angewendeten experimentellen Techniken werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Als erstes System werden die dotierten Manganate untersucht. Der Tunnelkontakt wird hier mit einer Korngrenze in einem dünnen Film realisiert. In Kapitel 4 wird gezeigt, dass eine Korngrenze eine spinglasartige isolierende Barriere mit lokalisierten magnetischen Zwischenzuständen darstellt. Bei tiefen Temperaturen haben diese Kontakte, eine für magnetische Tunnelkontakte ideale $R(H)$ -Kurve mit zwei Widerstandsniveaus und einem magnetoresistiven Effekt von bis zu 270%.

Im Unterschied zu den künstlich hergestellten Tunnelkontakten in dotierten isotropen Manganaten, ermöglichen die anisotropen Schichtmanganate Untersuchungen an so genannten intrinsischen magnetischen Tunnelkontakten, da bei diesen Materialien die ferromagnetischen Manganat-Schichten durch isolierende Schichten getrennt sind. Diese Schichtstruktur hat einen starken Einfluss auf das komplexe Wechselspiel zwischen Spin-, Ladungs-, Struktur- und Orbital-Freiheitsgraden in dotierten Manganaten. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass der Tunnel-Magnetowiderstandseffekt in dünnen Filmen wegen der großen Dichte von Stapelfehlern nur schwach ausgeprägt ist. Die Stapelfehler verursachen bei tiefen Temperaturen wahrscheinlich einen 're-entrant' Spinglaszustand.

Aufgrund einer maximalen Curie-Temperatur von 370 K [189] eignen sich die dotierten Manganate nicht für Raumtemperaturanwendungen. Strukturell verwandte Materialien mit Curie-Temperaturen von bis zu 635 K [82] sind die Doppelperowskite, die sich damit prinzipiell für Raumtemperaturanwendungen eignen. In Kapitel 6 wird gezeigt, dass Sr_2CrWO_6 ein halbmolekulares Doppelperowskit mit einer Curie-Temperatur von über 400 K ist. In polykristallinen Proben gibt es einen magnetoresistiven Effekt von über 60% bei kleinen Magnetfeldern. Der Austausch von Sr durch Ba oder Ca reduziert die Curie-Temperatur um mehr als 200 K. Diese Reduzierung der Curie-Temperatur kann mit der Verzerrung der idealen Perowskit-Struktur, die sich durch die Substitution ergibt, erklärt werden.

Kapitel 2

Magnetoelektronik

Die Magnetoelektronik oder Spintronik ist eine Weiterentwicklung der heutigen Elektronik. In der Spintronik werden die Ladung und der Spin von Elektronen in neuen Bauelementen ausgenutzt, wodurch die Spintronik alle physikalischen Phänomene umfasst, die durch den Spin- und Ladungsfreiheitsgrad der Elektronen in Festkörpern bestimmt werden. Ein wesentlicher Bestandteil der Magnetoelektronik sind magneto-resistive Effekte. In allen Metallen tritt der gewöhnliche oder auch positive Magnetowiderstand auf. Der vor kurzem entdeckte außerordentliche Magnetowiderstand (EMR) [186] tritt in nicht-magnetischen Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen auf und wird von der Geometrie der Hybridstruktur bestimmt. In einigen ferromagnetischen Metallen ist der Widerstand abhängig vom Winkel zwischen Strom und Magnetisierungsrichtung, dies verursacht den anisotropen Magnetowiderstand (AMR). In Vielfach-Schichten aus magnetischen und nicht-magnetischen Metallen tritt zusätzlich der Riesenmagnetowiderstand (GMR) [16] auf, der viel größer als der AMR-Effekt ist. Der kolossale Magnetowiderstand (CMR) [61] tritt in dotierten Manganaten, wie zum Beispiel $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, im Bereich der Curie-Temperatur auf. Spinpolarisiertes Tunneln zwischen zwei Ferromagneten, die durch eine isolierende Barriere getrennt sind, verursacht den Tunnelmagnetowiderstand (TMR) [78]. Die Größe des TMR-Effektes wird bestimmt von der Größe der Spinpolarisation an der Fermi-Kante. Materialien mit fast vollständiger Spinpolarisation sind zum Beispiel Chromdioxid, die Heusler-Verbindungen, Magnetit, die dotierten Manganate und die Doppelperowskite.

Industriell werden zur Zeit der GMR- und TMR-Effekt genutzt. Der GMR-Effekt wird in Festplattenleseköpfen verwendet, um die magnetischen Bits der Festplatten auszulesen. Im magnetischen Speicher (MRAM) wird der TMR-Effekt genutzt, um die parallele oder antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung der beiden Elektroden, in denen die Information gespeichert ist, auszulesen.

2.1 Magneto-resistive Effekte

2.1.1 Gewöhnlicher Magnetowiderstand

In allen Metallen tritt der gewöhnliche oder positive Magnetowiderstand auf. Dieser wird durch die Wirkung der Lorentz-Kraft auf die Leitungselektronen verursacht. Anschaulich zwingt die Lorentz-Kraft die Elektronen zwischen zwei Stößen (zum Beispiel mit Verunreinigungen oder Phononen) auf Kreisbahnen und verkürzt damit die effektive freie Weglänge. Aus der Analyse der linearisierten Boltzmann-Gleichung erhält man in erster Näherung im Zweibandmodell [64]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \left(\frac{R_H}{\rho}\right)^2 B^2, \quad (2.1)$$

wobei R_H der Hall-Widerstand, ρ der spezifische Widerstand ohne Magnetfeld, $\Delta\rho$ die Änderung des spezifischen Widerstands und B die magnetische Flussdichte ist. Das heißt die Widerstandsänderung ist im Magnetfeld proportional zu B^2 . Im Einbandmodell tritt kein magneto-resistiver Effekt auf. In reinem Cu oder Ag ändert sich der Widerstand bei tiefen Temperaturen in einem Magnetfeld von 100 kOe um etwa 5%.

2.1.2 Außerordentlicher Magnetowiderstand

Der außerordentliche Magnetowiderstand (EMR) wurde 1998 von T. Thio und S. A. Solin in inhomogenen Halbleitern entdeckt [186]. Der geometrische Einfluss beim EMR-Effekt wurde im Jahre 2000 in der van der Pauw-Geometrie an einem mit Gold gefüllten InSb-Hohlzylinder gezeigt [179]. Wenn ein Metall in einem Halbleiter eingebettet ist, so wirkt dies ohne äußeres Magnetfeld als Kurzschluss, da ein Großteil des angelegten Stromes durch das Metall fließt (Abbildung 2.1 links). Der Widerstand dieser Hybridstruktur ist daher kleiner als die des Halbleiters ohne eingebettetes Metall.

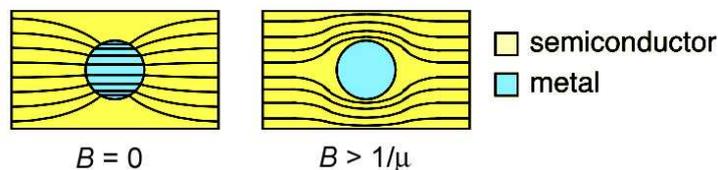


Abbildung 2.1: Die Linien zeigen den Stromverlauf in einem Halbleiter (gelb) mit einem eingebetteten Metall (blau). Der Strom fließt von der rechten zur linken Seite der Halbleiter-Rechtecke. Links ist der Fall ohne Magnetfeld und rechts der bei einem großen Magnetfeld gezeigt (aus [187]).

Bei einem Magnetfeld $B > 1/\mu$, wobei μ die Ladungsträger-Beweglichkeit im Halbleiter ist, ist der Hallwinkel 90° . In diesem Fall ist die Stromdichte senkrecht zum elektrischen

Feld. Da der elektrische Feldvektor bei einem idealen Metall senkrecht zur Oberfläche steht, muss der Strom tangential zur Oberfläche fließen. Das heißt ein großes Magnetfeld drängt den Strom aus dem Metall heraus (Abbildung 2.1 rechts) und der Widerstand wird groß. Die genaue Größe der Widerstandsänderung hängt von der Geometrie und dem Unterschied des spezifischen Widerstands zwischen Halbleiter und Metall ab. Der EMR erreicht bei Raumtemperatur Werte von 100% (750000%) bei Feldern von 0,5 kOe (40 kOe) [179]. Die Besonderheit des EMR-Effektes ist, dass weder das Metall noch der Halbleiter ferromagnetisch sind.

2.1.3 Anisotroper Magnetowiderstand

Der anisotrope Magnetowiderstand (AMR) tritt bei einigen ferromagnetischen Metallen auf. Es gibt eine Anisotropie im Widerstand, das heißt der Widerstand ist abhängig vom Winkel zwischen Strom und Magnetisierungsrichtung [24, 36]. Nicht vollständig gefüllte d- oder f-Schalen verursachen eine nicht-kugelsymmetrische Ladungsverteilung, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung ausgerichtet wird. Daraus resultiert, dass der Streuquerschnitt richtungabhängig wird. Der AMR-Effekt ergibt sich durch das Ausrichten von, im feldfreien Zustand ungeordneten, magnetischen Domänen. Bei massiven Proben ergibt sich für den Fall, dass das Magnetfeld parallel zum Strom angelegt ist, für den longitudinalen magneto-resistiven Effekt

$$AMR_{\text{long}} = \frac{2(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})}{3}, \quad (2.2)$$

wobei ρ_{\parallel} der spezifische Widerstand parallel zur Magnetisierungsrichtung und ρ_{\perp} der spezifische Widerstand senkrecht zur Magnetisierungsrichtung ist. Große AMR-Effekte können also durch eine große Anisotropie zwischen ρ_{\parallel} und ρ_{\perp} erreicht werden. Die spontane Widerstands-Anisotropie $\Delta\rho/\rho_{\parallel} = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})/\rho_{\parallel}$ kann bei 4,2 K Werte von 27% (massive $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$ -Proben) erreichen [119].

2.1.4 Riesenmagnetowiderstand

Der Riesenmagnetowiderstand (GMR) tritt in Vielfach-Schichten aus ferromagnetischen und nicht-magnetischen Metallen auf. Die Widerstandsänderung ergibt sich dadurch, dass die Magnetisierung der ferromagnetischen Schichten, die durch nicht-magnetische Schichten

getrennt sind, parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet sein können [16]

$$GMR = \frac{\rho_{ap} - \rho_p}{\rho_p} , \quad (2.3)$$

wobei ρ_{ap} der spezifische Widerstand im antiparallelen Zustand und ρ_p der spezifische Widerstand im parallelen Zustand ist. Der Strom kann dabei parallel oder senkrecht zu den Vielfachschichten fließen. In dieser Arbeit wird der GMR-Effekt nur kurz vorgestellt, eine ausführliche Beschreibung ist in [54] gegeben. Im Zweistrom-Modell wird angenommen, dass sich die gesamte Leitfähigkeit aus der Summe der Leitfähigkeiten für Majoritätselektronen und Minoritätselektronen ergibt. Der GMR-Effekt setzt sich aus einem intrinsischen und einem extrinsischen Anteil zusammen. Beim intrinsischen GMR-Effekt ergibt sich aus der Boltzmann-Gleichung in der Relaxationszeit-Näherung unter der Annahme, dass die Streuraten spin- und energieunabhängig sind, für den GMR-Effekt

$$GMR = \frac{N^\uparrow(E_F) \langle v_{k_i}^{\uparrow 2} \rangle + N^\downarrow(E_F) \langle v_{k_i}^{\downarrow 2} \rangle}{2N^{ap}(E_F) \langle v_{k_i}^{ap 2} \rangle} - 1 . \quad (2.4)$$

Die Größe des intrinsischen GMR-Effektes wird also bestimmt von der Zustandsdichte der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger $N^{\uparrow\downarrow}(E_F)$ an der Fermi-Kante und dem über die Fermi-Fläche gemittelten Quadraten der entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten $\langle v_{k_i}^{\uparrow\downarrow 2} \rangle$. Außerdem hängt er von der Zustandsdichte $N^{ap}(E_F)$ und den quadratisch gemittelten Geschwindigkeitskomponenten $\langle v_{k_i}^{ap 2} \rangle$ im antiparallelen Zustand ab, die hinsichtlich des Elektronenspins entartet sind.

Beim extrinsischen GMR-Effekt wird die Streuung der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger an den Grenzflächen der magnetischen Vielfachschichten betrachtet. Dabei wird angenommen, dass die Spinflip-Streuung im Vergleich zur der spinerhaltenden Streuung klein ist. In der Regel werden die Minoritätsladungsträger stärker als die Majoritätsladungsträger gestreut, da bei spinerhaltender Streuung mehr freie Endzustände für die Minoritätsladungsträger vorhanden sind. Allgemein kann der extrinsische GMR-Effekt den intrinsischen GMR-Effekt verstärken oder auch kompensieren, wenn die Streuung für Majoritätsladungsträger größer ist als für Minoritätsladungsträger. Bei 1,5 K kann der GMR-Effekt Werte von 220% erreichen [168].

Zur Nutzung des GMR-Effekts ist es wichtig, dass mit externen Magnetfeldern zwischen dem antiparallelen und parallelen Zustand hin und her geschaltet werden kann. Man unterscheidet zwischen GMR-Sensoren und Spinventilen. Bei GMR-Sensoren wird die antiparallele Ausrichtung im feldfreien Zustand durch eine antiferromagnetische Zwischenschicht-Kopplung erreicht [53]. Diese Zwischenschicht-Kopplung kann mit

Quanten-Topf-Zuständen oder der RKKY-Wechselwirkung [184] erklärt werden und hängt von der Zwischenschichtdicke ab [138]. Im Gegensatz dazu gibt es bei Spinventilen im Idealfall keine Zwischenschicht-Kopplung. Daher muss eine ferromagnetische Schicht festgehalten werden. Dies kann dadurch erreicht werden das eine ferromagnetische Schicht mit einem Antiferromagneten gepinnt wird. Die freie Schicht kann beim einem Spinventil daher mit einem kleinen externen Magnetfeld beeinflusst werden.

2.1.5 Kolossaler Magnetowiderstand

Der kolossale Magnetowiderstand tritt in gemischtvalenten Manganoxid-Perowskiten auf. Das Anlegen eines Magnetfeldes verursacht eine starke Reduktion des Widerstands. Dieser Effekt wurde bereits in den 50er Jahren von Jonker und van Santen [163] entdeckt. Aufgrund der damals nur kleinen zur Verfügung stehenden Magnetfelder wurde der Effekt nicht in seiner ganzen Tragweite erkannt. Intensiv wird dieser Effekt seit der Beobachtung von sehr großen magneto-resistiven Effekten im Jahr 1989 in $\text{Nd}_{1/2}\text{Pb}_{1/2}\text{MnO}_3$ -Proben [101] und im Jahr 1993 in dünnen $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filmen bei Raumtemperatur [61] (Abbildung 2.2) untersucht.

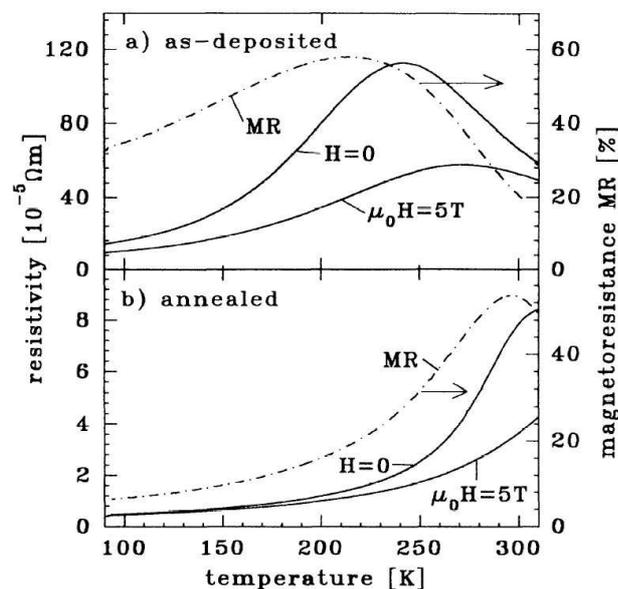


Abbildung 2.2: Widerstand als Funktion der Temperatur für einen dünnen $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Film bei $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ und $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ [61]. Die gestrichelte Kurve zeigt den magneto-resistiven Effekt $((R(0) - R(H))/R(H))$ als Funktion der Temperatur. Das Tempern der Proben in O_2 (b) erhöht die Curie-Temperatur.

Der kolossale Magnetowiderstand kann, wie in Kapitel 2.2.1 über dotierte Manganate gezeigt wird, durch die Kopplung von guter Leitfähigkeit und ferromagnetischer Ordnung im Doppelaustausch-Modell erklärt werden. Diese Kopplung bewirkt, dass der Übergang vom Paramagneten zum Ferromagneten mit einem Metall-Isolator-Übergang verbunden ist. Ein externes magnetisches Feld von einigen Tesla kann die magnetischen Momente im Bereich der Curie-Temperatur ausrichten und dadurch den Widerstand stark reduzieren.

2.1.6 Tunnelmagnetowiderstand

Magnetische Tunnelkontakte wurden 1975 von Jullière am Beispiel eines Fe-Ge-Co Kontakts untersucht [78]. Die beobachteten Widerstandsänderungen wurden mit spinpolarisiertem Tunneln zwischen ferromagnetischen Elektroden mit paralleler oder antiparalleler Magnetisierungsrichtung erklärt. Eine ausführliche Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Untersuchungen des Tunnelmagnetowiderstand ist in [124] gegeben. In dieser Arbeit wird im Folgenden das Jullière-Modell mit einigen Erweiterungen diskutiert.

Im Jullière-Modell [78] (Abbildung 2.3) wird erstens angenommen, dass der Spin beim Tunnelprozess erhalten bleibt, das heißt es gibt zwei parallele Transportkanäle für die beiden Spinrichtungen. Zweitens wird angenommen, dass die Tunnelleitfähigkeit proportional zur

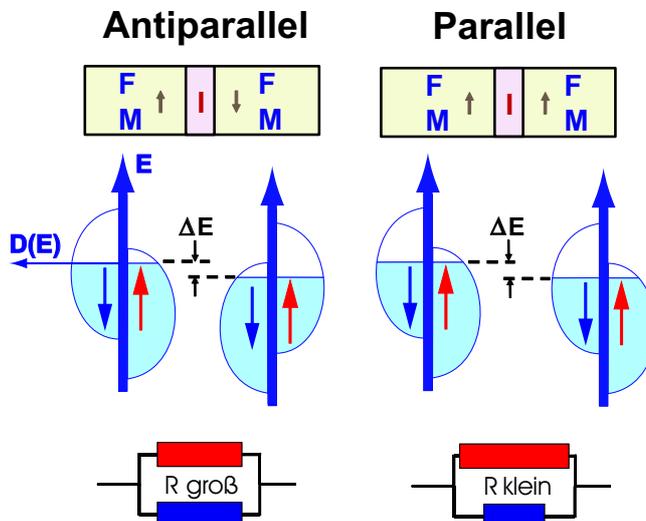


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Jullière-Modells. Es gibt zwei parallele Transportkanäle für die beiden Spinrichtungen (Spin-down: blau und Spin-up: rot), da der Spin beim Tunneln erhalten bleibt. Der Tunnelstrom ist proportional zur Zustandsdichte $D(E)$ des jeweiligen Anfangs- und Endzustandes. Aus der Parallelschaltung für Spin-up- und Spin-down-Widerstand (unten) ergibt sich im antiparallelen Fall ein großer und im parallelen Fall ein kleiner Gesamtwiderstand.

effektiven Zustandsdichte der jeweiligen Spinrichtung in beiden Elektroden ist. Die Spinpolarisation $P = 2a - 1$ wird über den Anteil der Majoritätsspins (N_{\uparrow}) an der Fermikante $a = \frac{N_{\uparrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$ definiert. Sind P_1 und P_2 die Spinpolarisationen der beiden Elektroden an der Fermikante, so ergibt sich für die Leitfähigkeiten

$$G_{\uparrow\uparrow} \propto 1 + P_1 P_2 \quad (2.5)$$

$$G_{\uparrow\downarrow} \propto 1 - P_1 P_2. \quad (2.6)$$

Für die Tunnelmagnetleitfähigkeit und den Tunnelmagnetwiderstand ergibt sich damit

$$\frac{G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}}{G_{\uparrow\uparrow}} \propto \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2} \quad (2.7)$$

$$\frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \propto \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}. \quad (2.8)$$

Der Tunnelmagnetwiderstands-Effekt wird bei vollständiger Spinpolarisation ($P = 1$) der Elektroden unendlich groß.

Eine genauere theoretische Beschreibung des TMR-Effektes wurde von Slonczewski durchgeführt [178]. Er berechnete die Tunnelleitfähigkeit zwischen zwei idealen ferromagnetischen Elektroden, die durch eine rechteckige Potenzialbarriere getrennt sind, unter der Annahme, dass die Ferromagneten mit gegeneinander verschobenen parabolischen Bändern beschrieben werden können. Wenn man eine perfekte Translationsinvarianz entlang der Elektroden annimmt, ergibt sich für die Leitfähigkeit aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Wellenanpassungs-Ansatz bei dicken Barrieren

$$G \propto 1 + P_{fb}^2 \cos(\theta), \quad (2.9)$$

wobei θ der Winkel zwischen den Magnetisierungsrichtungen der Elektroden und P_{fb} die effektive Spinpolarisation

$$P_{fb} = \frac{(k_{\uparrow} - k_{\downarrow}) (\kappa^2 - k_{\uparrow} k_{\downarrow})}{(k_{\uparrow} + k_{\downarrow}) (\kappa^2 + k_{\uparrow} k_{\downarrow})} \quad (2.10)$$

ist. Hierbei sind $k_{\uparrow\downarrow}$ die Fermi-Wellenvektoren für beide Spinrichtungen und κ ist der Abklingwellenvektor in der Barriere. Der erste Faktor liefert im Fall von parabolischen Bändern, das heißt $k_{\uparrow\downarrow} \propto N_{\uparrow\downarrow}(E_F)$, die klassische Definition der Spinpolarisation und der zweite Faktor beschreibt die Abhängigkeit von der Barriere.

In Abbildung 2.4 wird das Jullière- und Slonczewski-Modell mit numerischen Modellrechnungen von MacLaren *et al.* [109] verglichen, die von freien Elektronen und einer rechteckigen Barriere ausgehen. Es ist offensichtlich, dass das Slonczewski-Modell reale Tunnelkontakte besser beschreibt als das Jullière-Modell.

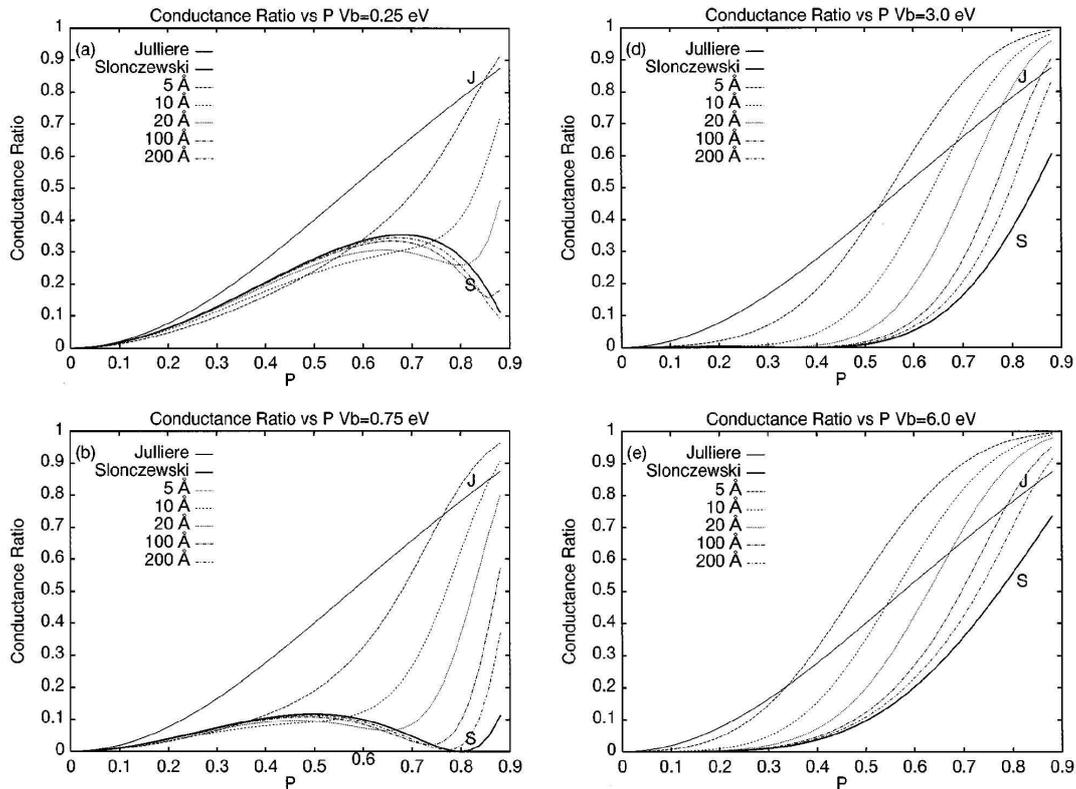


Abbildung 2.4: Magnetoleitfähigkeit $\Delta G/G$ für das spinabhängige Tunneln freier Elektronen für unterschiedliche Barrierenhöhen und -breiten aus [109]. Zum Vergleich sind die Ergebnisse des Jullière- und Slonczewski-Modells gezeigt.

Eine Beschreibung des Tunnelmagnetowiderstands ist auch im Rahmen der Linear-Response-Theorien möglich [117]. Bei der Beschreibung von realen Tunnelkontakten sind auch der Einfluss von Defektzuständen in der Barriere (Kapitel 4) sowie Grenzflächen- [174] und Bandstruktur-Effekte [35] zu berücksichtigen.

2.2 Materialien mit hoher Spinpolarisation

In diesem Abschnitt werden verschiedene Materialien mit hoher Spinpolarisation diskutiert, die zum Erreichen großer TMR-Effekte benötigt werden. In Abbildung 2.5 links ist die schematische Bandstruktur eines Übergangsmetalls gezeigt. Bei diesen gibt es keine vollständige Spinpolarisation an der Fermi-Kante, da selbst bei einer vollständigen Aufspaltung der d-Bänder, die sehr Breiten s-Bänder immer eine endliche Zustandsdichte an der Fermi-Kante besitzen. In oxidischen Materialien, wie zum Beispiel dotierten Manganaten (Abbildung 2.5

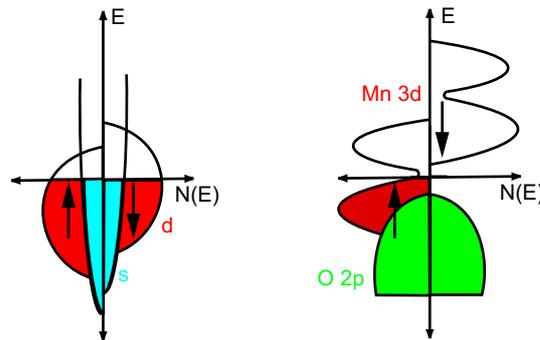


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Übergangsmetalls (links) und eines dotierten Manganats (rechts).

rechts), sind an der Fermi-Kante nur d-Bänder vorhanden, da die s-Bänder mit den Sauerstoffbändern hybridisieren und damit um einige eV verschoben werden. Daher können diese Materialien eine vollständige Spinpolarisation besitzen. Für die dotierten Manganate [162], Doppelperowskite [95], CrO_2 [58], Magnetit [58] und die Heusler-Verbindungen [34] wird eine vollständige Spinpolarisation erwartet. Im Folgenden werden die dotierten Manganate und Doppelperowskite ausführlicher vorgestellt.

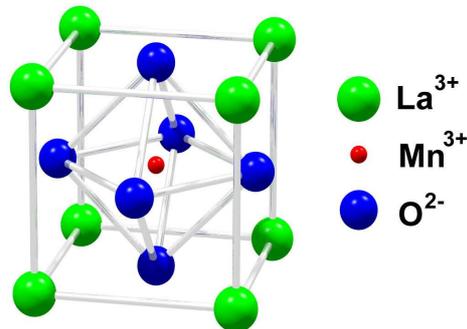
2.2.1 Dotierte Manganate

Dotierte Manganate der Form $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{D}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ mit $D = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba besitzen, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, Perowskit-Struktur. Ein Maß für die Verzerrung in der Perowskit-Struktur ABX_3 ist der Toleranzfaktor

$$T = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} . \quad (2.11)$$

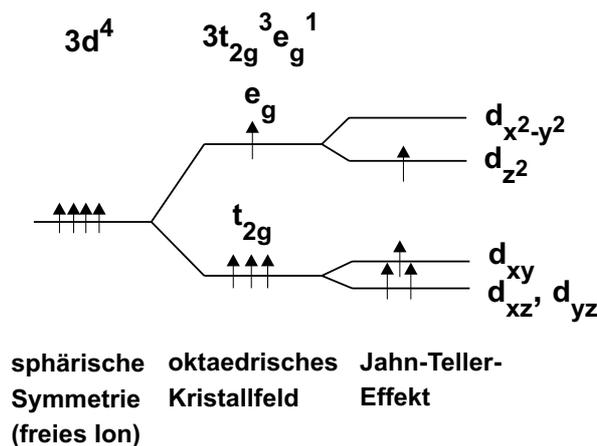
Dabei stellen r_A , r_B und r_X die Ionenradien dar. Ein Toleranzfaktor von 1 entspricht einem unverspannten Perowskit. Im Fall von T kleiner 1 kann die Verspannung durch Verkippung oder Drehung des Sauerstoffoktaeders reduziert werden. Dies führt zu einer Veränderung der Bindungswinkel. Im Bereich $0,96 < T < 1$ tritt eine rhomboedrische und im Bereich $T < 0,96$ eine orthorhombische Gitterstruktur auf [189].

Im Folgenden werden die magnetischen Wechselwirkungen der dotierten Manganate im Rahmen des Doppel- und Superaustausch-Modells vereinfacht diskutiert. Eine ausführliche Beschreibung enthalten die Übersichtsartikel [162, 189].

Abbildung 2.6: Perowskit-Struktur am Beispiel von LaMnO_3 .

In Abbildung 2.7 wird das Termschema von Mn^{3+} gezeigt. Das Kristallfeld, welches im wesentlichen durch die Coulomb-Abstoßung des Sauerstoffoktaeders bestimmt wird, verursacht eine energetische Aufspaltung der fünf 3d-Orbitale in drei energetisch tiefer liegende t_{2g} -Orbitale und zwei energetisch höher liegende e_g -Orbitale. Aufgrund der starken Hundschens-Kopplung von 2-3 eV [189] liegt Mn^{3+} im Hochspin-Zustand vor. Der Jahn-Teller-Effekt führt zu einer weiteren Aufspaltung der entarteten Energieniveaus und damit zu einem Energiegewinn im Fall von Mn^{3+} . Zur vollständigen Beschreibung der Energieniveaus muss zusätzlich der Einfluss von kovalenten Bindungen berücksichtigt werden.

Aufgrund des großen räumlichen Abstands der Mangan-Ionen sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen schwach. Die magnetische Ordnung wird daher von Austauschprozessen

Abbildung 2.7: Termschema von Mn^{3+} unter Berücksichtigung der Kristallfeld- und Jahn-Teller-Aufspaltung aus [192].

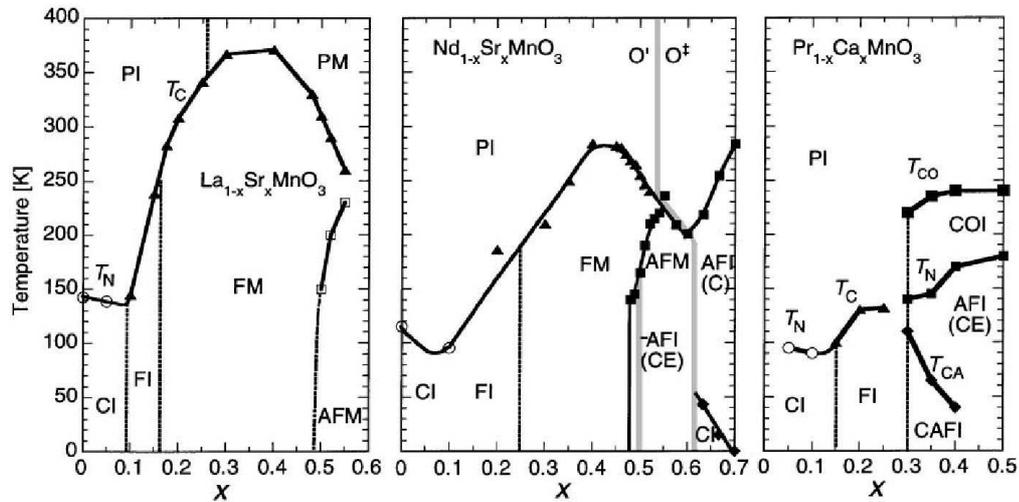


Abbildung 2.8: Phasendiagramme für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit folgenden Abkürzungen P: Paramagnetisch, F: Ferromagnetisch, AF: Antiferromagnetisch, C: verkippete Spinordnung, I: Isolator, M: Metall, CO: Ladungsordnung (aus [189]).

bestimmt. In den Manganaten treten zwei unterschiedliche Austauschprozesse auf, erstens der Superaustausch zwischen Mn-Ionen gleicher Wertigkeit und zweitens der Doppelaustausch zwischen Mn-Ionen unterschiedlicher Wertigkeit.

Der Superaustausch in Manganaten beruht auf Hüpfprozessen zwischen den Mn-Ionen gleicher Wertigkeit über das dazwischenliegende O^{2-} -Ion. Bei einer Hüpfamplitude t und einer Coulomb-Abstoßung U , handelt es sich im Fall $t \ll U$ um virtuelle Hüpfprozesse. Betrachtet man die Hüpfprozesse zwischen zwei einfach besetzten Orbitalen, die nicht entartet sind, so sind diese aufgrund des Pauli-Prinzips nur erlaubt, wenn die beiden Spins antiparallel stehen. Es ergibt sich daher eine antiferromagnetische Ordnung der Mn-Ionen, da sich Mn^{3+} -Ionen im Hochspin-Zustand befinden. Störungsrechnungen in der 2. Ordnung zeigen, dass ein solcher Hüpfprozess einen Energiegewinn $\Delta E \propto -t^2/U$ ergibt.

Doppelaustausch [4, 33, 204] tritt in dotierten Manganaten auf, das heißt es liegen Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen vor. Die drei t_{2g} -Elektronen der Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen sind dabei lokalisiert und bilden den Rumpfs핀. Das zusätzliche e_g -Elektron im Mn^{3+} -Ion ist beweglich und kann über das O^{2-} -Ion zu den Mn^{4+} -Ionen hüpfen. Aufgrund der starken Hundschens-Kopplung in Mangan-Ionen ist dieser Prozess nur möglich, wenn der Spin des e_g -Elektrons parallel zum Rumpfs핀 steht. Der Hüpfprozess ist folglich nur möglich, wenn die Mangan-Rumpfs핀s parallel ausgerichtet sind. Die Größe der Hüpfamplitude zwischen zwei Mangan-Ionen t_{ij} kann mit der Anderson-Hasegawa-Formel [4] unter Vernachlässigung

der sogenannten Berry-Phase geschrieben werden als

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\Theta_{ij}/2), \quad (2.12)$$

wobei Θ_{ij} der relative Winkel zwischen zwei benachbarten klassischen Spins ist. In diesem Modell ist eine gute elektrische Leitfähigkeit mit ferromagnetischer Ordnung verbunden. Der kolossale Magnetowiderstand in dotierten Manganaten (Kapitel 2.1.5) kann mit der Ausrichtung der Spins durch ein externes Magnetfeld erklärt werden.

Im Allgemeinen konkurrieren in den dotierten Manganaten Doppel- und Superaustausch in Abhängigkeit von Dotierung und Gitterverspannung miteinander. Die Gitterverspannung bewirkt dabei eine Änderung der Bindungswinkel und die Dotierung eine Änderung der Mn^{4+} -Konzentration. In Abbildung 2.8 werden Phasendiagramme für drei verschiedene dotierte Manganate gezeigt. Mit einfachem Doppel- und Superaustausch können diese Phasendiagramme nicht beschrieben werden. Millis *et al.* haben gezeigt, dass das Doppelaustausch-Modell den Absolutwiderstand, die Dotierungsabhängigkeit und den Widerstandsverlauf unterhalb der Curie-Temperatur nicht richtig beschreibt [121]. In den letzten Jahren wurden eine Reihe von weiteren Aspekten zur vollständigen Beschreibung der dotierten Manganate diskutiert, wie die Elektron-Phonon-Wechselwirkung [122] oder die Phasenseparation [38, 191].

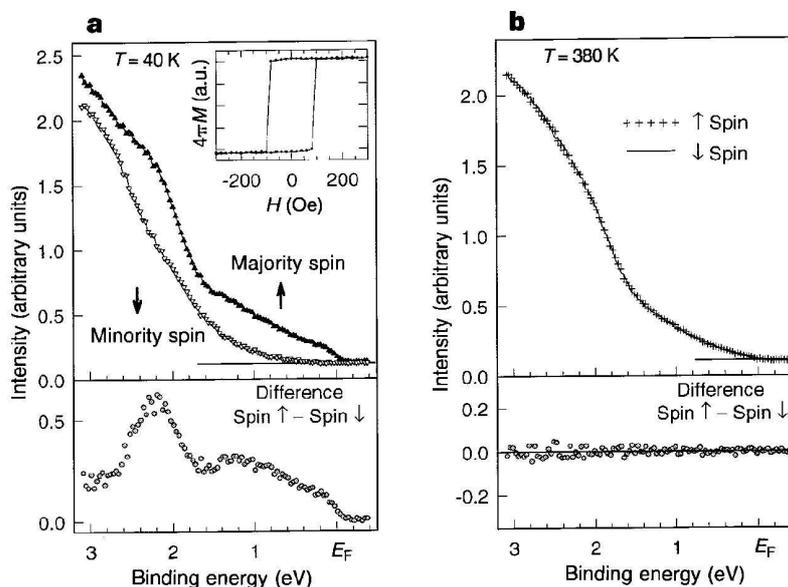


Abbildung 2.9: Spinaufgelöste Photoemissions-Messungen an einem $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ Film auf SrTiO_3 für $T \ll T_C$ (a) und $T > T_C$ (b) aus [136].

Diese Arbeit beschäftigt sich nur mit Manganaten im Dotierungsbereich $x = 0,3$ bis $x = 0,4$, bei denen die Curie-Temperatur maximal ist und es einen Phasenübergang vom paramagnetischen Isolator zum ferromagnetischen Metall gibt. In diesem Dotierungsbereich dominiert der Doppelaustausch. Durch die starke Hundsch-Kopplung sind die Spins der itineranten Elektronen an die der ferromagnetisch geordneten Rumpfspins gekoppelt. Das heißt, die itineranten Elektronen sollten vollständig spinpolarisiert sein. Spinaufgelöste Photoemissions-Messungen an einem $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ Film auf SrTiO_3 von Park *et al.* zeigen, dass die Elektronen an der Fermi-Kante zu 95% - 100% spinpolarisiert sind [136]. In Abbildung 2.9 wird gezeigt, dass es unterhalb der Curie-Temperatur an der Fermi-Kante nur eine Zustandsdichte für Spin-up-Elektronen gibt. Für Spin-down-Elektronen gibt es eine Bandlücke bei der Fermi-Kante.

2.2.2 Doppelperowskite

Die Kristallstruktur von Doppelperowskiten der Form $\text{A}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_6$ ist in Abbildung 2.10 am Beispiel von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ gezeigt. Im Allgemeinen ist A ein Erdalkalimetall (Ca, Sr, Ba), M_1 ein Nebengruppenmetall der 4. Periode (zum Beispiel Cr, Mn, Fe) und M_2 ein Nebengruppenmetall der 5. oder 6. Periode (zum Beispiel Mo, W, Re). Die Metallionen M_1 und M_2 sind in der Perowskitstruktur von einem Sauerstoffoktaeder umgeben und ordnen sich in der Kochsalzstruktur an.

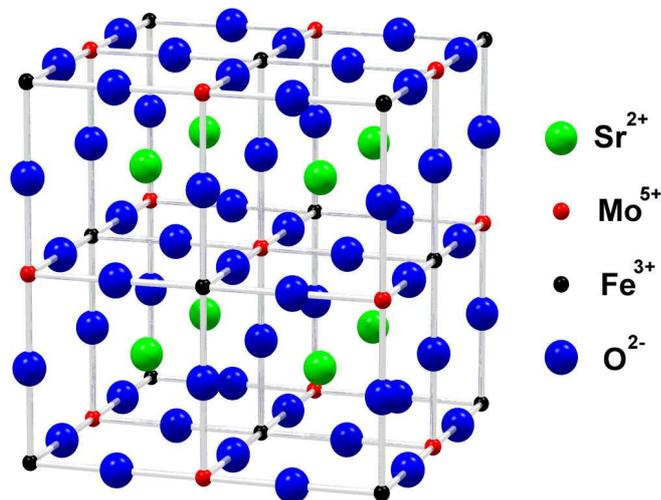


Abbildung 2.10: Doppelperowskit-Struktur am Beispiel von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Material	Struktur (Å bzw. °)	Toleranz- faktor	Ordnung (T_C oder T_N (K))	$M_{\text{Sättigung}}$ ($\mu_B/\text{f.u.}$) $T < 10$ K	$R(H) - R(0)$
					$R(0)$ $H = 50$ kOe
$\text{Ca}_2\text{CrMoO}_6$	orthorhombisch; $a = 5,49$; $b = 5,36$; $c = 7,70$ [139]	0,954	FM (148) [139]		
$\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$	$Fm\bar{3}m$; $a = 7,84$ [8]	1,009	FM (450) [8]	0,5 [127]	-5% [8] (40K)
$\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$		1,070			
$\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{MoO}_9$	$P6_3/mmc$; $a = 5,69$; $c = 1,39$ [175]		Zwei-Untergitter- Modell [175]		
$\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$	$P2_1/n$; $a = 5,38$; $b = 5,46$; $c = 7,65$; $\beta = 90$ [82]	0,952	FM (360) [82]	0,82 [82]	
$\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$	$I4/mmm$; $a = 5,52$; $c = 7,82$ [82]	1,006	FM (635) [82]	0,86 [82]	
$\text{Ba}_2\text{CrReO}_6$		1,067			
$\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{ReO}_9$	hexagonal; $a = 4,94$; $c = 13,8$ [177]				
Ca_2CrWO_6	$P2_1/n$; $a = 5,39$; $b = 5,45$; $c = 7,66$; $\beta = 90,1$	0,945	FM (161)	1,34	-9%
Sr_2CrWO_6	$Fm\bar{3}m$; $a = 7,82$	0,999	FM (385)	1,11	-48%
Ba_2CrWO_6	$P6_2c$; $a = 5,70$; $c = 13,99$	1,059	FM (145)	0,02	0%
$\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$	$P6_2c$; $a = 5,69$; $c = 13,99$ [175]		Dimer- -Modell [175]		
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	$Fm\bar{3}m$; $a = 8,01$ [127]	0,999 (3+/5+) 0,958 (2+/6+)	AFM (12) [75]		
$\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$	$Fm\bar{3}m$; $a = 8,00$ [145]	0,997 (3+/5+) 0,949 (2+/6+)	FM (120) [145]		-10% [145] (100 K)
$\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$	$Fm\bar{3}m$; $a = 8,18$ [145]	1,057 (3+/5+) 1,006 (2+/6+)	FM (120) [145]		+14% [145] (80 K)
Ca_2MnWO_6	$P2_1/n$; $a = 5,46$; $b = 5,65$; $c = 7,80$; $\beta = 90,2$ [12]	0,936 (3+/5+) 0,904 (2+/6+)	FM (45) AFM (16) [12]		
Sr_2MnWO_6	$P4_2/n$; $a = 8,012$; $c = 8,01$ [14]	0,990 (3+/5+) 0,956 (2+/6+)	FM (40) AFM (13) [14]		
Ba_2MnWO_6	$Fm\bar{3}m$; $a = 8,20$ [11]	1,049 (3+/5+) 1,014 (2+/6+)	FM (45) AFM (10) [11]		
$\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$	$P2_1/n$; $a = 5,41$; $b = 5,52$; $c = 7,71$; $\beta = 90,0$ [158]	0,946	FM (365) [158]	3,51 [158]	-29% [31]
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	$I4/mmm$; $a = 5,58$; $c = 7,89$ [190]	1,000	FM (420) [190]	3,7 [17]	-37% [164]
$\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$	$Fm\bar{3}m$; $a = 8,06$ [19]	1,060	FM (367) [19]	3,53 [158]	-25% [137] (8 kOe)
$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	$P2_1/n$; $a = 5,40$; $b = 5,52$; $c = 7,68$; $\beta = 90,02$ [48]	0,943	FM (540) [199]	2,24 [148]	0% [48]
$\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	$Fm\bar{3}m$; $a = 7,89$ [48]	0,997	FM (400) [83]	2,7 [96]	-26% [48]
$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	$Fm\bar{3}m$; $a = 8,05$ [48]	1,057	FM (315) [148]	3,04 [148]	-8% [48]
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{ReO}_9$	hexagonal; $a = 5,03$; $c = 14,10$ [177]				
Sr_2FeWO_6	$P2_1/n$; $a = 5,65$; $b = 5,61$; $c = 7,94$; $\beta = 89,99$ [13]	0,969	AFM (40) [97]		
Ba_2FeWO_6	$I4m$; $a = 5,75$; $c = 8,13$ [13]	1,028	AFM (~ 20) [13]		

Der Toleranzfaktor T (Gleichung 2.11) ist auch in den Doppelperowskiten ein Maß für die Verzerrung. Die Tabelle gibt eine Übersicht über die verschiedenen Doppelperowskiten sowie deren Toleranzfaktoren. Der Toleranzfaktor wurde mit dem Programm SPUDS 2.0 [108] berechnet, wobei für die ferromagnetischen Doppelperowskite die Valenzen $M1^{3+}/M2^{5+}$ und für die antiferromagnetischen Doppelperowskite die Valenzen $M1^{2+}/M2^{6+}$ verwendet wurden. Doppelperowskite mit einem Toleranzfaktor kleiner 0,96 haben eine monokline Einheitszelle, da die Verspannung durch Drehung oder Verkipfung des Sauerstoffoktaeders reduziert wird. Im Bereich der Toleranzfaktoren zwischen 0,96 und 1,05 haben die Doppelperowskite eine tetragonale oder kubische Einheitszelle.

Doppelperowskite mit $T \gtrsim 1,05$ haben eine hexagonale Einheitszelle. In dieser gibt es zwei Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Flächen und einen Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Ecken, so dass die Sauerstoffoktaeder nicht mehr äquivalent sind. Daher sind geordnete Strukturen, zum Beispiel für Ba_2CrWO_6 , nicht mehr möglich. Geordnete Strukturen sind nur für $Ba_3Cr_2WO_9$ möglich. In dieser Struktur besetzen die Cr-Ionen die Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Flächen und die W-Ionen die Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Ecken [175].

Die in der Tabelle vorgestellten Doppelperowskite können in drei Gruppen eingeteilt werden: Erstens die ferromagnetischen Metalle wie zum Beispiel Sr_2FeMoO_6 , zweitens die ferromagnetischen Isolatoren wie zum Beispiel Ca_2FeReO_6 und drittens die antiferromagnetischen Isolatoren wie zum Beispiel Sr_2FeWO_6 . In der Tabelle steht FM für eine ferromagnetische und AFM für eine antiferromagnetische Ordnung. Die magnetische Ordnung bezieht sich hier immer auf die Ordnung der $M1$ -Ionen. Bei einigen der ferromagnetischen Doppelperowskite gibt es bei den $M2$ -Ionen zusätzlich magnetische Momente. Diese Momente sind antiferromagnetisch zu den Momenten der $M1$ -Ionen angeordnet, was einer ferrimagnetischen Ordnung entspricht. Im Folgenden werden diese Doppelperowskite als ferromagnetisch bezeichnet, da die Momente der $M2$ -Ionen stark delokalisiert sind. Der in der Tabelle angegebene magnetoresistive Effekt ist definiert als $(\rho(50\text{kOe}) - \rho(0\text{kOe}))/\rho(0\text{kOe})$ bei Temperaturen kleiner 10 K, soweit nicht anders angegeben.

Sr_2FeMoO_6 wird seit der Publikation über die großen magnetoresistiven Effekten in polykristallinen Proben und Bandstrukturechnungen, die eine vollständige Spinpolarisation vorhersagen, intensiv untersucht [95]. In Abbildung 2.11 wird eine Bandstrukturechnung von Sr_2FeMoO_6 dargestellt. Es gibt eine Bandlücke für Spin-up-Elektronen zwischen den Fe_{e_g} und $Mo-t_{2g}$ -Zuständen. Für Spin-down-Elektronen gibt es eine Zustandsdichte bei der Fermi-Energie aus hybridisierten $Fe-t_{2g}$ -, $Mo-t_{2g}$ - und $O-2p$ -Zuständen. In Sr_2FeMoO_6 sind Abweichungen von der kubischen Einheitszelle gering, und es ist möglich, Proben mit einer Ordnung von 90-95% auf den Fe- und Mo-Plätzen herzustellen. Neutronenstreuungsuntersuchungen haben gezeigt, dass die Fe- und Mo-Momente antiferromagnetisch zueinander und

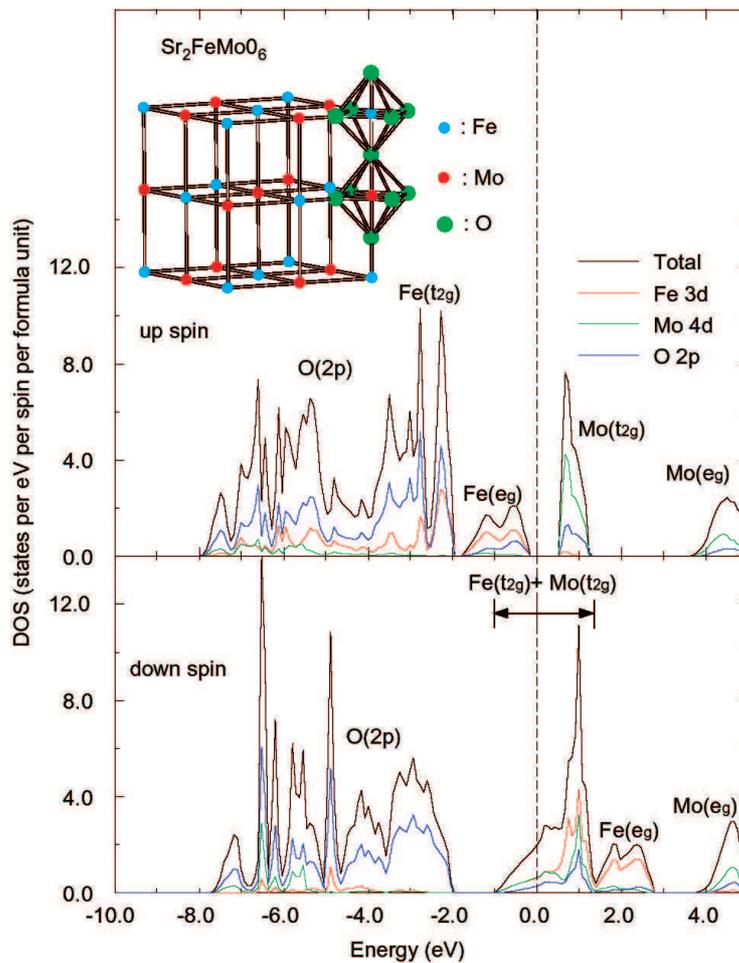


Abbildung 2.11: Bandstrukturrechnungen von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ aus [95].

die Fe-Momente untereinander ferromagnetisch geordnet sind [128]. Die Größe der Momente auf den einzelnen Gitterplätzen ist umstritten und variiert zwischen $3,9\mu_B/\text{f.u.}(\text{Fe})$, $-0,9\mu_B/\text{f.u.}(\text{Mo})$ [128] und $4,1(\text{Fe})\mu_B/\text{f.u.}$, $0\mu_B/\text{f.u.}(\text{Mo})$ [45]. Zirkular polarisierte, magnetische Röntgendiffraktions-Untersuchungen (XMCD) zeigten, dass das Mo-Moment kleiner als $0,25\mu_B/\text{f.u.}$ ist [153]. Mößbauer-Untersuchungen werden mit Fe-Wertigkeiten von Fe^{3+} [164] und $\text{Fe}^{2,5+}$ [106] interpretiert und Röntgen-Absorptions-Spektroskopie Untersuchungen zeigen, dass Fe die Wertigkeit 3+ hat [153]. Die Sättigungsmagnetisierung und der magnetoresistive Effekt nehmen mit zunehmender Ordnung auf den Fe- und Mo-Plätzen zu [44] und erreichen Werte von $3,7\mu_B/\text{f.u.}$ [86] bzw. 42% [95].

Zur Beschreibung des Magnetismus im Doppelperowskit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ werden drei ver-

schiedene Modelle diskutiert. Ogale *et al.* [133] betrachten Fe^{3+} ($3d^5$) und Mo^{5+} ($3d^1$) Ionen, zwischen denen es eine antiferromagnetische Wechselwirkung (Superaustausch) gibt. Im Fall einer perfekten Ordnung ergibt dies eine Sättigungsmagnetisierung von $4,0 \mu_B/\text{f.u.}$ Monte-Carlo-Simulationen zeigen, dass die Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender Unordnung auf den Fe-Mo-Plätzen abnimmt, wenn angenommen wird, dass die Fe-O-Fe Wechselwirkung antiferromagnetisch und die Mo-O-Mo Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Der Superaustausch zwischen den Fe-d-Orbitalen und stark delokalisierten und entarteten Mo-d-Orbitalen (3 entartete t_{2g} - und 2 entartete e_g -Orbitale) kann nur sehr schwach sein und kann damit nicht die hohen Curie-Temperaturen von bis zu 635 K erklären [166].

Kang *et al.* [81] diskutieren ein erweitertes Doppelaustausch-Modell, in dem das Mo- t_{2g} -Elektron delokalisiert ist und über den Sauerstoff auf die Fe-Plätze hüpfen kann, das heißt es gibt zwei Valenzzustände $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{-Mo}^{6+}$. Aufgrund der starken Hundschkopplung der Fe-Ionen und den vollständig besetzten Spin-up-Zuständen im Fe^{3+} kann das Mo- t_{2g} -Elektron nur hüpfen, wenn es antiparallel zum Fe-Spin ausgerichtet ist. Diese Hüpfprozesse senken die kinetische Energie und stabilisieren damit den Ferromagnetismus. Im Unterschied zu den dotierten Manganaten sind in diesem Modell die beweglichen Elektronen antiparallel zu den Rumpfspins ausgerichtet, und die beweglichen Elektronen und die Rumpfspins sind auf unterschiedlichen Gitterplätzen lokalisiert. Im Doppelaustausch-Modell ist die Curie-Temperatur proportional zur Hüpfamplitude und damit proportional zur Bandbreite der beweglichen t_{2g} -Elektronen. Ein solcher Zusammenhang wurde von Ritter *et al.* [158] im System $A1A2\text{FeMoO}_6$ ($A1A2 = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ und Ca_2) beobachtet. Saitoh *et al.* [161] diskutierten die Gründe, weshalb bei Doppelperowskiten im Gegensatz zu dotierten Manganaten kein CMR-Effekt auftritt. Die Doppelaustausch-Modelle können allerdings nicht die deutlich höheren Curie-Temperaturen der Doppelperowskite gegenüber den Manganaten erklären.

D. D. Sarma *et al.* [165] und K. Terakura *et al.* [39, 80] haben ein Modell vorgeschlagen, in dem der Magnetismus durch Hybridisierung der Fe- t_{2g} - und Mo- t_{2g} -Orbitale stabilisiert wird. In Abbildung 2.12 (a) wird der allgemeine Mechanismus dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen den Fall ohne Hybridisierung, bei dem die nicht aufgespaltenen p-Zustände (hier Mo- t_{2g} -Zustände) zwischen stark aufgespaltenen d-Zuständen (hier Fe- t_{2g} -Zustände) liegen. Die Hybridisierung bewirkt in diesem Fall ein Absenken der p-down-Spin-Zustände und ein Anheben der p-up-Spin-Zustände. In dem Fall, in dem das Fermi-Niveau im p-Band liegt, gibt es einen Energiegewinn durch den Transfer der Elektronen von dem p-up-Spin-Zustand in den p-down-Spin-Zustand. In diesem Prozess wird also aus einem nicht aufgespaltenen p-Band ohne magnetisches Moment ein aufgespaltenes mit magnetischem Moment. In Abbildung 2.12 (b) ist dieser Mechanismus für die Bandstruktur von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Fe- t_{2g} und Mo- t_{2g} -Bänder ohne Hybridisierung. Die

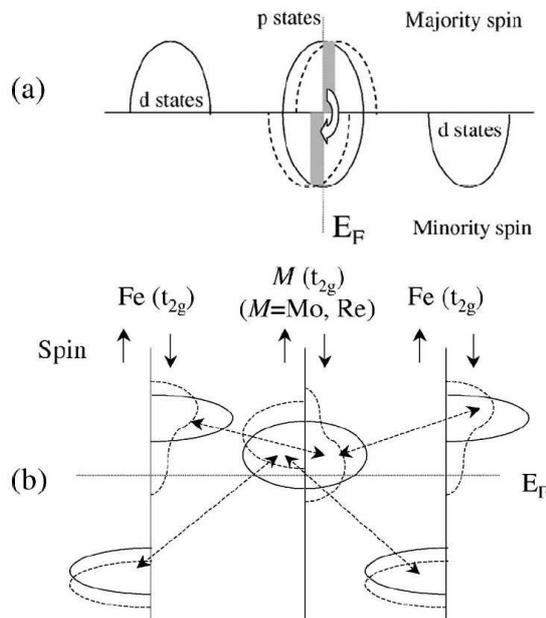


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Mechanismus zur Stabilisierung des ferromagnetischen Zustands [165, 80]. (a) Allgemeiner Fall und (b) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ aus [39].

$\text{Mo-}t_{2g}$ -Bänder sind nicht aufgespalten und überlappen etwas mit den $\text{Fe-}t_{2g}$ -down-Spin-Bändern. Die Hybridisierung zwischen den $\text{Fe-}t_{2g}$ und $\text{Mo-}t_{2g}$ -Bändern (Pfeile) bewirkt ein Aufspalten des $\text{Mo-}t_{2g}$ -Bands. Der Hybridisierungsprozess verursacht, wie im einfachen Doppelaustausch-Modell auch, eine Verbreiterung der Bänder an der Fermi-Kante. Das hier beschriebene Modell verursacht allgemein eine ferromagnetische Ordnung, wenn die nicht-magnetischen Zustände zwischen den aufgespaltenen magnetischen Zuständen liegen und das Fermi-Niveau in den nicht-magnetischen Zuständen liegt. Daher kann dieses Modell auch zur Beschreibung des Magnetismus in Halbleitern wie zum Beispiel $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_3$ verwendet werden. Untersuchungen zur Unordnung auf den Fe-Mo-Plätzen in diesem Modell mit Bandstrukturechnungen in Superzellen zeigen in Übereinstimmung mit dem Experiment, dass zunehmende Unordnung die Sättigungsmagnetisierung reduziert, aber dass im Gegensatz zum Modell von Ogale *et al.* [133] auch benachbarte Fe-Spins ferromagnetisch zueinander ausgerichtet sind. Das Sarma-Terakura-Modell ist das einzige Modell, das die großen Curie-Temperaturen der Doppelperowskite erklären kann. Außerdem gibt es keine experimentellen Untersuchungen die im Widerspruch zu diesem Modell stehen.

Das Sarma-Terakura-Modell beruht auf einer ferromagnetischen (ferrimagnetischen) Ordnung. Solovyev [180] zeigt aber, dass unter Berücksichtigung von Doppel- und Superaus-

tausch die ferromagnetische (ferrimagnetische) Phase nicht stabil gegenüber einer nicht linearen Spin-Anordnung ist. Die ferromagnetische Ordnung kann durch eine Verzerrung des Sauerstoffoktaeders oder durch Unordnung auf dem Fe-Mo-Gitter stabilisiert werden, wobei in diesen Fällen das Material seine vollständige Spinpolarisation verliert.

Für die ferromagnetischen Isolatoren wie $\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$ [82] und $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ [83, 199] gibt es noch keine Berechnungen zur Stabilität der ferromagnetischen Phase. Eine Beschreibung mit dem Sarma-Terakura-Modell ist allerdings möglich [167]. In Abbildung 2.13 (a) ist der Phasenübergang im System $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$ gezeigt. Die Sättigungsmagnetisierung ist praktisch unabhängig von der Ca-Konzentration, während die Curie-Temperatur mit der Ca-Konzentration zunimmt. Oberhalb einer Ca-Konzentration von $y = 0,4$ gibt es einen Übergang von einem ferromagnetischen Metall zu einem ferromagnetischen Isolator, der mit einem strukturellen Übergang verbunden ist [82].

In Abbildung 2.13 (b) ist der Phasenübergang im System $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ gezeigt. Die Gitterparameter und die Ordnung im Fe-W/Mo-Gitter ändern sich in dieser Serie nur wenig. Bei $x = 0,25$ gibt es einen Metall-Isolator-Übergang, der verbunden ist mit einem Übergang von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Ordnung. Sr_2FeWO_6 ist ein An-

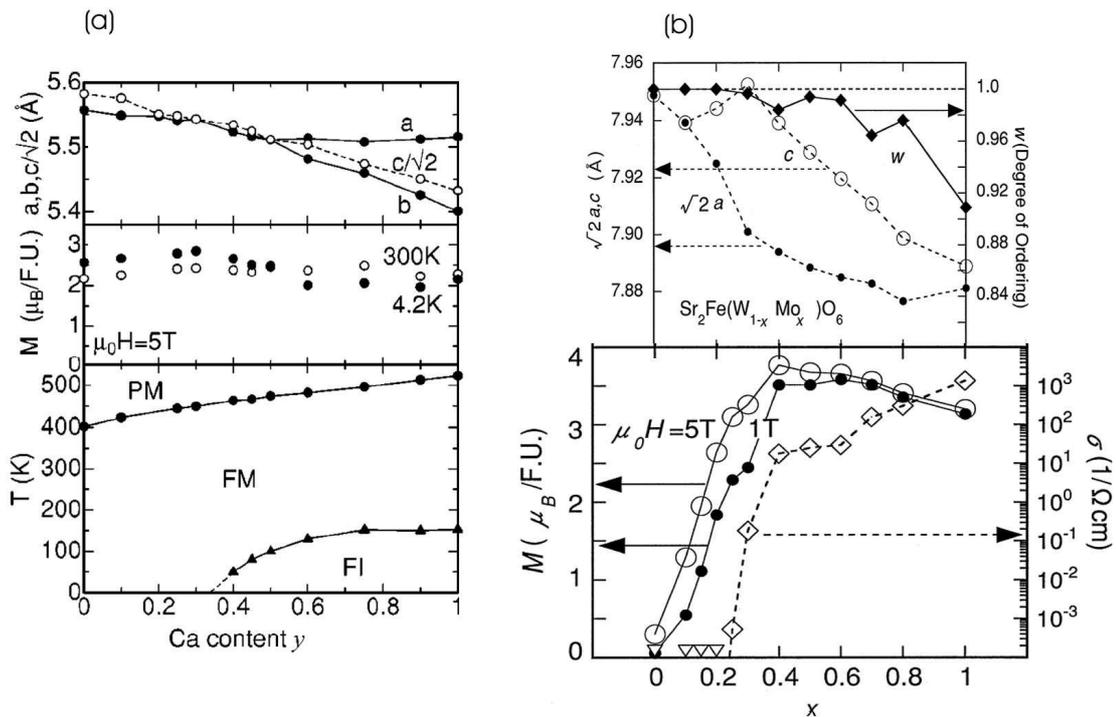


Abbildung 2.13: Metall-Isolator-Übergänge in Doppelperowskiten als Funktion der Dotierung; (a) das System $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$ aus [82] und (b) $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ aus [97].

tiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von 40 K [97]. Mößbauer-Untersuchungen haben gezeigt, dass Fe in dieser Verbindung die Wertigkeit +2 hat. Im System $\text{Fe}^{2+}\text{W}^{6+}$ gibt es keine beweglichen Ladungsträger am W-Platz, die den Ferromagnetismus vermitteln könnten. Der Antiferromagnetismus kann dann mit einer Superaustausch-Wechselwirkung über Fe-O-W-O-Fe erklärt werden. Bandstrukturrechnungen zeigen, dass das W- t_{2g} -Band oberhalb des Fe- t_{2g} -Bandes liegt und daher der Energiegewinn durch ferromagnetische Ordnung im Sarma-Terakura-Modell nicht möglich ist [39].

Die Doppelperowskite sind interessante Kandidaten für die Magnetoelektronik, da sie eine vollständige Spinpolarisation erwarten lassen und eine hohe Curie-Temperatur haben. Die Ursache des Magnetismus in diesen Materialien ist noch stark umstritten, da es experimentell schwer ist, zwischen dem Doppelaustausch und dem Sarma-Terakura-Modell zu unterscheiden. Des Weiteren ist das Auftreten von ferromagnetischen Isolatoren mit hoher Curie-Temperatur wie zum Beispiel $\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$ theoretisch noch nicht erklärt. In Kapitel 6 werden die Doppelperowskite $A_2\text{CrWO}_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$ und Ca) ausführlich diskutiert und dabei gezeigt, dass sie Halbmetalle mit einer Curie-Temperatur von über 400 K sind.

Kapitel 3

Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel werden die experimentellen Techniken, die in dieser Arbeit verwendet wurden, kurz vorgestellt. Es werden die Herstellung polykristalliner Proben und Targets für die Laserablation, sowie deren strukturelle Analyse mit einem Pulverdiffraktometer beschrieben. Anschließend wird die Herstellung dünner Filme mit gepulster Laserablation in einem Laser-MBE-System (Molecular Beam Epitaxy) vorgestellt. Die strukturelle Analyse der dünnen Filme erfolgt mit einem 4-Kreis-Diffraktometer. Die Magnetotransporteigenschaften der polykristallinen Proben und der dünnen Filme werden in Verdampferkryostaten in Feldern von bis zu 170 kOe in einem Temperaturbereich von 1,4 bis 500 K untersucht. Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften dient ein SQUID-Magnetometer.

3.1 Probenherstellung und strukturelle Charakterisierung

3.1.1 Polykristalle

Die polykristallinen Doppelperowskite wurden durch eine Festkörperreaktion aus stöchiometrischen Gemischen der Ausgangssubstanzen in Form von Oxiden oder Karbonaten, wie zum Beispiel SrCO_3 , Cr_2O_3 oder La_2O_3 , hergestellt. Die Reinheit der Ausgangssubstanzen lag zwischen 99,99% und 99,999%. Die Festkörperreaktionen wurden in einer Anlage zur simultanen Thermoanalyse (Netzsch STA409®) durchgeführt. Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung der Probe durch Abgabe oder Aufnahme von Gasen wie zum Beispiel O_2 als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen. Die differenzielle Thermoanalyse gibt mit dem Wärmetönungssignal Aufschluss über endotherme und exotherme chemische Reaktionen und Änderungen der spezifischen Wärme, wie sie zum Beispiel von Phasenübergängen 1. Ordnung verursacht werden. Das Wärmetönungssignal wird gemessen, indem der Temperaturunterschied zwischen dem Probenziegel und einem Referenzziegel, die nebeneinander im Ofen angeordnet sind, gemessen wird. In Abbildung 3.1 wird als Beispiel

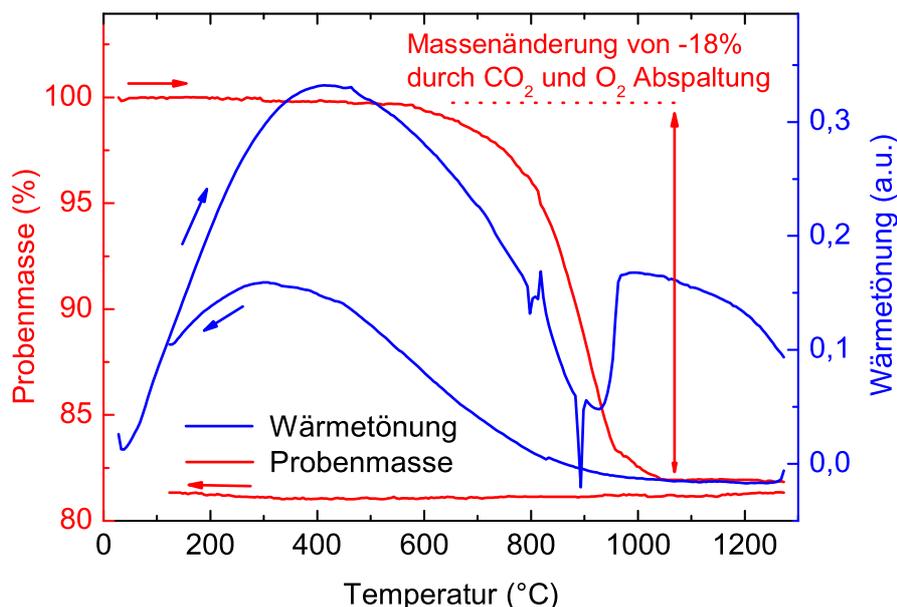


Abbildung 3.1: Thermogravimetrie und differentielle Thermoanalyse der Reaktion $2 \text{SrCO}_3 + 0,5 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Sr}_2\text{CrWO}_6 + (2 \text{CO}_2 + 0,25 \text{O}_2) \uparrow$.

die Reaktion $2\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Sr}_2\text{CrWO}_6 + (2\text{CO}_2 + 0,25\text{O}_2) \uparrow$ gezeigt. Die Pulver der Ausgangssubstanzen wurden dabei gründlich gemischt und anschließend in einer N_2/H_2 -Atmosphäre von Raumtemperatur mit 10°C pro Minute auf 1300°C erhitzt. Bei 750°C beginnt, wie die Thermogravimetrie zeigt, die Abspaltung des CO_2 vom SrCO_3 . Die Zacken im Wärmetönungssignal bei 800°C werden von einem kristallographischen Phasenübergang im SrCO_3 hervorgerufen und das scharfe Minimum bei 900°C wird von der Phasenbildung verursacht. Beim Abkühlen gibt es keine Gewichtsveränderung mehr und ein glattes Wärmetönungssignal ohne Phasenübergänge, das heißt die Reaktion ist vollständig.

Die Qualität der Polykristalle wurde mit Pulverdiffraktometrie-Messungen untersucht. Die Untersuchungen wurden mit einem 2-Kreis-Diffraktometer der Firma Bruker-AXS® (D8-Advance®) mit einem über 8° ortsauflösenden Detektor durchgeführt. Es wurde $\text{Cu-K}\alpha_{1/2}$ -Strahlung verwendet, die mit einem Göbelspiegel fokussiert wurde. Die Röntgenkurven wurden mit der Bruker-AXS Software Topas 2.0® analysiert. Abbildung 3.2 zeigt als Beispiel die Röntgenkurve eines Sr_2CrWO_6 -Polykristalls. Die quantitative Auswertung mit Topas ergibt, dass Sr_2CrWO_6 in der kubischen $\text{Fm-}3\text{m}$ Phase vorliegt und eine SrWO_4 -Fremdphase (I41/a) vorhanden ist. Das Rietveld-Refinement ergibt, dass auf dem Cr-W-Untergitter eine Unordnung von 23% vorhanden ist (Kapitel 6).

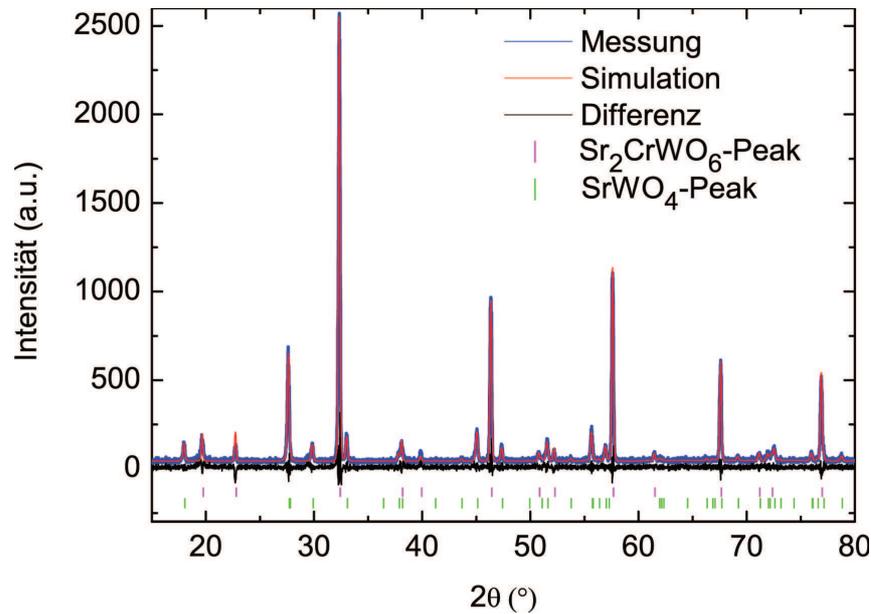


Abbildung 3.2: θ - 2θ -Röntgenkurve und Topas-Simulation eines Sr₂CrWO₆-Polykristalls mit einer SrWO₄-Fremdphase.

3.1.2 Dünne Filme

Die dünnen Filme werden mit einem UHV-Laser-MBE-System (Abbildung 3.3) hergestellt. In der Depositionskammer werden die Filme mit gepulster Laser-Deposition abgeschieden. Der verwendete Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer Pulsenergie von 450 mJ erreicht bei diesem Aufbau eine Energiedichte von 2 J/cm² am Target. Das Wachstum der Filme kann mit einem Hochdruck-RHEED-System (Reflecting High Energy Electron Diffraction) beobachtet werden. Der Laser-Depositions-Prozess ist in [67] und das Hochdruck-RHEED-System in [91] ausführlich beschrieben. Bei dieser Laser-MBE ist es zusätzlich möglich, *in situ* die Filmoberfläche mit Rasterkraftmikroskopie zu untersuchen [169]. Geringe Kontaktwiderstände können durch *in situ* Metallisierung der Proben erreicht werden. Der dazu verwendete Elektronenstrahlverdampfer ist in [170] beschrieben.

Die Kristallstruktur der dünnen Filme wird mit einem 4-Kreis-Diffraktometer der Firma Bruker-AXS® (D8-Discover®) untersucht. Durch die Kombination von einem Göbelspiegel und einem asymmetrischen Vierfach-Monochromator erhält man eine monochromatische Cu-K_{α1} Strahlung mit ausreichender Intensität. Wie in [91] beschrieben kann aus einer θ - 2θ -Messung, die zur Filmebene senkrechte Gitterkonstante mit der Bragg-Gleichung $2d \sin \theta = n\lambda$ bestimmt werden. Die Gitterkonstanten in der Filmebene können zum Beispiel durch die Messung des (103)- oder (444)-Reflexes bestimmt werden. Das Auf-

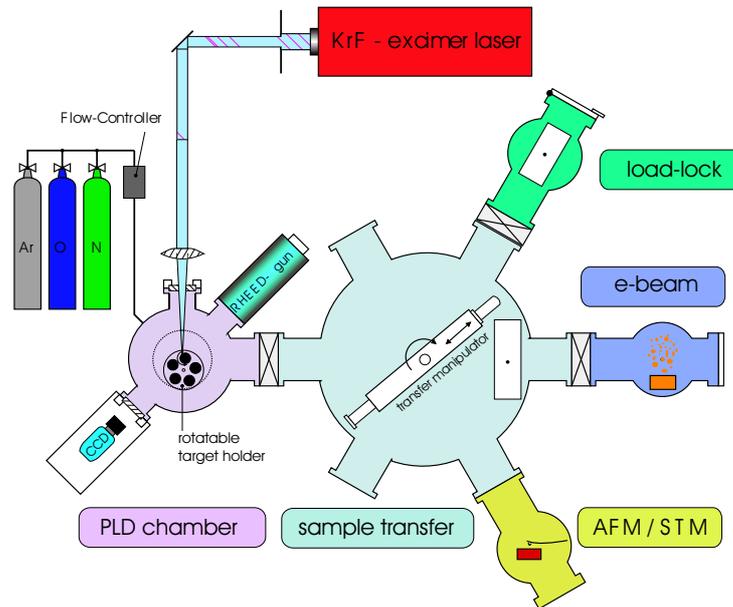


Abbildung 3.3: Laser-MBE-System: In der Mitte wird die Transferkammer gezeigt, an die die Schleuse, der Elektronenstrahlverdampfer, das Rasterkraftmikroskop und die Depositionskammer mit RHEED-System angebracht sind.

treten von Laue-Oszillationen an den Röntgenpeaks zeigt, dass die Filme kohärent verspannt sind. Aus der Oszillationsperiode kann die Dicke des kohärent verspannten Filmanteils bestimmt werden. In Abbildung 3.4 wird die Messung des (004)-Reflexes eines 50 nm dicken Sr_2CrWO_6 -Films auf einem SrTiO_3 -Substrat dargestellt. Die Periode der Laue-Oszillationen zeigt, dass der Film vollständig kohärent verspannt ist.

Die Filmdicke, Filmdichte und Grenzflächenrauigkeit können mit Röntgenreflektometrie-Messungen bestimmt werden. Bei der Röntgenreflektometrie werden die Strahlen an Dichtesprüngen, wie der Filmoberfläche oder der Grenzfläche Film-Substrat, reflektiert. Die Intensität oszilliert als Funktion des Winkels, da die Röntgenstrahlen interferieren. Aus der Oszillationsperiode lässt sich die Filmdicke bestimmen. Die quantitative Analyse der Röntgenreflektometrie wurde mit der Bruker-AXS RefSim[®]-Simulations-Software, basierend auf dynamischer Streutheorie, durchgeführt. Bei der Röntgenreflektometrie wird die Dicke des gesamten Films und nicht nur des kohärent verspannten Teils bestimmt, da die Röntgenreflektometrie nur von Dichteunterschieden abhängig ist. Im Einsatz von Abbildung 3.4 wird die Röntgenreflektivitätsmessung von einem 50 nm dicken Sr_2CrWO_6 -Film auf einem SrTiO_3 -Substrat und die Simulation mit RefSim gezeigt. Eine ausführliche Beschreibung der Röntgenreflektometrie findet sich in [91].

Die Mikrostrukturierung der dünnen Filme für Transportmessungen wurde in einem

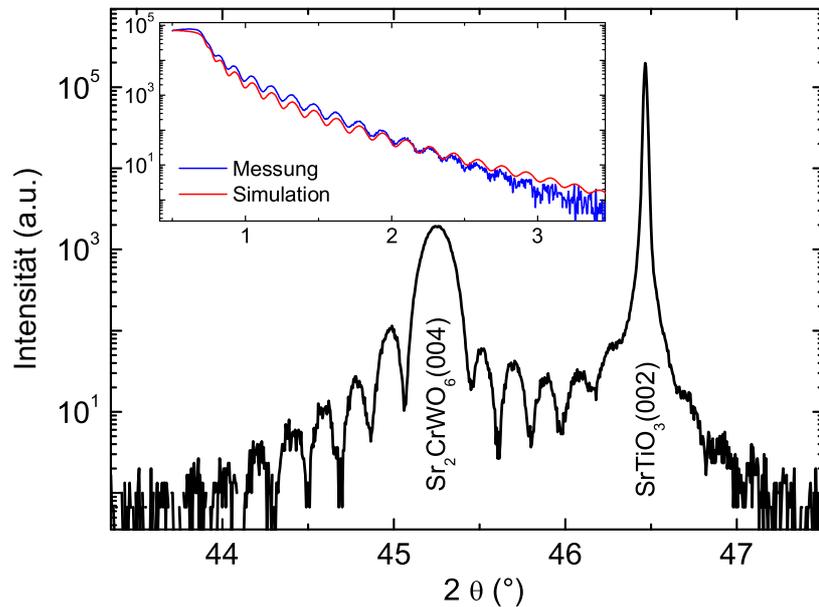


Abbildung 3.4: θ - 2θ -Messung des (004)-Peaks mit Laue-Oszillationen eines 50 nm dicken Sr_2CrWO_6 -Filmes auf einem SrTiO_3 -Substrat. Im Einsatz wird die Röntgenreflektometrie-Messung und die RefSim-Simulation dieses Filmes gezeigt. Bei der Simulation wurde eine Schichtdicke von 51 nm und eine Rauigkeit von 0,43 nm für die Grenzflächen Film-Substrat und 0,49 nm für Grenzflächen Film-Luft angenommen. Die Dichte des Substrates wurde auf 5 g/cm^3 und die des Films auf 7 g/cm^3 gesetzt.

Reinraum mittels optischer Lithographie unter der Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 400 nm und AZ5214E®-Photolack durchgeführt. Zum Ätzen wurde eine Ar-Ionenstrahl-Ätzanlage verwendet, bei der die Proben mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, um die Sauerstoffdiffusion zu minimieren. Eine Beschreibung der Photolithographie und der Ar-Ionenstrahl-Ätzanlage erfolgt in [169]. Die Transportmessungen senkrecht zur Filmebene wurden mit Mesa-Strukturen, wie in [91] beschrieben, durchgeführt.

3.2 Messmethoden

3.2.1 Magnetotransport

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Oxford®-Magnetkryostaten mit Verdampfer-einsätzen in Betrieb genommen. Die beiden Magnete erzeugen Felder von 170 kOe bzw. 100 kOe mit supraleitenden Spulen. Der Verdampfer-einsatz (Oxford VTI 51/30 300 K®) ermöglicht es, Probentemperaturen von 1,4 bis 300 K im He-Gasstrom und von 150 K bis



Abbildung 3.5: Oxford Magnetkryostat im Boden versenkt auf Luftfedern mit Messelektronik.

500 K im Vakuum mit einem Heizer im Probenstab einzustellen. Großer Wert wurde auf eine gute Schwingungsentkoppelung der Kryostaten gelegt, weshalb die Kryostaten in einer schweren Edelstahlplatte auf Luftfedern gelagert sind, um niedrige Eigenfrequenzen zu erreichen (Abbildung 3.5).

Für die Transportmessungen werden Probenstäbe verwendet, die es ermöglichen, die dünnen Filme parallel oder senkrecht zur Magnetfeldrichtung einzubauen und mehrere Messbrücken zu kontaktieren. Die Automatisierung der elektrischen Transportmessungen wurde mit Messprogrammen in der graphischen Programmiersprache Labview (National Instruments) realisiert. Die Widerstandsmessungen wurden in der Standard-4-Punkt-Konfiguration mit einer Keithley® 2400 Stromquelle und einem Keithley® 2010 Multi-Meter durchgeführt.

In Abbildung 3.6 ist der Messaufbau für die Messung des $1/f$ -Rauschens schematisch dargestellt. Als Stromquelle wird dabei ein Keithley® 2400 (K2400) mit einem Tiefpass verwendet, um einen rauscharmen Strom zu erhalten. Die Probe wird in 4-Punkt-Konfiguration kontaktiert. Das Spannungssignal wird mit einem rauscharmen Stanford Research® Vorverstärker (SR 560) im AC-Modus um den Faktor 1000 verstärkt und dann mit einem digitalen Stanford Research® Spektrums-Analysator (SR785) ausgewertet. Der DC-Transport wird simultan mitgemessen, indem ein zweiter Stanford Research® Vorverstärker (DC-Modus Verstärkung 10) zum ersten parallel geschaltet und die Spannung mit einem Keithley® 2010 Multimeter (K2010) gemessen wurde.

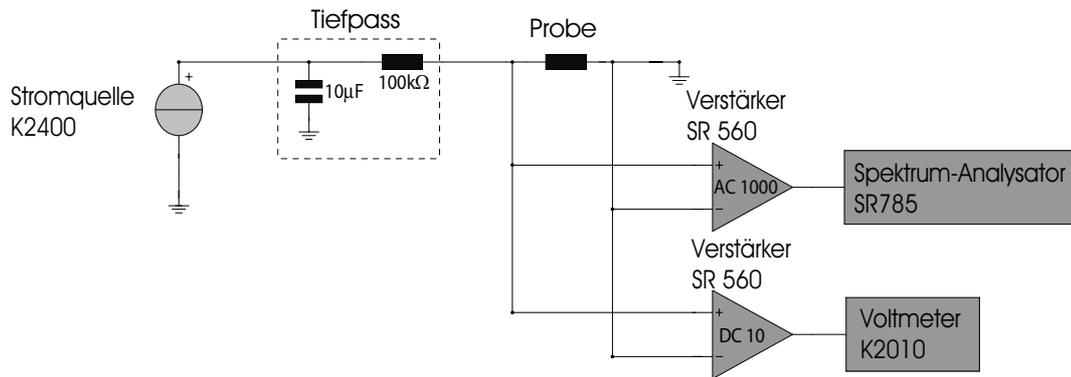


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Messelektronik für die Messung des $1/f$ -Rauschens.

3.2.2 Magnetisierung

Die magnetischen Eigenschaften von Polykristallen und dünnen Filmen wurden mit einem, im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommenen, Quantum Design® SQUID-Magnetometer MPMS XL7® (Abbildung 3.7) bestimmt. Mit diesem SQUID-Magnetometer können das magnetische Moment und die AC-Suszeptibilität im Temperaturbereich von 1,8 bis 400 K (mit Ofeneinsatz bis 800 K) in Magnetfeldern bis zu 70 kOe untersucht werden. Das Feld wird dabei mit einem supraleitenden Magneten erzeugt und die Temperatur mit



Abbildung 3.7: Quantum Design SQUID-Magnetometer.

einem He-Verdampfer reguliert.

Das magnetische Moment einer Probe wird gemessen, indem die Probe in einem supra-leitenden Gradiometer 2. Ordnung bewegt wird [149]. Der im Gradiometer induzierte Strom wird mit einem RF-SQUID [22] verstärkt. Wird das Gradiometersignal gegen die Positi-on der Probe aufgetragen, so ist diese Fläche proportional zum magnetischen Moment der Probe. Bei diesen Messungen ist es wichtig, dass die Signale von der Probenhalterung so klein wie möglich sind. Für Temperaturen bis 400 K wird dies erreicht, indem die Pro-ben mit einem diamagnetischen Klebstoff (Fixogum ®) in einen langen diamagnetischen Kunststoffstrohhalm eingeklebt werden. Bei höheren Temperaturen müssen die Proben an Silberdrähten befestigt werden. Mit dem System können Signale von 10^{-6} emu¹ mit einer Standardabweichung von 10^{-8} emu gemessen werden. Daher ist das Magnetometer sehr gut geeignet, die kleinen Signale von dünnen Filmen zu messen, die normalerweise zwischen 10^{-6} und 10^{-3} emu liegen.

¹In dieser Arbeit wird ausschließlich die cgs-Einheit emu verwendet. Umrechnung: $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A m}^2/\text{kg}$ (SI)

Kapitel 4

Korngrenzen als Tunnelbarriere in Manganaten

In polykristallinen dotierten Manganaten tritt neben dem CMR-Effekt im Temperaturbereich um die Curie-Temperatur herum, ein weiterer magnetoresistiver Effekt bei kleinen Feldern und Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur [55] auf. Hwang *et al.* [70] verglichen $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Ein- und Polykristalle mit verschiedenen Korngrößen (Abbildung 4.1). Die Magnetisierung der Ein- und Polykristalle unterscheidet sich nicht, das heißt die magnetischen Eigenschaften sind unverändert. Die $R(T)$ -Kurven der polykristallinen Proben zeigen, dass die Korngrenzen allerdings den Widerstand der Proben erhöhen. Sie verursachen zusätzlich einen großen magnetoresistiven Effekt bei kleinen Magnetfeldern und Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur. Da dieser Effekt im Gegensatz zum CMR-Effekt bei kleinen Magnetfeldern auftritt und damit Anwendungspotenzial besitzt, wurden große Anstrengungen unternommen, diesen Effekt zu erklären. Gupta *et al.* [57] führten Untersuchungen an ein- und polykristallinen Filmen durch und kamen zu ähnlichen Ergebnissen wie Hwang *et al.* Eine Reihe von Gruppen untersuchten daraufhin Multi-Korngrenzkontakte in Mäander-Geometrie und Wheatstone-Brücken-Geometrie in dünnen Filmen auf Bikristallsubstraten. Sie beobachteten dabei ähnliche magnetoresistive Effekte bei kleinen Magnetfeldern und einen zusätzlichen Korngrenz-Widerstand bei Temperaturen kleiner der Curie-Temperatur wie in den polykristallinen Proben [74, 89, 118, 182, 198]. Zusätzlich wurden nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet, die durch direktes Tunneln [183, 188, 198] mit dem Simmons-Modell [176] oder durch Tunneln über Zwischenzustände [52, 66, 89] mit dem Glazman-Matveev-Modell [46] erklärt werden können.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Korngrenze eine spinglasartige, isolierende Barriere mit lokalisierten Zwischenzuständen ist und der magnetoresistive Effekt durch spinpolarisiertes Tunneln hervorgerufen wird. Bis heute werden aber verschiedene Modelle zur Erklärung des magnetoresistiven Effektes der Korngrenze und zum Entstehen der Korn-

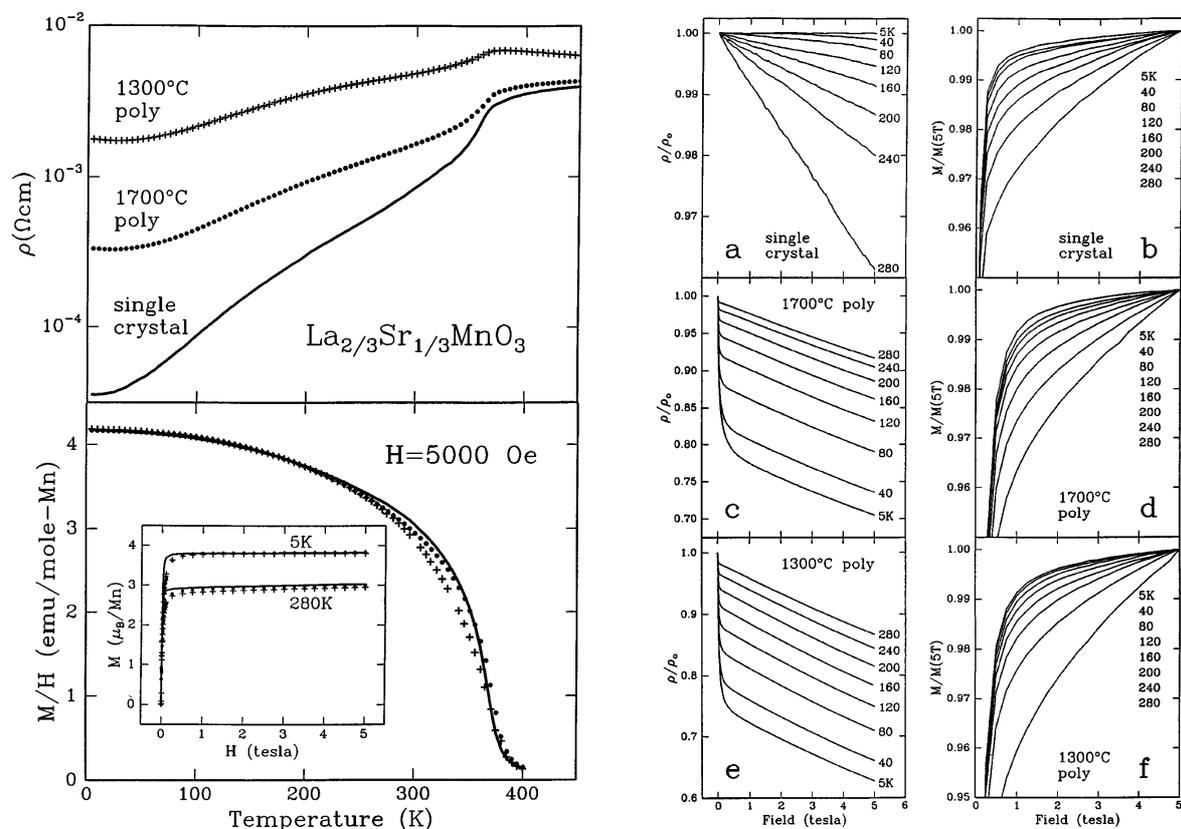


Abbildung 4.1: Widerstands- und Magnetisierungsmessungen an $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Ein- und Polykristallen aus [70]. Links ist gezeigt, dass die Korngrenzen im gesamten untersuchten Temperaturbereich einen zusätzlichen Widerstand verursachen (oben), während sich die Magnetisierung nicht ändert (unten). Rechts ist das Auftreten eines zusätzlichen magnetoresistiven Effektes in polykristallinen Proben gezeigt.

grenzbarriere diskutiert [29, 37, 52, 56, 59, 62, 66, 70, 89, 209]. Diese Modelle widersprechen sich teilweise, da die genaue strukturelle, elektronische und magnetische Ordnung an der Korngrenze nicht bekannt ist. Hwang *et al.* [70] haben ein Modell vorgeschlagen, welches auf spinpolarisiertem Tunneln zwischen ferromagnetischen Körnern durch isolierenden Korngrenzen beruht. Heremans *et al.* [62] erklären den magnetoresistiven Effekt durch spinabhängige Streuung an Grenzflächen, während Evetts *et al.* [37] von einer magnetisch inhomogenen Korngrenzregion ausgehen, die mit kleinen Magnetfeldern ausgerichtet werden kann. Guinea [56] diskutiert den Einfluss von paramagnetischen Zwischenzuständen in der Barriere und Lee *et al.* [102] stellen ein Modell vor, bei dem die Elektronen über einen Zwischenzustand tunneln. Sie machen die Vorhersage, dass der magnetoresistive Effekt bei

kleinen Feldern nicht größer als 33% werden kann. Klein *et al.* [89] erklären das Entstehen der Barriere an der Korngrenze durch Bandverbiegungseffekte und den magnetoresistiven Effekt durch spinpolarisiertes Tunneln über lokalisierte Zwischenzustände in der Barriere. Ziese [209] beschreibt die Korngrenze als eine spinglasartige Barriere, wobei der magnetoresistive Effekt durch spinpolarisiertes Tunneln über magnetische Zwischenzustände, die im Feld ausgerichtet werden, erklärt wird.

Die Optimierung der Herstellungsbedingungen (Kapitel 4.1) ermöglichte es, wohldefinierte Einzelkorngrenzkontakte herzustellen, die einen magnetoresistiven Effekt von -270% $((R(H) - R(0))/R(H))$ mit zwei Widerstandsniveaus zeigen, wie es bei idealen magnetischen Tunnelkontakten mit ein domänigen Elektroden (Kapitel 2.1.6) erwartet wird. An diesen Kontakten wird im Folgenden mit systematischen Transport- und $1/f$ -Rauschmessungen die Modellvorstellung für Korngrenzkontakte weiterentwickelt und gezeigt, dass die Korngrenze eine isolierende Barriere mit magnetischen lokalisierten Zwischenzuständen ist und der magnetoresistive Effekt durch spinpolarisiertes Tunneln hervorgerufen wird.

4.1 Probenpräparation

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakte werden durch das Wachstum von $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filmen auf Bikristallsubstraten hergestellt. Beim epitaktischen Wachstum übernimmt der Film die Korngrenze des Bikristallsubstrates. Die Filme wurden dabei, wie in Kapitel 3.1.2 dargestellt, mit gepulster Laserablation hergestellt.

Die im Folgenden diskutierten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filme wurden auf symmetrischen 24° (100)- SrTiO_3 -Bikristallsubstraten bei einer Substrattemperatur von 760°C in einer Sauer-

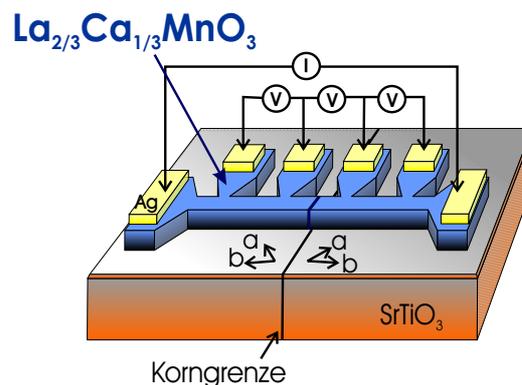


Abbildung 4.2: Probenkonfiguration zur Untersuchung der Magnetotransporteigenschaften.

stoffatmosphäre von 200 mTorr abgeschieden. Die Schichtdicken wurden zwischen 50 nm und 100 nm variiert. Zum Erreichen großer magnetoresistiver Effekte wurden die Proben anschließend *ex situ* für 1 Stunde bei 950°C in einer Sauerstoffatmosphäre getempert. Die Röntgenstrukturuntersuchung zeigt, dass die Filme epitaktisch aufgewachsen und frei von Fremdphasen sind. Die Rockingkurvenbreite (FWHM) wurde durch das Tempern von $\leq 0,03^\circ$ auf bis zu $0,1^\circ$ vergrößert und damit die Verspannung, die durch die Gitterfehlanpassung verursacht wird, reduziert. Details zum Herstellungsprozess und *ex situ* Tempern sind in Referenz [142] beschrieben.

Die Filme wurden mit optischer Lithographie und Ar-Ionenstrahl-Ätzen, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, strukturiert. In Abbildung 4.2 wird die Struktur der Messbrücke gezeigt. Dieses Design erlaubt es, in der 4-Punkt-Konfiguration eine einzelne Korngrenze und eine Referenzbrücke gleicher Geometrie ohne Korngrenze zu messen. Die Breite der wohldefinierten Messbrücken ist zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ gewählt. Durch die räumliche Nähe der beiden Messbrücken werden Unterschiede zwischen den Messbrücken, wie zum Beispiel Schichtdickengradienten über den gesamten Film, minimiert. Die Referenzbrücke kann verwendet werden, um die Zuleitungswiderstände zur Korngrenze zu bestimmen.

Die Untersuchungen an anderen Perowskiten wie zum Beispiel Hochtemperatursupraleitern [49, 50] zeigen, dass strukturelle Unordnung, Verspannung und Sauerstoffmangel an der Korngrenze einen starken Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften haben. In Zusammenarbeit mit B. Wiedenhorst, C. Recher, T. Walter¹ und M. Mader¹ wurden Transmissions-Elektronenmikroskop-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt einen dünnen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Film auf einem symmetrischen $36,8^\circ$ - SrTiO_3 -Bikristall, der nicht *ex situ* getempert wurde [154, 200]. Der Korngrenzbereich ist einige Nanometer breit und frei von Fremdphasen, wie es auch in Hochtemperatursupraleitern beobachtet worden ist [26, 79, 171]. Im Gegensatz zu Hochtemperatursupraleitern ist die Korngrenze hier aber gerade, wie im SrTiO_3 -Substrat, und nicht facettiert [79, 171]. Dieser Unterschied erklärt sich durch die unterschiedlichen Wachstumsmodi für Hochtemperatursupraleiter und Manganate. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zum Beispiel neigt zum Inselwachstum, wobei auch Inseln über die Korngrenze wachsen können. Daher ergibt sich eine facettierte Korngrenze. Manganate wachsen im Lage-für-Lage-Wachstum [51], wodurch die Korngrenze des Substrates genau vom Film abgebildet wird.

Die TEM-Präparation von *ex situ* getemperten Proben, welche große magnetoresistive Effekte zeigen, war nicht erfolgreich, da sich an der Korngrenze durch das Tempern eventuell ein amorpher Bereich bildet, der sich nicht ausreichend dünn präparieren lässt. Die genaue Mikrostruktur der Korngrenze von Proben mit großem magnetoresistivem Effekt ist daher noch immer unbekannt, und weitere Strukturuntersuchungen sind erforderlich.

¹Institut für Anorganische Materialforschung der Universität Bonn

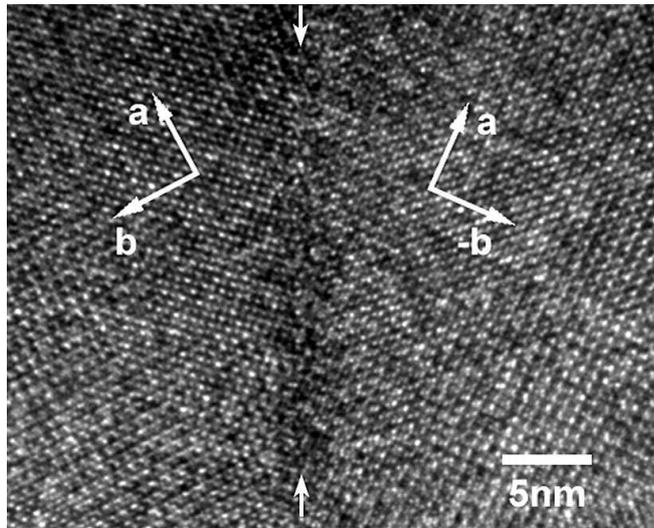


Abbildung 4.3: Transmissions-Elektronenmikroskopische Abbildung in planarer Ansicht eines dünnen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Films, der auf einem symmetrischen $36,8^\circ$ SrTiO_3 -Bikristall aufgewachsen ist und nicht *ex situ* getempert wurde (B. Wiedenhorst, C. Recher, T. Walter und M. Mader). Die gestörte Korngrenzregion (markiert durch die Pfeile oben und unten) hat eine Ausdehnung von einigen Nanometern (aus [154, 200]).

4.2 Transporteigenschaften

Im Folgenden werden die Magnetotransporteigenschaften, das heißt Widerstand als Funktion der Temperatur, Strom-Spannungs-Kennlinien und magnetoresistive Effekte als Funktion der Temperatur, der Bias-Spannung und des Winkels zwischen Magnetfeld und Korngrenze, von *ex situ* getemperten Korngrenzkontakten diskutiert. Ein ausführlicher Vergleich der Transporteigenschaften von verschiedenen Korngrenzkontakten ist in Referenz [142] gegeben.

Eine typische $R(T)$ -Kurve wird in Abbildung 4.4 gezeigt. Das Widerstandsmaximum liegt bei ungefähr 225 K und kann mit der Curie-Temperatur assoziiert werden. Ein Magnetfeld von 80 kOe schiebt das Widerstandsmaximum zu einer Temperatur von 275 K. Die Korngrenze verursacht einen zusätzlichen Widerstand unterhalb der Curie-Temperatur. Unterhalb von 160 K dominiert die Korngrenze den Widerstand. Dies wurde von Klein *et al.* [89] mit der Bildung einer Verarmungszone in einer ungeordneten, paramagnetischen Korngrenzregion, die als isolierende Barriere wirkt, erklärt. Im Temperaturbereich unterhalb von 160 K hat der Film mit Korngrenze einen wesentlich größeren magnetoresistiven Effekt als der Film ohne Korngrenze, und es treten nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinien auf. Diese Effekte werden in den folgenden Abschnitten ausführlich diskutiert.

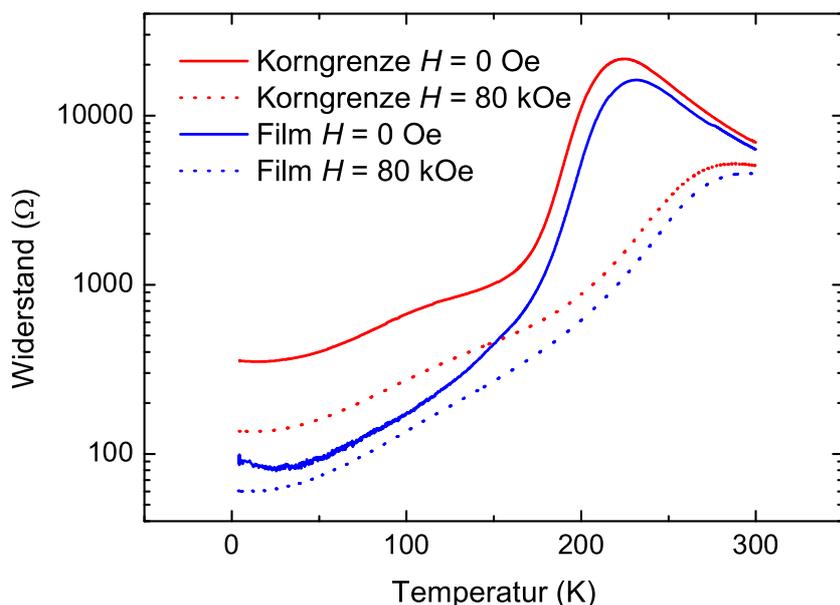


Abbildung 4.4: Widerstand als Funktion der Temperatur für einen 80 nm dicken $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Film mit (rote Linien) und ohne (blaue Linien) Korngrenze im feldfreien Zustand (durchgezogene Linien) und bei einem magnetischen Feld von 80 kOe (gestrichelte Linien).

4.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Im Bereich unterhalb der Curie-Temperatur treten, wie in Abbildung 4.5 (a) gezeigt, bei $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakten nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinien auf. Die Referenzbrücke ohne Korngrenze ist dagegen im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 4 K bis 300 K linear. Das Auftreten einer Nichtlinearität lediglich in der Korngrenzbrücke ist plausibel, wenn die Korngrenze als isolierende Barriere betrachtet wird. Klein *et al.* [89] haben gezeigt, dass das Glazman-Matveev-Modell [46], welches Tunnelprozesse über lokalisierte Zustände durch amorphe Barrieren beschreibt, bei $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakten angewendet werden kann. In Kapitel 4.1 wurde diskutiert, dass die Korngrenze ein strukturell stark gestörter Bereich der Probe ist, und dass damit die Annahme einer amorphen Barriere mit Defektzuständen gerechtfertigt ist. Bei einer Barriere mit einer hohen Dichte von Defektzuständen müssen neben dem direkten Tunneln auch Tunnelprozesse über einen oder mehrere Defektzustände berücksichtigt werden. Ein adäquates theoretisches Modell hierfür wurde von Glazman und Matveev entwickelt [46]. Im Glazman-Matveev-Modell kann der Ladungsträgertransport durch elastische Tunnelprozesse (direktes Tunneln und resonantes Tunneln über einen einzelnen lokalisierten Zwischenzustand) und durch inelastische Tunnelprozesse (Tunneln über zwei oder mehr lokalisierte Zwischen-

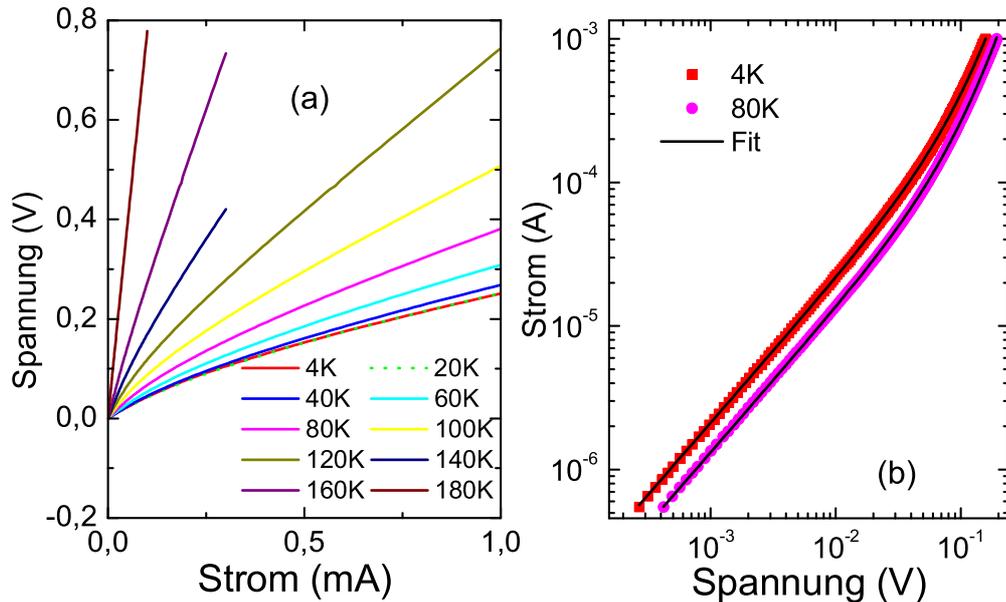


Abbildung 4.5: (a) Strom-Spannungs-Kennlinien einer Korngrenzbrücke bei Temperaturen zwischen 4 K und 180 K. (b) Logarithmische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien einer Korngrenze mit subtrahierten Zuleitungswiderständen und des Glazman-Matveev-Fits bei 4 K und 80 K.

zustände) stattfinden. Für die Strom-Spannungs-Kennlinien ergibt sich dann

$$I = G_1 V + G_2 V^{7/3} + G_3 V^{7/2} + \dots, \quad (4.1)$$

wobei G_1 der elastische Beitrag zur Leitfähigkeit des direkten und resonanten Tunnelns über einen lokalisierten Zwischenzustand ist. G_2, G_3, \dots geben die Beiträge für das inelastische Tunneln über 2, 3, ... lokalisierte Zwischenzustände an. Abbildung 4.5 (b) zeigt Fits nach Gleichung (4.1), wobei Tunneln über bis zu drei lokalisierte Zwischenzustände berücksichtigt worden ist. Tunneln über mehr als drei lokalisierte Zwischenzustände gibt nur vernachlässigbare Beiträge. Die sehr gute Übereinstimmung von Modell und Experiment zeigt, dass die Korngrenze eine isolierende Barriere mit lokalisierten Zwischenzuständen zu sein scheint.

4.2.2 MR-Effekte

In diesem Abschnitt werden die magneto-resistiven Effekte der Korngrenze anhand des Einflusses des Winkels zwischen Korngrenze und Magnetfeld, der Bias-Spannung und der Temperatur diskutiert.

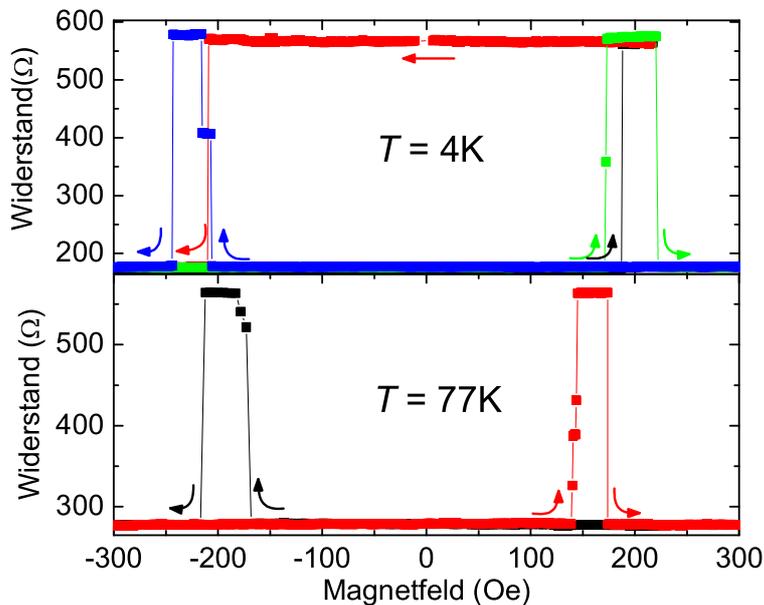


Abbildung 4.6: Widerstand als Funktion des Magnetfeldes für einen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakt bei 4,2 K und 77 K. Die Zuleitungswiderstände zur Korngrenze wurden abgezogen und das Magnetfeld war parallel zur Korngrenze angelegt.

Das Jullière-Modell sagt ein Zwei-Widerstands-Niveau Verhalten für $R(H)$ -Kurven vorher, wenn ein Tunnelkontakt aus zwei eindomänigen Elektroden besteht. Diese zwei Widerstandsniveaus gehören zur parallelen und antiparallelen Konfiguration der magnetischen Elektroden, wie in Kapitel 2.1.6 diskutiert wurde. Diese Art von magnetoresistivem Effekt wird bei $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakten, bei denen das Magnetfeld parallel zur Korngrenze in der Filmebene liegt, beobachtet (Abbildung 4.6). Bei großen negativen Magnetfeldern ist die Magnetisierung der beiden Elektroden in eine Richtung orientiert, und es ergibt sich ein kleiner Widerstand. Erreicht das Magnetfeld das Koerzitivfeld einer der beiden Elektroden (kleine positive Felder), so wird diese ummagnetisiert und es ergibt sich ein großer Widerstand. Ein weiteres Erhöhen des Magnetfeldes um 50-100 Oe führt zum Ummagnetisieren der anderen Elektrode und damit wieder zu einem kleinen Widerstand. Das Schalten zwischen den beiden Widerstandsniveaus tritt bei 4,2 K innerhalb von 5 Oe auf. Die unterschiedlichen Koerzitivfelder der beiden Elektroden ergeben sich durch Inhomogenitäten bei der Probenstrukturierung, insbesondere durch unterschiedliche Rauigkeit an den Rändern der Probe. Dies verursacht ein unterschiedliches Pinning der Domänenwände. Wenn das Magnetfeld im hohen Widerstandszustand auf $H = 0\text{ Oe}$ gefahren wird, bleibt der Kontakt hochohmig, das heißt bei $H = 0\text{ Oe}$ gibt es zwei stabile Widerstandsniveaus.

Der gemessene maximale Wert von $\Delta R/R \simeq 270\%$ bei 4,2 K entspricht im Jullière-Modell

einer Spinpolarisation von $P \simeq 76\%$. Bei $T = 77\text{ K}$ ist der magnetoresistive Effekt noch immer größer als 100%, die rechteckige Form der $R(H)$ -Kurve wird aber runder.

Der gemessene Wert für die Spinpolarisation liegt unter dem erwarteten Wert von $P \simeq 100\%$. Es sind allerdings in Manganattunnelkontakten schon Werte von P zwischen 80% und 95% beobachtet worden [20, 77, 193]. Es gibt mehrere Gründe weshalb die beobachtete Spinpolarisation kleiner als die erwartete ist. Bei Barrieren mit vielen Defektzuständen dominieren Spinflip-Prozesse an lokalisierten Zuständen [89]. Weitere mögliche Gründe sind Streuung an magnetischen Anregungen [205] oder Verspannungseffekte an der Korngrenze, die die Spinpolarisation beeinflussen. Zusätzlich hat die Barriere einen Einfluss auf die Größe des Tunnel-Magnetowiderstandseffekts (Kapitel 2.1.6). Solche Effekte sind nicht im Jullière-Modell enthalten.

4.2.2.1 Winkelabhängigkeit

Der Winkel θ zwischen einer $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenze und dem angelegten Magnetfeld, welches immer in der Filmebene liegt, hat einen großen Einfluss auf die Form der $R(H)$ -Kurven (Abbildung 4.7). Ein Winkel von $\theta = 0^\circ$ entspricht einem Magnetfeld parallel zur Korngrenze, und $\theta = 90^\circ$ entspricht einem Magnetfeld senkrecht zur Korngrenze. Für Winkel zwischen $0^\circ < \theta < 80^\circ$ werden $R(H)$ -Kurven mit rechteckiger Form beobachtet, das heißt, es gibt zwei Widerstandsniveaus. Das Schaltfeld H_s wird mit größerem Winkel θ zu größeren Feldern verschoben. Gleichzeitig wird der magnetoresistive Effekt kleiner. Für $\theta \geq 80^\circ$ gibt es mehrere Sprünge in der $R(H)$ -Kurve, das heißt es gibt viele verschiedene Widerstandsniveaus. Im Fall $\theta = 90^\circ$ wird eine breite kontinuierliche $R(H)$ -Kurve gemessen, die alle $R(H)$ -Kurven für $\theta < 90^\circ$ einschließt. Es werden aber zusätzlich bei $H \sim 3000\text{ Oe}$ einige Sprünge zwischen wohldefinierten Widerstandsniveaus beobachtet. Das Schaltfeld H_s wird durch das Koerzitivfeld H_c bestimmt, welches für unterschiedliche Manganate variiert. Zusätzlich hängt das gemessene Schaltfeld H_s von der magnetischen Vorgeschichte und der Geschwindigkeit, mit der das Feld verändert wird, ab. Das heißt H_s wird durch die Domänendynamik beeinflusst.

Der Einfluss des Winkels zwischen Magnetfeld und Korngrenze auf die $R(H)$ -Kurven kann mit einem einfachen Domänen-Modell erklärt werden, welches Grenzflächen-Anisotropien für Domänen berücksichtigt. Eine Darstellung des Modells für $H \perp$ Korngrenze und $H \parallel$ Korngrenze wird in Abbildung 4.8 gezeigt. Die wichtigste Annahme des Modells ist, dass die Korngrenze eine Grenzfläche ist, und dass magnetische Domänen sich versuchen parallel zu einer Grenzfläche auszurichten. Dies geschieht um die Streufeld-Energien zu minimieren (einfache Magnetisierungsachse \parallel Korngrenze), wie es bei Oberflächenuntersuchungen an magnetischen Materialien beobachtet worden ist [68]. Für $|H| \gg H_c$ ist die Magnetisierung parallel zum anliegenden Feld H in beiden Elektroden, das heißt

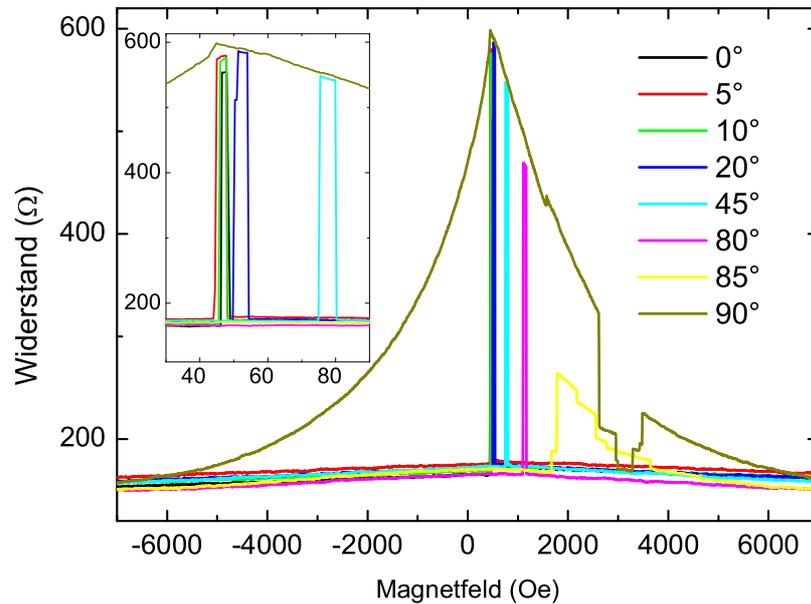


Abbildung 4.7: Magnetoresistive Effekte eines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontaktes bei unterschiedlichen Winkeln zwischen Korngrenze und Magnetfeld und einer Temperatur von 4,2 K. Das Magnetfeld liegt immer in der Filmebene. Ein Winkel von $\theta = 0^\circ$ entspricht einem Magnetfeld parallel zur Korngrenze und $\theta = 90^\circ$ entspricht einem Magnetfeld senkrecht zur Korngrenze. Es wird zur bessern Übersicht nur die Messung von negativen zu positiven Feldern gezeigt.

der Widerstand ist klein. Wenn aber das Feld von $|H| \gg H_c$ verkleinert wird, ergeben sich unterschiedliche Domänenstrukturen für unterschiedliche Feldrichtungen.

In dem Fall $\theta = 0^\circ$, in dem $H \parallel$ Korngrenze ist, liegt das Feld parallel zur einfachen Magnetisierungs-Achse an der Korngrenze. Der Widerstand des Korngrenzkontaktes ist durch die parallele oder antiparallele Ausrichtung der Elektroden gegeben. Zusätzlich wird in beiden Widerstandszuständen bei der Änderung des Magnetfeldes eine Veränderung des Widerstandes kleiner 1% beobachtet. Dies kann auf die Bildung von zusätzlichen kleinen Domänen mit anderen Magnetisierungs-Richtungen an den Rändern der Messbrücke zurückgeführt werden (grau hinterlegte Bereiche in Abbildung 4.8). Da diese Domänen klein sind, tragen sie nur wenig zu den Transporteigenschaften bei und die Elektroden können in erster Näherung als eindomänig, wie im Jullière-Modell vorausgesetzt, betrachtet werden. Durch die Grenzflächen-Anisotropie wird die Magnetisierung der Domänen auch für Felder $|H| \ll H_c$ parallel zur Korngrenze ausgerichtet und damit bleibt der Widerstand klein, bis das Koerzitivfeld auf der anderen Seite erreicht ist. Bei $|H| \simeq H_c$ kann eine Elektrode schalten. Es ergibt sich eine antiparallele Magnetisierungs-Konfiguration und damit ein großer Widerstand. Dieser antiparallele Zustand im Bereich von H_c wird durch die Verkleinerung der

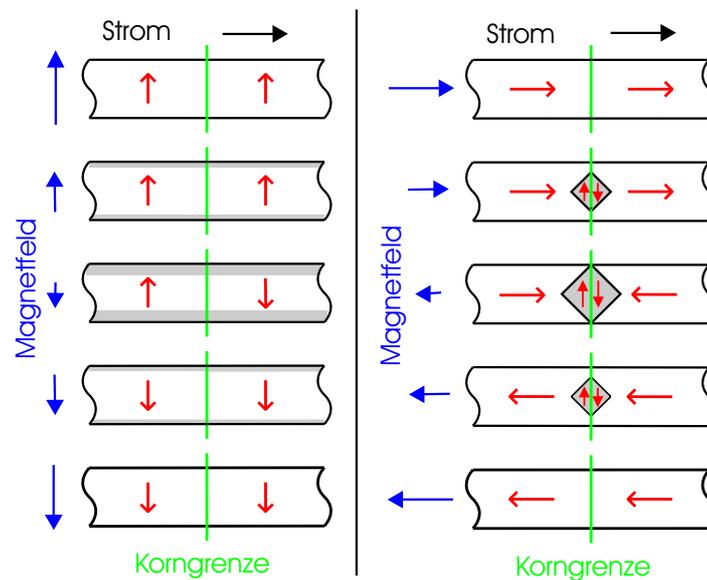


Abbildung 4.8: Skizze der Domänenstruktur für einen dünnen Manganatfilm mit einer einzelnen Korngrenze (grün). Links Magnetfeld (blau) parallel zur Korngrenze und rechts Magnetfeld senkrecht zur Korngrenze. Die roten Pfeile zeigen die Magnetisierungsrichtung an. Zusätzliche Domänenstrukturen mit Domänen, die nicht parallel zum angelegten Magnetfeld sind, sind grau hinterlegt und stark vergrößert dargestellt.

magnetischen Streufeldenergie stabilisiert. Bei einer weiteren Vergrößerung des anliegenden Feldes schaltet auch die zweite Elektrode; es gibt wieder eine parallele Magnetisierungs-Konfiguration und damit einen kleinen Widerstand.

Im Fall $\theta = 90^\circ$ ist $H \perp$ Korngrenze, das heißt H ist senkrecht zur einfachen Magnetisierungsachse der Korngrenze. Wenn das magnetische Feld von großen Feldern her kommend verkleinert wird, bilden sich entlang der Korngrenze Domänen mit einer Magnetisierungsrichtung parallel zur Korngrenze. Da diese zum angelegten Feld senkrecht magnetisierten Domänen an der Korngrenze liegen, haben sie starken Einfluss auf die Transporteigenschaften und den magnetoresistiven Effekt. In diesem Fall können die Elektroden nicht mehr als eindomänig angenommen werden. Die zusätzlichen Domänen auf beiden Seiten der Korngrenze sind aufgrund der Streufeld-Minimierung antiparallel zueinander ausgerichtet. Die gemessene dreieckige Form der $R(H)$ -Kurve kann als kontinuierliche Änderung der Größe der zum Magnetfeld senkrecht magnetisierten Domänen verstanden werden. Für $|H| \ll H_c$ ist die Magnetisierungs-Konfiguration an der Korngrenze für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ ähnlich, was zu den vergleichbaren magnetoresistiven Effekten, wie im Experiment beobachtet, führt.

Die $R(H)$ -Kurven für $0^\circ < \theta < 90^\circ$ können qualitativ mit dem gleichen Modell erklärt werden. Eine Vergrößerung von θ führt auch zu einer Vergrößerung von H_s , da die Feldkomponente parallel zur Korngrenze, welche für das Schalten verantwortlich ist, abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Breite des hochhohmigen Plateaus zu, da auch hier die reduzierte parallele Feldkomponente gegen den Energiegewinn in der antiparallelen Konfiguration wirkt. Abbildung 4.8 zeigt deutlich, dass erst für $\theta > 45^\circ$ eine starke Winkelabhängigkeit auftritt. Dies liegt an der starken Ausrichtung der Domänen entlang der einfachen Magnetisierungsachse parallel zu Korngrenze. Zur direkten Überprüfung dieses Modells wäre eine hochauflösende Abbildung der Domänenstruktur, zum Beispiel mit einem magnetischen Kraftmikroskop oder Kerr-Mikroskop, erforderlich. Insbesondere müsste der Zusammenhang zwischen den bei großem θ auftretenden, vielen reproduzierbaren Widerstandsniveaus und der Mikrostruktur des Filmes und der Korngrenze untersucht werden. Ähnliche Effekte sind von Gallagher *et al.* [43] in Mesastrukturen aus Co und MnFe beobachtet worden.

4.2.2.2 Spannungsabhängigkeit

Die Größe des magnetoresistiven Effektes der Korngrenze hängt stark von der angelegten Bias-Spannung ab. Wie in Abbildung 4.9 gezeigt, wird der magnetoresistive Effekt durch die Erhöhung der Bias-Spannung von 5 mV auf 75 mV ungefähr halbiert. Diese Bias-Spannungsabhängigkeit ist unabhängig vom Winkel zwischen Korngrenze und Magnetfeld, da dieser Winkel nur die Form der $R(H)$ -Kurven beeinflusst.

In Kapitel 4.2.1 wurde gezeigt, dass die Strom-Spannungs-Kennlinien mit dem Glazman-Matveev-Modell beschrieben werden können. Dieses liefert eine Aufspaltung des Tunnelstroms in einen elastischen (I^e) und einen inelastischen (I^i) Anteil. Im Folgenden wird das Jullière-Modell [78] (Kapitel 2.1.6) durch Hinzufügen von inelastischen Tunnelkanälen zu einem Drei-Strom-Modell erweitert, um die Abhängigkeit des $TMR = (R_{ap} - R_p)/R_p$ von $I^e/(I^e + I^i)$ zu zeigen (antiparallel (ap), parallel (p)).

Da bei inelastischen Tunnelprozessen der Spin des Elektrons geändert werden kann, ist im einfachsten Fall die Annahme möglich, dass der inelastische Strom unabhängig von der Magnetisierungskonfiguration ist, das heißt $I_{ap}^i = I_p^i = I^i$. Der inelastische Strom hängt damit nur noch von der Temperatur und Spannung ab $I^i = I^i(V, T)$. Im Gegensatz dazu hängt der elastische Strom durch spinpolarisiertes Tunneln von der Magnetisierungskonfiguration ab, wodurch $I_{ap}^e < I_p^e$ gilt. Aus dem Jullière-Modell ergibt sich, dass I_{ap}^e/I_p^e nur durch die Spinpolarisation P bestimmt wird, und da P abhängig von der Temperatur, aber unabhängig von der Spannung ist, gilt $\frac{I_{ap}^e}{I_p^e} = \frac{I_{ap}^e}{I_p^e}(T)$. Mit diesen Annahmen ergibt sich für das Drei-Strom-Modell:

$$\frac{R_{ap} - R_p}{R_p}(V, T) = \frac{I_{ap}^e}{I_{ap}^e + I^i}(V, T) \left(\frac{I_p^e}{I_{ap}^e}(T) - 1 \right). \quad (4.2)$$

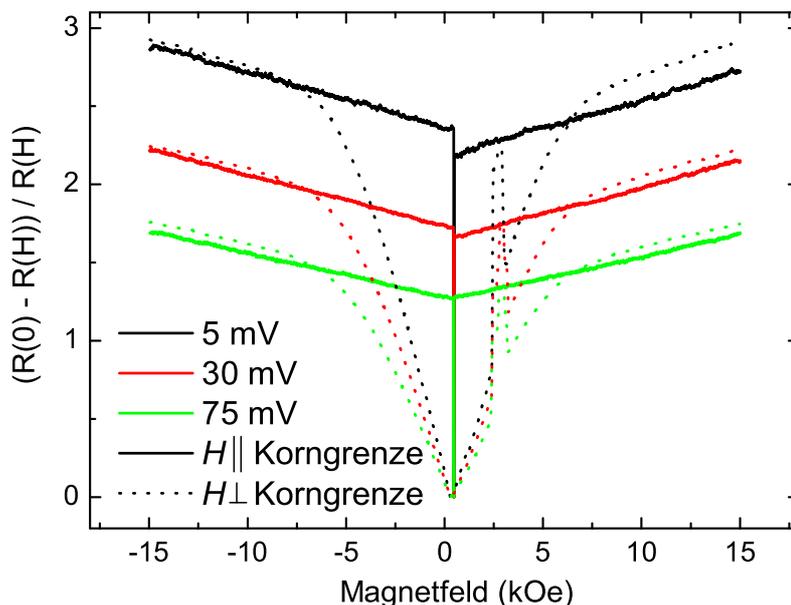


Abbildung 4.9: Magnetoresistiver Effekt eines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontaktes mit Bias-Spannungen von 5 mV, 30 mV und 75 mV bei 4,2 K. Das Magnetfeld wurde parallel und senkrecht zur Korngrenze angelegt.

Der Ausdruck in den Klammern kann durch den spannungsunabhängigen Jullière-Term für den magnetoresistiven Effekt ersetzt werden.

$$\frac{R_{ap} - R_p}{R_p}(V, T) = \frac{I_{ap}^e}{I_{ap}^e + I^i}(V, T) \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{Jullière}}(T). \quad (4.3)$$

Der gemessene TMR Wert $\frac{R_{ap} - R_p}{R_p}(V)$ bei einer konstanten Temperatur sollte proportional zu $\frac{I_{ap}^e}{I_{ap}^e + I^i}(V)$ sein. In Abbildung 4.10 werden TMR-Werte bei 4 K aus den $R(H)$ -Kurven als Funktion der Bias-Spannung für parallele und antiparallele Magnetfeldrichtung gezeigt. Die verschiedenen Werte ergeben sich - wie in Abbildung 4.9 gezeigt - aus den unterschiedlichen Ablesefeldern und den je nach Magnetfeldrichtung etwas unterschiedlichen Domänenkonfigurationen. Die Fehler für die Spannung ergeben sich durch den unterschiedlichen Spannungsabfall in den Zuleitungen. Die Linie zeigt einen Fit (Proportionalitätsfaktor 2,5) von $\frac{I_{ap}^e}{I_{ap}^e + I^i}(V)$, wobei das Verhältnis von $I^e/I^i(V)$ mit dem Glazman-Matveev-Modell aus den Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt worden ist. Dieser Proportionalitätsfaktor ist dann durch $\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{Jullière}}$ mit der Spinpolarisation verknüpft. Die gute Übereinstimmung des Modells mit den Experiment lässt den Schluss zu, dass die einfache Annahme, dass der gesamte inelastische Strom nicht spinerhaltend ist, bei den

hier untersuchten Korngrenzkontakten richtig ist. Das heißt die Abnahme des magneto-resistiven Effektes kann auf das inelastische Tunneln über lokalisierte Zwischenzustände zurückgeführt werden. Die noch bestehenden Differenzen sind wahrscheinlich auf nicht perfekt eindomänige Elektroden und zusätzliche inelastische Effekte, wie zum Beispiel die Magnonen-Anregung, zurückzuführen. Eine vergleichbare Abnahme des magneto-resistiven Effektes und Übereinstimmung mit dem erweiterten Jullière-Modell wurde auch in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakten beobachtet [142]. Westerburg *et al.* [198] untersuchten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakte bei verschiedenen Bias-Strömen und stellten eine ähnliche Abnahme des TMR-Wertes fest. Eine Analyse innerhalb des erweiterten Jullière-Modells ist aber nicht möglich, da die Spannung nicht konstant gehalten wurde.

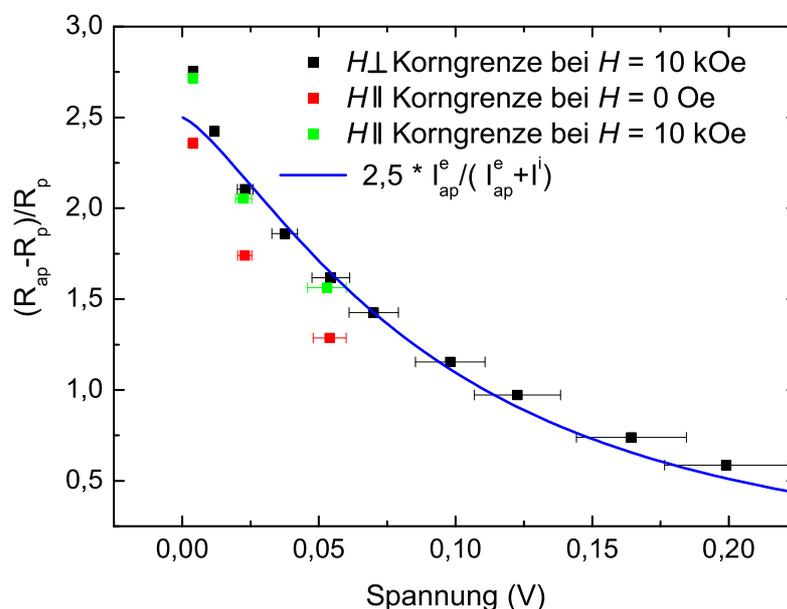


Abbildung 4.10: Magnetoresistiver Effekt eines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontaktes bei 4,2 K als Funktion der Bias-Spannung. Schwarze Punkte: $\frac{R_{max}-R_{10kOe}}{R_{10kOe}}(V)$ mit Magnetfeld senkrecht zur Korngrenze, grüne Punkte: $\frac{R_{max}-R_{10kOe}}{R_{10kOe}}(V)$ mit Magnetfeld parallel zur Korngrenze und rote Punkte: $\frac{R_{ap}-R_p}{R_p}(V)$ bei $H = 0$ mit Magnetfeld parallel zur Korngrenze. Die Fehler für die Spannung ergeben sich durch den unterschiedlichen Spannungsabfall in den Zuleitungen. Die blaue Linie zeigt den Fit von $\frac{I_{ap}^e}{I_{ap}^e + I^i}(V)$ mit dem Proportionalitätsfaktor 2,5.

Im erweiterten Jullière-Modell ist der inelastische Tunnelkanal ein zusätzlicher Transportkanal, der nicht von der Magnetisierungsrichtung abhängt. In diesem Sinne ist der inelastische Kanal parallel zu den elastischen, spinerhaltenden Tunnelkanälen geschaltet und reduziert damit den TMR-Effekt. Eine ähnliche Situation gibt es in supraleitenden Kupferoxid-

Korngrenzkontakten, bei denen an Stelle des Verlustes der Spininformation die Phasenkohärenz der Cooper-Paare in den inelastischen Kanälen gebrochen wird [50, 113].

4.2.2.3 Temperaturabhängigkeit

Für technische Anwendungen ist es wichtig, große magnetoresistive Effekte bei Raumtemperatur zu erreichen. Daher ist es von zentraler Bedeutung, wie stark der magnetoresistive Effekt mit der Erhöhung der Temperatur abnimmt. In Abbildung 4.11 werden $R(H)$ -Kurven eines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontaktes bei Temperaturen zwischen 100 K und 160 K mit einem Magnetfeld parallel zur Korngrenze gezeigt. Bei 160 K verschwindet der TMR-Effekt, und es tritt der CMR-Effekt auf. Die Abnahme des TMR-Effektes kann im Jullière-Modell mit der Abnahme der Spinpolarisation P erklärt werden. Bei der Curie-Temperatur ist $P = 0$. In Abbildung 4.12 wird der Zusammenhang zwischen der Spinpolarisation und Magnetisierung dargestellt. Es zeigt sich, dass die Spinpolarisation deutlich unterhalb der Curie-Temperatur verschwindet. Da bei dotierten Manganaten die maximale Curie-Temperatur bei ungefähr 370 K liegt, können diese Materialien keinen großen TMR-Effekt bei Raumtemperatur haben, welcher für Anwendungen nutzbar wäre. Für Raumtemperaturanwendungen werden Materialien mit einer Curie-Temperatur deutlich oberhalb der Raumtemperatur benötigt, wie in Kapitel 2.2 und Kapitel 6 diskutiert wird.

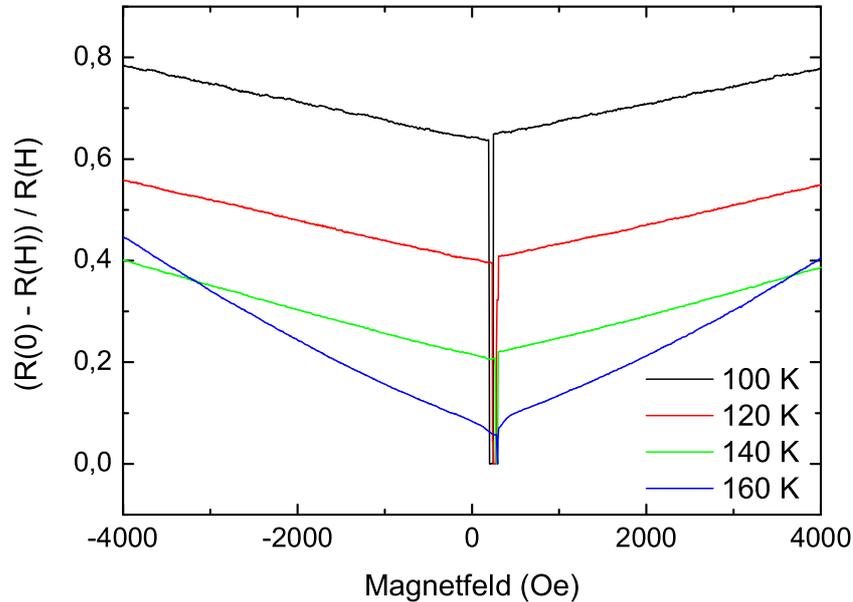


Abbildung 4.11: $R(H)$ -Kurven eines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Korngrenzkontaktes bei Temperaturen zwischen 100 K und 160 K mit Magnetfeld parallel zur Korngrenze.

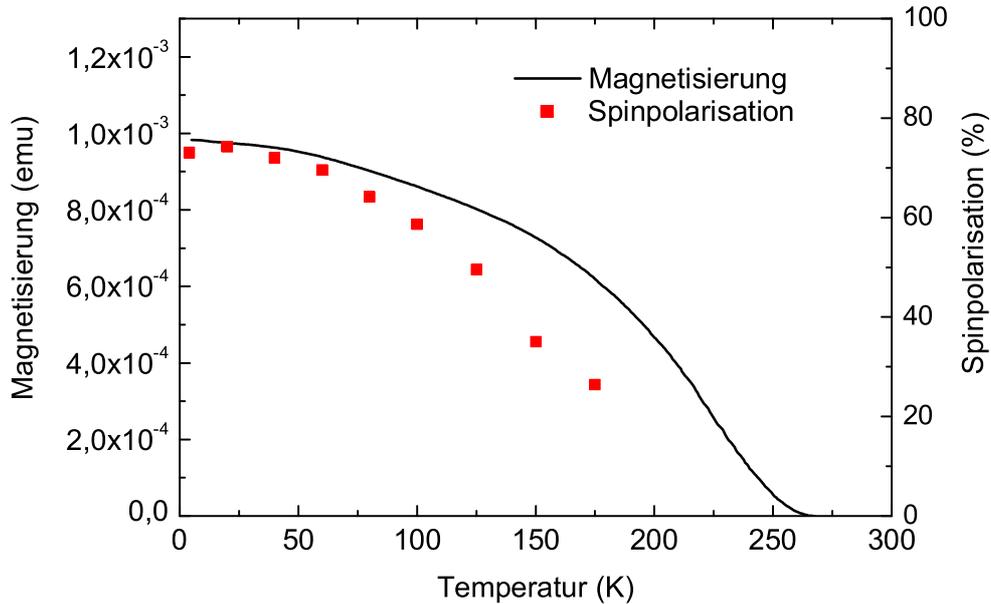


Abbildung 4.12: Links: Magnetisierung eines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Films als Funktion der Temperatur. Rechts: Spinpolarisation des $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Films berechnet aus den TMR-Werten mit dem Jullière-Modell.

4.3 1/f-Rauschen

Im letzten Abschnitt wurde anhand der Transporteigenschaften gezeigt, dass die strukturelle Unordnung an Manganat-Korngrenzen eine isolierende Barriere mit lokalisierten Zwischenzuständen verursacht. An dieser isolierenden Barriere kommt es durch spinpolarisiertes Tunneln zu großen magnetoresistiven Effekten. In diesem Kapitel wird mit Hilfe des niederfrequenten $1/f$ -Rauschens diese isolierende Barriere genauer charakterisiert. Bei den strukturell verwandten Kupferoxid-Supraleitern hat sich die Analyse des $1/f$ -Rauschens als nützlich erwiesen, um den Transport über Korngrenzkontakte zu verstehen [84, 113, 115]. Die detaillierte Analyse des $1/f$ -Rauschens an Manganat-Korngrenzkontakten ist daher sowohl von der Grundlagenphysik als auch von dem Anwendungsaspekt her sehr interessant.

Eine Reihe von Untersuchungen an epitaktischen dünnen Filmen aus dotierten Manganaten zeigen, dass diese ein hohes $1/f$ -Rauschen aufweisen [2, 60, 107, 150, 151]. Insbesondere ein großer Rausch-Peak in der Nähe der Curie-Temperatur wurde mit einem perkolativen Phasenübergang zwischen paramagnetisch isolierend und ferromagnetisch metallisch erklärt [3, 144]. Reutler *et al.* [156] zeigten, dass das ungewöhnlich große $1/f$ -Rauschen keine intrinsische Eigenschaft von dotierten Manganat-Filmen ist. Der Vergleich von $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filmen auf SrTiO_3 - und NdGaO_3 -Substraten zeigt, dass eine große

Gitterfehlpassung ein starkes 1/f-Rauschen verursacht. Eine große Gitterfehlpassung bewirkt eine Verspannung des Films, die bei nicht kohärent verspannten Filmen relaxiert und damit Unordnung im Film verursacht. Insbesondere ist das 1/f-Rauschen in hochwertigen, verspannungsfreien Filmen bis auf einen kleinen Peak bei der Curie-Temperatur normal für ferromagnetische Metalle. Der Peak kann mit kleinen Magnetfeldern unterdrückt werden und wird wahrscheinlich von dem magnetischen Phasenübergang hervorgerufen. Palanisami *et al.* [135] schlagen zwei unterschiedliche Mechanismen für das Rauschen in Manganatfilmen vor: Erstens Fluktuationen zwischen metallischer und isolierender Phase und zweitens Fluktuationen der Magnetisierungsrichtung (Domänengrenzen-Effekte). Nicht-Gaußsche Eigenschaften des Rauschens und das Telegraphenrauschen werden als Hinweise auf Phasenseparation in CMR-Materialien betrachtet [120, 152]. Auf der anderen Seite wurde Telegraphenrauschen in der Nähe der Curie-Temperatur als Beweis für die Bewegung von Domänenwänden gesehen [63].

Im Gegensatz zu den epitaktischen dünnen Filmen gibt es fast keine Arbeiten zum Rauschen in Manganat-Korngrenzkontakten. Mathieu *et al.* untersuchten im feldfreien Zustand das 1/f-Rauschen in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Korngrenzkontakten unterhalb der Curie-Temperatur und den Einfluss kleiner Magnetfelder auf das Rauschen [116]. Sie erklären ihre Daten für kleine Magnetfelder mit der Veränderung der Domänenstruktur an der Korngrenze, das heißt mit magnetischem Rauschen. Zusätzliche Lorentz-Beiträge wurden auf die thermisch aktivierte Bewegung von Domänenwänden zurückgeführt.

In den folgenden Abschnitten werden die Temperatur-, Spannungs- und Magnetfeldabhängigkeit des 1/f-Rauschens sowie das Auftreten von Lorentz-Beiträgen in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakten vorgestellt. Dabei wird die Größe der gemessenen Spannungsfuktuationen durch eine frequenzunabhängige normierte Rauschleistung quantifiziert:

$$\Gamma = \frac{S_V}{\sqrt{2}} \cdot f^\alpha . \quad (4.4)$$

Hierbei ist S_V die spektrale Dichte der Spannungsfuktuationen und der Exponent α liegt in der Nähe von eins. Im Folgenden wird meistens ein Oktavenintegral zwischen 100 und 200 Hz verwendet

$$P_{\text{Octave}} = \int_{f_1}^{2f_1} \frac{S_V}{\sqrt{2}} df , \quad (4.5)$$

wobei im Fall $S_V \propto 1/f$ gilt, dass $P_{\text{Octave}} = \Gamma \ln 2$ ist.

Im Kapitel 4.4 werden diese Rauschdaten zusammen mit den Transportdaten diskutiert und es wird gezeigt, dass die Korngrenze eine isolierende Barriere mit magnetischen lokalisierten Zwischenzuständen ist. Diese magnetischen Zwischenzustände haben magnetische Wechselwirkungen die bei tiefen Temperaturen zu einem spinglasartigen Verhalten führen.

4.3.1 Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 4.13 ist die normierte Rauschleistung (P_{octave} zwischen 100 und 200 Hz) als Funktion der Temperatur für einen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakt im niederohmigen Zustand (parallele Magnetisierungskonfiguration) und die dazugehörige Referenzbrücke ohne Korngrenze im feldfreien Zustand gezeigt.

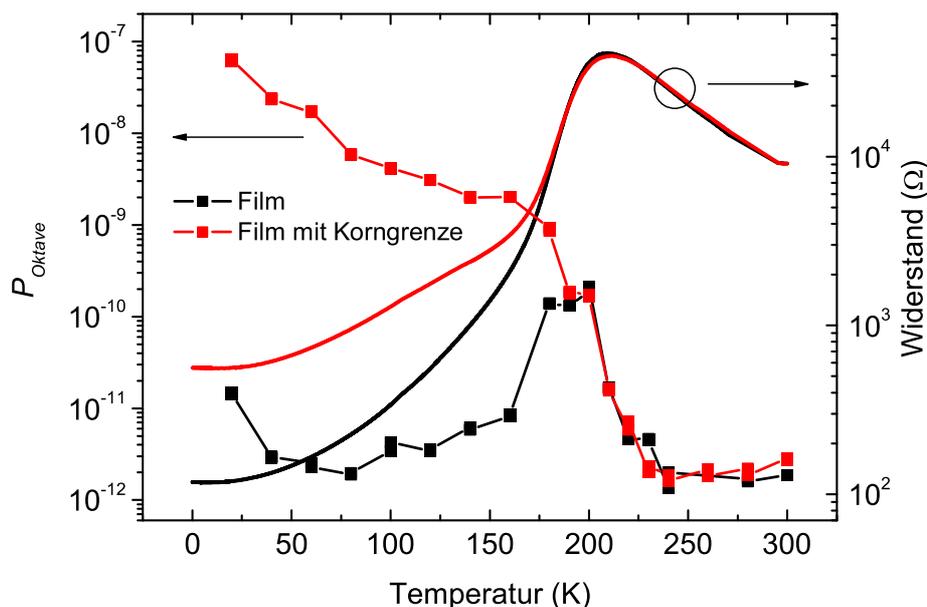


Abbildung 4.13: Normierte Rauschleistung (P_{octave} zwischen 100 und 200 Hz) als Funktion der Temperatur (Punkte) für einen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontakt im niederohmigen Zustand (rot) und die dazugehörige Referenzbrücke ohne Korngrenze (schwarz). Die Spektren wurden bei einer Bias-Spannung von 100 mV ohne anliegendes Magnetfeld gemessen. Die Linien zeigen zum Vergleich den Verlauf des Widerstandes der gleichen Messbrücken.

Der Vergleich der beiden Messbrücken zeigt deutlich, dass die Korngrenze unterhalb der Curie-Temperatur ein starkes $1/f$ -Rauschen verursacht. Dieses $1/f$ -Rauschen nimmt mit abnehmender Temperatur für Temperaturen $T < 220$ K stark zu. Oberhalb der Curie-Temperatur kann das $1/f$ -Rauschen der Korngrenze nicht bestimmt werden, da die Zuleitungseffekte zu groß sind. Im Gegensatz dazu ist die Stärke des Rauschens bei der Referenzbrücke ohne Korngrenze bis auf das Maximum bei der Curie-Temperatur fast temperaturunabhängig. Reutler *et al.* [156] zeigten, dass dieser Peak mit kleinen Magnetfeldern unterdrückt werden kann und deswegen durch magnetische Fluktuationen am Phasenübergang hervorgerufen wird. Die Hauptaussage von Abbildung 4.13 ist, dass unterhalb der Curie-Temperatur die Stärke des $1/f$ -Rauschens des Korngrenzkontaktes mehrere

Größenordnungen größer ist als die des epitaktischen Films. Das heißt, dass das Rauschen des Korngrenzkontaktes kann unterhalb der Curie-Temperatur alleine auf die Korngrenze zurückgeführt werden, da das Rauschen der Filmzuleitung vernachlässigbar klein ist.

Im Folgenden sollen kurz die Rauscheigenschaften des epitaktischen Films ohne Korngrenze mit denen anderer Arbeiten verglichen werden. Reutler *et al.* [156] zeigen, dass stark verspannte $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filme auf SrTiO_3 -Substraten um mehrere Größenordnungen stärker rauschen als fast unverspannte $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Filme auf NdGaO_3 -Substraten. Die hier untersuchten Filme auf SrTiO_3 -Substraten liegen mit ihrer Rauschamplitude zwischen denen für Filme auf SrTiO_3 - und NdGaO_3 -Substraten von Reutler *et al.*. Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dass die hier untersuchten Proben zusätzlich *ex situ* getempert wurden, wodurch die Verspannung reduziert wird. Die Röntgenuntersuchungen zeigen anhand der Verbreiterung der Rockingkurven, dass durch den Temperprozess die Verspannung abgebaut wird. Die Reduzierung des Rauschens in Manganatfilmen durch Tempern ist auch von Rajeswari *et al.* [151] beobachtet worden.

4.3.2 Magnetfeldabhängigkeit

In Abbildung 4.14 wird der Einfluss eines Magnetfeldes von 0 bis 120 kOe in der Filmebene parallel zur Korngrenze auf die normierte Rauschleistung der Korngrenze (P_{Oktave} zwischen

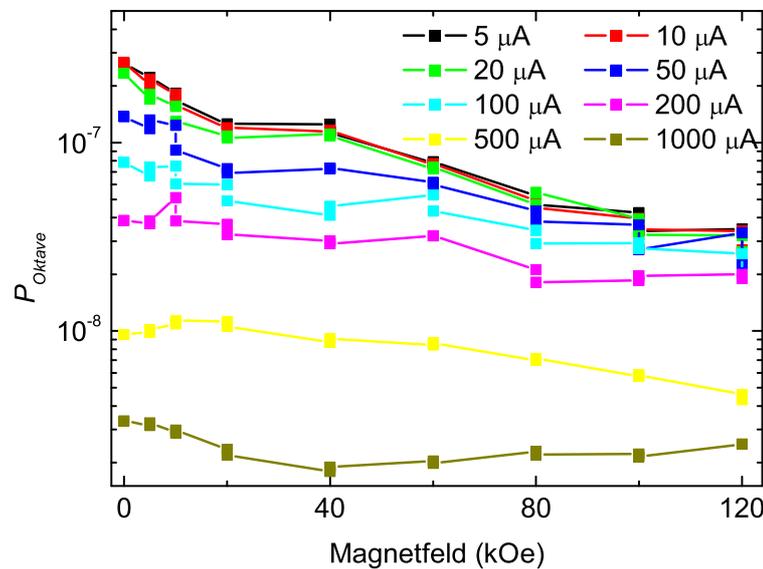


Abbildung 4.14: Magnetfeldabhängigkeit der normierten Rauschleistung der Korngrenze (P_{Oktave} zwischen 100 und 200 Hz) für verschiedene Bias-Ströme I_B zwischen $5 \mu\text{A}$ und 1mA bei einer Temperatur von 40 K.

100 und 200 Hz) für verschiedene Bias-Ströme I_B zwischen $5 \mu\text{A}$ und 1 mA gezeigt.

Für I_B größer $10 \mu\text{A}$ nimmt die normierte Rauschleistung mit zunehmendem Strom für alle Magnetfelder ab. Für $I_B \leq 100 \mu\text{A}$ nimmt das Rauschen mit dem Magnetfeld um mehr als eine Größenordnung ab und für $I_B \geq 200 \mu\text{A}$ hängt das Rauschen nur schwach vom Magnetfeld ab.

4.3.3 Bias-Stromabhängigkeit

In Abbildung 4.15 ist die normierte Rauschleistung (P_{octave} zwischen 100 und 200 Hz) als Funktion des Bias-Stroms für die parallele und die antiparallele Domänenkonfiguration bei $H = 0 \text{ Oe}$ und $T = 40 \text{ K}$ gezeigt. Für kleine Bias-Ströme und beide Domänenkonfigurationen ist die normierte Rauschleistung nur geringfügig vom Bias-Strom abhängig. Bei großen Strömen gibt es eine starke Abnahme der normierten Rauschleistung. Wie im Einsatz von Abbildung 4.15 gezeigt, ist die Rauschleistung $f \times S_V$ nicht linear zum Bias-Strom I_B .

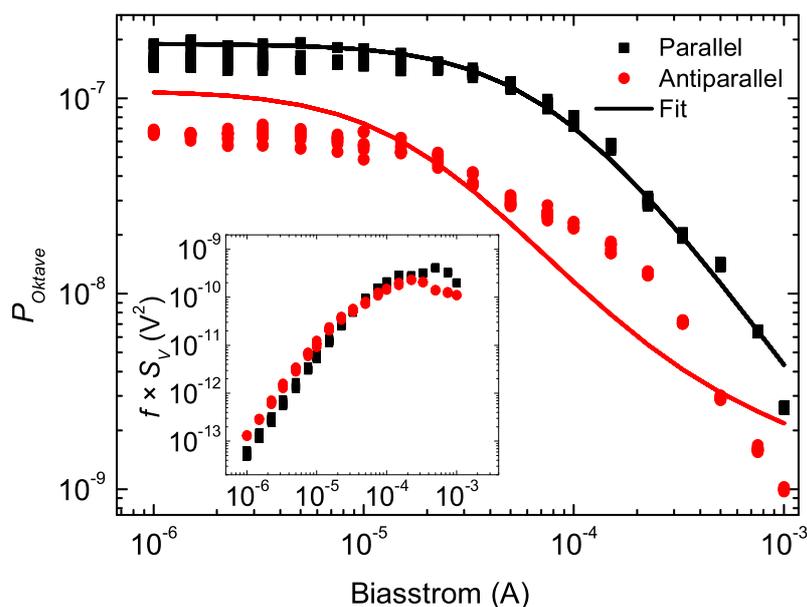


Abbildung 4.15: Normierte Rauschleistung (P_{octave} zwischen 100 und 200 Hz) als Funktion des Bias-Stroms für parallele (rote Punkte) und antiparallele Domänenkonfiguration (schwarze Punkte) bei $H = 0 \text{ Oe}$ und $T = 40 \text{ K}$. Die Linien sind Fits der Kleinsignalanalyse nach Gleichung (4.8). Der Einsatz zeigt die Rauschleistung $f \times S_V$ als Funktion des Bias-Stroms I_B .

4.3.4 Lorentz-Peaks

Bei tiefen Temperaturen ($T = 4,2 \text{ K}$) werden zusätzlich zum $1/f$ -Rauschen, wie in Abbildung 4.16 gezeigt, Lorentz-Beiträge beobachtet. Im Gegensatz zu anderen Experimenten, die die Lorentz-Peaks mit Domänenwandbewegung erklären [72, 73, 116], zeigen die hier untersuchten Lorentz-Peaks verschiedene Eigenschaften, die im Widerspruch zur Annahme der Domänenwandbewegung stehen. Erstens wird die Entstehung von Lorentz-Peaks mit der Zeit sowohl ohne Magnetfeld (Abbildung 4.16 (a)) als auch bei einem Magnetfeld von $H = 120 \text{ kOe}$ (Abbildung 4.16 (b)) beobachtet. Zweitens gibt es Lorentz-Peaks, wie in Abbildung 4.16 (c) gezeigt, die vollständig unabhängig von der Zeit und einem angelegten Magnetfeld von $H = 5 \text{ kOe}$ sind. Solche magnetfeldunabhängigen Lorentz-Beiträge können nicht von Fluktuationen der magnetischen Domänen in den Elektroden hervorgerufen werden.

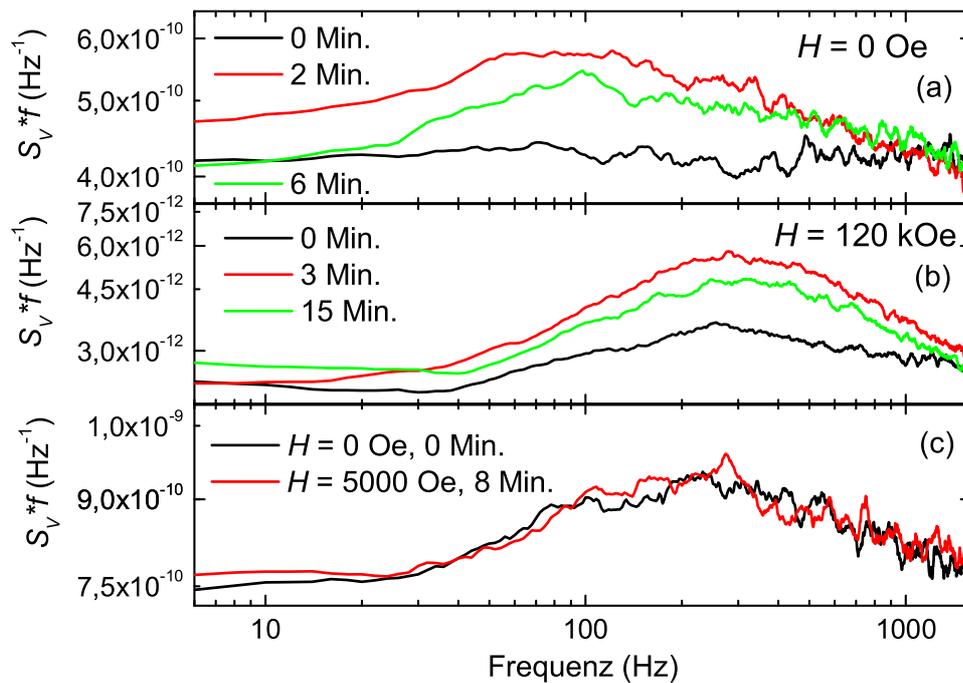


Abbildung 4.16: Charakteristische Lorentz-Peaks dargestellt durch $f \times S_V$ als Funktion der Frequenz bei 4.2 K : Einige Lorentz-Peaks entstehen und verschwinden mit der Zeit bei $H = 0 \text{ Oe}$ (a), einige bei $H = 120 \text{ kOe}$ (b) und andere ändern sich nicht mit der Zeit und dem angelegten Magnetfeld (c).

4.4 Diskussion

Im Folgenden wird gezeigt, dass die elektrischen Transportdaten und das niederfrequente Rauschen konsistent mit einem Modell der Korngrenze, wie in Abb 4.17 skizziert, erklärt werden können. Dieses Modell nimmt an, dass die Korngrenze eine strukturell stark gestörte Region mit einer großen Anzahl von lokalisierten Zuständen mit fluktuierenden magnetischen Momenten ist. Diese fluktuierenden magnetischen Momente haben magnetische Wechselwirkungen, die bei tiefen Temperaturen zu einem spinglasartigen Verhalten führen.

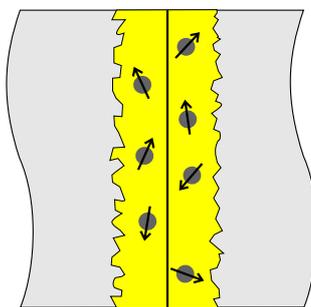


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung eines Korngrenzkontaktes in dotierten Manganaten. Die Korngrenze befindet sich in einem einigen nm breiten strukturell gestörten Bereich (gelb). In diesem gestörten Bereich gibt eine große Anzahl von Defektzuständen mit magnetischem Moment. Der Transport findet durch elastisches und inelastisches Tunneln statt.

Transmissions-Elektronenmikroskop-Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl Manganat- als auch Hochtemperatursupraleiter-Korngrenzen strukturell gestörte Bereiche von einigen nm Breite sind, in denen keine Fremdphasen auftreten (Kapitel 4.1). Korngrenzkontakte in Hochtemperatursupraleitern werden entweder durch einen teilweisen Metall-Isolator-Übergang an der Korngrenze oder aber durch Bandverbiegungseffekte [111, 112] an der Korngrenze, die zu einer isolierenden Barriere führen, beschrieben. Diese isolierende Schicht hat aufgrund von Verspannungen und Unordnung eine hohe Dichte von lokalisierten Defektzuständen. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit von Hochtemperatursupraleitern und dotierten Manganaten ist es sehr wahrscheinlich, dass die ferromagnetischen Korngrenzkontakte auch von einer isolierenden Tunnelbarriere mit einer großen Dichte an Defektzuständen bestimmt werden [52].

Dieses Bild der Korngrenze wird auch von den Transportuntersuchungen unterstützt. Wie in Abbildung 4.5 gezeigt, können die Strom-Spannungs-Kennlinien mit dem Glazman-Matveev-Modell [46], welches auf Tunnelprozessen über lokalisierte Zwischenzustände beruht, beschrieben werden. Die Spannungsabhängigkeit des magnetoresistiven Effektes kann

mit dem erweiterten Jullière-Modell, welches inelastisches Tunneln über lokalisierte Zwischenzustände einschließt, erklärt werden (Kapitel 4.2.2.2). Die Temperaturabhängigkeit des magnetoresistiven Effektes ergibt sich durch die mit der Temperatur abnehmende Spinpolarisation der Ladungsträger. Die Form der $R(H)$ -Kurven wird durch die Domänenkonfiguration an der Korngrenze, die vom Winkel zwischen Magnetfeld und Korngrenze beeinflusst wird, bestimmt. Daraus ergibt sich, dass sowohl die strukturellen Untersuchungen als auch die Transporteigenschaften für das Modell eines Korngrenzkontaktes mit einer isolierenden Barriere mit lokalisierten Zwischenzuständen sprechen.

Basierend auf der Annahme der großen Anzahl an lokalisierten Zuständen kann das niederfrequente Rauschen durch das zeitweise Besetzen der lokalisierten Zustände erklärt werden. Dieser Prozess des Einfangens und Abgebens von Ladungsträgern führt zu einer lokalen Variation der Barrierenhöhe und damit zu einer Fluktuation der Tunnelleitfähigkeit. Aus der Magnetfeldabhängigkeit des Rauschens ergibt sich, dass die lokalisierten Zustände mit einem fluktuierenden magnetischen Moment verknüpft sind. Das Einfangen und Abgeben von Ladungsträgern wird bestimmt vom lokalen magnetischen Moment des Zwischenzustandes. Der Prozess des Einfangens und Abgebens hängt damit von der Spinrichtung des Elektrons \mathbf{s} und der Magnetisierungsrichtung der lokalisierten Zustände \mathbf{S}_L ab. In erster Näherung führt die Kopplung zu einer zusätzlichen potentiellen Energie $U(\alpha) = J\mathbf{S}_L \cdot \mathbf{s} = JS_L s \cos \alpha$, wobei J die Kopplungskonstante ist und α der Winkel zwischen dem magnetischen Moment des lokalisierten Zustandes und des Elektronenspins ist. Damit haben Fluktuationen der magnetischen Momente der lokalisierten Zustände großen Einfluss auf die lokale Barrierrtransparentz.

Innerhalb des Modells der lokalen Barrierenhöhen-Fluktuation kann die Abhängigkeit des normierten Spannungsrauschens P_{octave} vom Bias-Strom mit einer Kleinsignalanalyse, basierend auf dem Glazman-Matveev-Modell, erklärt werden. Das Spannungsrauschen wird von Fluktuationen im elastischen und inelastischen Kanal durch lokale Barrierenhöhen-Fluktuationen hervorgerufen. Unter der Annahme von Fluktuationen im elastischen G_1 und inelastischen G_2 - und G_3 -Term der Gleichung (4.1) ergibt sich für die Spannungsfluktuationen mit der Kleinsignalanalyse

$$\delta V \simeq \frac{\partial V}{\partial G_1} \delta G_1 + \frac{\partial V}{\partial G_2} \delta G_2 + \frac{\partial V}{\partial G_3} \delta G_3 + \dots \quad (4.6)$$

$$\simeq V \frac{\delta G_1}{\tilde{G}} + V^{7/3} \frac{\delta G_2}{\tilde{G}} + V^{7/2} \frac{\delta G_3}{\tilde{G}}, \quad (4.7)$$

wobei $\tilde{G} = [G_1 + \frac{7}{3}G_2V^{4/3} + \frac{7}{2}G_3V^{5/2}]$ ungefähr der gesamten Tunnelleitfähigkeit entspricht. Für die unabhängigen Fluktuationen δG_1 , δG_2 und δG_3 , ergibt sich für das normierte Span-

nungsrauschen

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_{G_1}}{\tilde{G}^2} + V^{8/3} \frac{S_{G_2}}{\tilde{G}^2} + V^5 \frac{S_{G_3}}{\tilde{G}^2}, \quad (4.8)$$

das bestimmt wird durch die normierten Fluktuationen $S_{G_1}/\tilde{G}^2 = (\delta G_1/\tilde{G})^2$, $S_{G_2}/\tilde{G}^2 = (\delta G_2/\tilde{G})^2$ und $S_{G_3}/\tilde{G}^2 = (\delta G_3/\tilde{G})^2$ der Glazman-Matveev-Koeffizienten.

Bei der Untersuchung von Gleichung (4.6) und (4.8) kann Folgendes festgestellt werden: Bei kleinen Bias-Strömen wird der Tunnelstrom vom elastischen Anteil dominiert und die Anteile S_{G_2} und S_{G_3} können vernachlässigt werden ($\tilde{G} \approx G_1$). Das heißt, für kleine Bias-Ströme wird erwartet, dass $S_V/V^2 \approx S_{G_1}/G_1^2$ ist und damit die normierte Rauschleistung unabhängig vom Bias-Strom ist. Bei größeren Bias-Strömen können die inelastischen Anteile nicht länger vernachlässigt werden. Dies führt zu einer Vergrößerung von \tilde{G} mit ansteigender Spannung und damit zu einer Abnahme von $S_V/V^2 \propto 1/\tilde{G}^2$, obwohl der Anteil der inelastischen Kanäle am Rauschen zunimmt. Wie in Abbildung 4.15 gezeigt, stimmt dieser erwartete Verlauf gut mit den gemessenen Daten überein.

In Abbildung 4.15 sind Fits nach der Gleichung (4.8) gezeigt, in denen S_{G_1} und S_{G_2} als Fitparameter verwendet wurden. Der Beitrag von S_{G_3} ist vernachlässigbar klein und wurde zur Minimierung der Anzahl der Fitparameter nicht berücksichtigt. Die Glazman-Matveev-Koeffizienten G_1, G_2 und G_3 in \tilde{G} wurden aus den Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt. Für die parallele Magnetisierungs-Konfiguration gibt es eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und dem Fit mit Hilfe der Kleinsignalanalyse. Der Wert für die normierten Fluktuationen im elastischen Kanal $S_{G_1}/G_1^2 \simeq 10^{-7}$ ist vergleichbar mit den normierten Widerstandsfluktuationen $(\delta R/R)^2 = (\delta G/G)^2$ in Hochtemperatursupraleiter-Korngrenzkontakten [114] und zeigt damit die Ähnlichkeit von Hochtemperatursupraleitern und Manganaten. Des Weiteren zeigen S_{G_1} und S_{G_2} nur eine geringe Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturbereich von 4 K bis 80 K.

Für die antiparallele Magnetisierungs-Konfiguration gibt es eine größere Abweichung zwischen dem Fit und den gemessenen Werten, aber der qualitative Verlauf ist gleich dem im parallelen Fall und wird richtig beschrieben. Diese größere Abweichung im antiparallelen Fall wird auch bei den gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien und dem dazugehörigen Glazman-Matveev-Fit beobachtet, allerdings ist bei den Strom-Spannungs-Kennlinien noch immer eine sehr gute Übereinstimmung vorhanden. Der qualitative Verlauf der Spannungsabhängigkeit des Rauschens im antiparallelen Fall wird im Folgenden erklärt. Im Jullière-Modell hängt der Tunnelstrom nur von der Zustandsdichte für beide Spinzustände an der Fermi-Kante ab. In Kapitel 4.2.2.2 wurde gezeigt, dass nur für elastische Tunnelkanäle die Spinrichtung erhalten bleibt und die inelastischen Kanäle unabhängig von der Magnetisierungs-Konfiguration zum Transport beitragen. Damit sollte G_1 und S_{G_1} im antiparallelen Fall gegenüber dem parallelen Fall reduziert sein und G_2 und G_3 sowie S_{G_2}

unverändert bleiben. Nach Gleichung (4.8) wird dann im antiparallelen Fall ein etwas reduzierter Wert von S_V/V^2 erwartet, aber der gleiche qualitative Verlauf wie im parallelen Fall. Dies wird auch im Experiment beobachtet. Die quantitativen Abweichungen zwischen dem Modell und den experimentellen Daten ergeben sich daraus, dass das Jullière-Modell und das Glazman-Matveev-Modell zu einfach sind, um die Korngrenzkontakte vollständig zu beschreiben. Zum Beispiel wird bei beiden Modellen eine von der Spannung unabhängige Zustandsdichte angenommen, was bei oxidischen Materialien mit schmalen Bändern wahrscheinlich nicht gerechtfertigt ist. Cabrera und Garcia [23] zeigten, dass die Bandstruktur einen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinien und den magnetoresistiven Effekt hat. Zusammenfassend lässt sich die Bias-Stromabhängigkeit der Transport- und Rauschdaten gut mit dem einfachen Modell einer isolierenden Barriere mit lokalisierten Zuständen erklären.

In Abbildung 4.13 wird gezeigt, dass das Rauschen der Korngrenze (P_{octave}) mit fallender Temperatur zunimmt. In dem oben diskutierten Modell kann dies mit der Zunahme der Spinpolarisation bei abnehmender Temperatur erklärt werden. (Kapitel 4.2.2.3). In diesem Fall führen die fluktuierenden magnetischen Momente der lokalisierten Zustände in der Korngrenze zu einer Vergrößerung der Fluktuation der Barrierenhöhe. In einem angenommenen Fall ohne Spinpolarisation hätten Veränderungen der Magnetisierungsrichtung der lokalisierten Zustände keinen Einfluss auf die Tunnelwahrscheinlichkeit. Im Fall einer vollständigen Spinpolarisation führt jede unterschiedliche Orientierung der lokalisierten magnetischen Momente zu einer Veränderung der potentiellen Energie $U_L = JS_L \cdot \mathbf{s}$ und damit zu einer Veränderung der Barrierenhöhe. Das heißt mit zunehmender Spinpolarisation haben die Fluktuationen der magnetischen Momente der lokalisierten Zustände einen größeren Einfluss auf die lokale Barrierenhöhe. Die Untersuchung der Strom-Spannungs-Kennlinien zeigt, dass sich die Barrierentransparenz wenig mit der Temperatur ändert.

Das Anlegen eines Magnetfeldes von bis zu 120 kOe führt zu einer Abnahme des Rauschens für alle Bias-Ströme $\leq 500 \mu\text{A}$, wie in Abbildung 4.14 gezeigt ist. Das Abnehmen des Rauschens auch bei großen Magnetfeldern schließt eine Verursachung durch Domänenwandbewegungen aus. Im Rahmen des hier diskutierten Modells richtet das Magnetfeld die magnetischen Momente der lokalisierten Zustände in der Korngrenze aus und reduziert damit die Fluktuationen der potentiellen Energie $U_L = JS_L \cdot \mathbf{s}$. Dies bewirkt eine Abnahme der Fluktuationen der lokalen Barrierenhöhe. Die Abnahme des Rauschens bei Magnetfeldern von bis zu 120 kOe schließt aus, dass die magnetischen Momente der lokalisierten Zustände freie Momente sind. Es muss eine (schwache) Wechselwirkung zwischen ihnen geben, so dass sie einen spinglasartigen Zustand bilden. Aus der Physik der Manganate ist bekannt, dass es dort einen Wettbewerb zwischen dem ferromagnetischen Doppelaustausch und dem antiferromagnetischen Superaustausch gibt, der stark von der Dotierung,

der strukturellen Unordnung und den Bindungswinkeln abhängt (Kapitel 2.1.5). Im Fall von $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dominiert der Ferromagnetismus. Die strukturelle Unordnung an der Korngrenze führt zu einer starken Unterdrückung des Ferromagnetismus und es gibt lokal ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen [208]. Aufgrund dieser ungeordneten Natur der Korngrenze ist es plausibel anzunehmen, dass die Momente der lokalisierten Zustände in der Korngrenze einen Spinglas-Zustand bilden. Die bei tiefen Temperaturen auftretenden Lorentz-Peaks (Abbildung 4.16) geben weitere Hinweise für das Modell der wechselwirkenden magnetischen Momente der lokalisierten Zustände. Die Wechselwirkung zwischen den Momenten führt zu einem simultanen Schalten einer bestimmten Anzahl von Momenten. Das zufällige Schalten einer Gruppe von Momenten zwischen zwei unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen führt zu einem Zwei-Niveau-System und damit zu Telegraphenrauschen und Lorentz-Peaks im Rauschspektrum.

Die geringe Magnetfeldabhängigkeit des Rauschens bei großen Strömen kann teilweise auf Spininjektion in die Barriere zurückgeführt werden. Ein spinpolarisierter Strom von $100 \mu\text{A}$ entspricht einer Stromdichte von 10^3 A/cm^2 . Diese große Stromdichte kann eine Ausrichtung der lokalisierten magnetischen Momente verursachen. Damit hätte ein großer spinpolarisierter Strom den gleichen Einfluss wie ein von außen angelegtes Magnetfeld auf das $1/f$ -Rauschen. Eine Abnahme des Rauschens mit zunehmendem Strom wird auch beobachtet, wie in Abbildung 4.15 gezeigt. Allerdings ist diese Abnahme größer als die durch Magnetfelder hervorgerufene Abnahme. Diese Reduktion des Rauschens mit zunehmendem Strom kann, wie vorher diskutiert, mit dem Transport über inelastische Kanäle des Glazman-Matveev-Modells erklärt werden. Zusätzlich gibt es noch einen kleinen Einfluss der Spininjektion.

Einen weiteren Einblick in die magnetischen Eigenschaften der Korngrenzregion geben Untersuchungen des elektrischen Widerstandes bei $T = 2, 15 \text{ K}$ und $H = 160 \text{ kOe}$. Klein *et al.* [89] diskutieren ein Modell, in dem die Korngrenzregion aufgrund der strukturellen Unordnung paramagnetisch bei tiefen Temperaturen bleibt. Der Phasenübergang vom paramagnetischen Isolator zum ferromagnetischen Metall ist nach theoretischen Untersuchungen [41] mit einer großen Änderung des chemischen Potentials verbunden. Dadurch ergeben sich unterhalb der Curie-Temperatur Bandverbiegungseffekte, die zu einer Verarmungszone führen. Die Breite t der Verarmungszone wird durch die Magnetisierungsdifferenz $\Delta M = M_{\text{FM}}^{\text{Elektrode}} - M_{\text{PM}}^{\text{Korngrenze}}$ zwischen den ferromagnetischen Elektroden und der paramagnetischen Korngrenzregion bestimmt [41, 52, 89]. Bei Temperaturen deutlich unterhalb der Curie-Temperatur und Magnetfeldern größer dem Koerzitivfeld gilt $t \propto \Delta M \propto M_{\text{PM}}^{\text{Korngrenze}}$. Die Magnetisierung eines Paramagneten ist durch die Brillouin-Funktion gegeben und damit eine Funktion von H/T . Damit ergibt sich $t \propto \Delta M \propto f(H/T)$. Der Widerstand des Korngrenzkontaktes ist gegeben durch $R \propto \exp[-t]$. Damit ergibt sich für den Verlauf des Wider-

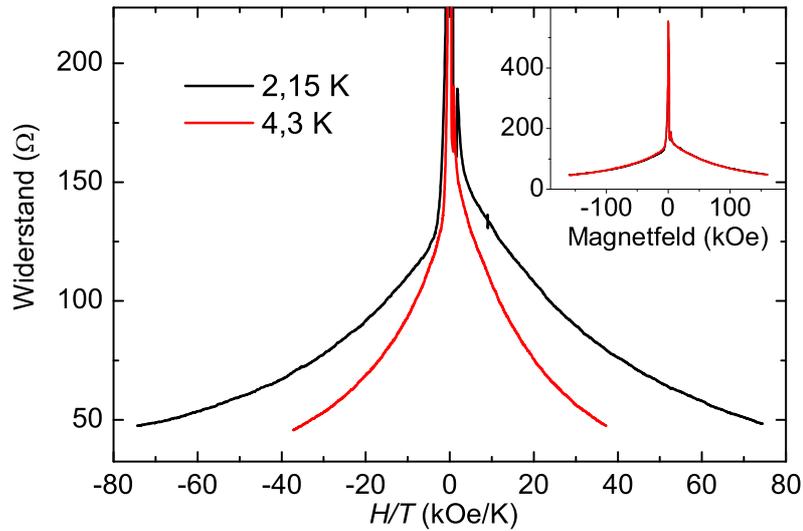


Abbildung 4.18: Widerstand eines $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Korngrenzkontaktes als Funktion von (H/T) bei 2,15 K und 4,3 K.

standes $R \propto \exp[-f(H/T)]$. In Abbildung 4.18 sind $R(H/T)$ -Kurven bei 2,15 K und 4,3 K gezeigt, die deutlich voneinander abweichen. Der Einsatz zeigt $R(H)$ -Kurven bei 2,15 K und 4,3 K, die übereinanderliegen. Das heißt, der Widerstand ist bei tiefen Temperaturen nur abhängig von H und nicht von H/T .

Im Fall $\mu_0 H/T \ll 1$ ist die Brillouin-Funktion proportional zu H/T und damit gilt $R \propto \exp(-H/T)$. Diese exponentielle Abnahme des Widerstands wird beobachtet (Abbildung 4.18). Bei tiefen Temperaturen und großen Feldern sättigt die Brillouin-Funktion und damit die Magnetisierung und der Widerstand. Diese Sättigung des Widerstandes wird nicht beobachtet. Zusammenfassend wird keine Skalierung des Widerstandes mit H/T und keine Sättigung des Widerstandes beobachtet. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Barriere ein Spinglas und kein Paramagnet ist.

Zusammenfassend lässt sich der Transport über Manganat Korngrenzkontakte durch spinpolarisiertes Tunneln über lokalisierte Zwischenzustände erklären. Diese lokalisierten Zwischenzustände haben fluktuierende magnetische Momente und ihre zeitweise Besetzung verursacht das $1/f$ -Rauschen des Korngrenzkontaktes. Bei tiefen Temperaturen bilden die lokalisierten magnetischen Momente ein Spinglas. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den Untersuchungen des $1/f$ -Rauschens an $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ von Mathieu *et al.* [116]. Sie zeigten, dass das $1/f$ -Rauschen den gleichen Verlauf wie der elektrische Widerstand beim Anlegen kleiner Magnetfelder hat. Daher wurde das Rauschen auf Fluktuationen der Domänenkonfiguration an der Korngrenze zurückgeführt, wie auch die beobachteten

Lorentz-Beiträge. Die hier untersuchte Probe zeigt aber im Gegensatz zur Mathieu *et al.* ein Zwei-Widerstandsniveau-Verhalten, wodurch große Domänenfluktuationen ausgeschlossen sind.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Arbeit mit den in der Einleitung von Kapitel 4 diskutierten Modellen so ist eindeutig gezeigt worden, dass der magnetoresistive Effekt bei kleinen Magnetfeldern durch spinpolarisiertes Tunneln und weder durch die spinabhängige Streuung an Grenzflächen [62] noch durch das Ausrichten einer magnetisch inhomogenen Korngrenzregion [37] verursacht wird. Das Modell von Lee *et al.* [102], bei dem die Elektronen über einen Zwischenzustand tunneln und das vorhersagt, dass der magnetoresistive Effekt bei kleinen Feldern nicht größer als 33% werden kann, ist durch die Messung eines magnetoresistiven Effekts von bis zu 270% widerlegt worden. Das Modell der Bandverbiegungseffekte an der Korngrenze von Klein *et al.*, welches von einer paramagnetischen Korngrenzregion ausgeht [89] stimmt mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein, wenn die Korngrenzregion als spinglasartig, wie im Modell von Ziese [209], und nicht als paramagnetisch angenommen wird. Dies hat aber keine Auswirkungen auf das eigentliche Modell.

Kapitel 5

Intrinsische Tunnelkontakte in Schichtmanganaten

Schichtmanganate sind Mitglieder der Ruddlesden-Popper-Reihe $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ [159], wie in Abbildung 5.1 gezeigt. In dieser Reihe ist das kubische, dreidimensionale Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ das $n = \infty$ -Mitglied. Bei dem Einzelschichtmanganat ($n = 1$) werden einzelne $(\text{La/Sr})\text{MnO}_3$ -Schichten durch SrO-Schichten getrennt. Im Fall $n = 2$ werden je zwei $(\text{La/Sr})\text{MnO}_3$ -Schichten durch eine SrO-Schicht getrennt. In dieser Arbeit wird das Doppelschichtmanganat $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ untersucht, welches in Abbildung 5.1 rechts gezeigt ist.

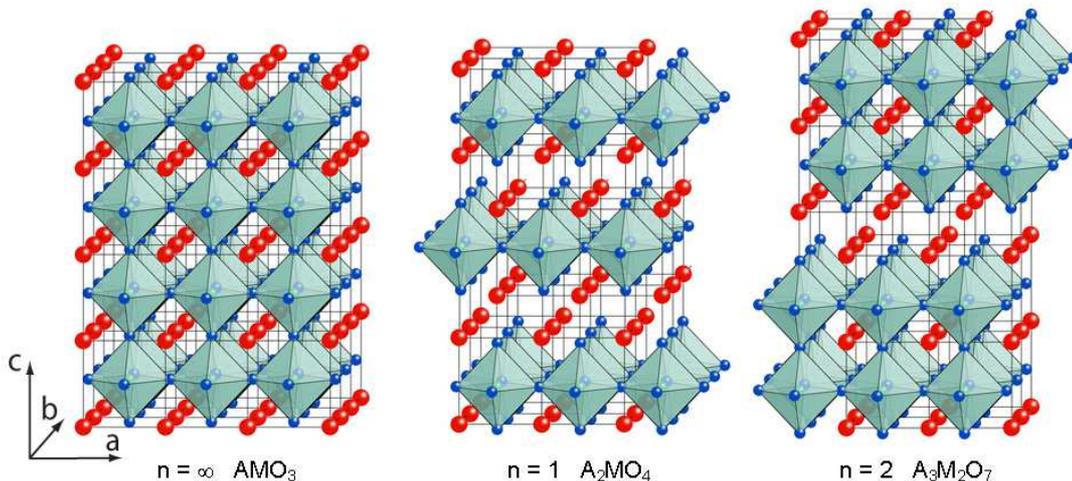


Abbildung 5.1: Darstellung der Ruddlesden-Popper-Reihe $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ [159], wobei A (rot) ein Erdalkalimetall oder eine seltene Erde, M (grün) ein Übergangsmetall im Zentrum des Oktaeders und O (blau) der Sauerstoff ist (aus [202]).

In den Schichtmanganaten kann der Einfluss der Dimensionalität auf das komplexe Wechselspiel von Spin-, Ladungs-, Struktur- und Orbital-Freiheitsgraden untersucht werden [40, 88, 103, 104, 195, 196]. In Schichtmanganaten tritt, wie in den isotropen Manganaten mit geringer Curie-Temperatur, ein sehr großer CMR-Effekt bei der Curie-Temperatur [9, 87, 126] auf. Des Weiteren sind Schichtmanganate, im Gegensatz zu Manganat-Korngrenzen mit einer ungeordneten Tunnelbarriere, perfekte TMR-Kontakte mit nur einer SrO-Schicht als Isolator. Daher können sie wichtige Beiträge zum Verständnis des TMR-Effektes liefern.

Wie in Abbildung 5.2 gezeigt, ist das $n=1$ -Mitglied der Ruddlesden-Popper-Reihe ein isolierender Antiferromagnet. Das $n=2$ -Mitglied ist das erste, welches einen Metall-Isolator-Übergang zeigt. Wie bei den unendlich geschichteten Manganaten hängt die elektronische und magnetische Struktur der vielschichtigen Manganate stark von der Dotierung x ab, wobei in der hier gewählten Notation x der Anzahl der Löcher pro Mn-Atom entspricht.

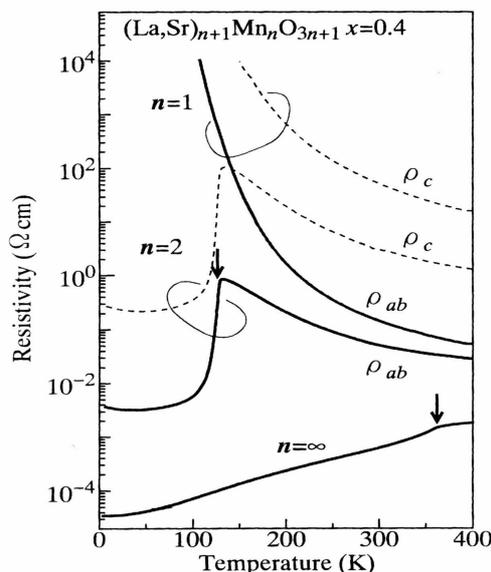


Abbildung 5.2: $\rho(T)$ -Kurven von Einkristallen der Ruddlesden-Popper-Reihe $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ mit $x=0,4$ aus [126]. Die Pfeile zeigen die Curie-Temperatur an.

Für $x=0,4$ zeigt der Widerstand in der Ebene (ρ_{ab}), abgesehen von einer großen Anisotropie, qualitativ den gleichen Verlauf mit der Temperatur wie der zu den Ebenen senkrechte Widerstand (ρ_c). Bei 120 K gibt es einen Übergang von einem paramagnetischen Isolator zu einem ferromagnetischen Metall [71, 126]. Die Magnetisierungsrichtung liegt in den MnO_2 -Ebenen und die Doppelschichten sind ferromagnetisch miteinander gekoppelt. Neutronenstreuexperimente haben gezeigt, dass im Grundzustand ferromagnetische und an-

tiferromagnetische Eigenschaften koexistieren können. Diese werden mit einem verkanteten Spinzustand oder mit phasenseparierten Clustern erklärt [65, 125].

Im Fall von $x=0,3$ werden zwei separate magnetische Übergänge beobachtet, einer bei 270 K und einer bei 90 K. Diese werden mit zwei- und dreidimensionaler magnetischer Ordnung erklärt [87], wobei es in den Transportmessungen möglicherweise Messartefakte gibt [103]. In der $x=0,3$ -Verbindung sind die MnO_2 -Doppelschichten ferromagnetisch geordnet und die Doppelschichten untereinander antiferromagnetisch, so dass es sich bei tiefen Temperaturen um einen Typ A-Antiferromagnet handelt. Die Magnetisierungsrichtung ist aus der Ebene herausgedreht und liegt parallel zur c -Achse, wie aktuelle Neutronenstreuuntersuchungen gezeigt haben [6, 25, 27, 87, 141]. Das Anlegen eines Magnetfeldes parallel zur antiferromagnetischen Achse verursacht einen Spin-Flop-Übergang [104, 196]. Zusätzlich wurde das spontane Auftreten von ferromagnetischen 'bubble domains' beobachtet [40].

In den letzten Jahren wurden mit künstlichen Heterostrukturen basierend auf den kubischen $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ -Verbindungen TMR-Kontakte mit großem magnetoresistiven Effekt hergestellt [52, 57, 66, 70, 89, 118]. Da die Schichtmanganate eine Reihenschaltung von Tunnelkontakten entlang der c -Achse sind, sind sie interessante Kandidaten für mögliche TMR-Anwendungen [87]. Der Vergleich von Schichtmanganaten mit Hochtemperatur-Supraleitern zeigt, dass beide eine stark anisotrope Kristallstruktur mit reduzierter Dimensionalität haben. In dem Supraleiter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ konnten mit Mesa-Strukturen in Einkristallen und dünnen Filmen intrinsische Josephson-Kontakte realisiert werden [94].

In Kapitel 5.1 werden ausführlich die mikrostrukturellen Eigenschaften von dünnen $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen, die mit gepulster-Laser-Ablation hergestellt wurden, diskutiert. In Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3 werden die Transport- und Magnetisierungs-Messungen vorgestellt. Bei Temperaturen unterhalb von 40 K wird bei beiden Dotierungen aufgrund der komplexen magnetischen Struktur in Schichtmanganaten und des Wettbewerbs zwischen Doppel- und Superaustausch ein 're-entrant' Spinglaszustand beobachtet. Dieser Spinglaszustand wird durch die vom Substrat verursachte Verspannung des Films und der daraus resultierenden Unordnung verstärkt. Bei der $x=0,3$ -Dotierung werden oberhalb von 40 K ein magnetoresistiver Effekt bei kleinen Feldern und nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet. Dies kann mit spinpolarisiertem Tunneln zwischen den MnO_2 -Doppelschichten erklärt werden. Die Kombination von Strukturuntersuchungen mit Transport- und Magnetisierungsmessungen ermöglicht es, in Kapitel 5.4 zwischen *extrinsischen* Effekten, wie Wachstums- oder Materialfehlern, und *intrinsischen* Effekten, wie Materialanisotropie und magnetischer Kopplung zu unterscheiden. Zum Beispiel gibt es beim Wachstum von Einkristallen der Zweischichtmanganate auch immer Einschlüsse anderer Mitglieder der Ruddlesden-Popper Reihe $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ mit $n \neq 2$ [15, 18, 146, 172]. Des Weiteren ist bekannt, dass Verspannung durch Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Film einen

großen Einfluss auf die orbitale und magnetische Ordnung des Filmes haben kann [92, 93].

5.1 Probenpräparation

Die c -Achsen orientierten $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme ($x=0,3$ und $0,4$) wurden mit gepulster Laser-Ablation von stöchiometrischen Targets auf (001)- SrTiO_3 und (110)- NdGaO_3 Substrate abgeschieden, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde. Die chemisch und thermisch vorbehandelten Substrate zeigten auf der Oberfläche Stufen, deren Höhe der Größe einer Einheitszelle entspricht (Kapitel 6.2.1). Die Targets wurden in Zusammenarbeit mit R. Suryanarayanan¹ durch Festkörperreaktion aus stöchiometrischen Anteilen von La_2O_3 (99,9%)², MnO_2 (99,999%) und SrCO_3 (99,99%) hergestellt. Sie wurden bei 980°C (18 Stunden), drei mal bei 1200°C (24 Stunden) und zum Abschluss bei 1400°C für 72 Stunden gesintert, und dazwischen pulverisiert und in Tablettenform gepresst. Die $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme wurden bei einer Substrattemperatur von 975°C , einem Sauerstoffdruck von 50 mTorr und einer Laserfrequenz von 1 Hz abgeschieden. Diese Wachstumsparameter stimmen mit denen von Konishi *et al.* [98] überein.

5.1.1 RHEED

Das Filmwachstum wurde *in situ* mit einem Hochdruck-RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) beobachtet [90, 157]. Dabei werden die Oszillationen der Intensität des (0,0)-Reflexes mit einem Block-für-Block-Wachstum erklärt [51, 155]. Eine glatte Oberfläche (vollständiger Wachstumsblock) hat eine große Intensität und eine raue Oberfläche (halber Wachstumsblock) hat eine kleine Intensität. Von den isotropen ($n = \infty$) Manganaten ist bekannt, dass ein kompletter, 100 nm dicker Film im Block-für-Block-Modus abgeschieden werden kann, wobei hier ein Wachstumsblock einer Einheitszelle entspricht [90]. Bei Hochtemperatur-Supraleitern wird ohne zusätzliche Temperschnitte kein Block-für-Block-Wachstum beobachtet [157]. Dünne Schichtmanganat-Filme können, wie im Folgenden gezeigt wird, im Block-für-Block-Wachstumsmodus hergestellt werden.

In Abbildung 5.3 werden die RHEED-Oszillationen zwischen dem 600. und 700. Laserpuls für einen $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film auf einem NdGaO_3 -Substrat gezeigt, das sind also RHEED-Oszillationen eines bereits 35 nm dicken Filmes. Es konnten RHEED-Oszillationen während der kompletten Wachstumsphase eines 70 nm dicken Films beobachtet werden. Die scharfen Zacken nach unten werden durch die noch nicht geordneten Atome an der Oberfläche nach einem Laserpuls verursacht (12 Laserpulse pro Oszillation). Die Oszilla-

¹Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Université Paris-Sud, Orsay, Frankreich.

²Das Material wurde auf 1000°C vor dem Wiegen erhitzt.

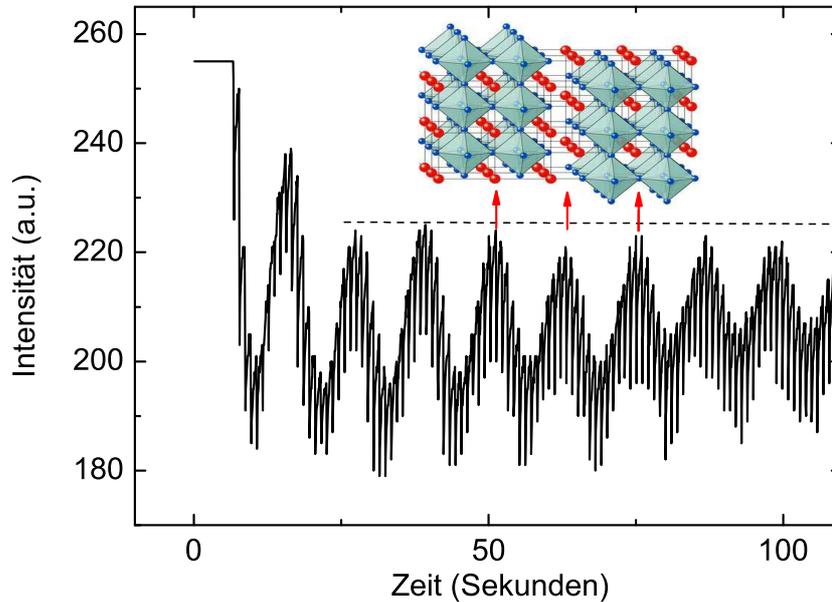


Abbildung 5.3: RHEED-Intensität zwischen dem 600. und 700. Laserpuls als Funktion der Zeit für den (0,0)-Reflex. Eine Oszillation entspricht dem Wachstum einer Struktureinheit (rote Pfeile). Die kleinen Zacken nach unten werden durch die noch nicht geordneten Atome an der Oberfläche nach einem Laserpuls verursacht.

tionen werden durch das Block-für-Block-Wachstum verursacht. Im Gegensatz zu Halbleitern, bei denen typischerweise ein Atomlage-für-Atomlage-Wachstum beobachtet wird, gibt es bei oxidischen Filmen Wachstumsblocks, die ladungsneutral sein müssen und der Stöchiometrie des Targets entsprechen müssen [51, 155]. Der Vergleich der Anzahl der RHEED-Oszillationen mit der Filmdicke, die mit Röntgenreflektometrie bestimmt wurde, zeigt, dass es vier RHEED-Oszillationen pro Einheitszelle gibt. Da eine Einheitszelle zweimal die chemische Summenformel enthält, besteht ein Wachstumsblock aus einer halben chemischen Summenformel $(\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7)_{1/2}$. Dies bedeutet, dass es einen ladungsneutralen $(\text{La}^{3+}, \text{Sr}^{2+})\text{O}^{2-}/\text{Mn}^{3+,4+}\text{O}_2^{2-}$ -Block und einen halben ladungsneutralen $\text{Sr}^{2+}\text{O}^{2-}$ -Block gibt. Wie in Abbildung 5.3 skizziert ist, werden deshalb die RHEED-Oszillationen von den $(\text{La}^{3+}, \text{Sr}^{2+})\text{O}^{2-}/\text{Mn}^{3+,4+}\text{O}_2^{2-}$ -Blöcken verursacht, da halbe Blöcke keine Oszillation verursachen können. Nach der zweiten RHEED-Oszillation ändert sich die maximale Intensität nicht mehr (gestrichelte Linie). Das heißt, dass die Rauigkeit des Filmes nicht mehr zunimmt. Die mit RHEED beobachtete sehr geringe Rauigkeit der Filme wird von *in situ* Rasterkraftmikroskop-Untersuchungen an fertigen Filmen bestätigt. Die quadratisch gemittelte Rauigkeit eines 80 nm dicken Film beträgt einige Å und liegt damit im Größenbereich eines Wachstumsblocks von 5 Å. Weitere Beweise für die sehr glat-

ten Oberflächen der Filme kommen in den folgenden Abschnitten aus den Röntgen- und Transmissions-Elektronenmikroskop-Untersuchungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Schichtmanganate bei optimalen Wachstumsbedingungen im Block-für-Block-Modus wachsen können. Allerdings konnte dieses Block-für-Block-Wachstum selbst bei gleichen Wachstumsparametern nicht immer beobachtet werden. Dies zeigt, dass der Wachstumsmodus durch kleine Variationen der Substratqualität, der Targetrauigkeit, der Stöchiometrie, der Laserenergie und der Substrattemperatur geändert werden kann. Die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Filme werden allerdings durch diese kleinen Unterschiede im Wachstum nicht beeinflusst.

5.1.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallstruktur und des Fremdphasenanteils wurden Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt. Innerhalb der Auflösung des verwendeten 4-Kreis-Diffraktometers konnten nur $(00l)$ Reflexe ($l = 2, 4, 6, \dots$) beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass der Film die erwartete $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Struktur ohne Einschlüsse von anderen Mitgliedern der Ruddlesden-Popper-Reihe wie zum Beispiel die K_2NiF_4 -Struktur ($n = 1$) besitzt. Diese Abwesenheit von Fremdphasen zeigen auch die Transmissions-Elektronenmikroskop-Untersuchungen (Kapitel 5.1.4). Die Rockingkurvenbreite (FWHM) von einem (0010) -Reflex eines $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films ist $0,02^\circ$, was nur knapp über dem Wert für die verwendeten Substrate liegt. In den $\theta - 2\theta$ -Messungen hat der (0010) -Reflex eine Breite (FWHM) von $0,2^\circ$ (Abbildung 5.4), womit große Wachstumsfehler ausgeschlossen werden können. Dieser Wert liegt unter dem von Konishi *et al.* [98] bei $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen beobachteten Wert. Das Auftreten von Laue-Oszillationen am (0010) -Filmreflex (Abbildung 5.4) zeigt, dass der 67 nm dicke Film fast vollständig kohärent verspannt ist. In Abbildung 5.4 oben wird eine Serie von 37 $\theta - 2\theta$ -Messungen mit unterschiedlichem Offset θ gezeigt. Darin sieht man, dass der (0010) -Filmreflex gegenüber dem (220) -Substratreflex (orthorhombische Einheitszelle des NdGaO_3) um $0,02^\circ$ verkippt ist. Das heißt die c -Achse des Films ist um $0,02^\circ$ gegenüber der c -Achse des Substrates verkippt. Eine solche Verkipfung wird in kubischen Manganaten wie zum Beispiel $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nicht beobachtet [92]. Eine mögliche Erklärung ist der Fehlschliff des Substrates, der zu einer nicht symmetrischen Verspannung mit einer Vorzugsrichtung führt.

Mit Röntgenreflektometrie wurde die Filmdicke und Filmrauigkeit bestimmt. Es gab eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Röntgenkurven und einer Simulation der Röntgenreflektometrie [21]. Bei der Simulation wurden für die Rauigkeit die Werte der Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Die auf diese Weise bestimmte Filmdicke wurde verwendet, um die Anzahl der RHEED-Oszillation pro Einheitszelle zu bestimmen.

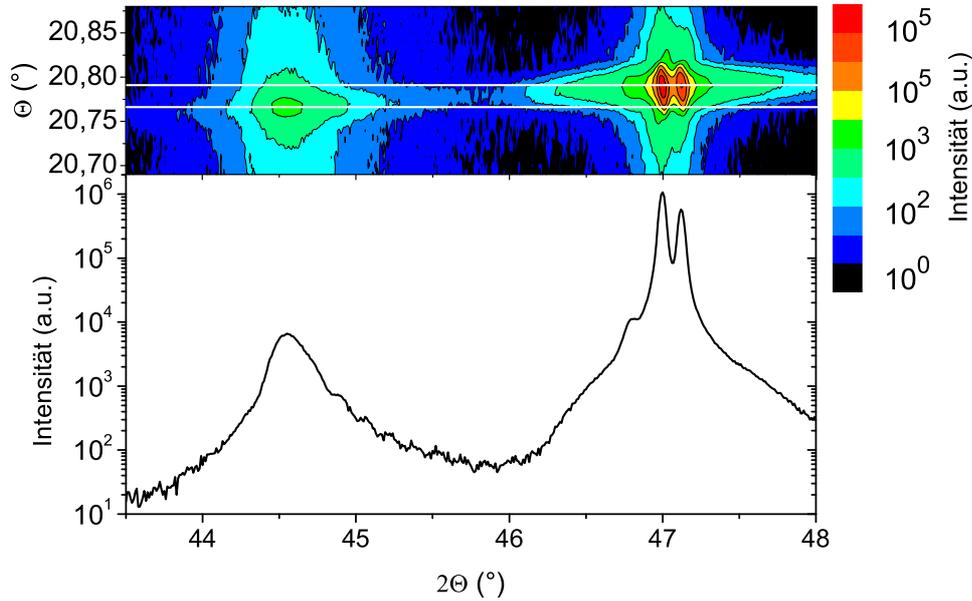


Abbildung 5.4: Röntgenanalyse eines $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf NdGaO_3 -Substrat. Oben ist ein Bild von 37 θ - 2θ -Messungen mit unterschiedlichem Offset θ gezeigt und unten eine θ - 2θ -Messung vom (0010)-Filmreflex. Die Laue-Oszillationen zeigen, dass der 67 nm dicke Film fast vollständig kohärent verspannt ist.

In der folgenden Tabelle ist die Kristallstruktur für die $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,3$ und $0,4$) Einkristalle aufgeführt. Anschließend werden diese mit den Werten für dünne Filme verglichen.

Material (Einkristall)	Raumgruppe	a,b-Achse (Å)	c-Achse (Å)
$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	$I4/mmm$	3,874 [123]	20,145 [123]
$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$	$I4/mmm$	3,862 [6]	20,354 [6]

Da die dünnen Filme für beide Dotierungen und beide Substratsorten kohärent verspannt aufgewachsen sind, kann der Einfluss des Substrates auf die Gitterparameter untersucht werden. Wie in der untenstehenden Tabelle dargestellt, werden bei $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen auf SrTiO_3 -Substraten die a - und b -Achse expandiert und auf NdGaO_3 -Substraten komprimiert. Bei $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen werden die a - und b -Achse bei beiden verwendeten Substratsorten expandiert.

Material (Film)	c-Achse auf NdGaO ₃	Verspannung auf NdGaO ₃ ($a = 3,864 \text{ \AA}$)	c-Achse auf SrTiO ₃	Verspannung auf SrTiO ₃ ($a = 3,905 \text{ \AA}$)
La _{1,2} Sr _{1,8} Mn ₂ O ₇	20,28 Å	-0,26%	19,92 Å	+0,8%
La _{1,4} Sr _{1,6} Mn ₂ O ₇	20,29 Å	+0,1%	19,93 Å	+1,1%

Beim epitaktischen Wachstum übernimmt der Film die *ab*-Achsenlänge des Substrates. Um das Zellvolumen konstant zu halten ergibt sich bei einer Komprimierung der *ab*-Achsen eine Verlängerung der *c*-Achse. Im Fall einer Streckung der *ab*-Achsen wird die *c*-Achse, wie beobachtet, verkürzt. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Verspannungen einen großen Einfluss auf die Transporteigenschaften und magnetische Ordnung haben.

5.1.3 Stöchiometrie

Die Stöchiometrie der dünnen Filme wurde mit der Rutherford-Rückstreuung (RBS) in Zusammenarbeit mit dem Institut für Schichten und Grenzflächen am Forschungszentrum Jülich und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) in Zusammenarbeit mit dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn untersucht. Die EDX-Analyse wurde an den für das Transmissions-Elektronen-Mikroskop präparierten Proben durchgeführt, indem über ein zylinderförmiges Volumen mit einem Durchmesser von $\sim 10 \text{ nm}$ integriert wurde. Zur Detektierung wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germanium-Einkristall verwendet. Die Stöchiometrie kann quantitativ bestimmt werden unter der Verwendung von kalibrierten *k*-Faktoren der einzelnen Kationen. Der relative Fehler dieser Methode ist $\sim \pm 7\%$. Eine genauere Methode zur Bestimmung der Stöchiometrie ist die RBS-Analyse, hier liegt der Fehler bei $\sim \pm 3\%$. Der untersuchte La_{1,2}Sr_{1,8}Mn₂O₇-Film konnte innerhalb der Fehler mit der nominellen Stöchiometrie gefittet werden. Bei einem La_{1,4}Sr_{1,6}Mn₂O₇-Film ergeben die Fits allerdings einen etwas kleineren Wert von $x \approx 0,25$ oder einen kleinen Sr-Mangel. Daher muss bei Proben mit der nominellen $x = 0,3$ -Dotierung von einem kleinen Fehler in der Stöchiometrie ausgegangen werden. Bei allen untersuchten Proben ergeben die RBS-*'channeling'*-Messungen ein Verhältnis von der minimalen zur maximalen reflektierten Intensität von 3%. Dies bedeutet, dass die Dichte von Defekt-Atomen niedrig ist.

5.1.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Transmissions-Elektronenmikroskop-Untersuchungen (TEM) an La_{1,2}Sr_{1,8}Mn₂O₇-Einkristallen zeigen, dass es Einschlüsse von Mitgliedern der Ruddlesden-Popper-Reihe mit $n \neq 2$ wie zum Beispiel $n = 1$ und $n = 5$ gibt [15, 18]. In Zusammenarbeit mit C. Recher,

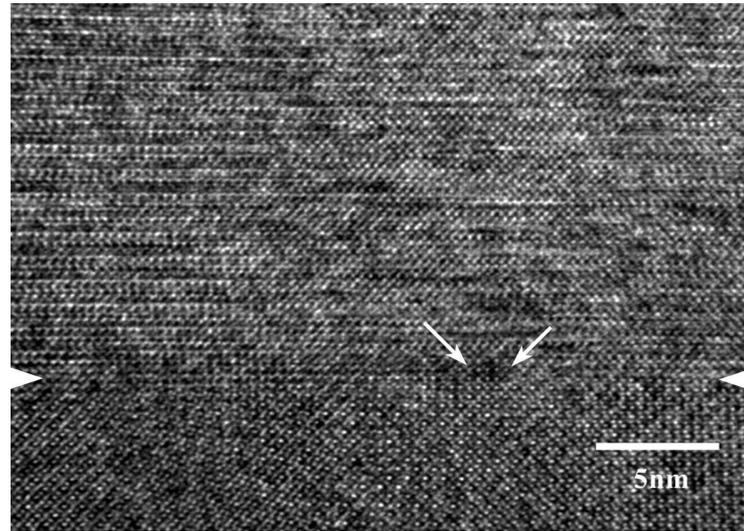


Abbildung 5.5: Hochauflösendes Transmissions-Elektronenmikroskop-Bild der Grenzfläche zwischen einem $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film und einem SrTiO_3 -Substrat (C. Recher, T. Walter und M. Mader). Das Bild wurde in der $\langle 010 \rangle$ -Richtung aufgenommen. Die weißen Dreiecke markieren die Grenzfläche und die Pfeile eine eventuell vorhandene Stufe im Substrat (aus [154]).

T. Walter und M. Mader³ wurden Transmissions-Elektronenmikroskop-Untersuchungen an $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen durchgeführt, wobei keine anderen Phasen als $n = 2$ gefunden wurden [154]. Dies kann damit erklärt werden, dass die Filme nicht im thermodynamischen Gleichgewicht wachsen und die vom Substrat induzierte Verspannung das Wachstum anderer Ruddlesden-Popper-Phasen unterdrückt. Im Fall des thermischen Gleichgewichts, wie es beim Einkristall-Wachstum gegeben ist, liegen die einzelnen Mitglieder der Ruddlesden-Popper-Reihe an benachbarten Punkten im Phasendiagramm und es ist damit schwierig eine reine Phase zu erhalten.

In Abbildung 5.5 ist ein hochauflösendes TEM-Bild von einem $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film auf einem (001) - SrTiO_3 -Substrat in $\langle 010 \rangle$ Richtung gezeigt. Aufgrund des epitaktischen Wachstums gilt $(001)_{\text{Film}} \parallel (001)_{\text{Substrat}}$ und $[001]_{\text{Film}} \parallel [001]_{\text{Substrat}}$. Die Position der Grenzfläche, die schwer zu erkennen ist, ist mit weißen Dreiecken markiert. Innerhalb des untersuchten Grenzflächenbereichs von 250 nm wurden keine Versetzungen beobachtet. Die Pfeile markieren eine eventuell vorhandene Stufe im Substrat. Im Film sind schwache horizontale Streifen mit einem größeren Kontrast zu sehen. Diese Streifen gehören zu Monolagen mit stärker streuenden Kationen, welche entlang der $[001]$ -Richtung verschoben sind. Die Fourier-Analyse der (001) -Filmreflexe zeigt, dass diese fehlerhaften Gitterebenen we-

³Institut für Anorganische Materialforschung der Universität Bonn

der eingefügt noch aus der Gitterstruktur von $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ herausgenommen wurden. Das heißt, dass diese Defekte Stapelfehler entlang der (001)-Ebene sind. Entlang der (010)-Ebene kann eine vergleichbare Anzahl von Stapelfehlern beobachtet werden. Die Untersuchung einer größeren Region gibt eine Stapelfehlerdichte von $3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ und eine durchschnittliche Stapelfehlerlänge von $3,4 \pm 0,8 \text{ nm}$. Die Stapelfehler können wegen ihrer kleinen räumlichen Ausdehnung nicht als neue Phase bezeichnet werden. Interessanterweise gibt es 156 extrinsische Stapelfehler (zusätzliche Ebenen) und nur 97 intrinsische Stapelfehler (fehlende Ebenen) in der untersuchten Probenfläche von 9800 nm^2 . Dies führt dazu, dass die Einheitszelle vergrößert wird. Die Röntgenanalyse zeigt übereinstimmend, dass das Zellvolumen eines $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf SrTiO_3 von $303,8 \text{ \AA}^3$ im Vergleich zum einem Einkristall mit $302,3 \text{ \AA}^3$ vergrößert ist. Die Stapelfehler ermöglichen wahrscheinlich dem Film Gitterverspannungen abzubauen, da sie eine Gitterunordnung verursachen. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Gitterunordnung zusammen mit den Gitterverspannungen großen Einfluss auf die Transporteigenschaften und die magnetische Ordnung hat. Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Tendenz des zweidimensionalen Fremdphasen-Wachstums in Einkristallen bei dünnen Filmen eine große Dichte von Stapelfehlern auf atomarer Skala verursacht.

5.2 Transporteigenschaften

Bei allen Proben wurden die elektrischen Transporteigenschaften in der Filmebene (ab -Ebene) und in Richtung der c -Achse gemessen. Die Proben wurden, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde, mittels optischer Lithographie strukturiert. Die Messung in Richtung der ab -Ebene wurde mit der Standard-4-Punkt-Methode durchgeführt, wobei Gold-Kontakte auf dem Film verwendet wurden. Diese Gold-Kontakte wurden zur Reduzierung von Kontaktwiderständen *in situ* aufgedampft. Für Messungen in Richtung der c -Achse wurde eine Mesa-Technik [92] verwendet. Die Mesa-Strukturen wurden mittels optischer Lithographie hergestellt (Kapitel 3.1.2) und hatten eine Fläche von einigen Quadratmikrometern. Die Höhe der Mesa-Strukturen in Richtung der c -Achse war ungefähr 35 nm, das heißt eine Mesa-Struktur enthält ca. 20 Einheitszellen. Da die Mesa-Fläche sehr klein war, wurden die Widerstandsmessungen in einer 3-Punkt-Konfiguration durchgeführt. Das Magnetfeld wurde zum einen in der Filmebene ($H \parallel ab$) und zum anderen parallel zur c -Achse ($H \parallel c$) angelegt, wodurch es einen großen Entmagnetisierungsfaktor gibt.

5.2.1 $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme wurden auf SrTiO_3 - und NdGaO_3 -Substraten hergestellt. Die strukturellen Untersuchungen - wie in den letzten Abschnitten dargestellt - haben gezeigt, dass die Filme kohärent verspannt sind. Auf SrTiO_3 -Substraten gibt es eine Expansion der a und b Gittervektoren um +0,8% und auf NdGaO_3 -Substraten gibt es eine Kompression um -0,26%. Obwohl dies nur kleine Veränderungen der Gitterparameter sind, führt dies zu großen Unterschieden in den Transporteigenschaften.

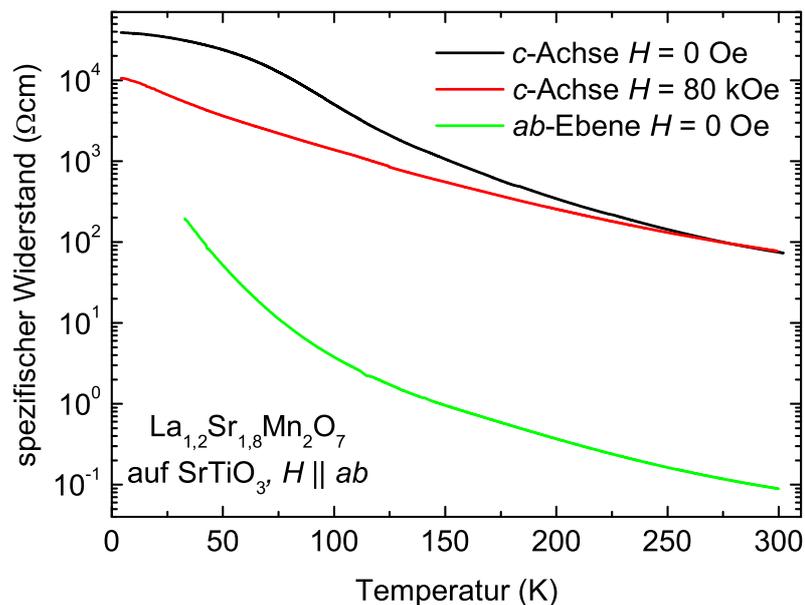


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in Richtung der ab -Ebene und c -Achse bei $H = 0$ Oe und $H = 80$ kOe eines $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem SrTiO_3 -Substrat. Das Magnetfeld wurde in der Filmebene angelegt.

In Abbildung 5.6 wird eine typische $\rho(T)$ -Kurve in Richtung der ab -Ebene und der c -Achse für einen $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film auf einem SrTiO_3 -Substrat gezeigt. In beiden Richtungen gibt es im gesamten Temperaturbereich (4-300 K) einen halbleitenden Widerstandsverlauf. In Richtung der c -Achse ist bei 80 K im feldfreien Zustand eine Andeutung des gewöhnlich auftretenden Phasenübergangs vom paramagnetischen Isolator zum ferromagnetischen Metall zu sehen. Ein Magnetfeld von 80 kOe reduziert den Widerstand. Es tritt aber keine metallische Phase auf. In der Untersuchung von Konishi *et al.* [98] wurde bei 100 K ein Phasenübergang in den metallischen Zustand bei $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen auf SrTiO_3 -Substraten beobachtet. Diese Filme waren allerdings mit 300 nm viel dicker als die hier untersuchten. In dicken Filmen kann normalerweise die Verspannung relaxieren. Dies zeigt,

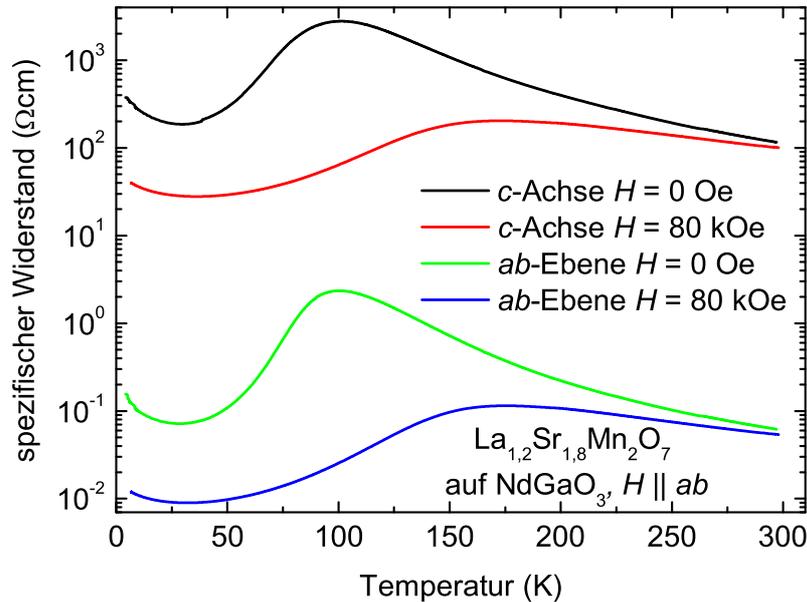


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in Richtung der ab -Ebene und c -Achse bei $H = 0$ Oe und $H = 80$ kOe eines $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem NdGaO_3 -Substrat. Das Magnetfeld wurde in der Filmebene angelegt.

wie groß der Einfluss von Verspannung auf die Eigenschaften von dotierten Manganaten ist.

Im Folgenden werden die Eigenschaften eines epitaktischen $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem NdGaO_3 -Substrat diskutiert. In Abbildung 5.7 ist eine $\rho(T)$ -Kurve in Richtung der ab -Ebene und c -Achse für einen $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film auf einem NdGaO_3 -Substrat bei $H = 0$ Oe und $H = 80$ kOe gezeigt. Einkristalle dieses Materials haben bei 120 K ein Widerstandsmaximum, das mit dem Phasenübergang vom paramagnetischen Isolator zum ferromagnetischen Metall erklärt wird. Beim dünnen Film ist die Temperatur dieses Widerstandsmaximums T_{max} auf 100 K reduziert. Der Absolutwiderstand im gesamten Temperaturbereich ist um weniger als eine Größenordnung gegenüber Einkristallen erhöht. Das Anlegen eines magnetischen Feldes von 80 kOe verschiebt T_{max} wegen des CMR-Effektes auf 160 K. In Abbildung 5.7 wird gezeigt, dass es keinen qualitativen Unterschied in den $\rho(T)$ -Kurven in Richtung der ab -Ebene und c -Achse gibt, wie es auch bei Einkristallen beobachtet worden ist [71]. Im Gegensatz zu Einkristallen gibt es in dünnen Filmen einen großen magnetoresistiven Effekt bei tiefen Temperaturen. Dies wurde auch in anderen Experimenten beobachtet [98]. Ferner gibt es bei tiefen Temperaturen einen starken Anstieg des elektrischen Widerstandes. Ein solcher Anstieg, der allerdings weniger stark ausgeprägt ist, wird in Einkristallen mit schwacher Lokalisierung erklärt [105, 134].

Strom-Spannungs-Kennlinien für $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme sind im Bereich von 40 bis

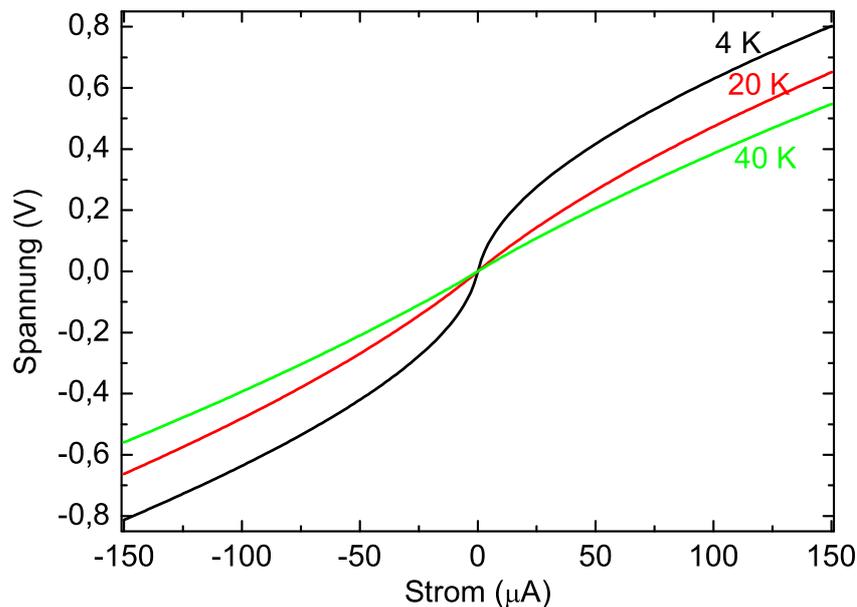


Abbildung 5.8: Strom-Spannungs-Kennlinien in Richtung der c -Achse eines $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem NdGaO_3 -Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen.

300 K linear für beide Transportrichtungen, bis auf eine sehr kleine Abweichung für den Transport in Richtung der c -Achse. Im Temperaturbereich zwischen 4 und 40 K gibt es stark nichtlineare Kennlinien in Richtung der c -Achsen (Abbildung 5.8) und schwach nichtlineare Kennlinien in Richtung der ab -Ebene. Das heißt, die Nichtlinearität scheint mit dem Widerstandsanstieg bei tiefen Temperaturen, welcher ebenfalls bei 40 K beginnt, verbunden zu sein. Die kleine Abweichung von der Linearität in Richtung der c -Achsen bei Temperaturen oberhalb von 40 K kann mit tunnelartigem Transport durch die isolierenden SrO-Lagen erklärt werden und tritt daher nicht in der Richtung der ab -Ebene auf. Nichtlinearitäten werden bei Tunnelkontakten für größere Spannungen erwartet [201].

Die Messungen des Widerstandes als Funktion des Magnetfeldes (± 80 kOe) von $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen zeigen, dass es in Richtung der ab -Ebene keinen und in Richtung der c -Achse nur einen verschwindend kleinen magnetoresistiven Effekt bei kleinen Feldern gibt. Die Messungen wurden bei konstanten Temperaturen zwischen 4,2 K und 240 K durchgeführt. In Richtung der c -Achse würde man einen magnetoresistiven Effekt bei kleinen Feldern erwarten, da mehrere ferromagnetische Tunnelkontakte in Reihe gemessen wurden. Die Änderung des Widerstandes bei ferromagnetischen Tunnelkontakten ergibt sich durch die Änderung der Magnetisierungsrichtung der Elektroden von parallel zu antiparallel. In der Verbindung $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ sind aber die einzelnen MnO_2 -Doppelschichten ferroma-

gnetisch gekoppelt, daher liegen die Magnetisierungsvektoren immer parallel zueinander, auch wenn kein Magnetfeld anliegt. Aus diesem Grund gibt es bei dieser Verbindung keinen großen magnetoresistiven Effekt bei kleinen Feldern. In der Nähe der Curie-Temperatur wird der gewöhnliche CMR-Effekt beobachtet. Dieser CMR-Effekt bei großen Magnetfeldern verursacht einen magnetoresistiven Effekt $MR = (\rho(0\text{kOe}) - \rho(80\text{kOe}))/\rho(0\text{kOe})$ von $\approx 99,6\%$ in Richtung der ab -Ebene und etwas weniger in Richtung der c -Achse. Im Gegensatz zu den isotropen Manganaten, bei denen große magnetoresistive Effekte nur in der Nähe der Curie-Temperatur beobachtet werden, gibt es bei $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen auch bei tiefen Temperaturen große magnetoresistive Effekte, die unterhalb von 40 K sogar noch zunehmen. Wie in der Diskussion (Kapitel 5.4) gezeigt wird, kann der magnetoresistive Effekt bei tiefen Temperaturen mit einem Spinglas-Verhalten erklärt werden.

5.2.2 $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Im Folgenden werden vorwiegend die Transporteigenschaften von $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen auf NdGaO_3 -Substraten diskutiert. Wie bei den $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Filmen ist der Widerstand von $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen auf SrTiO_3 -Substraten wegen der großen Verspannungseffekte deutlich erhöht. Im Gegensatz zu den $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen ist aber bei den

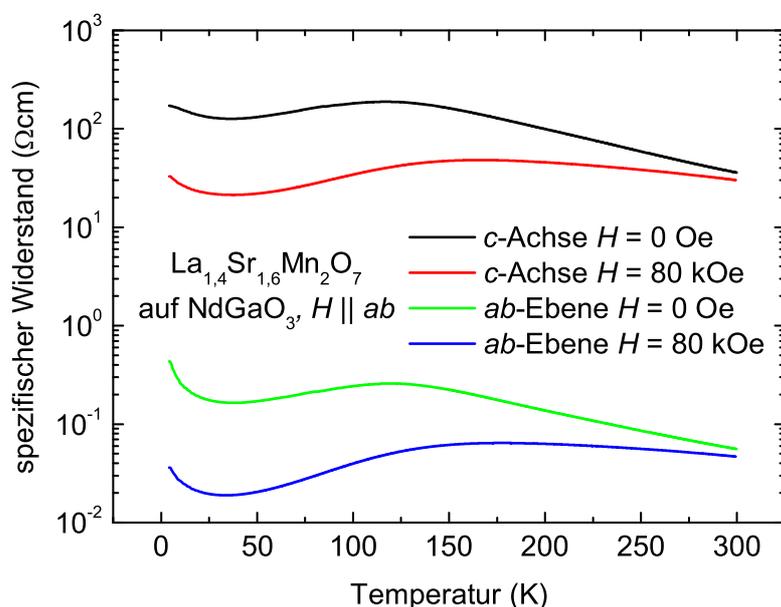


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in Richtung der ab -Ebene und c -Achse bei $H = 0$ Oe und $H = 80$ kOe eines $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem NdGaO_3 -Substrat. Das Magnetfeld wurde in der Filmebene angelegt.

$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen der qualitative Verlauf auf beiden Substratsorten gleich, das heißt es gibt auch auf SrTiO_3 -Substraten einen Metall-Isolator-Übergang bei $T_{max} \approx 100$ K. Der Widerstandsanstieg bei tiefen Temperaturen ist bei SrTiO_3 -Substraten stärker ausgeprägt als bei NdGaO_3 -Substraten, wodurch gezeigt wird, dass Verspannungseffekte einen starken Einfluss auf den Widerstandsanstieg bei tiefen Temperaturen haben.

In Abbildung 5.9 wird der Widerstand als Funktion der Temperatur für einen $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film auf einem NdGaO_3 -Substrat bei verschiedenen Magnetfeldern und Transportrichtungen gezeigt. Das Widerstandsmaximum des Phasenübergangs vom ferromagnetischen Metall zum paramagnetischen Isolator liegt bei $T_{max} \approx 125$ K. Die Widerstandsabnahme unterhalb von T_{max} ist im Gegensatz zu Einkristallen [71, 104] kleiner als bei der $x=0,4$ -Verbindung. Ein Magnetfeld von $H = 80$ kOe reduziert den Widerstand im gesamten Temperaturbereich stark. Der Widerstandsanstieg bei tiefen Temperaturen beginnt wie bei den $x=0,4$ -Filmen bei ungefähr 40 K. Qualitativ gibt es in den $\rho(T)$ -Kurven keinen Unterschied für den Transport in Richtung der ab -Ebene und c -Achse, wie es auch bei Einkristallen beobachtet worden ist [103].

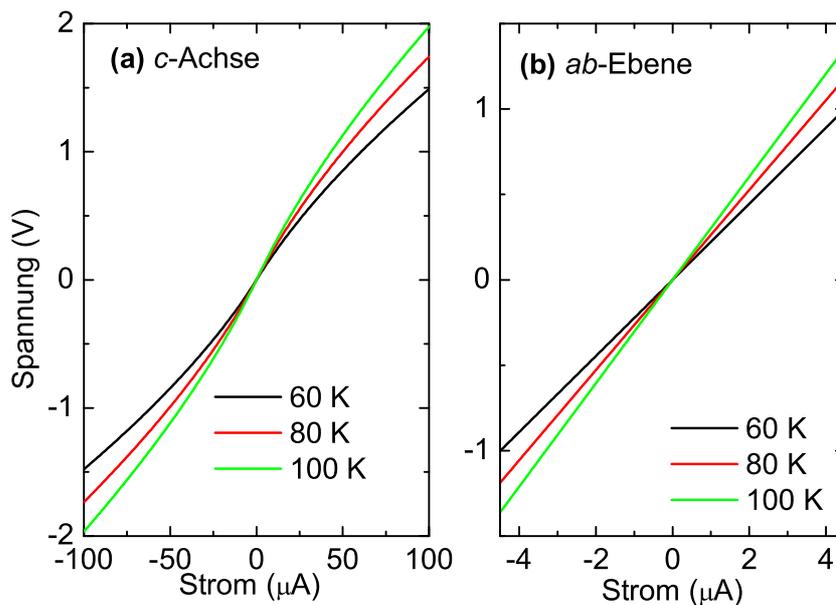


Abbildung 5.10: Strom-Spannungs-Kennlinien in Richtung der c -Achse (links) und in Richtung der ab -Ebene (rechts) bei $H = 0$ Oe eines $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem NdGaO_3 -Substrat.

In Abbildung 5.10 werden typische Strom-Spannungs-Kennlinien für $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme in beiden Transportrichtungen gezeigt. Es ist offensichtlich, dass die Strom-Spannungs-Kennlinien in Richtung der c -Achse unterhalb der Curie-Temperatur nichtli-

near sind, während die Kennlinien in Richtung der ab -Ebene in diesem Temperaturbereich linear sind. Im Bereich des Widerstandsanstieges unterhalb von 40 K treten auch in $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen stärker nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinien in beiden Transportrichtungen auf. Daraus folgt, dass es zwei Arten von Nichtlinearitäten gibt. Erstens, die Nichtlinearität bei Temperaturen unterhalb von 40 K, die bei beiden Materialien ($x=0,3$ und $x=0,4$) sowie beiden Transportrichtungen auftritt. Zweitens, die schwächere Nichtlinearität, die oberhalb von 40 K nur in Richtung der c -Achse in der $x=0,3$ -Verbindung auftritt und in der $x=0,4$ -Verbindung fast vollständig unterdrückt ist.

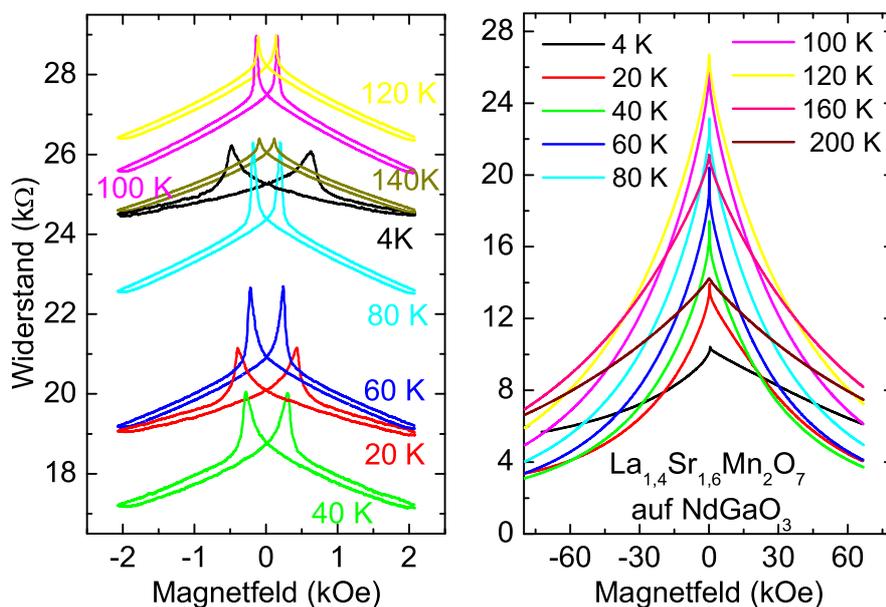


Abbildung 5.11: Magnetoresistiver Effekt in Richtung der c -Achse bei verschiedenen Temperaturen eines $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem NdGaO_3 -Substrat. Links bei kleinen Magnetfeldern, rechts bei großen Magnetfeldern. Das Magnetfeld wurde in der Filmebene angelegt.

In Abbildung 5.11 wird der Widerstand in Richtung der c -Achse als Funktion des Magnetfeldes ($H\parallel ab$) für verschiedene konstante Temperaturen dargestellt. Für die Messungen bis 80 kOe (rechts) wird nur eine Richtung (-80 kOe nach 80 kOe) gezeigt. Der maximale magnetoresistive Effekt tritt bei T_{max} auf und hat eine Größe von 77,9% bei 120 K und 80 kOe . Dies ist weniger als bei den $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen. Ähnlich wie bei den $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen gibt es auch einen großen magnetoresistiven Effekt bei tiefen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen sind die $R(H)$ -Kurven asymmetrisch bezüglich $H=0$, das heißt die Form ist unterschiedlich für positive und negative Felder in Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte. Mit steigender Temperatur werden die Kurven oberhalb von 40 K symme-

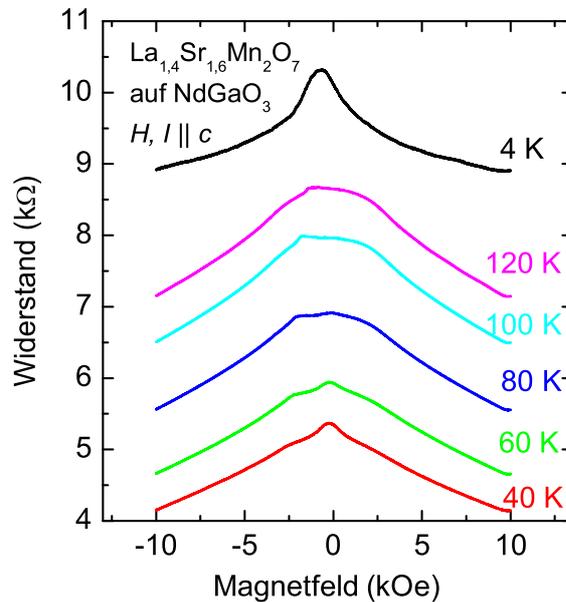


Abbildung 5.12: Magneto-resistiver Effekt bei kleinen Magnetfeldern in Richtung der c -Achse bei verschiedenen Temperaturen eines $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Films auf einem NdGaO_3 -Substrat. Das Magnetfeld wurde senkrecht zur Filmebene angelegt.

trisch. Die Asymmetrie der $R(H)$ -Kurven tritt damit nur im Temperaturbereich des Widerstandsanstieges bei tiefen Temperaturen auf.

Das Verhalten des Widerstandes bei kleinen Magnetfeldern wird in Abbildung 5.11 links gezeigt. Der qualitative Verlauf der $R(H)$ -Kurven ist vergleichbar mit dem von ferromagnetischen Tunnelkontakten. Der magneto-resistive Effekt ist allerdings nur einige Prozent groß (typischerweise 10% bei $H = 500$ Oe im Temperaturbereich zwischen 60 und 80 K) und damit viel kleiner als in künstlichen Tunnelkontakten oder in Korngrenzkontakten aus isotropen Manganaten (Kapitel 4.2.2).

In $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Einkristallen sind vergleichbar kleine magneto-resistive Effekte von 10% beobachtet worden, wenn das Feld in der Filmebene angelegt wurde [87]. In dieser Untersuchung nimmt der magneto-resistive Effekt bei kleinen Feldern zwischen 4,2 und 40 K zu und bleibt dann konstant bis zu einer Temperatur von 100 K. Im Bereich zwischen 100 K und T_{max} nimmt der Effekt stark ab und verschwindet oberhalb. Die Abnahme des magneto-resistiven Effektes bei großen Feldern oberhalb von T_{max} ist viel geringer. Die Tatsache, dass es auch oberhalb von T_{max} einen magneto-resistiven Effekt bei kleinen Feldern gibt, könnte mit einer ferromagnetischen Wechselwirkung innerhalb der MnO_2 -Doppelschichten erklärt werden. Des Weiteren gibt es eine interessante Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes H_c , welches am Maximum der $R(H)$ -Kurven abgelesen werden kann. H_c ist bei

tiefen Temperaturen im Bereich des Widerstandsanstieges um den Faktor 2 größer.

Bei Einkristallen wurden, wenn das Magnetfeld parallel zur c -Achse anliegt, magnetoresistive Effekte bei kleinen Feldern von bis zu 80% ($R(H)/R(0)$) mit fast rechteckiger Form beobachtet [130]. In Abbildung 5.12 werden die $R(H)$ -Kurven mit einem Magnetfeld parallel zur c -Achse von einem $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film gezeigt. Oberhalb von 40 K gibt es um $H = 0$ ein ± 2 kOe breites Widerstandsplateau. Dabei ist aber zu beachten, dass es bei dünnen Filmen und einem Magnetfeld senkrecht zur Filmebene große Entmagnetisierungseffekte gibt.

5.3 Magnetisierung

In Abbildung 5.13 wird die Magnetisierung als Funktion der Temperatur für einen $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Film auf einem SrTiO_3 -Substrat gezeigt. Ähnlich zu Untersuchungen von Filmen mit $x = 0,4$ [98] nimmt die Magnetisierung bereits unterhalb von 200 K zu. Bei 120 K gibt es sowohl in der Widerstands- als auch in der Magnetisierungskurve eine Änderung der Kurvenkrümmung. Die große Verspannung von $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filmen auf SrTiO_3 -Substraten unterdrückt die bei Einkristallen auftretende starke Widerstandsabnahme unter-

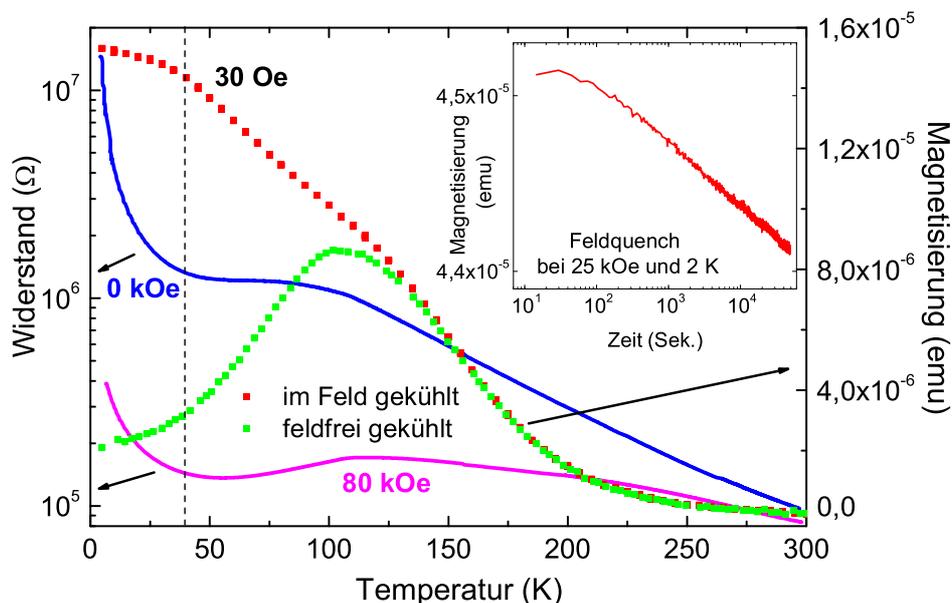


Abbildung 5.13: Widerstand (blau $H = 0$ kOe und magenta $H = 80$ kOe) und Magnetisierung als Funktion der Temperatur. Die Magnetisierung wurde bei 30 Oe feldfrei (grün) und im Feld gekühlt (rot) gemessen. Das Magnetfeld wurde in der Filmebene angelegt. Der Einsatz zeigt die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung nach einem Feldquench bei 25 kOe und einer Temperatur von 2 K.

halb von T_{max} . Der große Unterschied in der Magnetisierung zwischen der im Feld und der feldfrei abgekühlten Probe ergibt sich durch die parallele Ausrichtung von Domänen im Feld. Die Sättigungsmagnetisierung ist gegenüber der theoretischen Magnetisierung von $3,6 \mu_B/\text{Mn}$ deutlich reduziert. Es kann aber kein genauer Wert angegeben werden, da die Proben erst nach der Strukturierung gemessen werden konnten und der Einfluss des Substrates berücksichtigt werden muss. Unterhalb von 40 K im Bereich des Widerstandsanstieges nimmt die Steigung der $M(T)$ -Kurve deutlich ab. Dies kann mit dem Einfrieren von Spin-zuständen unterhalb von $T_{fr} = 40$ K in einem Spinglas erklärt werden, wie im Folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert wird. Ein weiterer Hinweis für das Auftreten einer Spinglasphase ist, wie im Einsatz von Abbildung 5.13 gezeigt wird, die zeitliche Abnahme der Magnetisierung nach einem Feldquench bei 25 kOe und 2 K. Die Probe wurde dabei vorher im Feld auf 2 K gekühlt. Diese Abnahme kann mit den langen Relaxationszeiten und metastabilen Zuständen in Spingläsern erklärt werden. Das Vorhandensein einer remanenten Magnetisierung bei tiefen Temperaturen zeigt, dass in der Spinglasphase auch noch Ferromagnetismus vorhanden ist.

5.4 Diskussion

Im ersten Teil der Diskussion werden die Unterschiede zwischen $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Einkristallen und dünnen Filmen diskutiert. Im zweiten Teil wird die bei tiefen Temperaturen auftretende Spinglasphase betrachtet.

Die spinunabhängige intrinsische Anisotropie ρ_c/ρ_{ab} kann bei Magnetfeldern von 80 kOe bestimmt werden, da diese Magnetfelder stärker als die antiferromagnetischen Kopplungen sind. Da der Verlauf der $R(T)$ -Kurven in Richtung der ab -Ebene und c -Achse ähnlich ist, können sie aufeinander skaliert werden. Der Wert für die spinunabhängige, intrinsische Anisotropie liegt zwischen 500 und 2000 für verschiedenen Proben und nimmt mit fallender Temperatur etwas zu. Damit liegen die Werte in der gleichen Größenordnung wie bei Einkristallen, wobei bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes in Richtung der c -Achse aufgrund des ungünstigen Aspektverhältnisses Fehler vorhanden sein können.

Der Vergleich von $\rho(T)$ -Kurven bei $H = 0$ Oe von Einkristallen [103, 104] und dünnen Filmen zeigt, dass die Widerstandsabnahme unterhalb der Curie-Temperatur bei Einkristallen größer und steiler ist. Dieser Unterschied kann mit der biaxialen Verspannung der dünnen Filme und der daraus resultierenden magnetischen Inhomogenität erklärt werden. Wie in Abbildung 5.9 für die $x=0,3$ -Proben gezeigt wurde, haben $\rho_c(T)$ und $\rho_{ab}(T)$ bei $H = 0$ Oe einen ähnlichen Verlauf, obwohl wegen der antiferromagnetischen Ordnung entlang der c -Achse und der ferromagnetischen Ordnung in der ab -Ebene ein größeres Widerstandsmaximum in $\rho_c(T)$ zu erwarten wäre. In der $x=0,3$ -Verbindung ist allerdings eine Phasense-

paration in eine ferromagnetisch und eine antiferromagnetisch ordnende Phase beobachtet worden [6, 65]. Eine solche Phasenseparation kann durch die Unordnung in dünnen Filmen, welche durch Verspannung hervorgerufen wird, verstärkt werden. Solche ferromagnetisch geordneten Bereiche sind dann parallel zu den antiferromagnetisch geordneten Bereichen im Transport entlang der c -Achse geschaltet, und unterdrücken damit das Widerstandsmaximum in $\rho_c(T)$.

Als nächstes wird der magnetoresistive Effekt in der $x=0,3$ -Verbindung mit einem Magnetfeld in der Filmebene diskutiert. Unter der Annahme einer antiferromagnetischen Ordnung der MnO_2 -Doppelschichten mit einem Magnetisierungsvektor parallel zur c -Achse wird erwartet, dass die magnetischen Momente kontinuierlich zur Ebene hin, ohne einen Spinflip-oder Spinflop-Übergang, ausgerichtet werden können. Aus dem Doppelaustausch-Modell ergibt sich dann, dass der Widerstand $\rho_c \propto 1/H^2$ ist, wie es auch bei Einkristallen beobachtet wurde [104]. In den dünnen Filmen wird im Gegensatz dazu zunächst ein magnetoresistiver Effekt bei kleinen Feldern und dann eine bis 80 kOe nicht sättigende kontinuierliche Abnahme des Widerstandes beobachtet (Abbildung 5.11). Bei Temperaturen unterhalb von 40 K sind die $R(H)$ -Kurven zusätzlich noch asymmetrisch bezüglich $H = 0$. Diese Asymmetrie ist abhängig von der magnetischen Vorgeschichte und kann mit den langen Relaxationszeiten bei in einer Spinglasphase, die in dünnen Filmen bei Temperaturen unterhalb von 40 K auftritt, erklärt werden.

Magnetoresistive Effekte bei kleinen Feldern treten bei der $x=0,3$ -Verbindung in Richtung der c -Achse und etwas weniger ausgeprägt in Richtung der ab -Ebene auf, wobei das Magnetfeld in der Filmebene angelegt wurde. In der $x=0,4$ -Verbindung tritt in beiden Transportrichtungen kein magnetoresistiver Effekt bei kleinen Feldern auf. Magnetoresistive Effekte bei kleinen Feldern können durch spinpolarisiertes Tunneln zwischen ferromagnetischen Elektroden hervorgerufen werden (Kapitel 2.1.6). Bei der $x=0,4$ -Verbindung sind, wie bereits vorher diskutiert wurde, die MnO_2 -Doppelschichten ferromagnetisch gekoppelt und daher kommt es zu keinem magnetoresistiven Effekt durch das Schalten von einer parallelen zu einer antiparallelen Magnetisierungskonfiguration. Bei Einkristallen dieser Verbindung wurde übereinstimmend auch kein magnetoresistiver Effekt bei kleinen Feldern beobachtet [126].

In der $x=0,3$ -Verbindung sind die MnO_2 -Doppelschichten ferromagnetisch und die einzelnen Doppelschichten zueinander antiferromagnetisch geordnet, wie Neutronen-Diffraktometrie-Untersuchungen gezeigt haben [6, 88, 141]. Das heißt durch das Anlegen eines entsprechend großen äußeren Feldes können die MnO_2 -Doppelschichten parallel zu einander ausgerichtet und ein magnetoresistiver Effekt hervorgerufen werden. Allerdings kann, wie oben diskutiert wurde, die Magnetisierungsrichtung der MnO_2 -Doppelschichten kontinuierlich zur ab -Ebene hin rotieren. Dies steht im Widerspruch zu der experimentell

beobachteten Hysterese der $R(H)$ -Kurven. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten eines magnetoresistiven Effektes bei kleinen Feldern ist das Vorhandensein von ferromagnetischen Clustern durch Phasenseparation. In diesem Fall kann der magnetoresistive Effekt bei kleinen Feldern mit dem Ausrichten von ferromagnetischen Clustern parallel zum angelegten Magnetfeld erklärt werden. Diese Ausrichtung reduziert den Widerstand in Richtung der ab -Ebene und c -Achse, wie es im Experiment beobachtet worden ist. Eine solche Ausrichtung ist auch immer mit einer Hysterese verbunden.

$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme haben ein ± 2 kOe breites Widerstandsplateau um $H = 0$ herum, wenn das Magnetfeld parallel zur c -Achse angelegt wird (Abbildung 5.12). Das Widerstandsplateau ist eine Konsequenz der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den MnO_2 -Doppelschichten. Bei kleinen Feldern bleibt die antiferromagnetische Zwischenschichtkopplung bis zu einem Grenzfeld bestehen. Bei größeren Feldern zeigen die $R(H)$ -Kurven eine Abnahme des Widerstandes mit zunehmendem Feld. Diese Abnahme kann mit einer Mischung von antiferromagnetischen und ferromagnetischen Bereichen erklärt werden, welche durch den großen Entmagnetisierungsfaktor hervorgerufen werden. Ein solcher Zustand wurde von Lee *et al.* [104] vorhergesagt. Bei Einkristallen wurden bei kleinen Feldern magnetoresistive Effekte von bis zu 80% ($R(H)/R(0)$) mit fast rechteckiger Form in Mesastrukturen beobachtet [130]. Bei verspannten dünnen Filmen mit Unordnung kann ein scharfer Übergang nicht erwartet werden, da die einzelnen Bereiche unterschiedliche Schaltfelder haben.

Im Folgenden soll das Tieftemperaturverhalten von dünnen Schichtmanganatfilmen diskutiert werden. Dies ist ein weiteres Beispiel für das komplexe Wechselspiel von Spinfreiheitsgraden und strukturellen Freiheitsgraden in dotierten Manganaten. Basierend auf den klassischen Arbeiten von de Gennes [33] zu magnetischen Übergängen in Doppelaustauschsystemen (Kapitel 2.1.5) zeigen andere theoretische Arbeiten, dass es im Phasendiagramm der dotierten Manganate metastabile, verkantete Spinphasen gibt, die durch das Wechselspiel zwischen ferromagnetischem Doppelaustausch und antiferromagnetischem Superaustausch entstehen [7, 47]. Die reduzierte Dimensionalität in Schichtmanganaten scheint solche Effekte zu verstärken. Neutronen-Diffraktometrie-Untersuchungen zeigen ebenfalls die Koexistenz von ferro- und antiferromagnetischen Charakteristiken [65, 140]. Theoretische Überlegungen basierend auf Zwei-Orbital-Modellen inklusive des Jahn-Teller-Effektes unterstützen dieses Bild [125]. Die zeitliche Abnahme der Magnetisierung und der Widerstandsanstieg bei tiefen Temperaturen in Schichtmanganateinkristallen werden mit der Bildung einer intrinsischen 're-entrant' Spinglasphase bei tiefen Temperaturen erklärt [28]. In elektronendotierten Schichtmanganaten wurde mit μSR -Messungen ein Einfrieren der Spins beobachtet [30]. Es ist plausibel anzunehmen, dass Verspannung und Unordnung in dünnen Filmen die Bildung einer 're-entrant' Spinglasphase bei tiefen Temperaturen verstärken. Mit

der Bildung einer Spinglasphase kann der Widerstandsanstieg bei tiefen Temperaturen erklärt werden, da in Doppelaustauschsystemen bei zunehmender Spinunordnung der Widerstand zunimmt.

Das Auftreten einer Spinglasphase bei tiefen Temperaturen kann auch die nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien in den $x = 0,4$ - und $x = 0,3$ -Verbindungen in beiden Transportrichtungen erklären. Im Doppelaustauschsystem ist eine parallele Spinausrichtung mit einem niedrigen Widerstand verbunden. In der Spinglasphase (unterhalb von 40 K) verursacht die Spinunordnung einen Anstieg des Widerstandes mit abnehmender Temperatur. Eine Steigerung der Stromdichte durch Erhöhen der angelegten Spannung kann ein Strom induziertes Ordnen der Spins durch Spininjektion verursachen. Dies führt zu einer Verringerung des Widerstandes. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein solcher Mechanismus zu stark nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien bei tiefen Temperaturen führt. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, dass sowohl der Widerstandsanstieg als auch die nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien bei der gleichen Temperatur unterhalb 40 K auftreten. Oberhalb von 40 K wird nur in Richtung der c -Achse eine deutlich schwächere Nichtlinearität beobachtet, die wahrscheinlich durch den tunnelartigen Transport entlang der c -Achse verursacht wird. Tunnelkontakte haben nur für kleine angelegte Spannungen lineare Strom-Spannungs-Kennlinien, während bei großen Spannungen Nichtlinearitäten erwartet werden [201]. Die schwachen Nichtlinearitäten oberhalb von 40 K werden durch Tunnelprozesse verursacht, während die starken Nichtlinearitäten unterhalb von 40 K durch das Auftreten der Spinglasphase verursacht werden.

Die Magnetisierungsmessungen deuten ebenfalls auf einen Spinglaszustand hin. Im Bereich des Widerstandsanstieges nimmt die Steigung der $M(T)$ -Kurve deutlich ab. Dies kann mit dem Einfrieren von Spinzuständen unterhalb von $T_{fr} = 40$ K in einem Spinglas erklärt werden. Ein weiterer Hinweis auf das Auftreten der Spinglasphase ist die zeitliche Abnahme der Magnetisierung nach einem Feldquench (Abbildung 5.13). Diese Abnahme kann mit den langen Relaxationszeiten und metastabilen Zuständen in Spingläsern erklärt werden.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass kohärent verspannte, epitaktische $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme ($x = 0,3$ und $x = 0,4$) mit gepulster Laserablation auf verschiedenen Substraten hergestellt werden können. Im Gegensatz zu Einkristallen haben die dünnen Filme keine Einschlüsse von anderen Mitgliedern der Ruddlesden-Popper-Reihe, dafür gibt es eine große Dichte an Stapelfehlern, die Unordnung verursachen. Diese Unordnung und die Verspannung in dünnen Schichtmanganatfilmen verursachen unterhalb von 40 K eine neue Phase. Es gibt eine Reihe von Hinweisen, dass diese neue Phase eine isolierende Spinglasphase ist. Erstens gibt es in Schichtmanganatfilmen ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen und durch die große Dichte an Stapelfehlern zusätzlich Unordnung im System. Diese Unordnung führt zu einer teilweise zufälligen

Verteilung der magnetischen Wechselwirkung. Damit sind die Voraussetzungen für eine Spinglasphase vorhanden. Zweitens zeigen die Proben einen Widerstandsanstieg bei tiefen Temperaturen und einen, auch in großen Magnetfeldern (80 kOe) nicht sättigenden, magnetoresistiven Effekt. Dies zeigt, dass die magnetischen Momente auch bei großen Feldern und tiefen Temperaturen nicht ausgerichtet sind. Drittens zeigt die Abnahme der Magnetisierung mit der Zeit, dass der Grundzustand eine reduzierte Magnetisierung hat. Viertens sind die $R(H)$ -Kurven bei tiefen Temperaturen asymmetrisch, da die magnetischen Momente sehr lange Relaxationszeiten haben. Fünftens sind die Strom-Spannungs-Kennlinien unterhalb von 40 K stark nichtlinear, da große Stromdichten die magnetischen Momente durch Spininjektion ausrichten können. Obwohl bei Einkristallen gezeigt wurde, dass Schichtmanganate 'perfekte' TMR-Kontakte mit großem magnetoresistivem Effekt und rechteckigem Verlauf der $R(H)$ -Kurven sind, konnte dies bei dünnen Filmen nur teilweise gezeigt werden. Es werden zwar tunnelartige Strom-Spannungs-Kennlinien in Richtung der c -Achse und ein magnetoresistiver Effekt bei kleinen Feldern beobachtet, aber der Effekt ist klein und die $R(H)$ -Kurven sind stark verrundet. Dies wird wahrscheinlich durch die Unordnung in dünnen Filmen verursacht.

Kapitel 6

Sr₂CrWO₆ - Ein Halbmetall bei Raumtemperatur?

In Kapitel 2.2.2 wurde eine Übersicht über die Physik der Doppelperowskite gegeben. In dieser Arbeit werden die Doppelperowskite A₂CrWO₆ (A = Ca, Sr, Ba) als polykristalline Proben und dünne Filme untersucht. Bandstrukturrechnungen zeigen, dass Sr₂CrWO₆ wie Sr₂FeMoO₆ ein Halbmetall ist. Innerhalb der Serie A₂CrWO₆ mit A = Ca, Sr und Ba hat Sr₂CrWO₆ die maximale Curie-Temperatur (438 K) und den größten magnetoresistiven Effekt (> 100% bei 5 K). Die Elektronendotierung mit La auf dem Sr-Platz reduziert die Curie-Temperatur und die Sättigungsmagnetisierung bei Sr₂CrWO₆. Dünne Sr₂CrWO₆-Filme können mit gepulster Laserablation in hoher Qualität hergestellt werden. Messungen der optischen Reflexion und Transmission an dünnen Sr₂CrWO₆-Filmen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Bandstrukturrechnungen.

6.1 Polykristalle

6.1.1 Phasenbildung

Polykristalline Proben können aus stöchiometrischen Mischungen von SrCO₃, BaCO₃, CaCO₃, Cr₂O₃, La₂O₃ und WO₃ mit Reinheiten zwischen 99,99% und 99,999% hergestellt werden. Die Pulver der Ausgangssubstanzen werden dabei gründlich gemischt und in einem Al₂O₃-Tiegel in reduzierender Atmosphäre (H₂/N₂, 5/95) mehrfach calciniert. Die Maximaltemperatur wird von 1200°C beim ersten Calcinieren auf bis zu 1580°C beim letzten Calcinieren erhöht. Zwischen den einzelnen Sinterschritten wird die Probe pulverisiert und gut durchmischt. Der Gewichtsverlust bei den einzelnen Sinterschritten wird zur Kontrolle der Stöchiometrie mittels Thermogravimetrie, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, gemessen.

6.1.2 Strukturuntersuchungen

Die polykristallinen Proben wurden mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen charakterisiert. Die quantitative Analyse der Röntgendaten wurde mit der Bruker-AXS Software Topas 2.0® durchgeführt. Dies wurde in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die verschiedenen hier behandelten Materialien.

Material	Struktur (Å bzw. °)	Toleranzfaktor	Fremdphasen
Ca_2CrWO_6	$P2_1/n$; $a = 5,39$; $b = 5,45$ $c = 7,66$; $\beta = 90,1$ Unordnung auf Cr/W Plätzen 13%	0,945	$CaWO_4$
Sr_2CrWO_6	$Fm\bar{3}m$; $a = 7,82$ Unordnung auf Cr/W Plätzen 23%	0,999	$SrWO_4$
Ba_2CrWO_6	$P\bar{6}2c$; $a = 5,70$; $c = 13,99$ Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Flächen 75% Cr und 25% W Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Ecken 100% W	1,059	Ba_3WO_6

Die verschiedenen Ionenradien der Erdalkalimetalle¹ ($\langle r_{Ca} \rangle = 1,34$ Å, $\langle r_{Sr} \rangle = 1,44$ Å, und $\langle r_{Ba} \rangle = 1,61$ Å) verursachen eine Änderung des Toleranzfaktors von 0,945 (Ca_2) über 0,999 (Sr_2) bis 1,059 (Ba_2). Wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, bewirkt dies eine Änderung der Kristallstruktur von monoklin (Ca_2) über kubisch (Sr_2) bis hin zu hexagonal (Ba_2). Die pseudokubische Gitterkonstante wird von 7,66 Å (Ca_2) über 7,82 Å (Sr_2) auf 8,06 Å (Ba_2) vergrößert. In allen Proben gibt es einen kleinen Fremdphasenanteil. Zusätzlich gibt es Unordnung auf den Cr- und W-Plätzen, die mit dem Anteil der Cr-Ionen auf W-Plätzen in Prozent quantifiziert wird. Die Unordnung ist bei Ca_2CrWO_6 mit 13% am kleinsten. Im Fall von Sr_2CrWO_6 ist diese bei allen untersuchten Proben nicht kleiner als 23%, und damit deutlich größer als im Fall von Sr_2FeMoO_6 [44]. Dieser Unterschied kann mit der Ähnlichkeit der Ionenradien von Cr^{3+} ($\langle r_{Cr^{3+}} \rangle = 0,615$ Å) und W^{5+} ($\langle r_{W^{5+}} \rangle = 0,62$ Å) im Vergleich zu Fe^{3+} ($\langle r_{Fe^{3+} highspin} \rangle = 0,645$ Å) und Mo^{5+} ($\langle r_{Mo^{5+}} \rangle = 0,61$ Å) erklärt werden².

Die Kristallstruktur von Ba_2CrWO_6 entspricht der Struktur von $Ba_3Cr_2WO_9$, bei der es zwei nicht äquivalente Sauerstoffoktaeder gibt. Die Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Flächen (2/3) werden von Cr-Ionen und die Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Ecken (1/3) von W-Ionen besetzt. Daher ist eine geordnete Struktur für Ba_2CrWO_6 nicht möglich. Der

¹Ionenradien mit Koordinationszahl 12 nach R. D. Shannon [173].

²Ionenradien mit Koordinationszahl 6 nach R. D. Shannon [173].

Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Flächen wird zu 75% von Cr- und zu 25% von W-Ionen besetzt, während der Oktaeder mit gemeinsamen Ecken vollständig mit W-Ionen besetzt ist.

6.1.3 Transporteigenschaften

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der polykristallinen Proben wurde mit der 4-Punkt Methode unter Verwendung von Leitsilberkontakten durchgeführt. Die typische Probengröße war $10\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1,5\text{ mm}$. In Abbildung 6.1 werden die $\rho(T)$ -Kurven für $A_2\text{CrWO}_6$ mit $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba gezeigt. Alle Proben zeigen eine halbleitende Temperaturabhängigkeit. Damit ist gemeint, dass der Widerstand mit abnehmender Temperatur zunimmt. Es gibt zwei Erklärungen für das halbleitende Widerstandsverhalten: Erstens können die CrW-Doppelperowskite intrinsische Halbleiter sein. Zweitens können die CrW-Doppelperowskite Metalle sein und das halbleitende Verhalten wird durch Korngrenzen in den polykristallinen Proben verursacht. Die Fremdphasen wie SrWO_4 sind isolierend und befinden sich an Korngrenzen, daher können die Korngrenzen ein halbleitendes Temperaturverhalten erzeugen. Der Anteil an Fremdphasen und die Korngröße hängen von der Sinter-temperatur ab. Aus diesem Grund hat die Sintertemperatur, wie am Beispiel von Sr_2CrWO_6 gezeigt, einen großen Einfluss auf die Transporteigenschaften (Abbildung 6.1).

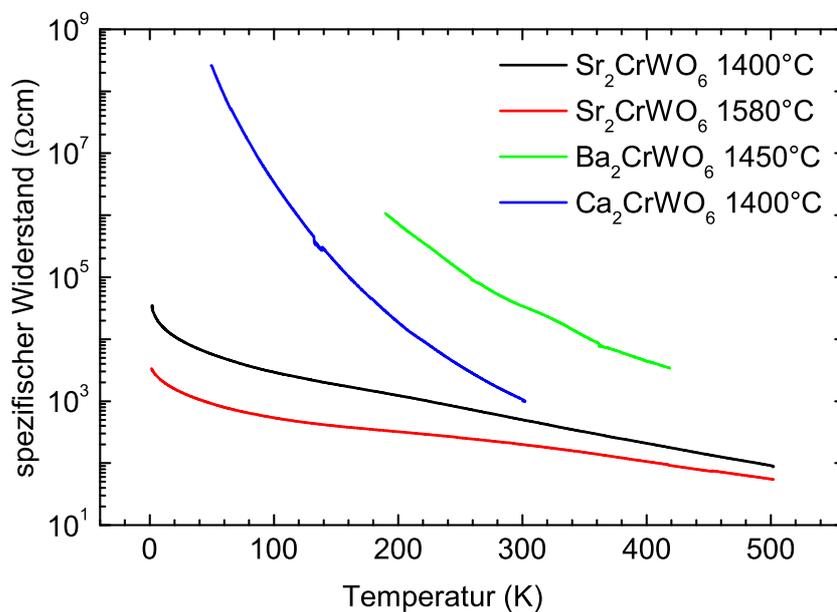


Abbildung 6.1: Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur für polykristalline $A_2\text{CrWO}_6$ -Proben mit $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba . Die Zahlen geben die maximale Sintertemperatur an. Der Einfluss der Sintertemperaturen auf die Transporteigenschaften wird am Beispiel von Sr_2CrWO_6 gezeigt.

Der Vergleich zwischen den Ca_2 -, Sr_2 - und Ba_2 -Proben zeigt, dass der Widerstand minimal für die Sr_2 -Probe und maximal für die Ba_2 -Probe ist. Die magnetoresistiven Effekte $((\rho_H - \rho_0)/\rho_H)$ unterscheiden sich ebenfalls stark zwischen diesen Materialien. In Ba_2CrWO_6 tritt kein magnetoresistiver Effekt oberhalb von 190 K auf. Messungen unterhalb von 190 K sind nicht möglich, da der Widerstand der Probe zu groß ist. In Ca_2CrWO_6 tritt eine lineare Abnahme des Widerstands bei 70 K von 16% bei Magnetfeldern von 80 kOe auf. In Sr_2CrWO_6 ist der magnetoresistive Effekt bei 5 K 60% bei einem Feld von 15 kOe und größer 100% in einem Feld von 80 kOe (Abbildung 6.2).

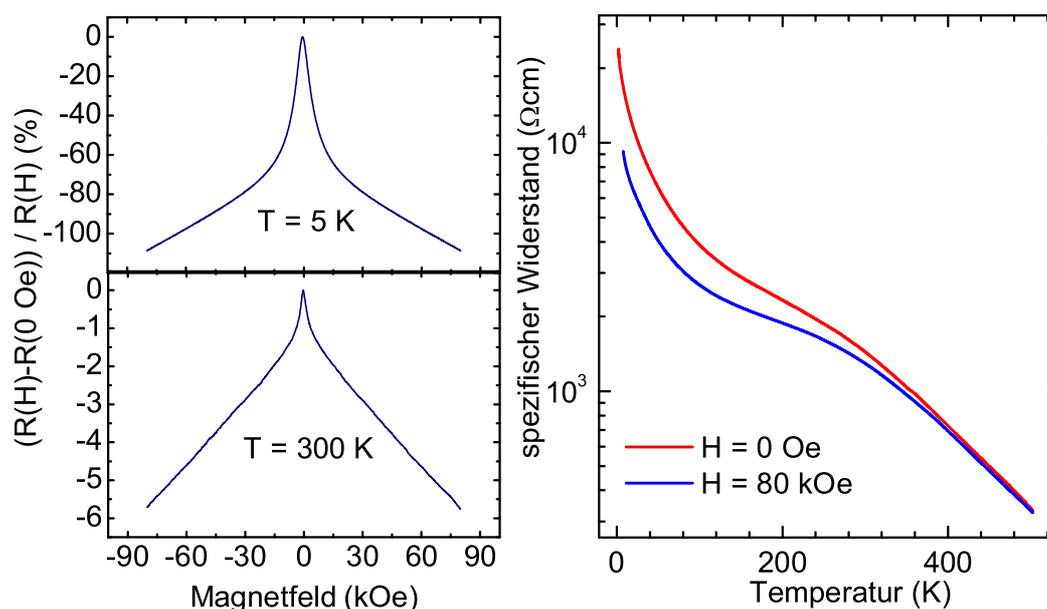


Abbildung 6.2: Links: Magnetoresistiver Effekt polykristalliner Sr_2CrWO_6 -Proben mit einer Sinteremperatur von 1550°C bei 5 K und 300 K. Rechts Sr_2CrWO_6 $\rho(T)$ -Kurven bei $H=0 \text{ kOe}$ und $H=80 \text{ kOe}$.

Der magnetoresistive Effekt bis 15 kOe kann mit spinpolarisiertem Tunneln (Kapitel 2.1.6) durch isolierende Korngrenzen erklärt werden (Kapitel 4.2). Das Magnetfeld richtet die Magnetisierungsrichtungen der einzelnen Körner aus. Der magnetoresistive Effekt bei großen Feldern kann durch die Veränderung der Barriereigenschaften im Magnetfeld hervorgerufen werden (Kapitel 4.4). Bei Raumtemperatur ist der magnetoresistive Effekt auf einige Prozent reduziert und verschwindet bei der Curie-Temperatur von 385 K. Diese Abnahme des magnetoresistiven Effektes kann mit der Abnahme der Spinpolarisation mit zunehmender Temperatur erklärt werden. Ein magnetoresistiver Effekt von 60% entspricht im Jullière-Modell einer Spinpolarisation von 48% und ist damit die Untergrenze für die Spinpolarisation in Sr_2CrWO_6 . Die Größe des magnetoresistiven Effektes ist vergleichbar mit dem von

polykristallinen $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [44, 164] und hängt wie bei diesem stark von den Herstellungsbedingungen ab [132].

6.1.4 Magnetisierung

In Abbildung 6.3 wird die normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur für $A_2\text{CrWO}_6$ mit $A=\text{Ca}$, Sr und Ba gezeigt. Der chemische Druck durch die verschiedenen Erdalkalimetalle bewirkt eine Änderung der Kristallstruktur (Kapitel 6.1.2) und eine starke Veränderung der Curie-Temperatur von 385 K auf 140 K. Die Curie-Temperatur für Sr_2CrWO_6 liegt unter den in der Literatur genannten Werten von 453 K [139] und 473 K [194]. Eine Sr_2CrWO_6 -Probe mit niedrigerer Sinter Temperatur (1500°C anstelle von 1550°C), größerem Fremdphasenanteil und sehr geringer Sättigungsmagnetisierung hat eine Curie-Temperatur von 438 K. Dies zeigt die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von den Herstellungsbedingungen. Für den Anstieg der Magnetisierung in Ba_2CrWO_6 -Proben bei tiefen Temperaturen gibt es zur Zeit keine Erklärung. Zusätzlich zur Änderung der Curie-Temperatur im System $A_2\text{CrWO}_6$ gibt es eine Änderung der Sättigungsmagnetisierung, welche von Ca ($1,34 \mu_B/\text{f.u.}$) zum Sr ($1,11 \mu_B/\text{f.u.}$) nur leicht abnimmt und beim Ba

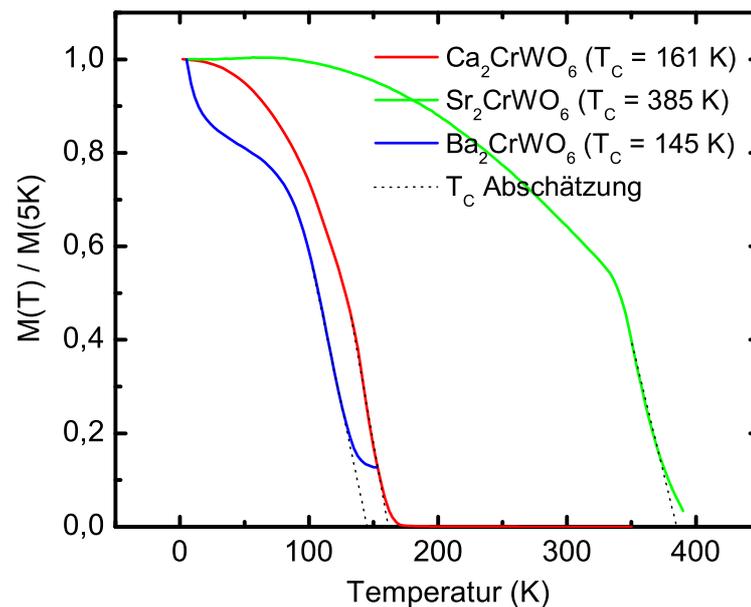


Abbildung 6.3: Normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur für $A_2\text{CrWO}_6$ mit $A = \text{Ca}$, Sr und Ba . Die Proben wurden im Feld gekühlt und die Magnetisierung bei einem Feld von 100 Oe gemessen. Die $M(T)$ -Kurve der Ba_2CrWO_6 -Probe geht oberhalb von 150 K nicht auf Null, da aufgrund der sehr kleinen Sättigungsmagnetisierung das paramagnetische Signal nicht zu vernachlässigen ist.

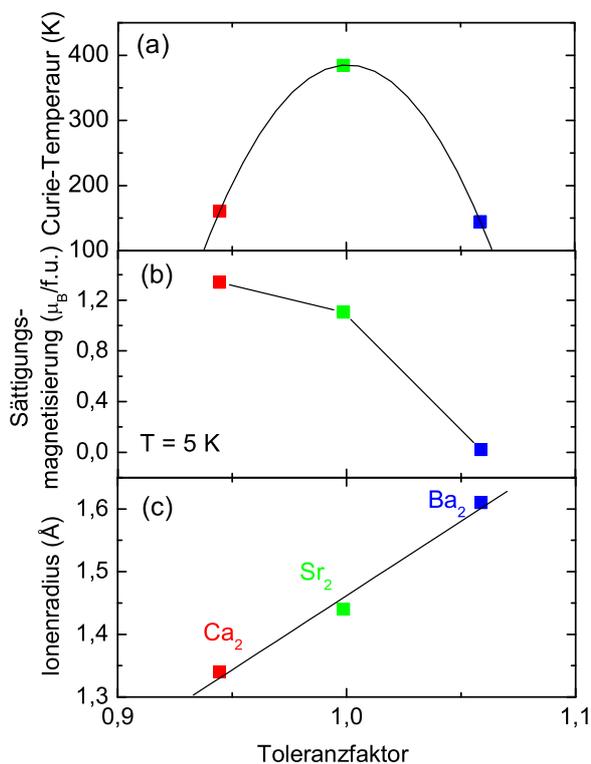


Abbildung 6.4: (a) Curie-Temperatur, (b) Sättigungsmagnetisierung bei 5 K und (c) Ionenradius als Funktion des Toleranzfaktors für die A_2CrWO_6 -Polykristalle mit $A = Ca, Sr, Ba$.

($0,02 \mu_B/f.u.$) fast verschwindet. In Abbildung 6.4 ist diese Abhängigkeit als Funktion des Toleranzfaktors für die verschiedenen Erdalkalimetalle zusammen mit der Curie-Temperatur und den Ionenradien³ dargestellt. Im einfachen, ferrimagnetischen, ionischen Bild wird eine Sättigungsmagnetisierung von $2 \mu_B/f.u.$ für die Cr^{3+} ($3d^3$) und W^{5+} ($5d^1$) Konfiguration erwartet. Röntgen-Photoemissions-Untersuchungen zeigen, dass Cr in der Wertigkeit 3+ vorliegt [194]. Nimmt man eine antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den M1- und M2-Gitterplätzen an, so ergibt sich im Fall einer Unordnung u für die Sättigungsmagnetisierung [17]

$$M_{\text{Sat}}(u) = (1 - 2u)m(\text{Cr}) - (1 - 2u)m(\text{W}), \quad (6.1)$$

wobei $m(\text{Cr}/\text{W})$ das magnetische Moment vom Cr- bzw. W-Ion ist. Im Fall von Ca_2CrWO_6 liefert dies eine Sättigungsmagnetisierung von $1,34 \mu_B/f.u.$ und im Fall von Sr_2CrWO_6 $1,08 \mu_B/f.u.$ Das heißt, die reduzierte Sättigungsmagnetisierung von Sr_2CrWO_6 kann

³Ionenradien mit Koordinationszahl 12 nach R. D. Shannon [173].

mit Unordnung erklärt werden, während bei Ca_2CrWO_6 zusätzlich zur Unordnung die veränderte Kristallstruktur berücksichtigt werden muss. Bei Ba_2CrWO_6 tritt Unordnung nur in dem Sauerstoffoktaeder mit gemeinsamen Flächen auf, daher wird die fast vollständige Unterdrückung der Sättigungsmagnetisierung von der veränderten Kristallstruktur hervorgerufen. Bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ wird ebenfalls eine reduzierte Sättigungsmagnetisierung beobachtet, die aber aufgrund der größeren Ordnung auf den Fe- und Mo-Plätzen und der ungestörten Kristallstruktur näher an dem Wert im ionischen Bild liegt [44].

6.1.5 Elektronen-Dotierung

Der Einfluss der Elektronen-Dotierung auf die magnetischen Eigenschaften wird mit der Reihe $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ mit $x=0; 0,1; 0,3$ und $0,5$ untersucht. Es wurde La auf den Sr-Platz dotiert, weil die Ionenradien⁴ von La^{3+} ($\langle r_{\text{La}^{3+}} \rangle = 1,36 \text{ \AA}$) und Sr^{2+} ($\langle r_{\text{Sr}^{2+}} \rangle = 1,44 \text{ \AA}$) sehr ähnlich sind.

Die Ähnlichkeit der Ionenradien bewirkt, dass alle Proben kubisch sind und die Gitterkonstante innerhalb dieser Reihe nur von $7,82 \text{ \AA}$ ($x=0$) auf $7,80 \text{ \AA}$ ($x=0,5$) abnimmt. Der

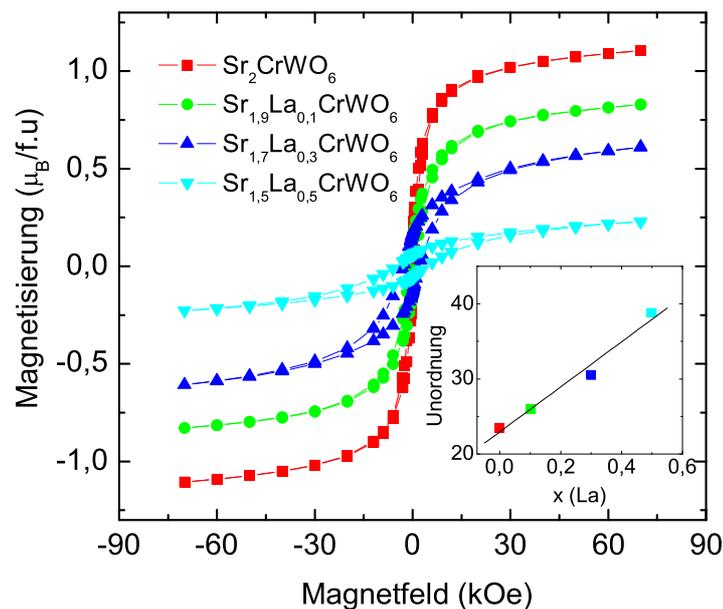


Abbildung 6.5: Magnetisierungskurven bei 5 K für die Reihe $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ mit $x=0; 0,1; 0,3$ und $0,5$. Der Einsatz zeigt die Unordnung auf den Cr- und W-Plätzen in Prozent der Cr-Ionen auf W-Plätzen als Funktion von x .

⁴Ionenradien mit Koordinationszahl 12 nach R. D. Shannon [173].

Toleranzfaktor ist innerhalb dieser Reihe fast konstant. Die Unordnung auf den Cr- und W-Plätzen nimmt mit zunehmendem x von 23% ($x = 0$) auf 39% ($x = 0,5$) zu, wie Einsatz Abbildung 6.5 gezeigt wird. Ebenfalls nimmt mit zunehmendem x der Fremdphasenanteil in den Proben zu.

In Abbildung 6.5 werden Magnetisierungskurven bei 5 K gezeigt. Die Sättigungsmagnetisierung nimmt von $1,11 \mu_B/f.u.$ ($x = 0$) auf $0,23 \mu_B/f.u.$ ($x = 0,5$) ab. Die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung kann durch die Zunahme der Unordnung [160] mit zunehmendem x oder durch das Auffüllen der Downspin-Bänder mit zusätzlichen Elektronen erklärt werden [131].

In Abbildung 6.6 wird gezeigt, dass die Curie-Temperatur mit zunehmender Elektronen-Dotierung von 385 K ($x = 0$) auf 320 K ($x = 0,5$) abnimmt.

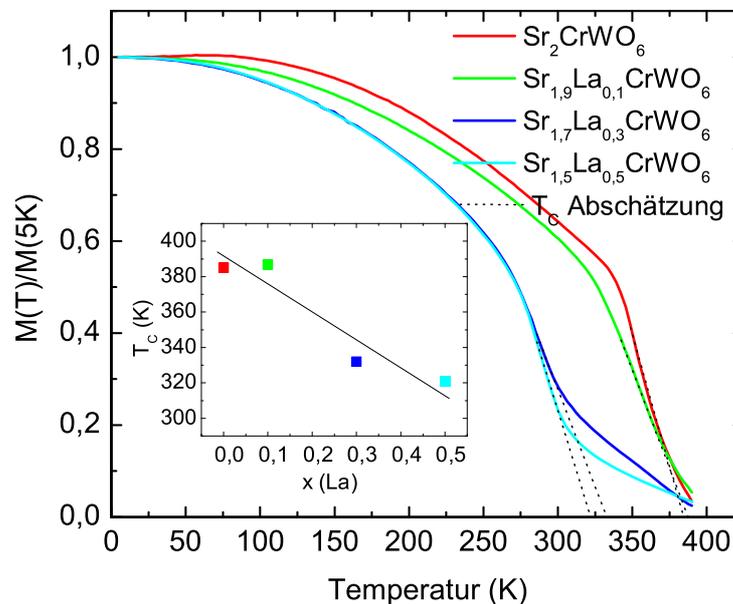


Abbildung 6.6: Normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur für die Reihe $Sr_{2-x}La_xCrWO_6$ mit $x=0; 0,1; 0,3$ und $0,5$. Die Proben wurden im Feld von 70 kOe gekühlt und die Magnetisierung bei einem Feld von 100 Oe gemessen. Der Einsatz zeigt die Curie-Temperatur als Funktion von x .

6.2 Dünne Filme

Zur Untersuchung der intrinsischen Transporteigenschaften von massiven Proben, werden Proben ohne Korngrenzen benötigt. Daher benötigt man entweder einkristalline Proben oder

epitaktische dünne Filme. Die gepulste Laser-Deposition ermöglicht die Herstellung epitaktischer, dünner Übergangsmetalloxid-Filme aus polikristallinen Targets und ermöglicht so die Untersuchung der intrinsischen Transporteigenschaften.

6.2.1 Filmwachstum

Dünne Sr_2CrWO_6 -Filme wurden mit gepulster Laser-Ablation von stöchiometrischen Targets auf SrTiO_3 -, LaAlO_3 -, NdGaO_3 - oder MgAl_2O_4 -Substrate, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde, abgeschieden.

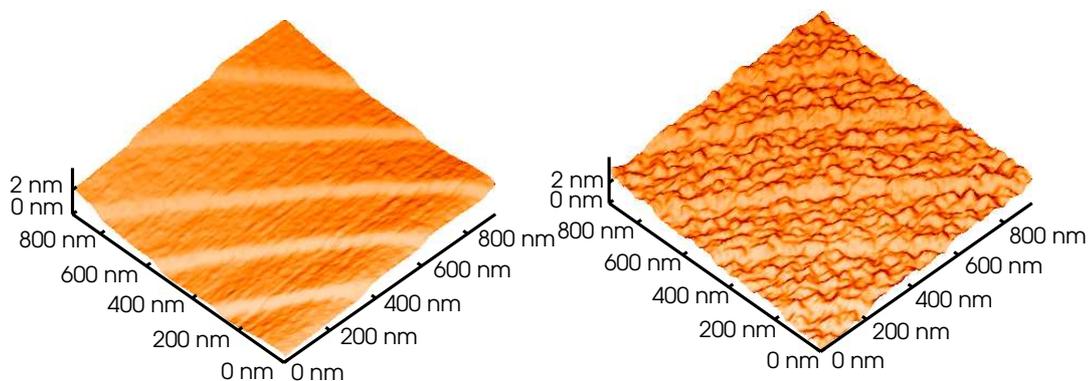


Abbildung 6.7: Links: Raster-Kraftmikroskop-Bild eines mit gepufferter HF geätzten und bei 1000°C in O_2 getemperten SrTiO_3 -Substrates. Die Höhe der Stufen entspricht einer Einheitszelle von etwa 4 \AA und resultiert aus einem Fehlschliff ($< 0,1^\circ$) des Substrates. Rechts: 42 nm dicker Sr_2CrWO_6 -Film auf dem links gezeigten SrTiO_3 -Substrat.

Abbildung 6.7 zeigt auf der linken Seite ein atomar glattes (001)- SrTiO_3 -Substrat, welches mit gepufferter Flußsäure geätzt und bei 1000°C in O_2 getempert wurde [100]. Ein Block-für-Block-Wachstum wurde bei Substrattemperaturen von 740°C und einem Argondruck von 2×10^{-4} Torr, einer Laserpulsfrequenz von 2 Hz und einer Laser-Energiedichte am Target von $1,2 \text{ J/cm}^2$ erreicht. Das Wachstum wurde mit RHEED bei einer Elektronenenergie von 15 keV unter einem Winkel von etwa 2° beobachtet. In Abbildung 6.8 werden die Oszillationen der RHEED-Intensität gezeigt. Der Vergleich der Anzahl der RHEED-Oszillationen mit der mittels Röntgenreflektometrie bestimmten Schichtdicke (Kapitel 3.1.2) zeigt, dass eine RHEED-Oszillation einer halben Einheitszelle ($c/2 = 4 \text{ \AA}$), das heißt der einfachen Perowskit-Einheitszelle, entspricht. Der Fehler bei dieser Betrachtung ist kleiner als 3%.

Abbildung 6.8 zeigt, dass es eine π -Phasenschiebung zwischen dem (0,0)- und (0,1)-RHEED-Reflex gibt. Bei dem (0,1)-Reflex interferieren die Elektronen, die von unterschied-

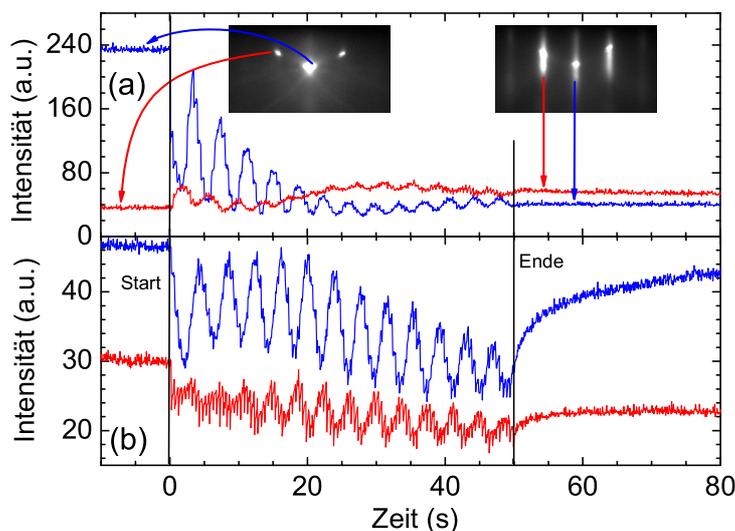


Abbildung 6.8: RHEED-Oszillationen während des Wachstums eines Sr_2CrWO_6 -Films auf einem (001) SrTiO_3 -Substrat. Es gibt eine π -Phasenschiebung zwischen dem (0,0)-Reflex (blau) und (0,1)-Reflex (rot): (a) die ersten 100 Laserpulse, und (b) die zweiten 100 Laserpulse. In (b) ist die Intensität des (0,1)-Reflex zur besseren Darstellung nach unten verschoben, da sonst (0,0)- und (1,0)-Reflex übereinander liegen. Der Einsatz zeigt die RHEED-Reflexe vor der Deposition und nach 100 Laserpulsen.

lichen Wachstumsflächen reflektiert werden, konstruktiv (in-Bragg-Bedingung). In diesem Fall werden keine RHEED-Oszillationen erwartet. Das Auftreten von RHEED-Oszillationen kann mit diffuser, nicht kohärenter Streuung und Vielfach-Streuung, deren Intensität mit zunehmender (abnehmender) Rauigkeit zunimmt (abnimmt), erklärt werden [99, 155].

In Abbildung 6.7 rechts ist ein *in situ* Raster-Kraftmikroskop-Bild eines 42 nm dicken Sr_2CrWO_6 -Films gezeigt. Wie beim Substrat links, ist deutlich eine Terrassenstruktur durch den Kristallfehlschliff ($\sim 0,1^\circ$) mit 4 Å hohen Stufen zu sehen. Diese 4 Å entsprechen einer halben Sr_2CrWO_6 -Einheitszelle. Die Raster-Kraftmikroskop-Untersuchungen zeigen, dass das epitaktische Wachstum von Sr_2CrWO_6 vergleichbar gut ist wie das von den dotierten Manganaten [51, 93].

6.2.2 Strukturuntersuchungen

Die Kristallstruktur der dünnen Filme wurde, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, mit einem Röntgen-4-Kreis-Diffraktometer untersucht. In Abbildung 6.9 wird für einen Sr_2CrWO_6 -Film auf einem (001)- SrTiO_3 -Substrat gezeigt, dass innerhalb der Auflösung des Diffraktometers nur (00 ℓ) Reflexe ($\ell=2,4,6\dots$) beobachtet werden.

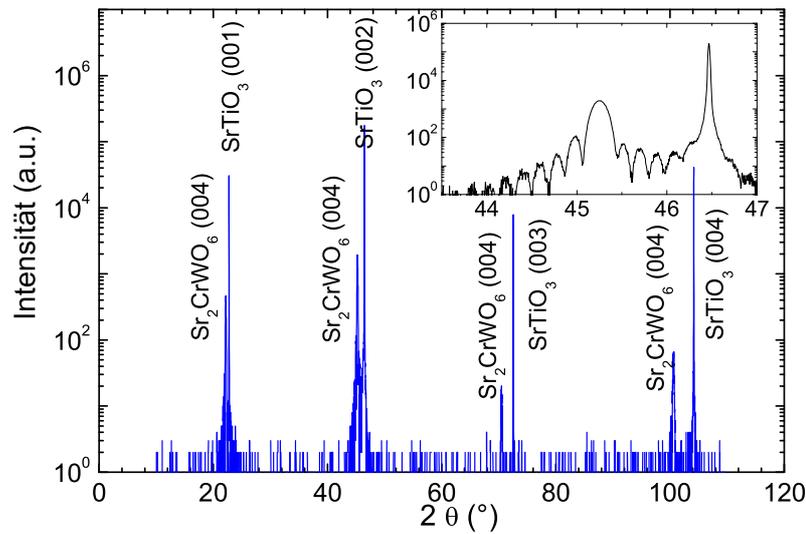


Abbildung 6.9: θ - 2θ -Röntgenmessungen zwischen 10° und 110° eines Sr_2CrWO_6 -Films auf einem (001)- SrTiO_3 -Substrat entlang der (00ℓ) -Richtung. Der Einsatz zeigt vergrößert den (004)-Reflex des Films mit Laue-Oszillationen. Die Periode der Laue-Oszillationen zeigt, dass der Film vollständig kohärent verspannt ist.

Die Rockingkurvenbreite des (004)-Reflexes hat eine Halbwertbreite von $0,025^\circ$ und ist damit nur wenig größer als die des Substratreflexes. Die Messung von Filmreflexen mit Anteilen in der Ebene, wie zum Beispiel dem (444)-Reflex zeigt, dass der Film für die einfache Perowskitzelle die a - und b -Gitterkonstante des SrTiO_3 -Substrates von $3,905 \text{ \AA}$ übernimmt. Dies bedeutet eine geringe Verspannung des Films gegenüber dem polykristallinen Material ($a_{\text{polykristallin}} = 7,815 \text{ \AA}$, $2 \times a_{\text{SrTiO}_3} = 7,810 \text{ \AA}$). Die Periode der Laue-Oszillationen an den Filmreflexen zeigt, dass diese Verspannung nicht relaxiert ist (siehe Einsatz von Abbildung 6.9). Die Größe der c -Achse von Sr_2CrWO_6 -Filmen auf (001)- SrTiO_3 -Substraten variiert zwischen $7,93 \text{ \AA}$ und $8,03 \text{ \AA}$ abhängig von den Depositionsbedingungen. Allerdings konnte kein systematischer Zusammenhang gefunden werden. In $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6+\delta}$ -Einkristallen und dünnen Filmen ist eine solche Veränderung der Gitterkonstanten mit zusätzlicher Sauerstoffbeladung mit einem δ bis zu 1 erklärt worden [1]. Dies ist auch bei den hier untersuchten Proben wahrscheinlich, da die Sauerstoffbeladung von vielen Depositionsparametern wie zum Beispiel Atmosphäre, Druck, Temperatur und Restgasen, beeinflusst wird.

In Doppelperowskiten ist die Größe des (111)-Reflexes ein Maß für die Ordnung auf den Cr- und W-Plätzen, da dieser Reflex von der verdoppelten Einheitszelle verursacht wird. In Abbildung 6.10 ist eine θ - 2θ -Röntgenmessung zwischen 10° und 110° eines Sr_2CrWO_6 -

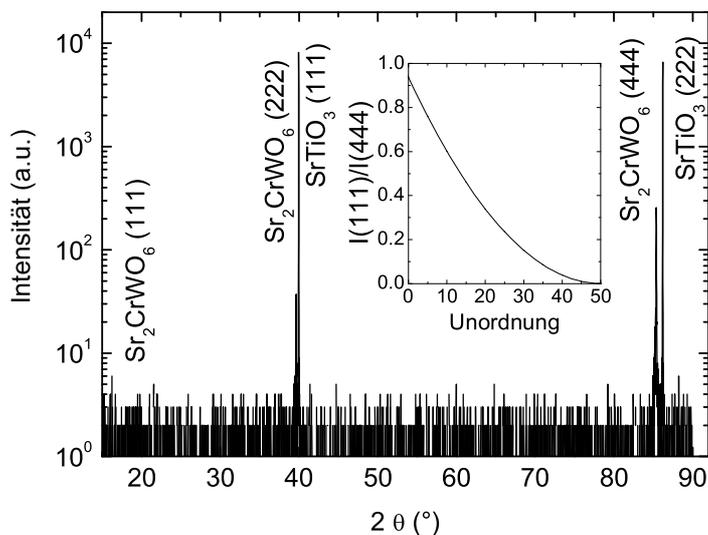


Abbildung 6.10: θ - 2θ -Röntgenmessungen zwischen 10° und 110° eines Sr_2CrWO_6 -Films auf einem (001) SrTiO_3 -Substrat für die ($l\ell l$)-Reflexe. Der Einsatz zeigt eine Simulation zur Größe des (111)-Ordnungsreflexes im Verhältnis zum (444)-Reflex als Funktion der Unordnung auf den Cr- und W-Plätzen mit dem Programm PowderCell [147].

Films auf einem (001) SrTiO_3 -Substrat für die ($l\ell l$)-Reflexe gezeigt. Der Einsatz zeigt eine Simulation zur Größe des (111)-Ordnungsreflexes im Verhältnis zum (444)-Reflex als Funktion der Unordnung auf den Cr- und W-Plätzen mit dem Programm PowderCell [147]. Das Fehlen des (111)-Reflexes zeigt, dass es keine Ordnung auf den Cr- und W-Plätzen gibt. Sr_2CrWO_6 -Filme auf (111)- SrTiO_3 -Substraten zeigen ebenfalls keinen Ordnungsreflex.

In Zusammenarbeit mit J. Simon, T. Walter und M. Mader⁵ wurden Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 6.11 ist die glatte Grenzfläche zwischen einem Sr_2CrWO_6 -Film und einem SrTiO_3 -Substrat gezeigt. Das Bild zeigt deutlich die gute kristalline Qualität und das epitaktische Wachstum des Films.

Sr_2CrWO_6 -Filme auf (110)- NdGaO_3 - und (001)- LaAlO_3 -Substraten wachsen epitaktisch auf, allerdings ist die Oberfläche dieser Filme rauer und die kristalline Qualität im Vergleich zu Filmen auf SrTiO_3 geringer. Dies kann mit der deutlich größeren Gitterfehlpassung erklärt werden. Bei Sr_2CrWO_6 -Filmen auf (001)- MgAl_2O_4 -Substraten ist die Gitterfehlpassung so groß, dass der Film polykristallin aufwächst. In keinem von diesen Filmen werden Ordnungsreflexe beobachtet.

⁵Institut für Anorganische Materialforschung der Universität Bonn

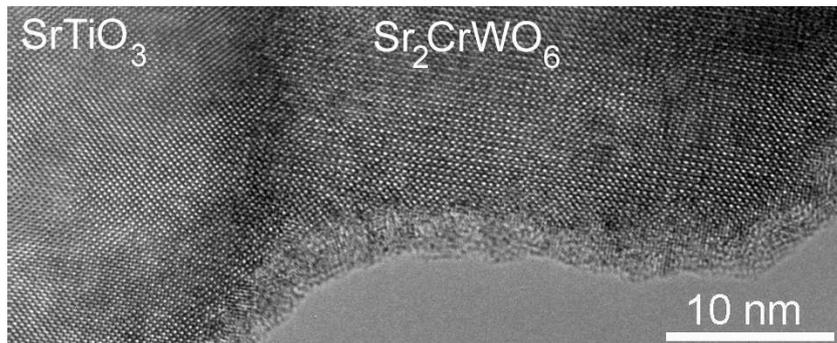


Abbildung 6.11: Hochauflösendes Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Bild der Grenzfläche zwischen einem Sr_2CrWO_6 -Film und einem SrTiO_3 -Substrat (J. Simon, T. Walter und M. Mader). Das Bild wurde in der $\langle 010 \rangle$ -Richtung aufgenommen.

6.2.3 Magnetisierung

Abbildung 6.12 zeigt die Hysteresekurve eines 50 nm dicken Sr_2CrWO_6 -Films auf einem (001)- SrTiO_3 -Substrat. Das diamagnetische Moment des Substrates wurde abgezogen, wobei angenommen wurde, dass oberhalb von 30 kOe der ferromagnetische Film seine Sättigungsmagnetisierung erreicht hat. Obwohl es keine Ordnung auf den Cr- und W-Plätzen gibt, sind die Filme ferromagnetisch und die Curie-Temperatur ist größer als 400 K, wie im

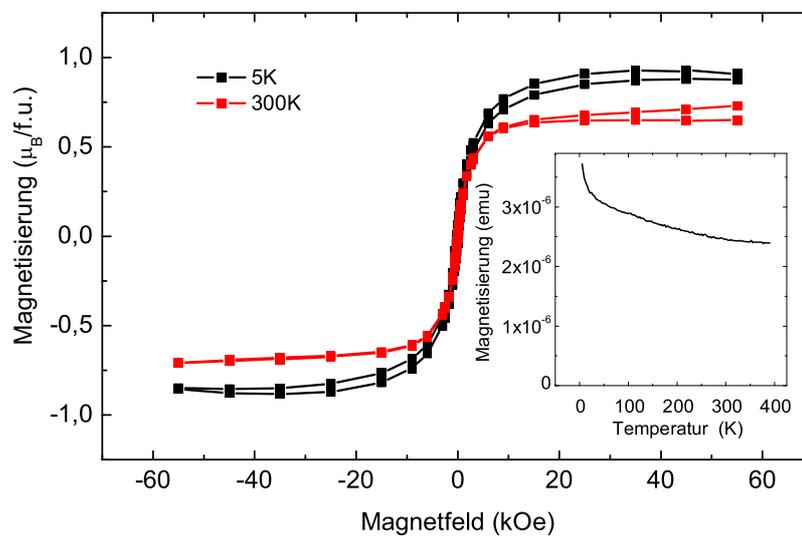


Abbildung 6.12: Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes eines Sr_2CrWO_6 -Films auf einem (001)- SrTiO_3 -Substrat. Der Einsatz zeigt die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur.

Einsatz von Abbildung 6.12 gezeigt. Eine Messung oberhalb von 400 K ist mit den verwendeten Probenhaltern für dünne Filme nicht möglich.

Die Sättigungsmagnetisierung schwankt stark von fast 0 bis $1,9 \mu_B/\text{f.u.}$ bei 5 K zwischen den einzelnen Proben. Die Curie-Temperatur von Proben mit nicht verschwindender Sättigungsmagnetisierung liegt allerdings bei allen untersuchten Proben oberhalb von 400 K.

6.2.4 Transporteigenschaften

Die Transportmessungen an polykristallinem Sr_2CrWO_6 haben ein halbleitendes Widerstandsverhalten gezeigt. Es konnte aber nicht entschieden werden, ob dies eine Eigenschaft von Sr_2CrWO_6 ist oder ob dieses Verhalten von den Korngrenzen verursacht wird. Dünne Sr_2CrWO_6 -Filme auf SrTiO_3 -Substraten haben eine sehr gute Kristallqualität, sind fast spannungsfrei und haben keine Korngrenzen. Daher wären sie ideal für Transportmessungen geeignet. Das Wachstum von Doppelperowskit-Filmen wie Sr_2CrWO_6 oder $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ erfordert einen sehr geringen Sauerstoffdruck [110, 197], Vakuum [10] oder eine Argonatmosphäre [203, 197] bei Temperaturen im Bereich von 700°C bis 900°C . Unter diesen Bedingungen (zum Beispiel $T = 800^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-8}$ Torr) wird SrTiO_3 an der Oberfläche innerhalb weniger Minuten zu $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ reduziert. Diese einige μm dicke, reduzierte Schicht

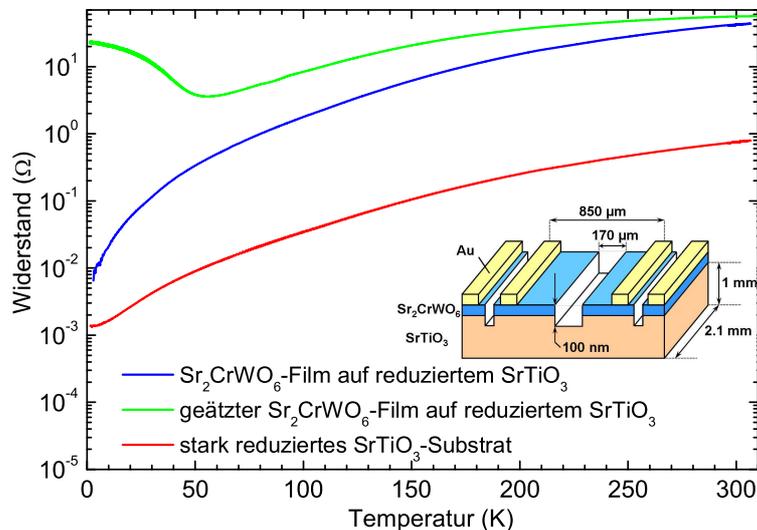


Abbildung 6.13: Widerstand als Funktion der Temperatur für einen 50 nm dicken Sr_2CrWO_6 -Film auf einem reduzierten (740°C) SrTiO_3 -Substrat (blaue Linie). Die grüne Linie zeigt den Widerstandsverlauf nach dem Ätzen von 100 nm tiefen und $170 \mu\text{m}$ breiten Gräben, die den Film unterbrechen. Die rote Linie zeigt zum Vergleich den Widerstandsverlauf eines stark reduzierten (820°C) SrTiO_3 -Substrats.

an der Oberfläche bewirkt, dass die SrTiO_3 -Substrate leitend werden [185]. Die Reduktion der SrTiO_3 -Substrate wird von dem reduzierenden Plasma während des Depositionsprozesses verstärkt. Der Widerstand der SrTiO_3 -Substrate hängt stark von der Depositionstemperatur, der Atmosphäre und der Zeit ab. In Abbildung 6.13 wird die $R(T)$ -Kurve eines SrTiO_3 -Substrates gezeigt, das bei 820° in Ar getempert wurde. Während des Temperprozesses wird das vorher farblose Substrat schwarz.

In Abbildung 6.13 ist zusätzlich die $R(T)$ -Kurve eines Sr_2CrWO_6 -Films auf einem SrTiO_3 -Substrat mit einer niedrigen Wachstumstemperatur von 740°C gezeigt. Zur Unterscheidung, ob der metallische Widerstandsverlauf vom Film oder vom Substrat hervorgerufen wird, wurden, wie im Einsatz von Abbildung 6.13 gezeigt ist, Gräben in den Film geätzt. Diese Gräben unterbrechen den Film und zwingen den Strom durch das Substrat zu fließen. Nach dem Ätzen ist der Widerstandsverlauf bis 50 K noch immer metallisch, der Widerstand aber um eine Größenordnung größer. Dieser Unterschied wird aber nicht alleine vom Film verursacht, da die Gräben auch in das Substrat hineinreichen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die obersten etwa 50 nm des Substrates den metallischen Widerstandsverlauf verursachen. Das heißt, es kann nicht unterschieden werden, ob der metallische Widerstandsverlauf vom Substrat oder vom Film hervorgerufen wird.

In niederohmigen, metallischen Kombinationen aus Sr_2CrWO_6 -Filmen und SrTiO_3 -

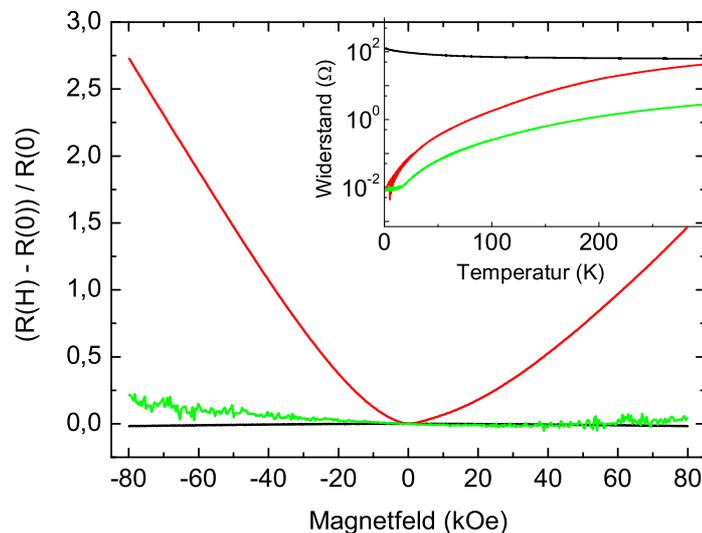


Abbildung 6.14: Magneto-resistiver Effekt von Sr_2CrWO_6 -Filmen auf SrTiO_3 -Substraten. Schwarz: Halbleitende Sr_2CrWO_6 - SrTiO_3 -Kombination, rot: metallische Sr_2CrWO_6 - SrTiO_3 -Kombination und grün zum Vergleich ein metallisches SrTiO_3 -Substrat. Die Messungen wurden mit 4 Goldbalken auf dem Film ähnlich zu Abbildung 6.13 und einem Magnetfeld parallel zum Strom in der Filmebene durchgeführt. Der Einsatz zeigt die $R(H)$ -Kurven der entsprechenden Proben.

Substraten tritt ein großer positiver magnetoresistiver Effekt bei tiefen Temperaturen auf (Abbildung 6.14). Ein solcher positiver magnetoresistiver Effekt ist auch bei metallischen Sr_2FeMoO_6 -Filmen auf $SrTiO_3$ -Substraten beobachtet worden [10]. Halbleitende Sr_2CrWO_6 - $SrTiO_3$ -Kombinationen zeigen dagegen nur einen sehr kleinen negativen magnetoresistiven Effekt. Ein reduziertes $SrTiO_3$ -Substrat zeigt lediglich einen kleinen positiven magnetoresistiven Effekt (Abbildung 6.14). Eine mögliche Erklärung ist der EMR-Effekt. Dieser Effekt tritt bei Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, auf. Eine metallische Sr_2CrWO_6 - $SrTiO_3$ -Kombinationen kann eine Metall-Halbleiter-Hybridstruktur sein - halbleitendes Sr_2CrWO_6 auf metallischen $SrTiO_3$. Der EMR-Effekt würde den Strom vom metallischen $SrTiO_3$ in das halbleitende Sr_2CrWO_6 verschieben und damit den Widerstand vergrößern. Die beobachtete Asymmetrie des magnetoresistiven Effektes kann mit einer Asymmetrie bei den Spannungsabgriffen erklärt werden [207]. Halbleitende Sr_2CrWO_6 - $SrTiO_3$ -Kombinationen werden bei geringeren Temperaturen hergestellt, daher wäre in diesem Fall halbleitendes Sr_2CrWO_6 auf isolierendem $SrTiO_3$, und der EMR-Effekt nicht möglich. In reduzierten $SrTiO_3$ -Substraten kann ebenfalls kein EMR-Effekt auftreten. Charakteristisch für den EMR-Effekt ist die Abhängigkeit von der Probengeometrie. Diese Abhängigkeit ist bei den hier diskutierten Proben nicht untersucht worden, daher ist eine eindeutige Zuordnung des hier diskutierten positiven magnetoresistiven Effektes zum EMR-Effekt nicht möglich.

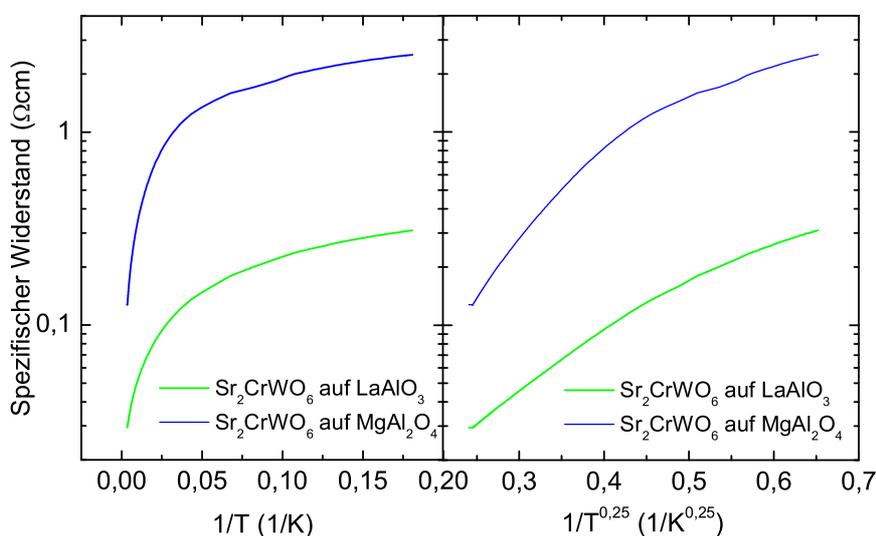


Abbildung 6.15: Halbleitende $R(T)$ -Kurven von Sr_2CrWO_6 -Filmen auf $LaAlO_3$ - und $MgAl_2O_4$ -Substraten in der Darstellung für einfach aktivierten Transport (rechts) und Variable-Range-Hopping (links).

Substrate aus NdGaO_3 , LaAlO_3 oder MgAl_2O_4 bleiben während des Filmwachstums isolierend und eignen sich daher prinzipiell für Transportuntersuchungen. Alle Sr_2CrWO_6 -Filme auf diesen Substraten zeigen ein halbleitendes Widerstandsverhalten. In Abbildung 6.15 sind die halbleitenden $R(T)$ -Kurven von Sr_2CrWO_6 -Filmen auf LaAlO_3 - und MgAl_2O_4 -Substraten in der Darstellung für einfach aktivierten Transport ($\rho(T) \propto e^{E_{\text{Lücke}}/(k_B T)}$) und Variable-Range-Hopping ($\rho(T) \propto e^{(T_0/T)^{1/4}}$) dargestellt. Da sich in beiden Auftragungen keine Geraden ergeben, ist keines der beiden Modelle geeignet den Widerstandsverlauf zu erklären.

Sr_2CrWO_6 -Filme auf anderen Substraten wie NdGaO_3 , LaAlO_3 oder MgAl_2O_4 sind stärker verspannt und haben eine geringere Kristallqualität bzw. sind polykristallin (MgAl_2O_4). Dies kann starke Auswirkungen auf die Transporteigenschaften haben, und daher ist keine Aussage über das Verhalten von einkristallinen Proben möglich.

6.3 Bandstruktur

Bandstrukturrechnungen⁶, die zeigen, dass Sr_2CrWO_6 ein Halbmetall ist (Abbildung 6.16), wurden von D. Topwal und D. D. Sarma⁷ durchgeführt. Die berechnete Bandstruktur zeigt, dass es eine Energielücke von 0,7 eV für Spin-up-Elektronen und eine nicht verschwindende Zustandsdichte für Spin-down-Elektronen an der Fermi-Kante gibt.

Experimentell wurde die Bandstruktur durch die Messung des Absorptionskoeffizienten von 320 nm dicken Sr_2CrWO_6 -Filmen auf SrTiO_3 -, LaAlO_3 - und MgAl_2O_4 -Substraten in Zusammenarbeit mit T. Graf und M. Brandt⁸ untersucht. Dazu wurde die Reflektivität und die Transmission der Filme bei Raumtemperatur gemessen und der Substratanteil herausgerechnet. Unterhalb von 0,2 eV (alle Substrate) und oberhalb von 3,1 eV (SrTiO_3) bzw. 4,8 eV (LaAlO_3) sind Transmissionsmessungen aufgrund zu großer Absorption der Substrate nicht möglich. Der Absorptionskoeffizient als Funktion der Photonen-Energie wird in Abbildung 6.17 gezeigt und stimmt qualitativ gut mit den Bandstrukturrechnungen überein. Die starke Absorption oberhalb von 4 eV kann mit dem Übergang von den Sauerstoffbändern beider Spinrichtungen bei -3 eV zu den Metall- und Sauerstoffbändern bei +1 eV erklärt werden. Die stärkere Absorption bei 1 eV kann auf den Übergang der Spin-up-Elektronen von -0,2 eV auf +0,5 eV erklärt werden. Die optischen Untersuchungen können nicht entscheiden, ob Sr_2CrWO_6 ein Metall oder ein Halbleiter ist, da es aufgrund der Substrate nicht möglich ist, bis zu sehr kleinen Energien zu messen. Die Transportmessungen an optisch

⁶Die Rechnungen basieren auf der 'linear muffin-tin orbital' (LMTO) Methode, unter Verwendung der 'atomic sphere approximation' (ASA) [160].

⁷Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore, India

⁸Walter-Schottky-Institut, Technische Universität München

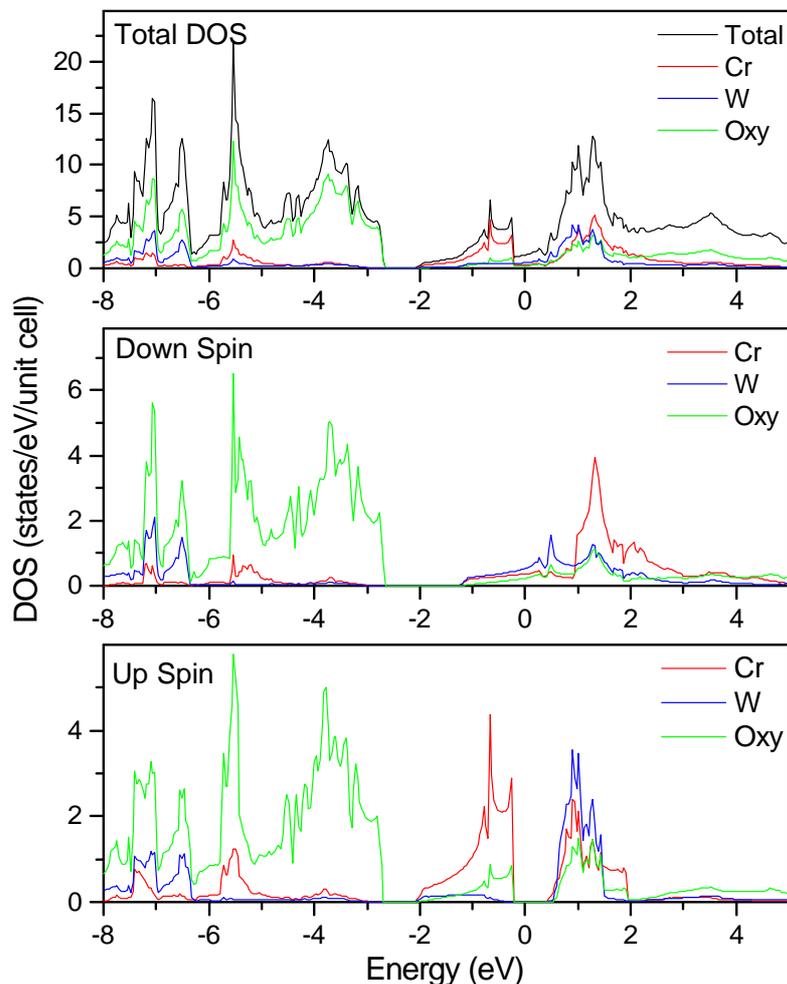


Abbildung 6.16: Bandstrukturrechnungen für Sr_2CrWO_6 von D. Topwal und D. D. Sarma.

untersuchten Filmen auf $LaAlO_3$ - und $MgAl_2O_4$ -Substraten zeigen ein halbleitendes Temperaturverhalten.

Bandstrukturrechnungen von Jeng und Guo [76]⁹ liefern abweichende Ergebnisse für Spin-up-Elektronen. Ohne Coulomb-Abstoßung ist dort eine Energielücke von 1,5 eV und mit Coulomb-Abstoßung eine von 3 eV berechnet worden, im Widerspruch zu den 0,7 eV, die die Rechnungen von D. Topwal und D. D. Sarma ergaben. Jeng und Guo argumentieren, dass die Energielücke in Sr_2CrWO_6 nicht nur durch die antiferromagnetische Kopplung zwischen

⁹Die Rechnungen basieren auf der lokalen Spindichte-Approximation (LSDA) und der generalisierten Gradienten-Approximation (GGA). Zusätzlich wurde für beide Methoden der Einfluss der on-site Coulomb-Abstoßung U untersucht.

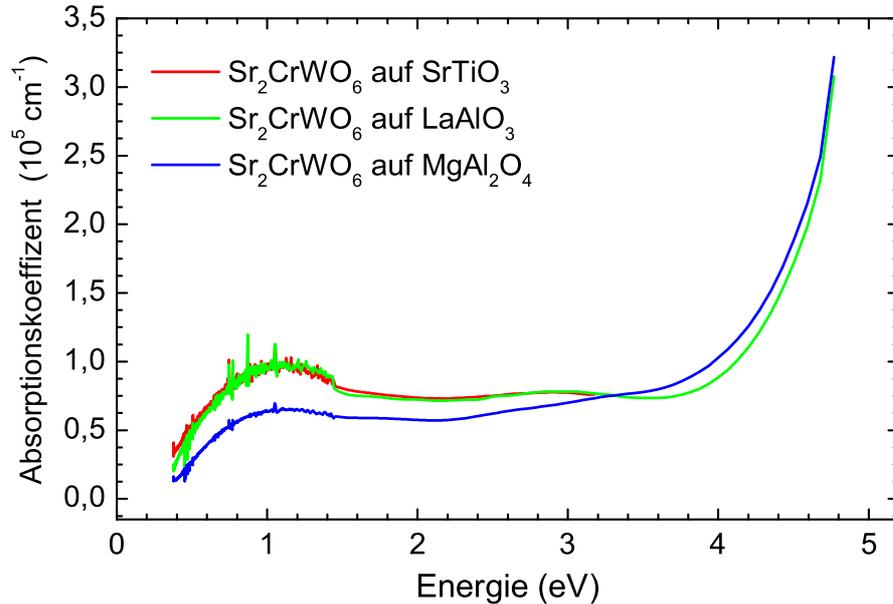


Abbildung 6.17: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Energie für 320 nm dicke Sr_2CrWO_6 -Filme auf SrTiO_3 -, LaAlO_3 - und MgAl_2O_4 -Substraten bei Raumtemperatur. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit T. Graf und M. Brandt durchgeführt.

den Cr- und W-Orbitalen, wie im Sarma-Terakura-Modell angenommen, sondern zusätzlich durch Kristallfelder hervorgerufen wird. Dies könnte erklären, weshalb in Sr_2CrWO_6 -Filmen ohne Ordnung auf den Cr- und W-Plätzen trotzdem Ferromagnetismus auftritt.

6.4 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Eigenschaften der polykristallinen A_2CrWO_6 -Proben und der dünnen Sr_2CrWO_6 -Filme diskutiert und mit denen von anderen Doppelperowskiten verglichen.

Die Bandstrukturrechnungen zeigen, dass Sr_2CrWO_6 ein Halbmetall wie $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [95] und $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ [96] ist. Es gibt eine gute Übereinstimmung zwischen den Bandstrukturrechnungen und optischen Absorptionsmessungen an Sr_2CrWO_6 -Filmen. Die optische Leitfähigkeit von $590 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 1 eV ¹⁰ entspricht dem von $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$, welches ein sehr schlechtes Metall ist [82]. Wie die polykristallinen $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ -Proben zeigen auch die

¹⁰Zur Umrechnung des Absorptionskoeffizienten wurde ein Brechungsindex $n = 2,3$ angenommen. Dieser ergibt sich aus der Auswertung der Schichtdickenoszillationen in den Reflexionsspektren zwischen 1,5 und 5 eV.

polykristallinen Sr_2CrWO_6 -Proben und die dünnen Sr_2CrWO_6 -Filme ein halbleitendes Temperaturverhalten. Dieses halbleitende Verhalten kann bei den polykristallinen Proben durch die Korngrenzen und bei den dünnen Filmen durch Verspannungseffekte hervorgerufen werden.

Der beobachtete magnetoresistive Effekt ($(\rho_0 - \rho_H)/\rho_H$) von 60% bei einem Magnetfeld von 15 kOe in polykristallinen Sr_2CrWO_6 -Proben ist größer als der in Sr_2FeMoO_6 -Proben [164] (50%). Im Jullière-Modell entspricht ein magnetoresistiver Effekt von 60% einer Spinpolarisation von 48% und ist eine Untergrenze für die reale Spinpolarisation an der Fermi-Kante. Die große Abweichung zu der in den Bandstrukturechnungen vorhergesagten vollständigen Spinpolarisation kann mit der nicht perfekten Tunnelbarriere und dem nicht vollständigen Schalten zwischen paralleler und antiparalleler Konfiguration in polykristallinen Proben erklärt werden.

Die Kombination von großer Spinpolarisation und einfacher Herstellung von epitaktischen Sr_2CrWO_6 -Filme machen Sr_2CrWO_6 zu einem interessanten Kandidaten für technische Anwendungen in der Magnetoelektronik.

Die Substitution von Sr (Toleranzfaktor $T = 0,999$) durch Ca ($T = 0,945$) in A_2CrWO_6 reduziert die Curie-Temperatur um 230 K oder 59% durch Verzerrung der idealen Perowskitstruktur. Die Sättigungsmagnetisierung ändert sich dabei nur geringfügig aufgrund der geringeren Unordnung, da die magnetischen Wechselwirkungen nicht grundsätzlich verändert werden. Auf der anderen Seite bewirkt die Substitution von Sr durch Ba ($T = 1,058$) einen Übergang zu einer hexagonalen Gitterstruktur, in der die ferromagnetische Wechselwirkung stark unterdrückt wird. Daher wird nicht nur die Curie-Temperatur um 245 K oder 63% reduziert, sondern auch die Sättigungsmagnetisierung wird fast vollständig unterdrückt. Dies zeigt deutlich die Tendenz zu antiferromagnetischer oder paramagnetischer Ordnung in der hexagonalen Struktur. Der Vergleich mit anderen Doppelperowskiten zeigt, dass generell eine Abweichung von $T = 1$ die Curie-Temperatur reduziert. Eine schwache Änderung der Curie-Temperatur zwischen 310 K und 420 K ist im System A_2FeMoO_6 [42, 19, 158, 181, 85] vorhanden. Eine zu A_2CrWO_6 vergleichbar große Änderung tritt im System A_2CrReO_6 mit Sr_2CrReO_6 (635 K) und Ca_2CrReO_6 (360 K) [82] auf. Das heißt, große Curie-Temperaturen können in Doppelperowskiten nur mit Toleranzfaktoren nahe eins realisiert werden, was für die Verbindungen mit Sr_2 zutrifft. Für kleinere Toleranzfaktoren ist die Curie-Temperatur stark reduziert [69]. Das System $(Sr_{1-y}Ca_y)_2FeReO_6$ ist dabei eine Ausnahme, da die $Ca_{y=1}$ -Verbindung die größte Curie-Temperatur hat, obwohl mit zunehmendem y der Toleranzfaktor stärker von eins abweicht. Das Material Ca_2FeReO_6 ist als ferromagnetischer Isolator mit großer Curie-Temperatur allerdings eine Ausnahme [199].

In Übergangsmetalloxidperowskiten führt im Allgemeinen eine Veränderung des Bindungswinkels von 180° zu einer Verkleinerung der Ein-Elektron-Bandbreite, da die Hy-

bridisierung von Sauerstoff-2*p*- und Übergangsmetall-*d*-Zuständen reduziert wird [71]. Bei Doppelperowskiten wurde der Zusammenhang von Curie-Temperatur und Ein-Elektron-Bandbreite von Ritter *et al.* verifiziert [158]. Im Gegensatz zu den meisten dotierten Manganaten, die Toleranzfaktoren $T \lesssim 0,95$ haben, liegen die der Doppelperowskite um den Wert $T = 1$. Hwang *et al.* [69] haben gezeigt, dass bei den dotierten Manganaten die Curie-Temperatur bei $T \approx 0,93$ ¹¹ maximal ist. Bei kleineren Toleranzfaktoren gibt es eine starke Reduzierung der Curie-Temperatur, womit der große Einfluss von Gitterverzerrungen auf die Curie-Temperatur gezeigt wird.

Bei Doppelperowskiten mit $T \approx 1$ kann die Gitterverzerrung direkt in elektronische Effekte, das heißt die Reduzierung der Ein-Elektron-Bandbreite, übertragen werden. Deshalb kann die Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom Toleranzfaktor durch eine Parabel, mit einem Maximum bei $T \approx 1$ beschrieben werden. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Sarma-Terakura-Modell, da in diesem Modell die Curie-Temperatur von der Stärke der Hybridisierung abhängt.

Die Elektronendotierung von Sr_2CrWO_6 in der Serie $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ reduziert die Sättigungsmagnetisierung von $1,11 \mu_B/\text{f.u.}$ ($x = 0$) auf $0,23 \mu_B/\text{f.u.}$ ($x = 0,5$). Gleichzeitig nimmt die Unordnung auf den Cr- und W-Plätzen mit steigendem x zu. Daher ist es nicht eindeutig möglich, die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung auf eine Ursache zurückzuführen. Die Reduzierung der Sättigungsmagnetisierung wird durch Unordnung und Elektronendotierung hervorgerufen. In Kapitel 2.2.2 wurde gezeigt, dass mit zunehmender Unordnung die Sättigungsmagnetisierung reduziert wird. Für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ wurde andererseits gezeigt, dass die Elektronendotierung zu einem Auffüllen des Mo-4*d* ↓- und des Fe-3*d* ↓- Bandes führt und damit die Sättigungsmagnetisierung reduziert wird [129]. Es ist möglich, dass die Elektronendotierung eine größere Unordnung verursacht, da sie die Valenz-Unterschiede zwischen Cr und W (bzw. Fe und Mo) reduziert [5]. Bei $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ wurde in [131] eine ähnliche Zunahme der Unordnung wie in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ beobachtet, während in [129] bis $x \leq 0,3$ keine Erhöhung der Unordnung beobachtet wurde. Im System Sr_2CrWO_6 ist die Reduzierung der Sättigungsmagnetisierung stärker als in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, da die Unordnung in Sr_2CrWO_6 aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Cr und W größer ist. Ein weiterer Grund für die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung ist die Zerstörung des halbmetallischen Zustands durch das Auffüllen der Bänder und Unordnung [160].

Der Einfluss von Elektronendotierung auf die Curie-Temperatur in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ wird

¹¹Eine genauere Berechnung des Toleranzfaktors von Zhou *et al.* [206] unter Verwendung der Koordinationszahl 9 ergibt etwas größere Werte für T . Zusätzlich ist bei Manganaten die Abweichung der Ionenradien auf dem A-Platz wichtig. Mit zunehmenden Toleranzfaktor von 0,922 über 0,936 bis hin zu 0,953 nimmt auch Abweichung der Ionenradien in der Serie $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ mit $\text{A} = \text{Ca}$ (1,18 Å), Sr (1,31 Å) und Ba (1,47 Å) zu (La 1,216 Å).

zur Zeit kontrovers diskutiert. Untersuchungen an einkristallinen Proben mit x zwischen 0 und 0,3 zeigen, dass die Curie-Temperatur unabhängig von der Dotierung ist [129]. In polykristallinen Proben ist eine Erhöhung der Curie-Temperatur von 425 K ($x = 0$) auf 490 K ($x = 1$) beobachtet worden [131]. Die Bestimmung der Curie-Temperaturen bei diesen Proben ist allerdings nicht eindeutig. Im System $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ wird die Curie-Temperatur mit zunehmender Elektronen-Dotierung von 385 K ($x = 0$) auf 320 K ($x = 0,5$) reduziert. Die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Elektronendotierung und Unordnung sollte in Zukunft noch genauer untersucht werden. Berechnungen mit der dynamischen 'mean-field'-Methode zeigen, dass bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ein Auffüllen der Bänder zu einer starken Reduzierung der Curie-Temperatur führt [143]. Dies ist in Übereinstimmung mit den hier durchgeführten Experimenten. Im Sarma-Terakura-Modell ist eine Reduzierung der Curie-Temperatur mit dem auffüllen der Bänder möglich, da der Energiegewinn der ferromagnetischen Ordnung von Details der Bandstruktur bei der Fermi-Energie abhängt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Magnetoelektronik ist ein sich schnell entwickelndes Forschungsgebiet. Für technische Anwendungen sind große magnetoresistive Effekte wichtig, daher wurde der AMR-Effekt durch den GMR-Effekt ersetzt. Für zukünftige Anwendungen gibt es ein großes Interesse am TMR-Effekt. Zum Erreichen großer TMR-Effekte werden Materialien mit einer großen Spinpolarisation an der Fermi-Kante benötigt. Während in Übergangsmetallen die Spinpolarisation kleiner als 60% ist, wird für bestimmte Übergangsmetalloxide und die Heusler-Verbindungen eine vollständige Spinpolarisation vorhergesagt. Sie sind daher ideal für Anwendungen in der Magnetoelektronik. Im Vergleich zu den einfachen Übergangsmetallen tritt bei den Übergangsmetalloxiden ein komplexes Wechselspiel zwischen Spin-, Ladungs-, Struktur- und Orbital-Freiheitsgraden auf. Der Herstellungsprozess dieser Materialien ist aufgrund ihrer Komplexität aufwändig. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Übergangsmetalloxid-Systeme mit Perowskitstruktur untersucht. Dies sind zum einen die dotierten Manganate, die seit der Entdeckung des kolossalen Magnetowiderstandeffekts in dünnen Filmen 1993 durch Helmolt *et al.* [61] intensiv untersucht werden, und zum anderen die Doppelperowskite, die deutlich höhere Curie-Temperaturen als die dotierten Manganate aufweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die dotierten Manganate auf Ihre prinzipielle Eignung für die Anwendung in der Magnetoelektronik untersucht. Die für der Hochtemperatursupraleiter entwickelte Bikristall-Technologie ermöglicht es, Einzelkorngrenzkontakte in dünnen Manganatfilmen herzustellen. In diesen Kontakten stellt die Korngrenze eine isolierende Barriere zwischen zwei ferromagnetischen Elektroden dar. Die Untersuchung des spinpolarisierten Tunnelns zeigte, dass diese Kontakte ideale magnetische Tunnelkontakte mit rechteckig verlaufenden $R(H)$ -Kurven und einem magnetoresistiven Effekt von bis zu 270% bei 4,2 K sind. Die Abhängigkeit des magnetoresistiven Effekts vom Winkel zwischen Magnetfeld und Korngrenze zeigt den Einfluss von magnetischen Domänen auf die Transporteigenschaften von magnetischen Tunnelkontakten. Der rechteckige Ver-

lauf der $R(H)$ -Kurven entsteht durch das eindomänige Schalten der Elektroden. Ergebnis der systematischen Untersuchung des elektrischen Widerstands und des niederfrequenten $1/f$ -Rauschens war, dass die Korngrenze eine spinglasartige isolierende Barriere mit lokalisierten magnetischen Zwischenzuständen ist. Die fluktuierenden magnetischen Momente der lokalisierten Zwischenzustände und ihre zeitweise Besetzung verursachen das $1/f$ -Rauschen des Korngrenzkontaktes. Der Transport über die lokalisierten Zwischenzustände bewirkt eine starke Abnahme des magnetoresistiven Effektes mit zunehmender Bias-Spannung. Eine technische Nutzung dieser Kontakte ist trotz des idealen Verhaltens der $R(H)$ -Kurven wegen des hohen Aufwands zur Herstellung von Substraten mit Korngrenzen und der starken Spannungsabhängigkeit nicht in Sicht.

Im Gegensatz zu den künstlich hergestellten Korngrenzkontakten in den dotierten Manganaten, gibt es in Schichtmanganaten intrinsische Tunnelkontakte, da bei diesen Materialien die ferromagnetischen Manganatschichten durch isolierende SrO-Schichten getrennt sind. Mit gepulster Laserablation ist es erstaunlicherweise möglich, kohärent verspannte dünne $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Filme mit $x=0,3$ und $x=0,4$ im Block-für-Block-Wachstumsmodus herzustellen. Transmissions-Elektronenmikroskop-Untersuchungen zeigen, dass die dünnen Filme im Gegensatz zu Einkristallen keine Einschlüsse von anderen Mitgliedern der Ruddlesden-Popper-Reihe haben. Statt dessen gibt es eine große Dichte an Stapelfehlern, die Unordnung verursachen. Das komplexen Wechselspiel zwischen Spin-, Ladungs-, Struktur- und Orbital-Freiheitsgraden in dotierten Manganaten wird durch die reduzierte Dimensionalität in Schichtmanganaten verstärkt. Daher haben Unordnung und Verspannung einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Es gibt vier Hinweise die zeigen, dass Unordnung und Verspannung bei Temperaturen unterhalb von 40 K einen 're-entrant' Spinglaszustand verursachen: Erstens die Abnahme der Magnetisierung mit der Zeit, zweitens die Zunahme des elektrischen Widerstands in der Filmebene sowie senkrecht zur Filmebene mit abnehmender Temperatur, drittens das Auftreten von nicht-linearen Strom-Spannungs-Kennlinien und viertens die Asymmetrie der $R(H)$ -Kurven. Bei Temperaturen oberhalb des Spinglaszustandes zeigen die intrinsischen Tunnelkontakte einen Tunnel-Magnetowiderstandseffekt. Im Vergleich zu Einkristallen ist dieser Effekt aufgrund von Unordnung und Verspannung stark reduziert. Daher scheint eine technische Nutzung von dünnen Schichtmanganatfilmen äußerst schwierig.

Die Beobachtung eines Tunnel-Magnetowiderstandseffekts bei Raumtemperatur in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ durch Kobayashi *et. al.* [95] erregte großes Aufsehen in der Fachwelt. Aufgrund hoher Curie-Temperaturen von bis zu 635 K [82] sind die Doppelperowskite für technische Anwendungen interessanter als die dotierten Manganate mit Curie-Temperaturen kleiner 370 K [189]. Diese Arbeit konzentrierte sich auf Sr_2CrWO_6 , welches seit den 60er Jahren nicht mehr untersucht wurde und von dem nur die Gitterkonstanten und die Curie-

Temperaturen bekannt waren. Polykristallines Sr_2CrWO_6 hat eine Curie-Temperatur von über 400 K und zeigt einen magnetoresistiven Effekt von über 60% bei kleinen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen. Im Jullière-Modell entspricht dies einer Spinpolarisation von 48% und ist eine Untergrenze für die reale Spinpolarisation an der Fermi-Kante. Es ist trotz der großen Einheitszelle relativ einfach möglich, mit gepulster Laserablation atomar glatte, kohärent verspannte Sr_2CrWO_6 -Filme im Block-für-Block-Wachstumsmodus herzustellen. Die Messungen des Absorptionskoeffizienten an diesen dünnen Filmen stimmen gut mit Bandstrukturrechnungen überein, die vorhersagen, dass Sr_2CrWO_6 ein Halbmetall ist. Die Substitution von Sr durch Ba oder Ca zeigt, dass die magnetischen Eigenschaften stark durch den Toleranzfaktor und damit von Gitterverzerrungen beeinflusst werden. Dies kann mit dem zur Zeit kontrovers diskutierten Sarma-Terakura-Modell zum Magnetismus in Doppelperowskiten erklärt werden. Wenn sich bewahrheitet, dass Sr_2CrWO_6 bei Raumtemperatur ein Halbmetall ist, ist dies ein interessanter Kandidat für Nutzung in der Magnetoelektronik, da das Filmwachstum technisch handhabbar ist. In Zukunft müssen geeignete Substrate oder Zwischenschichten gefunden werden, um die Transporteigenschaften von unverspannten dünnen Filmen zu untersuchen.

Die enge Verzahnung dieser Teilaspekte wird illustriert durch:

1. In dotierten Manganaten verursacht das komplexe Wechselspiel zwischen Spin-, Ladungs-, Struktur- und Orbital-Freiheitsgraden die Bildung einer spinglasartigen isolierende Barriere in Korngrenzen. In den Schichtmanganaten verursacht dieses Wechselspiel zusammen mit Verspannung und Unordnung die Bildung eines 're-entrant' Spinglaszustandes. Bei den Doppelperowskiten verursachen Elektronendotierung und Gitterverzerrung eine Reduzierung der Curie-Temperatur.
2. Magnetische Tunnelkontakte basierend auf Manganat-Korngrenzen zeigen ein ideales TMR-Verhalten, sind aber aufgrund des aufwändigen Herstellungsprozesses für Anwendungen nur schwer nutzbar. Intrinsische magnetische Tunnelkontakte in Schichtmanganatfilmen zeigen aufgrund der großen Dichte an Stapelfehlern nur einen stark reduzierten TMR-Effekt.
3. Mit optimierten Herstellungsbedingungen ist es möglich, kohärent verspannte, epitaktische Schichtmanganat- und Doppelperowskitfilme im Block-für-Block-Wachstumsmodus mit gepulster Laserablation herzustellen.

Folgende offene Fragen, die sowohl grundlagenphysikalisch als auch anwendungsrelevant sind, bleiben in zukünftigen Arbeiten zu klären. Der Mechanismus des Magnetismus und die Ursache der großen Curie-Temperaturen in Doppelperowskiten sind noch immer umstritten. Weitere Experimente müssen zwischen den verschiedenen in Kapitel 2.2.2 vorgestellten

Modellen zum Magnetismus entscheiden. Die theoretisch vorhergesagte, vollständige Spinpolarisation bei tiefen Temperaturen, muss gezeigt werden sowie die Temperaturabhängigkeit der Spinpolarisation untersucht werden. Für technische Anwendungen müssen künstliche Tunnelkontakte aus Doppelperowskiten hergestellt werden. Ein weiterer Teilbereich der Spintronik sind die Spintransistoren auf Halbleiterbasis. Dafür muss ein spinpolarisierter Strom in einen Halbleiter injiziert werden. Die in dieser Arbeit untersuchten dotierten Manganate und die Doppelperowskite könnten, aufgrund ihrer großen Spinpolarisation, für die Spininjektion geeignet sein. Zur Realisierung von Übergangsmetalloxid-Halbleiter-Hybridstrukturen muss die gepulste Laser-Ablation oder alternativer Herstellungstechniken für Übergangsmetalloxide mit bestehenden Prozeßtechnologien der Halbleiterindustrie kombiniert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Agata, Y. Moritomo, A. Machida, K. Kato und A. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L688 (2002).
- [2] G. B. Alers, A. P. Ramirez und S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3644 (1996).
- [3] A. Anane, B. Raquet, S. von Molnár, L. Pinsard-Godart und A. Revcolevschi, *J. Appl. Phys.* **87**, 5025 (2000).
- [4] P. W. Anderson und H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [5] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor und K. R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 197 (1993).
- [6] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, P. G. Radaelli, H. N. Bordallo, D. E. Cox, M. Medarde und J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **59**, 8695 (1999).
- [7] D. P. Arovas und F. Guinea, *Phys. Rev. B* **58**, 9150 (1998).
- [8] A. Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan und C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **155**, 233 (2000).
- [9] H. Asano, J. Hayakawa und M. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2303 (1997).
- [10] H. Asano, S. B. Ogale, J. Garrison, A. Orozco, Y. H. Li, E. Li, V. Smolyaninova, C. Galley, M. Downes, M. Rajeswari, R. Ramesh und T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3696 (1999).
- [11] A. K. Azad, S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, J. Eriksen, H. Rundlöf, R. Mathieu und P. Svedlindh, *Materials Research Bulletin* **36**, 2215 (2000).
- [12] A. K. Azad, S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, J. Eriksen, H. Rundlöf, R. Mathieu und P. Svedlindh, *Materials Research Bulletin* **36**, 2485 (2000).
- [13] A. K. Azad, S.-G. Eriksson, A. Mellergard, S. A. Ivanov, J. Eriksen und H. Rundlöf, *Materials Research Bulletin* **37**, 1797 (2000).
- [14] A. K. Azad, S. Ivanov, S.-G. Eriksson, H. Rundlöf, J. Eriksen, R. Mathieu und P. Svedlindh, *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 124 (2001).

- [15] S. D. Bader, R. M. Osgood III, D. J. Miller, J. F. Mitchell und J. S. Jiang, *J. Appl. Phys.* **83**, 6385 (1998).
- [16] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich und J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472(1988).
- [17] Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez und J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 781 (2001).
- [18] A. Berger, R. M. Osgood III, J. S. Jiang, D. J. Miller, J. F. Mitchell und S. D. Bader, *Mater. Sci. and Eng. B* **63**, 133 (1999).
- [19] R. P. Borges, R. M. Thomas, C. Cullinan, J. M. D. Coey, R. Suryanarayanan, L. Ben-Dor, L. Pinsard-Gaudart und A. Revcolevschi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L445 (1999).
- [20] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre und A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [21] Bruker AXS Windows RefSim Simulations Software, basierend auf dynamischer Streutheorie.
- [22] W. Buckel, *Supraleitung*, Physik-Verlag, Weinheim (1984).
- [23] G. G. Cabrera und N. Garcia, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1782 (2002).
- [24] I. A. Campbell, A. Fert und O. Jaoul, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3**, S95 (1970).
- [25] E.-O. Chi, K.-P. Hong, Y.-U. Kwon, N. P. Raju und J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **60**, 12867 (1999).
- [26] M. F. Chisholm und S. J. Pennycook, *Nature* **351**, 47 (1991).
- [27] Y.-H. Choi, E.-O. Chi, Y.-U. Kwon, H. C. Kim, H.-C. Ri, C.-H. Lee, J.-S. Lee und H.-S. Shim, *Phys. Rev. B* **63**, 54437 (2001).
- [28] S. H. Chun, Y. Lyunda-Geller, M. B. Salamon, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne und A. Revcolevschi, *J. Appl. Phys.* **90**, 6307 (2001).
- [29] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells, F. F. Putris und A. Barry, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3815 (1998).
- [30] A. I. Coldea, S. J. Blundell, C. A. Steer, J. F. Mitchell und F. L. Pratt, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 277601 (2002).
- [31] J. M. Dai, W. H. Song, S. G. Wang, S. L. Ye, K. Y. Wang, J. J. Du, Y. P. Sun, J. Fang, J. L. Chen, B. J. Gao, *Materials Science and Engineering B* **83**, 217 (2001).
- [32] S. Datta und B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
- [33] P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).

- [34] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen und K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [35] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor und A. Vaurès, Phys. Rev. Lett. **82**, 4288 (1999).
- [36] H. Ebert, A. Vernes und J. Banhart, Phys. Rev. B **54**, 8479 (1996).
- [37] J. E. Evetts, M. G. Blamire, N. D. Mathur, S. P. Isaac, B.-S. Teo, L. F. Cochem und J. L. MacManus-Driscoll, Trans. R. Soc. Lond. A **356**, 1593 (1998).
- [38] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts und J. A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999).
- [39] Z. Fang, K. Terakura und J. Kanamori, Phys. Rev. B **63**, 180407 (2001)
- [40] T. Fukumura, H. Sugawara, T. Hasegawa, K. Tanaka, H. Sakaki, T. Kimura und Y. Tokura, Science **284**, 1969 (1999).
- [41] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2523 (1997).
- [42] F. S. Galasso, Structure, Properties und Preparation of Perovskite-Type Compunds (Pergamon, London, 1969).
- [43] W. J. Gallagher, S. S. P. Parkin, Yu Lu, X. P. Bian, A. Marley, K. P. Roche, R. A. Altman, S. A. Rishton, C. Jahnes, T. M. Shaw und Gang Xiao, J. Appl. Phys. **81**, 3741 (1997).
- [44] M. García-Hernández, J. L. Martínez, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais und J. A. Alonso, Phys. Rev. Lett. **86**, 2443 (2001).
- [45] B. García-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. Algarabel, R. Mahendiran und J. García, Sol. State Comm. **110**, 435 (1999).
- [46] L. I. Glazman und K. A. Matveev, Sov. Phys. JETP **67**, 1276 (1988).
- [47] D. I. Golosov, M. R. Norman und K. Levin, Phys. Rev. B **58**, 8617 (1998).
- [48] J. Gopalakrishnan, A. Chattopadhyay, S. B. Ogale, T. Venkatesan, R. L. Greene, A. J. Millis und K. Ramesha, Phys. Rev. B **62**, 9538 (2000)
- [49] R. Gross, in *Interfaces in Superconducting Systems*, Herausgegeben von S. L. Shinde und D. Rudman, Springer, New York, 176-209 (1994).
- [50] R. Gross, L. Alff, A. Beck, O. M. Froehlich, D. Koelle und A. Marx, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 2929 (1997).

- [51] R. Gross, J. Klein, B. Wiedenhorst, C. Höfener, U. Schoop, J. B. Philipp, M. Schonecke, F. Herbstritt, L. Alff, Y. Lu, A. Marx, S. Schymon, S. Thienhaus und W. Mader, in *Superconducting und Related Oxides: Physics und Nanoengineering IV*, herausgegeben von D. Pavuna und I. Bosovic, SPIE Conf. Proc. **4058**, 278 (2000)
- [52] R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B. H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Yafeng Lu, W. Mader, J. B. Philipp, M. S. R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus und S. Uhlenbruck, J. Magn. und Magn. Mat. **211**, 150 (2000).
- [53] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky und H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442 (1986).
- [54] P. Grünberg, Acta mater. **48**, 239 (2000).
- [55] M. K. Gubkin, T. M. Perekalina, A. V. Bykov und V. A. Chubarenko, Phys. Solid State **35**, 728 (1993).
- [56] F. Guinea, Phys. Rev. B **58**, 9212 (1998).
- [57] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid und J. Z. Sun, Phys. Rev. B **54**, R15629 (1996).
- [58] A. Gupta und J. Z. Sun, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 24 (1999).
- [59] R. Gunnarsson, A. Kadigrobov und Z. Ivanov, Phys. Rev. B **66**, 024404 (2002).
- [60] H. T. Hardner, M. B. Weissman, M. Jaime, R. E. Treece, P. C. Dorsey, J. S. Horwitz und D. B. Chrisey, J. Appl. Phys. **81**, 272 (1997).
- [61] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [62] J. J. Heremans, S. Watts, S. Wirth, X. Yu, E. S. Gillman, K. H. Dahmen und S. von Molnár, J. Appl. Phys. **83**, 7055 (1998).
- [63] F. M. Hess, R. D. Merithew, M. B. Weissman, Y. Tokura und Y. Tomioka, Phys. Rev. B **63**, 180408 (2001).
- [64] B. J. Hickey, G. J. Morgan, und M. A. Howson, in *Spin Electronics*, herausgegeben von M. Ziese und M. J. Thornton, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2001).
- [65] K. Hirota, Y. Moritomo, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizawa und Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn **67**, 3380 (1998).
- [66] C. Höfener, J. B. Philipp, B. Wiedenhorst, J. Klein, L. Alff, A. Marx, B. Büchner und R. Gross, Europhys. Lett. **50**, 681 (2000).
- [67] C. Höfener, Dissertation, Universität zu Köln (2000).

- [68] A. Hubert und R. Schäfer, *Magnetic Domains*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1998).
- [69] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio und B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [70] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong und B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [71] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [72] S. Ingvarsson, G. Xiao, R. A. Wanner, P. Trouilloud, Y. Lu, W. J. Gallagher, A. Marley, K. P. Roche und S. S. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5270 (1999).
- [73] S. Ingvarsson, G. Xiao, S. S. Parkin, W. J. Gallagher, G. Grinstein und R. H. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3289 (2000).
- [74] S. P. Isaac, N. D. Mathur, J. E. Evetts und M. G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2038 (1998).
- [75] M. Itoh, I. Ohta und Y. Inaguma, *Materials Science and Engineering B* **41**, 55 (1996).
- [76] H.-T. Jeng und G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003).
- [77] M.-H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd und M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- [78] M. Jullière, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- [79] B. Kabius, J. W. Seo, T. Amrein, U. Dahne, A. Scholen, M. Siegel, K. Urban und L. Schultz, *Physica C* **231**, 123 (1994).
- [80] J. Kanamori und K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn* **70**, 1433 (2001).
- [81] J.-S. Kang, J. H. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga, S. W. Han, K. H. Kim, T. Muro, Y. Saitoh, C. Hwang, C. G. Olson, B. J. Park, B. W. Lee, J. H. Shim, J. H. Park und B. I. Min, *Phys. Rev. B* **66**, 113105 (2002).
- [82] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki und Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 328 (2002).
- [83] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002).
- [84] T. Kemen, A. Marx, L. Alff, D. Kölle und R. Gross, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3982 (1999).
- [85] Bog-Gi Kim, Yew-San Hor und S.-W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 388 (2001).
- [86] T. H. Kim, M. Uehara, S.-W. Cheong und S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1737 (1999).

- [87] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura und Y. Tokura, *Science* **274**, 1698 (1996).
- [88] T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka und Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3720 (1997).
- [89] J. Klein, C. Höfener, S. Uhlenbruck, L. Alff, B. Büchner und R. Gross, *Europhys. Lett.* **47**, 371 (1999).
- [90] J. Klein, C. Höfener, L. Alff und R. Gross, *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 9 (2000).
- [91] J. Klein, Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [92] J. Klein, J. B. Philipp, G. Carbone, A. Vigliante, L. Alff und R. Gross, *Phys. Rev. B* **66**, 052414 (2002).
- [93] J. Klein, J. B. Philipp, L. Alff und R. Gross, *Phys. Stat. Sol. (a)* **189**, 617 (2002).
- [94] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel und P. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2394 (1992).
- [95] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura und Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [96] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **59**, 11159 (1999).
- [97] K.-I. Kobayashi, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura und Y. Tokura, *J. Magn. Magn. Mater.* **218**, 17 (2000).
- [98] Y. Konishi, T. Kimura, M. Izumi, M. Kawasaki und Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3004 (1998).
- [99] U. Korte und P. A. Maksym, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2381 (1997).
- [100] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920 (1998).
- [101] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy und W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [102] S. Lee, H. Y. Hwang, B. I. Shraiman, W. D. Ratcliff und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4508 (1999).
- [103] Q. Li, K. E. Gray und J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **59**, 9357 (1999).
- [104] Q. Li, K. E. Gray, J. F. Mitchell und A. Berger, R. Osgood, *Phys. Rev. B* **61**, 9542 (2000).
- [105] Qing'An Li, K. E. Gray und J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **63**, 24417 (2001).
- [106] J. Lindén, T. Yamamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi und T. Pietari, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2925 (2000).

- [107] A. LISAUSKAS, S. I. KHARTSEV und A. M. GRISHIN, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1647 (1999).
- [108] M. W. LUFASO und P. M. WOODWARD, *Acta Cryst. B* **57**, 725 (2001)
- [109] J. M. MACLAREN, X.-G. ZHANG und W. H. BUTLER, *Phys. Rev. B* **56**, 11827 (1997).
- [110] T. MANAKO, M. IZUMI, Y. KONISHI, K.-I. KOBAYASHI, M. KAWASAKI und Y. TOKURA, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2215 (1999).
- [111] J. MANNHART, *Supercond. Sci. Techn.* **9**, 49 (1996).
- [112] J. MANNHART und H. HILGENKAMP, *Mater. Sci. and Eng. B* **56**, 77 (1998).
- [113] A. MARX, U. FATH, W. LUDWIG, R. GROSS und T. AMREIN, *Phys. Rev. B* **51**, 6735 (1995).
- [114] A. MARX und R. GROSS, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 120 (1997).
- [115] A. MARX, L. ALFF und R. GROSS, *Appl. Supercond.* **6**, 621 (1999).
- [116] R. MATHIEU, P. SVEDLINDH, R. GUNNARSON und Z. G. IVANOV, *Phys. Rev. B* **63**, 132407 (2001).
- [117] J. MATHON, *Phys. Rev. B* **56**, 11810 (1997).
- [118] N. D. MATHUR, G. BURNELL, S. P. ISAAC, T. J. JACKSON, B.-S. TEO, J. L. MACMANUS-DRISCOLL, L. F. COHEN, J. E. EVETTS und M. G. BLAMIRE, *Nature* **387**, 266 (1997).
- [119] T. R. MCGUIRE und R. I. POTTER, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-11**, 1018 (1975).
- [120] R. D. MERITHEW, M. B. WEISSMAN, F. M. HESS, P. SPRADLING, E. R. NOWAK, J. O'DONNELL, J. N. ECKSTEIN, Y. TOKURA und Y. TOMIOKA, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3442 (2000).
- [121] A. J. MILLIS, P. B. LITTLEWOOD und B. I. SHRAIMAN, *Phys. Rev. B* **74**, 5144 (1995).
- [122] A. J. MILLIS, B. I. SHRAIMAN und R. MUELLER, *Phys. Rev. B* **77**, 175 (1996).
- [123] J. F. MITCHELL, D. N. ARGYRIOU, J. D. JORGENSEN, D. G. HINKS, C. D. POTTER und S. D. BADER, *Phys. Rev. B* **55**, 63 (1997).
- [124] J. S. MOODERA und G. MATHON, *J. Magn. Mater.* **200**, 248 (1999).
- [125] A. MOREO, S. YUNOKI und E. DAGOTTO, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2773 (1999).
- [126] Y. MORITOMO, A. ASAMITSU, H. KUWAHARA und Y. TOKURA, *Nature* **380**, 141 (1996).
- [127] Y. MORITOMO, SH. XU, A. MACHIDA, T. AKIMOTO, E. NISHIBORI, M. TAKATA und M. SAKATA, *Phys. Rev. B* **61**, R7827 (2000)
- [128] Y. MORITOMO, SH. XU, A. MACHIDA, T. AKIMOTO, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA und K. OHYAMA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1723 (2000).

- [129] Y. Moritomo, Sh. Xu, T. Akimoto, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama E. Nishibori, M. Takata und M. Sakata, *Phys. Rev. B* **65**, 012410 (2001).
- [130] T. Nachtrab, S. Heim, M. Mößle, R. Kleiner, O. Waldmann, R. Koch, P. Müller, T. Kimura und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 12410 (2002).
- [131] J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martinez und J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **64**, 92411 (2001).
- [132] D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, R. D. Sanchez und J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **64**, 180406 (2001).
- [133] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh und T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 537 (1999).
- [134] T. Okuda, T. Kimura und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **60**, 3370 (1999).
- [135] A. Palanisami, R. D. Merithew, M. B. Weissman und J. N. Eckstein, *Phys. Rev. B* **64**, 132406 (2001).
- [136] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh und T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [137] J. S. Park, B. J. Han, C. S. Kim und B. W. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 741 (2001).
- [138] S. S. P. Parkin, N. More und K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- [139] F. K. Patterson, C. W. Moeller und R. Ward, *Inorg. Chem.* **2**, 196 (1963).
- [140] T. G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo und Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3197 (1997).
- [141] T. G. Perring, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura und M. A. Adams, *Phys. Rev. B* **58**, R14693 (1998).
- [142] J. B. Philipp, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000).
- [143] K. Phillips, A. Chattopadhyay und A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **67**, 125119 (2003).
- [144] V. Podzorov, M. Uehara, M. E. Gershenson, T. Y. Koo und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **61**, 3784 (2000).
- [145] G. Popov, M. Greenblatt und M. Croft, *Phys. Rev. B* **67**, 024406 (2003).
- [146] C. D. Potter, Maribeth Swiatek, S. D. Bader, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, D. J. Miller, D. G. Hinks und J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **57**, 72 (1998).
- [147] Powdercell 2.4 von W. Kraus und G. Nolze,
http://www.bam.de/service/publikationen/powdercella_i.htm.

- [148] W. Prellier, V. Smolyaninova, A. Biswas, C. Galley, R. I. Greene, K. Ramesha und J. Gopalakrishnan, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 965 (2000).
- [149] Quantum Design MPMS X7® Bedienungsanleitung.
- [150] M. Rajeswari, A. Goyal, A. K. Raychaudhuri, M. C. Robson, G. C. Xiong, C. Kwon, R. Ramesh, R. L. Greene, T. Venkatesan und S. Lakeou, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 851 (1996).
- [151] M. Rajeswari, R. Shreekala, A. Goyal, S. E. Loflund, S. M. Bhagat, K. Ghosh, R. P. Sharma, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan und T. Boettcher, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2672 (1998).
- [152] B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong und S. von Molnár, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4485 (2000).
- [153] S. Ray, A. Kumar, D. D. Sarma, R. Cimino, S. Turchini, S. Zennaro und N. Zema, *Phys. Rev. Lett* **87**, 097204 (2001).
- [154] C. Recher, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000).
- [155] D. Reisinger, B. Blass, J. Klein, J. B. Philipp, M. Schonecke, A. Erb, L. Alff und R. Gross, erscheint in *Appl. Phys. A* (2003).
- [156] P. Reutler, A. Bensaid, F. Herbstritt, C. Höfener, A. Marx und R. Gross, *Phys. Rev. B* **62**, 11619 (2000).
- [157] G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank und H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1888 (1997).
- [158] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia und J. M. De Teresa, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8295 (2000).
- [159] S. N. Ruddlesden und P. Popper, *Acta Cryst.* **11**, 54 (1954).
- [160] T. Saha-Dasgupta und D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **64**, 64408 (2001).
- [161] T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Morimoto, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada und Y. Aiura, *Phys. Rev. B* **66**, 035112 (2002).
- [162] M. B. Salamon und M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583(2001).
- [163] J. H. van Santen und G. H. Jonker, *Physica* **XVI**, 599 (1950).
- [164] D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, Sugata Ray, R. Nagarajan, Subham Majumdar, Ashwani Kumar, G. Nalini und T. N. Guru Row, *Sol. State Com.* **114**, 465 (2000).
- [165] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray und A. Kumar, *Phys. Rev. Lett* **85**, 2549 (2000).
- [166] D. D. Sarma, *Current Opin. Solid State & Mater. Sci.* **5**, 261 (2001).

- [167] D. D. Sarma private Mitteilung (2003).
- [168] R. Schad, C. D. Potter, P. Beliën, G. Verbanck, V. V. Moshchalkov und Y. Bruynseraede, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3500 (1994).
- [169] U. Schoop, Dissertation, Universität zu Köln (2000).
- [170] J. Schuler, Dissertation, Technische Universität München, in Vorbereitung.
- [171] J. W. Seo, B. Kabius, U. Dahne, A. Scholen und K. Urban, *Physica C* **25**, 245 (1995).
- [172] R. Seshadri, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, B. Domenges, B. Raveau und A. N. Fitch, *Chem. Mater.* **9**, 1778 (1997).
- [173] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sec. A*, 751 (1976).
- [174] M. Sharma, S. X. Wang und J. H. Nickel, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 616 (1999).
- [175] M. Shikano, O. Ishiyama, Y. Inaguma, T. Nakamura und M. Itoh, *J. Sol. State Chem.* **120**, 238 (1995).
- [176] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 238 (1963).
- [177] A. W. Sleight, J. Longo und R. Ward, *Inorg. Chem.* **1**, 245 (1961).
- [178] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).
- [179] S. A. Solin, T. Thio, D. R. Hines und J. J. Heremans, *Science* **289**, 1530 (2000).
- [180] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **65**, 144446 (2002).
- [181] W. H. Song, J. M. Dai, S. L. Ye, K. Y. Wang, J. J. Du und Y. P. Sun, *J. Appl. Phys.* **89**, 7678 (2001).
- [182] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, K. O'Donnell und E. Steinbeiß, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 968 (1997).
- [183] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, H.-G. Schmitt und E. Steinbeiß, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2506 (1998).
- [184] M. D. Stiles, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 322 (1999).
- [185] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow und W. Beyer, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 75508 (2002).
- [186] T. Thio, S. A. Solin, J. W. Bennett, D. R. Hines, M. Kawano, N. Oda und M. Sano *Phys. Rev. B* **57**, 12239 (1998).
- [187] <http://www.neci.nec.com/homepages/thio/emr.html> (2000).

- [188] N. K. Todd, N. D. Mathur, S. P. Isaac, J. E. Evetts und M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **85**, 7263 (1999).
- [189] Y. Tokura und Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [190] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000).
- [191] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen und S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [192] S. Uhlenbruck, Dissertation, Universität zu Köln (2000).
- [193] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon und A. Fert, *Europhys. Lett.* **39**, 545 (1997).
- [194] J. Wang, G. Liu, W. Zhong und Y. Du, *J. Appl. Phys.* **93**, 471 (2003)
- [195] U. Welp, A. Berger, V. K. Vlasko-Vlasov, Q. Li, K. E. Gray und J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **62**, 8515 (2000).
- [196] U. Welp, A. Berger, D. J. Miller, V. K. Vlasko-Vlasov, K. E. Gray und J. F. Mitchell, *J. Appl. Phys.* **87**, 5043 (2000).
- [197] W. Westerburg, D. Reisinger und G. Jakob, *Phys. Rev. B* **62**, R767 (2000).
- [198] W. Westerburg, F. Martin, F. Friedrich, G. Maier und G. Jakob, *J. Appl. Phys.* **86**, 2173 (1999).
- [199] W. Westerburg, O. Lang, C. Ritter, C. Felser, W. Tremel und G. Jakob, *Sol. State Comm.* **122**, 201 (2002).
- [200] B. Wiedenhorst, Dissertation, Universität zu Köln (2000).
- [201] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*, Oxford Science Publications, Oxford University Press (1989).
- [202] <http://www.physik.uni-wuerzburg.de/EP4/RP-Serie.htm> (2002).
- [203] H. Q. Yin, J.-S. Zhou, J.-P. Zhou, R. Dass, J. T. McDevitt und J. B. Goodenough, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2812 (1999).
- [204] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [205] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley und S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744 (1997).
- [206] J. P. Zhou, J. T. McDevitt, J. S. Zhou, H. Q. Yin, J. B. Goodenough, Y. Gim und Q. X. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1146 (1999).
- [207] T. Zhou, D. R. Hines und S. A. Solin, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 667 (2001).

- [208] M. Ziese, C. Srinitiwawong und C. Shearwood, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L569 (1998).
- [209] M. Ziese, *Phys. Rev. B* **60**, R738 (1999).

Teilpublikationen

- 1. Voltage and temperature dependence of the grain boundary tunneling magnetoresistance in manganites**
C. Höfener, J. B. Philipp, B. Wiedenhorst, J. Klein, L. Alff, A. Marx, B. Büchner und R. Gross, *Europhys. Lett.* **50**, 681 (2000).
- 2. Physics of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites**
R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B. H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Y. Lu, W. Mader, J. B. Philipp, M. S. R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus und S. Uhlenbruck, *J. Magn. and Magn. Mat.* **211**, 150 (2000).
- 3. Large two-level magnetoresistance effect in doped manganite grain-boundary junctions**
J. B. Philipp, C. Höfener, S. Thienhaus, J. Klein, L. Alff und R. Gross, *Phys. Rev. B* **62**, R9248 (2000).
- 4. Heteroepitaxial growth of transition metal oxides using UHV laser molecular beam epitaxy**
R. Gross, J. Klein, B. Wiedenhorst, C. Höfener, U. Schoop, J. B. Philipp, M. Schonecke, F. Herbstritt, L. Alff, Y. Lu, A. Marx, S. Schymon, S. Thienhaus und W. Mader, in *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering IV*, herausgegeben von D. Pavuna und I. Bosovic, *SPIE Conf. Proc.* **4058**, 278 (2000)
- 5. Magnetoresistance of coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices**
Y. Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, J. B. Philipp, F. Herbstritt, L. Alff und R. Gross, *Phys. Rev. B* **62**, 15806 (2000).
- 6. Spin-dependent transport in the double-perovskite Sr_2CrWO_6**
J. B. Philipp, D. Reisinger, M. Schonecke, A. Marx, A. Erb, L. Alff, R. Gross und J. Klein, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3654 (2001)
- 7. Local magnetic order in manganite thin films studied by 1/f noise measurements**
A. Marx, J. B. Philipp, P. Reutler, A. Bensaid, F. Herbstritt, C. Höfener und R. Gross *Proceedings of the 16th International Conference on Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations ICNF 2001*, Gainesville, Florida, G. Bosman (ed.) World Scientific, 31 (2001).

8. **Growth and magnetotransport properties of epitaxial films of the layered perovskite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$**
J. B. Philipp, J. Klein, C. Recher, L. Alff und R. Gross, Phys. Stat. Sol. (a) **189**, 367 (2002).
9. **Structure of coherently strained films of doped manganites**
J. Klein, J. B. Philipp, D. Reisinger, L. Alff und R. Gross, Phys. Stat. Sol. (a) **189**, 617 (2002).
10. **Microstructure and magnetoresistance of epitaxial films of the layered perovskite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.3$ and 0.4)**
J. B. Philipp, J. Klein, C. Recher, T. Walther, W. Mader, M. Schmid, R. Suryanarayanan, L. Alff und R. Gross, Phys. Rev. B **65**, 184411 (2002).
11. **Transport anisotropy in biaxially strained $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films**
J. Klein, J. B. Philipp, G. Carbone, A. Vigliante, L. Alff und R. Gross, Phys. Rev. B **66**, 052414 (2002).
12. **Low-frequency $1/f$ noise in doped manganite grain-boundary junctions**
J. B. Philipp, L. Alff, A. Marx und R. Gross, Phys. Rev. B **66**, 224417 (2002).
13. **Spin wave resonance in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$**
S. T. B. Goennenwein, T. Graf, T. Wassner, M. S. Brandt, M. Stutzmann, J. B. Philipp, R. Gross, M. Krieger, K. Zürn, P. Ziemann, A. Koeder, S. Frank, W. Schoch und A. Waag, Appl. Phys. Lett. **82**, 730 (2003).
14. **Sub-unit cell layer-by-layer growth of Fe_3O_4 , MgO , and Sr_2RuO_4 thin films**
D. Reisinger, B. Blass, J. Klein, J. B. Philipp, M. Schonecke, A. Erb, L. Alff und R. Gross, cond-mat/0208495, akzeptiert bei Appl. Phys. A (2003).
15. **Epitaxial growth and transport properties of Sr_2CrWO_6 thin films**
J. B. Philipp, D. Reisinger, M. Schonecke, M. Opel, A. Marx, A. Erb, L. Alff und R. Gross, J. Appl. Phys. **93**, 6853 (2003).
16. **Biaxial strain and orbital order in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films,**
L. Alff, J. B. Philipp, D. Reisinger, R. Gross, G. Carbone, A. Vigliante und J. Klein, akzeptiert bei Physica B: Condensed Matter, (2003).
17. **Orbital order and anisotropic transport properties in doped manganites induced by epitaxial coherency strain**
J. Klein, J. B. Philipp, D. Reisinger, M. Opel, A. Marx, A. Erb, L. Alff und R. Gross, J. Appl. Phys. **93**, 7373 (2003).

18. Growth and Characterization of GaN:Mn Epitaxial Films

T. Graf, M. Gjukic, M. Hermann, L. Görgens, J. B. Philipp, O. Ambacher, M. S. Brandt, M. Stutzmann, akzeptiert bei J. Appl. Phys. (2003).

19. Doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6

J. B. Philipp, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, M. Stutzmann, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal und D. D. Sarma, in Vorbereitung (2003).

Danksagung

Für den Erfolg experimenteller Wissenschaft ist die Zusammenarbeit vieler wichtig. Deshalb möchte ich an dieser Stelle allen danken, mit denen ich in den letzten drei Jahren am Walther-Meissner-Institut und in der Welt zusammengearbeitet habe und die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle möchte Herrn Prof. Dr. Rudolf Groß nennen, der es mir ermöglichte am Walther-Meissner-Institut zu promovieren. Seine Tür stand mir immer für fruchtbare Diskussionen offen. Die gemeinsamen Tagungsaufenthalte in Seeheim und Tampa sind mir in guter Erinnerung geblieben

Dr. Lambert Alff sei für die gute Betreuung meiner Arbeit gedankt. Die vielen Gespräche mit Lambert haben großen Einfluß auf diese Arbeit gehabt.

Dr. Achim Marx hat mir eine hervorragende Einführung in die Rausch-Analyse gegeben. Dafür und für die Hilfe bei allen messtechnischen Problemen bin ich ihm sehr dankbar. Ich habe gerne mit Achim das Büro geteilt und danke ihm für die Call-Center-Dienstleistungen.

Dr. Andreas Erb eröffnete mir mit seinen Polykristallen ein neues Betätigungsfeld neben den dünnen Filmen. Ich habe viel von ihm über Kristallzüchtung gelernt.

Dr. Matthias Opel sei für seine Einführung am Walther-Meissner-Institut und die wertvollen Tipps zum lokalen Brauchtum gedankt. Oft denke ich an unsere vier Wochen in Indien.

Mitja Schonecke danke ich für den PLD-Express-Service, ohne den viele Proben die PLD wohl nie verlassen hätten. Die netten Weißwurstfrühstücke waren immer eine guter Anfang für den Tag.

Das wissenschaftliche Arbeiten in der Zeit des Umzugs von Köln nach München wurde durch die gute Zusammenarbeit mit Dr. Jürgen Klein (Universität zu Köln) stark erleichtert. Ich erinnere mich gerne an die vielen lustigen Abende bei seinen Besuchen in München.

Dr. Christian Probst und Dr. Karl Neumaier haben mir viele gute Tipps beim Aufbau des Transportlabors gegeben.

Den Kollegen der Dünnschicht-Gruppe Dieter Andres, Barbara Blass, Thomas Brenninger, Yoshiharu Krockenberger, Petra Majewski, Karl Nielsen, Daniel Reisinger, Jürgen Schuler und Bettina Welter danke ich für die vielen netten Diskussionen auf dem Flur und die vielen Hilfen zwischendurch.

Der Austausch mit anderen Gruppen in Deutschland und der Welt hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, deshalb gilt mein Dank folgenden Kollegen.

Tobias Graf, Sebastian Goennenwein, Dr. Martin Brandt vom Walter-Schottky-Institut danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere für die ESR-Messungen und optischen Mes-

sungen. Außerdem hatten wir sehr interessante Diskussionen über ferromagnetische Halbleiter.

Dr. Bernd Wiedenhorst, Christopher Recher und Jürgen Simon (Universität zu Köln) sowie Dr. Thomas Walther und Prof. Dr. Werner Mader (Universität Bonn) gebührt Dank für die vielen schönen TEM-Bilder.

Timo Nachtrab und Prof. Dr. Dieter Kölle (Universität Tübingen) sei für die Thermospannungsbilder der Manganat-Korngrenz-Kontakte gedankt.

Nicole Auth und Dr. Gerhard Jakob (Universität Mainz) danke ich für die Messung der Andreev-Reflexion und die vielen fruchtbaren Gespräche über $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Rama Neelamegam, Dr. V. Ravindranath und Prof. Dr. Ramachandra Rao vom Indian Institute of Technology in Madras (Indien) danke ich für den netten vierwöchigen Aufenthalt an ihrem Institut, die Thermokraft-Messungen an A_2CrWO_6 und die vielen Diskussionen. Insbesondere Ramachandra habe ich schon fast überall auf der Welt getroffen (Köln, München, Tampa und Madras) und jedesmal viel Spaß gehabt.

Dinesh Topwal und Prof. Dr. D.D. Sarma vom Indian Institute of Science in Bangalore (Indien) bescherten mir einen netten Aufenthalt in Bangalore mit guten Diskussionen über den Magnetismus in Doppelperowskiten. Außerdem sei ihnen für die Bandstrukturrechnungen zu Sr_2CrWO_6 gedankt.

R. Suryanarayanan von der Université Paris-Sud in Orsay (Frankreich) danke ich für die Herstellung der Schichtmanganat-Targets.

Ich danke meiner Frau Sonja Pausch für die Geduld, die sie mit mir während der Doktorarbeit hatte. Dank gebührt auch meiner Mutter Beatrice Philipp-Kasper und meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion.